

三元体系 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃ 相平衡的研究

冉广芬, 宋彭生, 李刚, 孙柏

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 用等温溶解法测定了 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系 25℃ 时的溶解度, 并对平衡液相密度和折光率进行了测定。

关键词: 溶解度; 乙醇; 碳酸锂

中图分类号: O614.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2001)03-0023-05

0 前言

青藏高原盐湖中富含钠、钾、镁、锂等元素的氯化物、硫酸盐和硼酸盐, 这些盐在水溶液中的溶解度测定较多。近些年来人们对水盐体系中加入有机溶剂对盐的影响的研究与日增多, 碳酸锂在乙醇和水的二元体系中的溶解度以往研究的很少, 由于碳酸锂的溶解度较小。在 25℃ 时有人只测定过低浓度 ($0\sim 1\text{ mol/L}$) 乙醇水溶液中碳酸锂的溶解度数据^[1], 而对高浓度乙醇水溶液中碳酸锂的溶解度及溶液性质未作过研究。因而研究该体系对了解碳酸锂在乙醇-水混合溶剂中的溶解行为及存在形式有实际应用意义。本工作测定了 25℃ 碳酸锂在乙醇和水混和溶剂中的溶解度变化规律及该体系的物理化学性质——折光率和密度, 考察了 Li_2CO_3 对混和溶剂的物理化学性质的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂

水: 经离子交换和蒸馏的纯水, $\text{pH}=6.60$, 电导率在 $1\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下, 实验分析和配制平衡料

液均用此水。重铬酸钾为基准试剂, 硫酸、二苯胺磺酸钠、碳酸锂和无水乙醇为分析纯试剂, 乙醇含量 $>99.5\%$ 。

1.2 实验和方法

采用等温溶解平衡法进行, 实验装置、操作方法和平衡液相性质测定与我们以往工作相同。由于乙醇容易挥发和易溶于水, 用液体石蜡作为液封。样品在 24 小时内可达到溶解平衡, 溶解度及性质测定均在恒温水浴中进行, 恒温水浴温度波动小于 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。固相由湿渣法确定, 用化学分析方法同时测定液相和湿渣组成, 其中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 用重铬酸钾氧化法测定^[2], Li_2CO_3 用 HCl 滴定法测定^[3]。

2 结果与讨论

三元体系 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃ 溶解度和液相物化性质的测定结果列在表 1 中。图 1 为该三元体系 25℃ 溶解度等温曲线。

2.1 等温溶解度

由图 1 可以看出, 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系中, 随着乙醇浓度的增加碳酸锂的溶解度呈减

收稿日期: 2000-11-09

作者简介: 冉广芬(1964—), 女, 实验师。曾进行过分离技术方面的研究, 目前从事盐湖溶液化学研究。

表 1 三元体系 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 25 ℃ 的溶解度和液相性质

Table 1 The solubilities and Liquid phases in the $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 25 ℃

编号	液相组成 $w/\%$			湿渣组成 $w/\%$			液相性质		平衡固相
	Li_2CO_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	Li_2CO_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	密度 $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	折光率	
1	1.255	0	98.74	—	—	—	1010.025	1.3360	Li_2CO_3
2	0.929	4.00	95.07	8.854	3.84	87.31	999.208	1.3373	Li_2CO_3
3	0.512	12.79	86.58	1.155	12.90	85.95	981.177	1.3426	Li_2CO_3
4	0.233	24.96	74.81	8.989	22.43	68.58	962.883	1.3494	Li_2CO_3
5	0.0726	45.98	53.95	10.808	40.95	48.24	920.567	1.3585	Li_2CO_3
6	0.0307	65.27	34.70	17.022	53.67	29.31	879.318	1.3623	Li_2CO_3
7	0.0066	83.41	16.58	21.841	66.01	12.15	830.946	1.3632	Li_2CO_3
8	0.0040	99.02	0.98	—	—	—	785.796	1.3600	Li_2CO_3

少趋势。纯水中碳酸锂的溶解度仅为 1.2%，当乙醇含量在 10% 时，碳酸锂的溶解度降为 0.56%，仅为纯水的一半；当体系中含乙醇为 80% 时，碳酸锂的溶解度几乎趋近于零。这可以定性的归结于随着溶液中乙醇的含量增加，液相中乙醇分子中其羟基与水分子之间的氢键作用逐渐增强。对这种相互作用关系，目前尚难以用机理模型进行解释。

2.2 碳酸锂对乙醇－水体系物化性质的影响

为了清楚地看出盐的加入对乙醇－水体系物化性质——密度和折光率的影响，本文用 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 二元体系的物化性质进行了比较。文献^[4]中给出了乙醇浓度间隔为 1% 的乙醇－水体系 25 ℃ 时的密度和折光率。25 ℃ 时水的密度为 $997.07\text{kg}/\text{m}^3$ ^[5]，采用 Lagrange 一元三点不等距插值法，计算出乙醇－水体系的密度，此三元体系和二元体系密度和折光率数据列于表 2 中。

从图 2 中可以看出无盐存在时，二元体系溶液折光率随着乙醇的浓度升高而增大。当有碳酸锂存在时，总体来看液相的折光率较二元体系的溶液折光率大。由于碳酸锂对溶液的作用，乙醇水混合溶剂的折光率随乙醇浓度的升高而增大，当乙醇含量达到 80% 混合溶剂的折光率值最大，其后随乙醇的浓

度增大对碳酸锂产生盐析作用使液相的折光率呈现下降趋势。

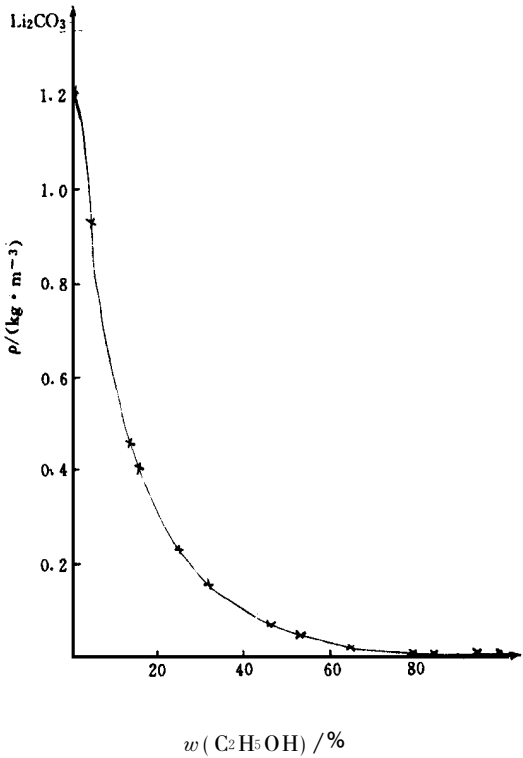


图 1 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25 ℃ 的溶解度

Fig. 1 Solubility of $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 ℃

表 2 碳酸锂对乙醇-水体系物化性质的影响

Table 2 Effect of Li_2CO_3 on some physical-chemical properties in the $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 ℃

No.	乙醇 (w %)	D	D_0	$d \times 10^3$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$d_0 \times 10^3$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
1	0	1.3360	1.3325	1.01002	0.99707
2	4.00	1.3373	1.3330	0.99921	0.98999
3	12.79	1.3426	1.3339	0.98118	0.97645
4	24.96	1.3494	1.3356	0.96288	0.95894
5	45.98	1.3585	1.3392	0.92057	0.91868
6	65.27	1.3623	1.3438	0.87932	0.87459
7	83.43	1.3632	1.3530	0.83095	0.83046
8	99.02	1.3600	1.3586	0.78580	0.78814

注: D_0 : D : d_0 : d 分别对应于二元和三元体系溶液的折光率及密度。

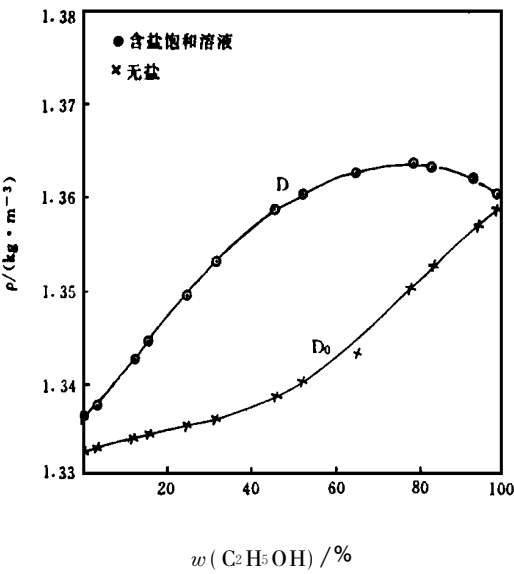


图 2 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25 ℃ 的折光率
Fig. 2 Refractive index of $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 ℃

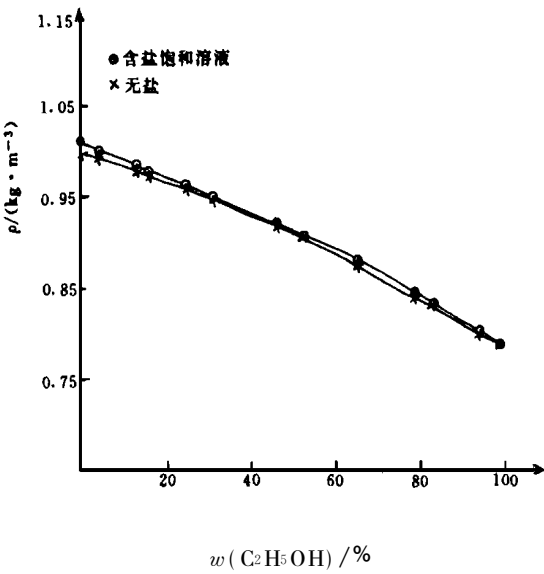


图 3 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25 ℃ 的密度
Fig. 3 Density of $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 ℃

由图 3 可以看出,在三元体系中随乙醇浓度的增加与密度之间的关系呈曲线性下降,由于碳酸锂的溶解度较小,该三元体系与乙醇-水二元体系的密度曲线变化的方向基本一致,含碳酸锂的乙醇-水体系比无盐体系的密度值略高,两者之间密度差

值不大。

参考文献:

[1] Rothmund V. - Z. phys. chem. [M]. 1909, Bd. 69. 523.
[2] 夏树屏,王桂芬.重铬酸钾氧化法分析乙醇[R]. 西宁:中国科

学院盐湖研究所, 1987. 14.

Hull. 10-114, 10-287.

[3] GB11064_11064. 酸碱滴定法测定碳酸锂量[S]. 18-89

[5] Handbook of Physics and Chemistry[M]. 61th edit, C-312,

[4] Lange's Handbook of chemistry[M]. 17th edit, McGraw-Hill

E-392, F-11, F-51, CRC, Press, 1980-1981.

A Study on the Phase Equilibrium of the Ternary System $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C

RAN Guang-fen, SONG Peng-sheng, LI Gang, SUN Bai

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy Science, Xining*⁸¹⁰⁰⁰⁸, China)

Abstract: The solubilities of the $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ternary system were determined by the isothermal method at 25°C . The system is a simple type. Its phase diagram consists of one solubility branche and one crystallization field corresponding to Li_2CO_3 . Some physical-chemical properties of solutions such as density and refractive index were determined.

Key words: Solubility; Ethanol; Lithium Carbonate