

# 五元交互体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃相关系和 溶液物化性质的研究\*

孙 柏 李 冰 房春晖 杜宪惠 宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘要** 用等温溶解平衡法研究了  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  五元交互体系 25℃的溶解度。该体系相图由十五个盐或复盐的结晶区构成, 饱和溶液的某些物化性质的测定结果与经验公式计算结果吻合, 用现代电解质溶液理论—Pitzer 模型预测了该体系的溶解度, 实验测定值与理论预测结果非常一致。

**关键词** 溶解度 水盐体系 相平衡 Pitzer 模型

青藏高原拥有众多富含硼、锂的盐湖, 许多盐湖卤水组成可以近似地认为是  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ , borate— $\text{H}_2\text{O}$  复杂体系。对于这一我国所特有的富含硼、锂的盐湖卤水复杂体系, 在我们以往的研究工作中, 已经对它所包含的三元和四元<sup>[6-11]</sup>体系进行了研究, 在此我们介绍它的次级体系之一  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  五元交互体系相关系和某些溶液物化性质的研究结果。该五元体系是构成上述七元复杂体系  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ , borate— $\text{H}_2\text{O}$  的组成部分。

在  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ , borate— $\text{H}_2\text{O}$  体系所包括的五元体系中, 仅仅有人曾对  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  同离子五元体系和  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  交互五元体系进行过研究; 1958年 Campbell A. N. 等人曾研究过  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  五元体系 25℃的等温溶解平衡, 在此之前他们还进行过该五元体系的多个次级体系等温相图的研究, 但是由于平衡时间不够长和分析方法不准确等原因<sup>[1]</sup>, 上述研究的结果可信程度甚低, 而且未对溶液物化性质进行研究; 张逢星等人于 1987年曾经研究了  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  同离子五元体系 25℃时的相平衡, 并测定了 30 个液相点的组成和析光率<sup>[12]</sup>。

对于富含锂的盐湖卤水, 在卤水天然蒸发过程中会结晶析出复盐  $\text{LiKSO}_4$ 。南美智利的阿塔卡玛盐湖卤水生产  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的工艺过程中<sup>[2]</sup>, 中间产物精矿中就有复盐  $\text{LiKSO}_4$ 、软钾镁矾 ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和钾盐镁矾 ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ ), 这些复盐均是钾盐或锂盐生产的基本原料。为此研究  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  五元交互体系的相关系和某些物化性质, 从中可以确定该体系各盐类的结晶区域, 进一步从地球化学角度解释和阐明盐湖的成矿及演化规律, 对于从天然卤水资源中分离提取硫酸钾、硫酸锂具有明显的理论指导意义。

\* 国家自然科学基金资助项目

# 1 实验部分

## 1.1 实验用试剂和水

将硫酸锂、硫酸钾、氯化锂、氯化镁和氯化钾的分析纯级试剂分别由水中重结晶一次在70℃左右烘干备用。实验中所用的水为去离子水再进行蒸馏,此水的电导率在 $1.2 \times 10^{-4} \text{S/m}$ 以下,试剂重结晶和配制平衡料液均用此水。

## 1.2 实验装置及实验方法

体系的研究采用等温溶液平衡法进行。所使用实验装置,我们先前已有详尽叙述<sup>[6]</sup>。水浴温度波动最大不超过 $\pm 0.03 \text{℃}$ ;用直流小电机连续不断搅拌料液以保证液料完全均匀的混合;当液相化学组成不变时,作为达到平衡的标志。一般达到平衡所需时间约为5~7天,复盐区的平衡时间大约为10天左右。固相的相组成由湿渣法确定,并用偏光显微镜浸油观察、X-射线衍射分析、红外吸收光谱等加以鉴定。

## 1.3 化学分析和物化性质测定方法:

对在水溶液中的 $\text{Cl}^-$ 采用汞量法测定,其它离子的化学分析和溶液物化性质测定方法与我们较早的工作<sup>[11]</sup>所述方法相同。

# 2 实验结果

## 2.1 五元体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃溶解度的测定

本工作对五元交互体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关性和溶液某些物化性质如密度和折光率等进行了实验测定,该五元交互体系 25℃溶解度的实验测定结果列在表1。密度和折光率的测量结果列于表3中,该五元体系的溶解度相图由如下所列的十五种盐或复

表 1.  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系 25℃溶解度

No.	溶液组成 (Molarity)						Janeck 指数					平衡固相
	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{LiCl}$	$\text{KCl}$	$\text{MgCl}_2$	2Li	2K	Mg	2Cl	$\text{SO}_4$	
501	0.000	0.398	0.754	1.287	0.000	2.524	14.93	9.06	76.02	73.47	26.54	D4+EP+Ka+Le
502	0.643	0.000	0.000	0.263	2.579	1.206	23.70	39.43	36.87	80.33	19.68	Ar+D4+Pi+Sy
503	0.000	0.213	0.873	2.037	0.000	2.462	22.31	4.67	73.02	76.22	23.78	D4+EP+Ka+Li
504	0.354	0.000	0.000	0.095	0.032	5.700	6.42	0.26	93.33	94.36	5.64	Bi+Car+Lh+LS
505	0.000	0.213	0.864	1.978	0.000	2.500	21.66	4.67	73.67	76.42	23.59	D4+Ep+Hx+Ls
505	0.000	0.213	0.853	1.874	0.000	2.547	20.59	4.68	74.73	76.58	23.42	D4+Ep+Hx+Ls <sup>a</sup>
506	0.023	0.000	0.000	17.469	0.794	0.601	89.77	4.07	6.16	99.76	8.24	Car+Lc+Ls+Sy
507	0.009	0.000	0.000	15.722	0.099	1.271	85.63	0.54	13.83	99.90	0.10	Car+Lc+Lic+Ls
508	0.345	0.000	0.000	0.141	0.027	5.562	6.94	0.23	92.84	94.24	5.76	Car+Lh+Lic+Pt
509	0.646	0.000	0.000	0.064	0.122	4.485	12.98	1.17	85.85	87.64	12.37	Hx+Ka+Ls+Pi
511	0.295	0.000	0.000	2.163	0.627	3.123	28.60	6.25	64.89	93.87	6.13	Car+Lc+Ls+Sy
512	0.000	0.388	1.099	1.480	0.000	1.872	18.26	9.56	72.18	63.33	36.67	D4+Ep+Le+Pi
513	0.000	0.532	0.380	1.502	0.000	2.700	17.21	12.19	70.60	79.11	20.89	D4+Ka+Le+Sy
514	0.000	0.728	0.039	1.502	0.000	2.357	18.64	18.97	62.39	80.03	19.97	D4+Le+Pi+Sy
515	0.000	0.042	0.506	0.987	0.000	4.502	8.90	0.76	90.34	90.12	9.88	Car+Ka+Ls+Pt
516	0.365	0.000	0.000	2.112	0.711	2.936	30.16	7.54	62.30	92.25	7.75	D4+Ka+Ls+Sy
517	0.000	0.211	0.833	2.058	0.000	2.508	22.46	4.62	72.93	77.20	22.80	D4+Ep+Hx+Ka

(续表 1)

No.	溶液组成 (Molarity)						Janeck 指数					平衡固相
	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	LiCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	2Li	2K	Mg	2Cl	SO <sub>4</sub>	
Q31	0.000	0.224	1.471	2.569	0.000	1.164	35.66	4.35	60.00	56.15	43.86	D4+Ep+Ls
Q32	0.000	0.222	1.472	2.314	0.000	1.138	31.01	5.40	63.59	59.09	40.91	D4+Ep+Ls
Q33	0.000	0.176	1.603	2.893	0.000	0.831	29.01	5.56	65.44	57.53	42.47	D4+Ep+Ls
Q51	0.000	0.211	0.851	2.094	0.000	2.426	23.09	4.65	72.26	76.58	23.42	D4+Ep+Ls
Q52	0.000	0.205	0.901	2.105	0.000	2.348	23.35	4.55	72.10	75.47	24.54	D4+Ep+Ls
Q71	0.000	0.000	0.000	12.942	0.135	1.243	83.18	0.87	15.95	99.89	0.11	Car+Ls+Lic
Q72	0.000	0.000	0.000	11.636	0.112	1.407	79.91	0.77	19.32	99.98	0.03	Bi+Car+Ls
Q90	0.698	0.000	0.000	0.119	0.125	4.295	14.79	1.22	83.98	86.36	13.64	Hx+Ka+Ls
Q91	0.655	0.000	0.000	0.028	0.171	4.489	12.75	1.63	85.62	87.52	12.48	Hx+Ka+Ls
Q92	0.655	0.000	0.000	0.014	0.147	4.488	12.68	1.04	85.92	87.45	12.55	Hx+Ka+Ls
Q94	0.654	0.000	0.000	0.077	0.112	4.462	13.29	1.08	85.63	87.45	12.55	Hx+Ka+Ls
Q96	0.629	0.000	0.000	0.000	0.102	4.563	12.73	0.97	86.30	88.10	11.90	Ka+Lt+Pt
Q10	0.003	0.000	0.000	10.326	0.032	2.778	64.90	0.20	34.90	99.96	0.04	Bi+Car+Ls
Q11	0.002	0.000	0.000	10.693	0.063	2.741	65.97	0.22	33.81	99.98	0.02	Bi+Car+Ls
Q12	0.410	0.000	0.000	1.52	0.763	2.970	26.95	8.31	64.73	91.05	8.95	D4+Ka+Sy
Q13	0.000	0.376	1.228	1.556	0.000	1.534	19.87	9.59	70.54	59.04	40.96	D4+Ep+Pi
Q14	0.714	0.000	0.000	0.140	0.127	4.264	15.33	1.24	83.43	86.04	13.96	Car+Hx+Ls
Q15	0.512	0.000	0.000	0.623	0.148	4.171	16.24	1.46	82.30	89.90	10.10	Car+Hx+Ls
Q16	0.390	0.000	0.000	0.786	0.749	2.899	28.16	8.22	63.62	91.44	8.56	D4+Ls+Sy
Q17	1.074	0.000	0.000	0.027	0.420	3.296	23.68	4.57	71.57	76.61	23.39	D4+Ep+Ka
Q18	1.024	0.000	0.000	0.048	0.423	3.398	22.50	4.54	72.96	78.01	21.99	D4+Ep+Ka
Q19	0.000	0.218	0.804	2.029	0.000	2.596	21.90	4.70	73.40	77.94	22.06	D4+Hx+Ka
Q20	0.000	0.212	0.804	1.967	0.000	2.609	21.34	4.61	74.06	77.95	22.05	D4+Hx+Ka
Q21	1.047	0.000	0.000	0.067	0.408	3.289	23.62	4.46	71.92	77.11	22.89	D4+Ep+Ka

Q 代表四元体系无变量点；" 为无元体系零变量点。

Ar—硫酸钾；Bi—水氯镁石；Car—钾光卤石；D4—硫酸锂钾；Ep—泻利盐；Hx—六水硫酸镁；

Ka—钾盐镁矾；Lc—氯化锂；Le—钾镁矾；Lh—四水硫酸镁；LiC—锂光卤石；Ls—硫酸锂；

Pt—五水硫酸镁；Pi—软钾镁矾；Sy—钾石盐。

盐的结晶区构筑而成：

$K_2SO_4(Ar)$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O(Bi)$	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O(Car)$
$Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4(D4)$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O(Ep)$	$MgSO_4 \cdot 6H_2O(Hx)$
$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O(Ka)$	$LiCl \cdot H_2O(Lc)$	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O(Le)$
$MgSO_4 \cdot 4H_2O(Lh)$	$LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O(LiC)$	$Li_2SO_4 \cdot H_2O(Ls)$
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O(Pi)$	$MgSO_4 \cdot 5H_2O(Pt)$	$KCl(Sy)$

盐若能从水角投影，表 1 中所列的溶解度数据则可图解地表示在一个三棱柱的三维空间里。该五元体系相图由十七个五元零变量点和相应的十五种盐类的结晶区构筑而成。在这个三棱柱的空间立体相图中，硫酸钾、硫酸钾锂复盐( $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ )、硫酸锂和氯化钾占据了大部分的空间；软钾镁矾( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ )、钾光卤石( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )和泻利盐( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )次之；其余盐类的结晶区相对所占的空间均较小。由于氯化锂和氯化镁在水中的溶解度较大，所以水氯镁石( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )和一水氯化锂( $LiCl \cdot H_2O$ )以及锂光卤石( $LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ )的结晶区都很小，而且紧靠近氯化锂和氯化镁的干基。

### 3 讨论和结论

#### 3.1 五元交互体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃溶解度的理论预测

电解质溶液 Pitzer 模型是近年发展起来的半经验统计力学理论,在我们以往的有关研究中<sup>[9-11]</sup>已被广泛应用。我们使用电解质溶液的 Pitzer 理论,处理了  $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{K}^+(\text{Mg}^{2+})/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  等次级含锂体系 25℃时的溶解度<sup>[9-11]</sup>,获得了有关的 Pitzer 作用参数,利用这些所获得的参数按体系自由能最小化方法,首次计算求得了五元体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  25℃时的溶解度(列于表 2)。计算值与实验的测定值吻合较好。

表 2. 计算的五元体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  25℃溶解度

No.	盐的摩尔浓度						Janeck 指数					平衡固相
	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{LiCl}$	$\text{KCl}$	$\text{MgCl}_2$	2Li	2K	Mg	2Cl	$\text{SO}_4$	
501	0.0000	0.4268	0.7212	1.4869	0.0000	2.5894	16.59	9.53	73.88	74.38	25.620	D4+EP+Ka+Le
502	0.5994	0.0000	0.0000	0.5851	2.7551	1.0450	26.91	41.56	31.53	81.92	18.003	Ar+D4+Pi+Sy
503	1.1133	0.0000	0.0000	0.0726	0.4426	3.4136	24.03	4.63	71.35	76.73	23.269	D4+Hx+Ka+Ls
504	0.3609	0.0000	0.0000	0.4088	0.0225	5.5006	9.30	0.19	90.51	94.06	5.938	Bi+Car+Lh+LS
505	1.1420	0.0000	0.0000	0.0543	0.4385	3.3633	24.60	4.61	70.78	75.97	24.033	D4+Ep+Hx+Ls
506	0.0238	0.0000	0.0000	19.3715	0.8492	0.1864	94.00	4.11	1.81	99.77	0.231	Car+Lc+Ls+Sy
507	0.0092	0.0000	0.0000	17.1391	0.1048	1.0189	88.90	0.54	10.56	99.91	0.096	Car+Lc+Lic+Ls
508	0.5493	0.0000	0.0000	0.2347	0.0695	4.9425	11.81	0.62	87.57	90.27	9.732	Car+Lh+Ls+Pt
509	0.7299	0.0000	0.0000	0.1663	0.1339	4.3898	15.43	1.27	83.30	86.15	13.850	Hx+Ka+Ls+Pt
510	0.0051	0.0000	0.0000	12.2607	0.0311	2.2830	72.75	0.18	27.07	99.94	0.061	Bi+Car+Lic+Ls
511	0.3757	0.0000	0.0000	2.1378	0.5810	3.2638	28.89	5.81	65.30	92.49	7.509	Car+Ka+Ls+Sy
512	0.0000	0.4347	1.0263	1.6491	0.0000	1.8242	20.06	10.58	69.36	64.45	35.550	D4+Ep+Le+Pi
513	0.0000	0.5219	0.4834	0.0000	2.7608	2.7608	16.73	11.77	71.50	79.01	20.990	D4+Ka+Le+Sy
514	0.7985	0.0000	0.0000	0.0388	1.5310	2.3734	20.67	19.35	59.98	79.82	20.181	D4+Ke+Pi+Sy
515	0.5596	0.0000	0.0000	0.2340	0.0752	4.9025	12.05	0.67	87.29	90.04	9.964	Car+Ka+Ls+Pt
516	0.4773	0.0000	0.0000	1.9806	0.6680	3.0637	30.17	6.87	62.97	90.19	9.811	D4+Ka+Ls+Sy
517	0.0000	0.2342	0.8842	2.2083	0.0000	2.5279	23.24	4.93	71.83	76.46	23.542	D4+Ep+Hx+Ka

#### 3.2 五元交互体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃溶解度相图中盐类结晶区的空间分布

本工作首次研究了  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  五元交互体系 25℃时溶解度相图中所包含的十五个稳定平衡固相结晶区的空间分布趋向。得知在该溶解度相图中,硫酸钾首先占据了较大的空间;其次是硫酸钾锂复盐( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ );再次之是钾光氯石( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、软钾镁矾( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和泻利盐( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )。由于氯化锂和氯化镁的强吸水性,使得水氯镁石( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和一水氯化锂( $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )以及锂光卤石( $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )的结晶区变得很小。因为硫酸钾和硫酸钾锂的盐析作用和氯化锂、氯化镁的强吸水作用控制了其他盐类结晶区的大小,使得钾镁矾( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、

钾盐镁矾( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ )、六水硫镁矾( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ )、五水硫镁矾( $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ )和四水硫镁矾( $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ )五种盐类的结晶区紧缩在一个不大的空间里。有趣的是,四水硫镁矾在相应的低组分三元或四元体系中是介稳相,而在此体系中却是稳定相。为了清楚地表示本五元体系各四元零变点和它所含的五个次级体系三元共饱点的空间位置关系,本文绘制了五元体系各零点同其所含盐类的单变集合物连接的网络图(见附图)。这个五组份体系的溶解度数据和各个盐类的三维空间分布趋向可以为利用自然能进行硫酸钾、硫酸锂的盐田日晒工艺提供可靠的科学数据和理论基础。

### 3.3 物化性质的理论计算

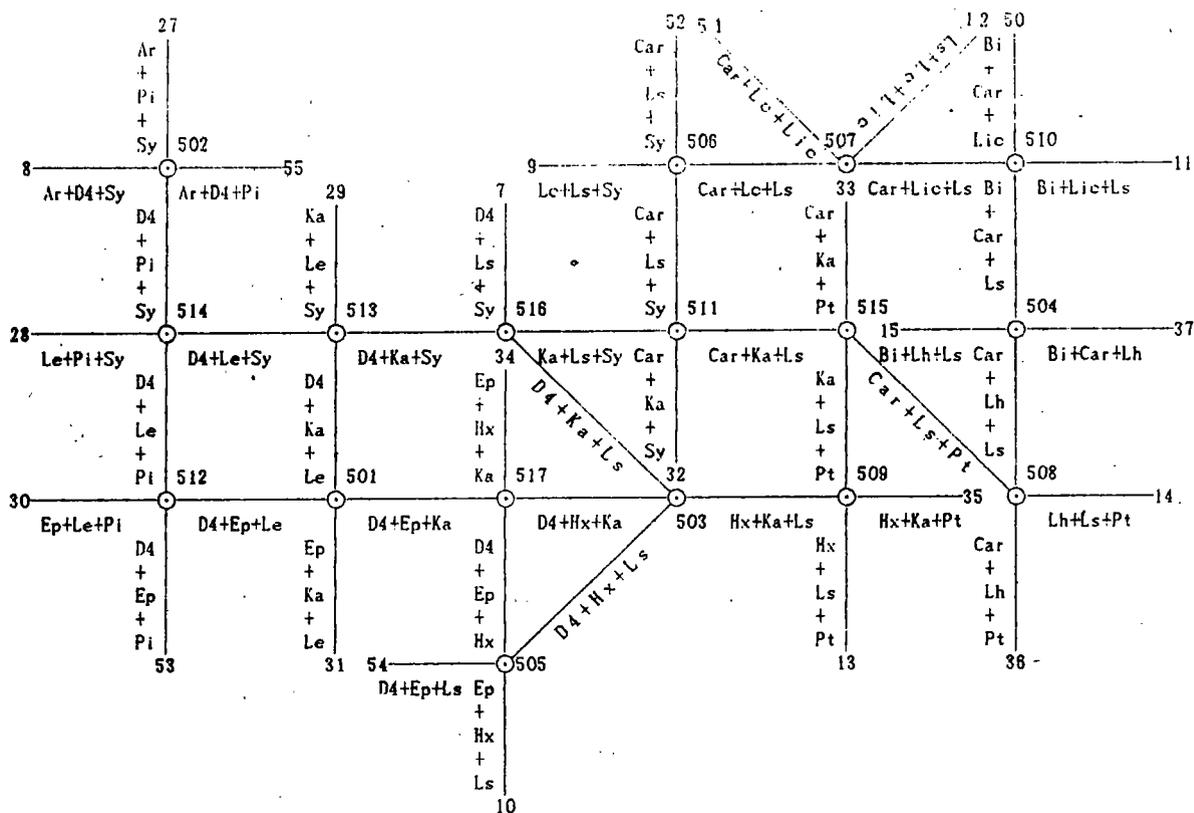
在此笔者同样使用以往常使用过的计算平衡溶液的密度和折光率的经验方程式<sup>(6-11)</sup>：

表 3. 某些液相性质计算值与实测值的对比

No.	密 度 $d_{25}$		折 光 率 $D_{25}$		偏 差	
	实测值	计算值	偏 差	实测值		
501	1282.8	1285.7	2.9	1.4036	1.4041	0.0005
502	1216.3	1216.6	0.3	1.3837	1.3812	-0.0026
503	1280.9	1286.3	5.4	1.4061	1.4073	0.0012
504	1343.4	1345.4	2.0	1.4314	1.4303	-0.0011
505	1282.3	1286.8	4.5	1.4069	1.4074	0.0005
506	1304.5	1303.9	-0.6	1.4339	1.4370	0.0031
507	1304.2	1299.6	-4.6	1.4349	1.4374	0.0025
508	1341.6	1340.0	-1.6	1.4312	1.4290	-0.0022
509	1308.5	1308.9	-0.4	1.4188	1.4181	-0.0007
511	1263.5	1264.0	0.5	1.4093	1.4091	-0.0002
512	1277.7	1282.1	4.4	1.3988	1.3997	0.0000
513	1272.8	1278.4	5.6	1.4028	1.4038	0.0010
514	1248.3	1250.1	1.8	1.3935	1.3959	0.0006
515	1321.9	1325.7	3.8	1.4232	1.4232	-0.0003
516	1257.9	1260.3	2.4	1.4071	1.4072	0.0001
517	1282.2	1285.4	3.2	1.4066	1.4075	0.0009
Q31	1268.8	1273.9	5.1	—	1.3995	—
Q32	1275.3	1275.0	-0.3	1.3962	1.3979	0.0017
Q51	1278.8	1283.4	4.6	1.4052	1.4068	0.0016
Q10	1310.0	1306.8	-4.0	1.4333	1.4343	0.0010
Q11	1309.4	1308.8	-0.6	1.4336	1.4352	0.0016
Q12	1257.6	1260.3	2.7	1.4058	1.4059	0.0001
Q13	1275.3	1278.3	3.1	1.3968	1.3976	0.0000

$$\ln(d_{25}/d_0) = \sum A_i \times W_i \text{ 和 } \ln(D_{25}/D_0) = \sum B_i \times W_i$$

计算了上述五元体系的平衡溶液密度和折光率,计算值和实验测定值同列在表3中。式中 $W_i$ 为溶液中第*i*种溶质浓度的质量百分比数; $d_{25}$ 和 $d_0$ 分别是同温度下溶液和纯水的密度,25℃时 $d_0=0.99707$ ;  $D_{25}$ 和 $D_0$ 分别是同温度下溶液和纯水的折光率,25℃时 $D_0=1.33389$ ;  $A_i$ 和 $B_i$ 分别为*i*种盐对于密度和折光率的特征系数,可以由二元溶液的密度及折光率数据求得。从计算值和实际测量值的比较得知其中密度最大偏差的绝对值为5.6,相对偏差只有0.4%,而折光率的最大偏差的绝对值为0.0031,相对偏差只有0.2%,结果令人非常满意。



附图 五元体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 时各零变点同单变集合物连接的网络图。

501—517 的 17 个点是本五元交互体系 25°C 时的零变量点。

7—9 的 3 个点是四元交互体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 时的零变量点。

10—15 的 6 个点是四元交互体系  $\text{L}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 时的零变量点。

50—52 的 3 个点是同离子四元体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  25°C 时的零变量点。

53—55 的 3 个点是同离子四元体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{O}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 时的零变量点。

27—37 的 11 个点是四元交互体系  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25°C 时的零变量点。

## 参考文献

- [1] Campbell A. N. Kartamark E M, Lovering E G, Camad J Chem. ,1958,36(11),1511.
- [2] Luis Vergara Edwards et al. in "Lithium, Current applications in science, medicine, and technology", Ed. by Ricardo O. Bach, 1985, 47.
- [3] Harvie C. E. et al. Geochim. et al. Cosmochim. Acta, 1984, 48, 723.
- [4] Pitzer Kenneth S et al. "Activity Coefficients in Electrolyte Solution", 2nd Ed. by Boca Raton Ann Arbor Boston CRC Press, 1989, p279.
- [5] 宋彭生, 化工学报, 1989, (1), 104.
- [6] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存, 科学通报, 1983, 28, 106
- [7] 宋彭生, 杜宪惠, 孙 柏, 科学通报, 1987, 19, 1429
- [8] 宋彭生, 付宏安, 无机化学学报, 1991, 7(3): 244
- [9] 任开武, 宋彭生, 无机化学学报, 1994, 10(1): 69
- [10] 任开武, 宋彭生, 应用化学, 1994, 11(1): 7
- [11] 房春晖, 李 冰, 李 军, 王庆忠, 宋彭生, 化学学报, 1994, 52, 954
- [12] 张逢星, 郭志箴等, 高等学校化学学校, 1987, 8(4): 301

## Studies on the Phase Diagram and Solution Properties for the Quinary System, $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at $25^\circ\text{C}$

Sun Bai Li Bing Fang Chunhui Du Xianhui Song Pengsheng  
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810001)

### Abstract

The phase equilibrium diagram of the reciprocal quinary  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  at  $T=298.15^\circ\text{C}$  was been calculated using Pitzer et al's equations. The results of the calculation have been confirmed by an experimental study of the solubility by isothermal method at  $25^\circ\text{C}$ , Some physico-chemical properties of solutions such as density and refractive index were determined. The caculated values of the density and refractive index of solutions by experience equations was agreement with the measured values. Phase diagram of the title system consists of fifteen crystallization fields. Data comparison obtained good agreement.

**Keywords** Solubility, Phases equilibrium Pitzer model