

Rb₂CO₃—CH₃CH₂OH—H₂O 三元体系 20°C 相平衡的研究

岳涛, 高世扬, 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西, 西安 710043)

摘要: 研究了 Rb₂CO₃—CH₃CH₂OH—H₂O 体系在 20°C 下的相平衡, 绘制了相应的溶度图。发现 Rb₂CO₃·2.5H₂O 的新物相, 与以往报道的结果不一致。

关键词: 三元体系; 相平衡; 溶解度; 碳酸铷; 乙醇

中图分类号: TP79: O642.42 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2000)02-0006-05

0 前言

盐—有机溶剂—水体系及其应用已有大量的研究报道, 将某种有机组份引入盐的水溶液, 可以进行盐的分离和纯化, Alfassi 和 Feldman 成功地在 KBrO₃ 和 KBr 的溶液中加入丙酮, 使这两种盐得到了很好地分离^[1]。Greve 和 Kula 利用脂肪族醇和水的混合溶剂进行磷酸盐、硫酸盐等分离提纯^[2]。把盐加入挥发性的双液系中, 改变组份间的相对挥发度可用于恒沸物的分离^[3,4], Alfassi 和 Wess 将 K₂CO₃ 加于乙醇水的溶液中, 得到几乎是无水的乙醇^[5], 因此, 研究这类盐—混合溶剂体系既可以丰富溶液化学, 而且对盐类的分离制备和纯化具有重要的实际意义。至今, 人们对稀碱金属铷和铯碳酸盐的混合溶剂体系研究得甚少, 碳酸铷—水的二元体系早期报道溶解度数据之间存在着一定的差异。本文利用自己研制的半微量相平衡实验装置及半微量的操作技术对 Rb₂CO₃—CH₃CH₂OH—H₂O 体系进行研究, 得到了 20°C 时该体系的溶度数据及其相关关系, 获得了一些新的结果。

1 实验

1.1 试剂及处理

四苯硼化钠(分析纯, 北京化工厂生产); 碳酸铷(99%, 江西锂厂)在 500°C 灼烧至恒重, 备用; 重铬酸钾(分析纯), 经三次重结晶; 硫酸亚铁铵(分析纯, 西安化学试剂厂生产); 无水乙醇

收稿日期: 1999-08-09 修回日期: 1999-12-05

作者简介: 岳涛(1970-), 男, 硕士研究生。主要研究方向为稀碱金属盐类在混合溶剂中的性质。

(分析纯, 安徽特酒总厂); 水为二次重蒸馏水(电导为 $1.2\mu\ \Omega/\text{cm}$)。

1.2 仪器

自行研制的半微量相平衡实验装置。

DuPong 1090 TGA 热分析仪, 在 N_2 气氛中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率记录热谱图。

日本 Rigaku 公司 1800 型 X-射线粉末衍射仪, Cu 靶, 40Kv, 30mA 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3 配样、平衡与取样

在不同比例的乙醇-水溶液中加入足够量的碳酸铷, 使之有过量的固相存在。由于碳酸铷的溶解度很大, 溶解时存在明显的放热现象, 因此在配样时应考虑其体积的变化。在 $20^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$ 下恒温并自动摇混 24h, 恒温静置 24h 以后观察到平衡管中溶液出现明显的分层现象(醇相和水相, 底部有固相)。因此, 醇相取样可由上层直接抽取, 水相取样可待醇相取完后再取, 固相由平衡管另一头直接取出。

1.4 分析方法

用四苯硼化铷重量法测定铷^[6]; 乙醇用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法测定^[7], 差减法计算水含量。

Schreinemarkers 湿渣结线法确定固相组成。对形成的水合物进行 TG, DTA 热分析以及 X-衍射分析。

2 结果与讨论

$\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 溶解平衡时间的测定列于表 1。

表 1 不同时间 $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 含量测定数据
Table 1 Content of $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ determined at different time

溶解时间 t/h	$w(\text{Rb}_2\text{CO}_3)/\%$
2	54.2
5	65.4
7	72.02
24	72.25

从表 1 结果可以看出, 在溶解反应达到 7h 以上时就可以接近平衡。因此, 我们测定 $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系在 $20^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$ 溶解度时平衡时间定为 24h。

20°C 时 $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系溶度数据列于表 2。图 1, 2 依次为用其数据绘制的溶度图和局部放大图, 由图 1 可见 20°C 时 $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系存在明显的液相分层现象, 而且醇相与水相的溶度变化趋势相反。图 2 表明 20°C 时该体系中形成了一种新的水合物 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 不同于文献报道的 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 结果。

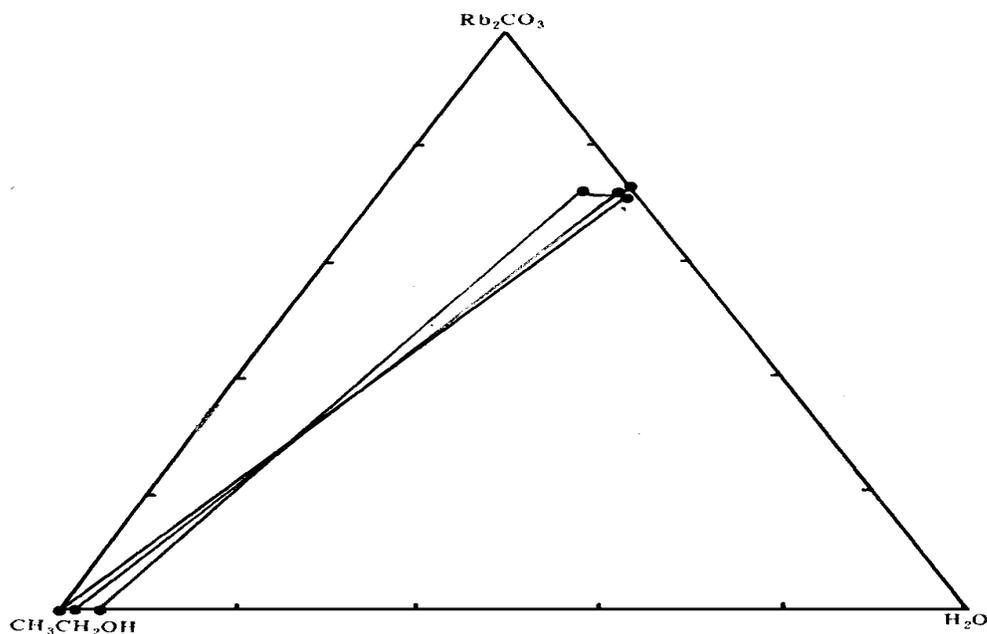


图 1 $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH-H}_2\text{O}$ 20°C 三元体系 20°C 液相溶度等温图

Fig. 1 Isothermal diagram of liquid phase solubility of ternary system $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH-H}_2\text{O}$ at 20°C

图 3 为该物相的 TGA 结果, 表明 181°C 有一失重峰, 失重为 16.68% 与 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 理论上失去 $2.5\text{H}_2\text{O}$ 结果相同, 由此证明了 20°C 时该体系可形成 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 这一新的水合物。图 4 为该物相的 X-衍射图谱, 经检索未找到 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 这一水合物的标准图谱。

表 2 20°C 时三元体系 $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH-H}_2\text{O}$ 溶度数据

Table 2 Solubility of ternary system $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH-H}_2\text{O}$

Number	醇 相			水 相			温	渣	
	w(Rb_2CO_3)/%	w($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)/%	w(H_2O)/%	w(Rb_2CO_3)/%	w($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)/%	w(H_2O)/%		w(Rb_2CO_3)/%	w($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)/%
1	0.41	98.78	0.81	—	—	—	81.62	0.23	18.15
2	0.44	99.10	0.46	—	—	—	82.14	0.03	17.83
3	0.42	95.10	4.48	72.04	5.38	22.58	82.87	0.01	17.12
4	0.40	98.58	1.02	71.45	1.52	27.03	82.37	0.09	17.54
5	—	—	—	71.44	0.60	27.96	83.01	0.07	16.92
6	—	—	—	70.94	1.17	27.89	78.07	0.16	21.67
7	—	—	—	70.94	0.94	28.02	83.30	0.09	16.61
8	—	—	—	72.25	—	27.75	—	—	—

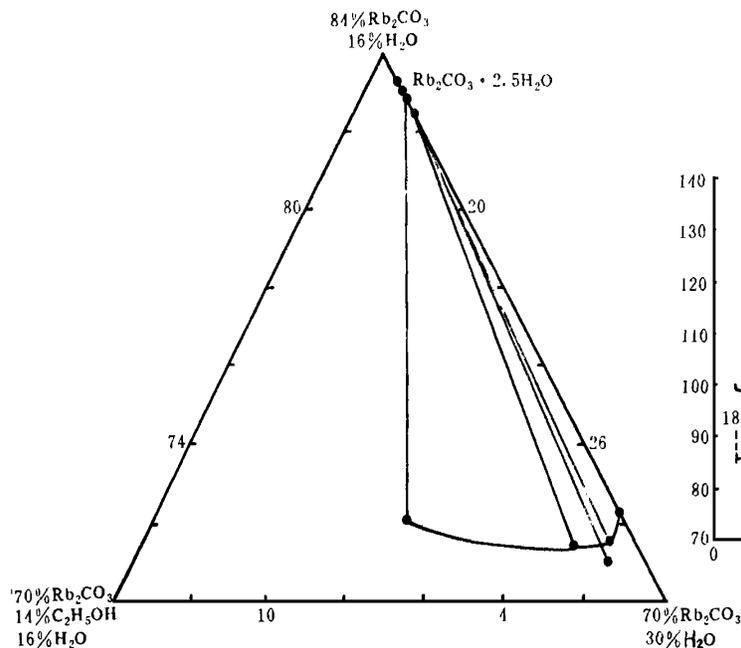


图 2 三元体系 $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 20°C 液固相放大相图

Fig. 2 Loom-out phase diagram of liquid-solid phase Ternary system $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ at 20°C

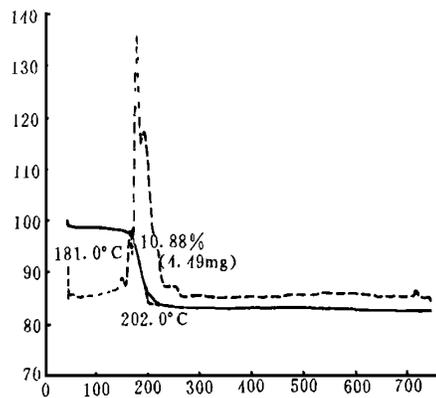


图 3 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 图

Fig. 3 TG diagram of $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

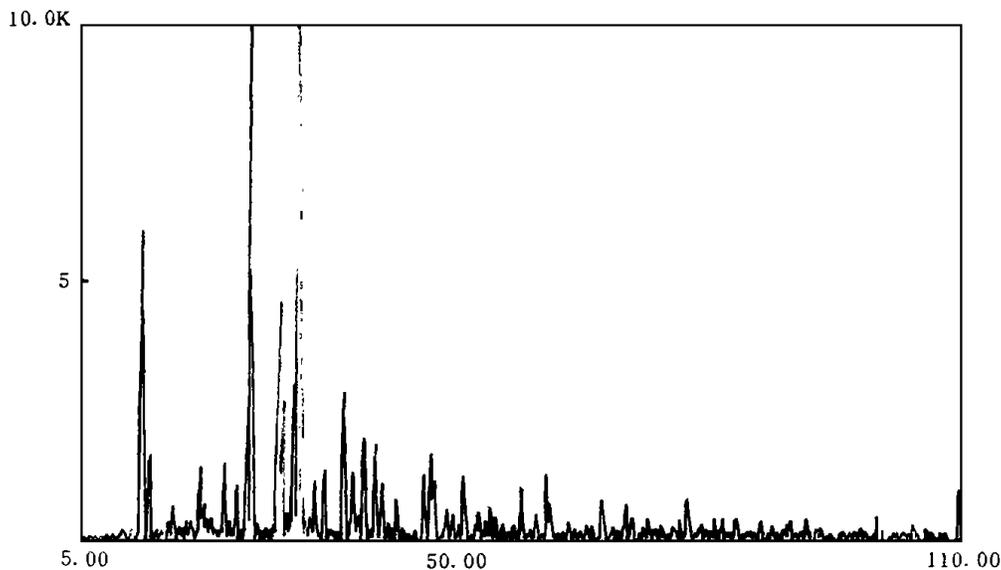


图 4 $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ x-射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction of $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

参考文献:

- [1] Z. B. Alfassi, L. Feldman. The preparation of carrier free radiobromine; the separation of potassium bromate and potassium bromide using an organic solvent[J] . Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1976, 27(2) : 125-6.
- [2] Greve, Arend, Kula. Maria Regina. Phase diagrams of new aqueous phase systems composed of aliphatic alcohols, salts and water [J] . Fluid Phase Equilib. 1991, 62(1- 2) : 55-63.
- [3] J. A. Bums, W. F. Furter. Salt effect in vapor- liquid equilibrium at fixed liquid composition[J] . Adv. Chem. Ser. 1979, 177: 11-26.
- [4] W. F. Furter. Salt effect in distillation; a literature review. II[J] . Can. Chem. Eng. 1977, 55: 229.
- [5] Alfassi, B. Zeev, J. weiss. The solubility of electrolytes in homogeneous mixtures of water- miscible organic solvent(MOS)[J] . Ber. Bunsen- Ges. Phys. Chem. 1983, 87(10) : 890-3.
- [6] F. M. Pereñ man. RUBIDIUM AND CAESIUM[M] . PERGAMON PRESS, 1965, 94.
- [7] 夏树屏, 王桂芬. 重铬酸钾法分析乙醇的研究[J] . 盐湖研究 1987, (2) : 14- 18.

Study on the Phase Equilibrium of $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ Ternary System at 20°C

YUE Tao, GAO Shi-yang, XIA Shu-ping

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, chinese Academy of sciences, Xi' an, China, 710043*)

Abstract: The isothermal solubility of $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 20°C has been determined and phase diagram has been constructed. A new compound $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ has been obtained from the system. which is different from past report.

Keywords: Ternary system, Phase equilibrium, Solubility, Rubidium carbonate, Ethanol