

# Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 三元体系 30 °C及 50 °C平衡溶解度的研究

李明华<sup>1</sup>, 高世扬<sup>1,2</sup>, 夏树屏<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所二部, 陕西 西安 710043;

2. 陕西师范大学应用化学研究所, 陕西 西安 710062)

**摘要:** 采用半微量相平衡装置, 测定 Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 三元体系 30 °C和 50 °C的等温平衡溶解度。用 TPD 软件(三角相图绘图软件)绘制了相图。在这两个温度下液相为甲醇-水溶液, 平衡固相皆为无水 Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。同时给出溶解度关系式, 讨论了甲醇对 Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的盐析作用。

**关键词:** 硫酸铷; 甲醇; 三元体系; 溶解度; 盐析效应

中图分类号: 0642.4 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)02-0024-04

## 0 前言

在某些盐水溶液中加入能与水互溶的分子量的有机溶剂, 可以进行盐的纯化分离。这一方法已广泛用在化学、制药、生物化学及化工生产过程中, 例如, 甲醇(乙醇, 丙酮)可用于回收粘胶抽丝液中的硫酸钠为无水硫酸钠<sup>[1]</sup>, 对于碱金属盐-醇-水体系, 文献已报道过 Li<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O<sup>[2,3]</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 三元体系的溶解度<sup>[4]</sup>, 对于铷盐在有机溶剂-水体系中的溶解行为, 岳涛<sup>[5]</sup>研究了 Rb<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 三元体系的等温平衡溶解度, 胡满成等<sup>[6]</sup>报道了 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 三元体系 30 °C的等温平衡溶解度。这两个体系液相均出现分层现象, 不同温度时的平衡固相是 M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(M=Rb, Cs)。而硫酸铷在甲醇-水体系中的溶解行为未见报道, 本文测定了该体系 30 °C和 50 °C的等温平衡溶解度, 讨论

了甲醇对硫酸铷的盐析作用。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

硫酸铷(99.9%, 江西锂厂, 火焰原子吸收法测定含 K 0.05%, Cs 0.104%); 甲醇(分析纯, 西安化学试剂厂); 二次蒸馏水(电导率为  $1.2 \times 10^{-4}$  S/m); 四苯硼钠(分析纯, 上海试剂一厂); 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); Karl-Fisher 试剂(分析纯)。二苯胺磺酸钠, 甲基红, 盐酸, 硫酸皆为分析纯试剂。

### 1.2 仪器

自行研制的半微量相平衡实验装置<sup>[7]</sup>; 5ml 平衡反应管。pK-1 型 PVC 膜钾电极(上海罗素科技有限公司), 作为 Rb<sup>+</sup> 的指示电极, 参比电

收稿日期: 2002-01-04

作者简介: 李明华(1977-), 硕士研究生, 专业: 成盐元素化学。

联系人: 高世扬, E-mail: gsyabs@pub.xaonline.com

极为充 LiAc 溶液 (0.5 mol/L) 的饱和 (KCl) 甘汞电极; 美国 Orion 901 型离子计。

### 1.3 实验方法

在盛有不同比例甲醇-水溶液的平衡管中加入硫酸铷, 使具有适当过量固相存在。将平衡管固定于转动盘上, 于恒温水浴中, 转动搅拌 24h, 恒温静置 10h。观察到平衡管中只有溶液相和固相。在平衡温度下, 用带有微型过滤器的针管抽取适量液相, 放入盛有少量水并已称重的称量瓶中, 称重后转移至容量瓶中定容。同时从平衡管的另一头按相同的方法取适量湿固相配样, 分别测定液相和湿固相中 Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和甲醇含量。

### 1.4 分析方法

**硫酸铷的测定:** 当 Rb<sup>+</sup> 含量高时, 用四苯硼化铷重量法测铷<sup>[8]</sup>; Rb<sup>+</sup> 含量较小时, 采用电位测定 (适于 Rb<sup>+</sup> 浓度在 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>OH 含量不影响测定结果)。

**甲醇的测定:** 根据文献报道过的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化法测定简单脂肪醇的研究<sup>[9]</sup>, 我们改进的方法如下: 在 250ml 的磨口圆底烧瓶中加入含有 1 ~ 15mg 的甲醇待测溶液, 加入 6.25 mol · L<sup>-1</sup> 的硫酸, 使溶液酸度保持为 3.5 ~ 4 mol · L<sup>-1</sup>, 再加入 15 ~ 25ml 0.0167 mol · L<sup>-1</sup> 的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 标准溶液, 在圆底烧瓶上端装冷凝管后放在水浴上加热回流约 2h, 然后小心冲洗冷凝管和瓶塞, 溶液冷至室温, 加入过量已知浓度的 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液, 滴入 3 滴 0.1% 的二苯胺磺酸钠指示剂,

溶液呈绿色, 用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 标准溶液返滴过量的 Fe<sup>2+</sup>, 当溶液由绿色变为紫罗兰色为终点, 表 1 为所做的条件实验。这种方法比气相色谱测定法简单可靠, 方便易行<sup>[9]</sup>。

表 1 测定甲醇的条件实验

Table 1 Condition experiment of determining methanol

No	CH <sub>3</sub> OH 进样	溶液酸度	氧化数 n
	m/g	(mol · L <sup>-1</sup> )	
1	0.0037	3.5	2.64
2	0.0063	4.0	2.74
3	0.0086	3.0	2.60
4	0.0139	3.5	2.75

平均氧化数 n = 2.7, 甲醇质量按下式计算

$$m = 0.005933 \times [(V_1 + V_3) \times C_1 \times 6 - C_2 \times V_2]$$

m: 溶液中所含甲醇质量; C<sub>1</sub>: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的浓度, mol/L; C<sub>2</sub>: Fe<sup>2+</sup> 的浓度, mol/L; V<sub>1</sub>: 加入 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的体积, mL; V<sub>3</sub>: 返滴 Fe<sup>2+</sup> 所消耗 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的体积, mL; V<sub>2</sub>: 加入 Fe<sup>2+</sup> 的体积, mL; 差减法计算液相和湿固相中的水含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解度测定结果

Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系 30 °C, 50 °C 等温平衡溶解度结果列于表 2, 绘制这两个温度的平衡相图 (图 1)。根据液相和湿固相分析结果, 用湿渣结线法确定平衡固相皆为无水硫酸铷。从表 2 及图 1 都可看出, 随着 CH<sub>3</sub>OH 含量的增

表 2 Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系 30 °C 和 50 °C 的等温平衡溶解度

Table 2 Equilibrium solubilities of Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O at 30 °C and 50 °C

t/ °C	Solution phase (%)		Wet solid phase (%)		t/ °C	Solution phase (%)		Wet solid phase (%)	
	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH		Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH
30	34.73	0.00	0.00	0.00	50	38.72	0.00	0.00	0.00
	25.23	5.51	50.43	3.68		26.80	8.09	49.57	5.28
	14.35	14.45	61.95	7.06		13.73	20.52	85.42	3.74
	10.96	19.28	42.32	12.36		10.42	23.06	62.15	9.20
	6.64	25.68	45.32	14.62		3.05	41.34	37.88	26.89
	1.38	48.59	67.05	16.09		1.03	50.62	47.48	26.49
	0.62	58.32	59.19	23.30		0.80	53.15	39.80	33.17
	0.59	73.02	54.12	32.20		0.48	58.92	51.93	27.70
	0.06	99.59				0.22	84.95	41.54	49.33
						0.12	99.57		

加, 体系中  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  的溶解度急剧下降; 而且温度对  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  的溶解度影响不大。

### 2.2 等温溶解度方程

由等温溶解度结果拟合得到不同温度时关系式, ( $X$  为甲醇占溶剂的摩尔分数,  $Y_0$  为 100g

水中  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  的溶解度,  $Y$  为 100g 溶剂中  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  的溶解度)。

$$(30^\circ\text{C}) \quad \ln(Y/Y_0) = 15.286X^3 - 4.736X^2 - 10.733X + 0.0039 \quad (X \leq 0.5)$$

$$(50^\circ\text{C}) \quad \ln(Y/Y_0) = 11.293X^3 - 15.107X^2 - 7.6049X - 0.0007 \quad (X \leq 0.45)$$

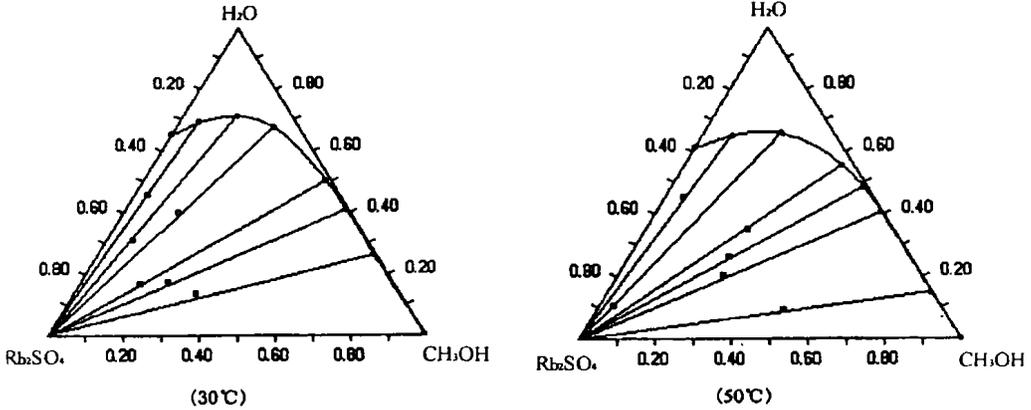


图 1  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$  三元体系  $30^\circ\text{C}$  及  $50^\circ\text{C}$  平衡相图

Fig. 1 Phase diagram of  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$  ternary system at  $30^\circ\text{C}$  and  $50^\circ\text{C}$

表 3 不同温度下  $Y-X$  值比较

Table 3  $Y-X$  at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	$X=0.1$	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4
30	17.69	10.11	5.84	3.45	2.11	1.35	0.91
50	25.66	14.92	8.25	4.38	2.25	1.12	0.55

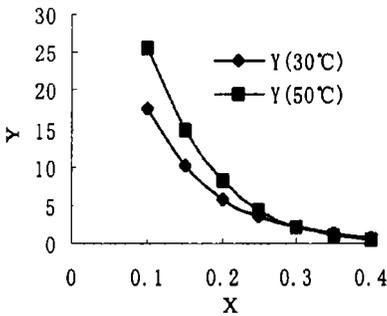


图 2  $30^\circ\text{C}$  及  $50^\circ\text{C}$  时  $Y-X$  值比较

Fig. 2  $Y-X$  at temperature of  $30^\circ\text{C}$  and  $50^\circ\text{C}$

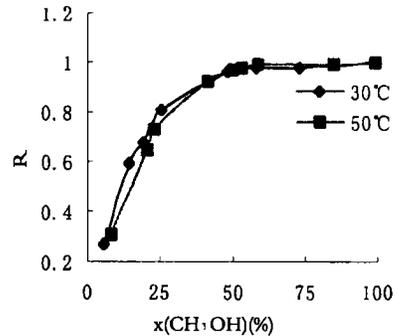


图 3 甲醇对硫酸铷的盐析率曲线 ( $30^\circ\text{C}$ )

Fig. 3 The salting-out curve of methanol on  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  at  $30^\circ\text{C}$

图 2 为根据表 3 所做的不同温度下相同  $X$  值对应的  $Y$  值。

### 2.3 甲醇的盐析作用

甲醇和乙醇对硫酸铷具有相似的盐析效应, 但乙醇略小, 根据  $30^\circ\text{C}$  和  $50^\circ\text{C}$   $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-}$

$\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$  三元体系的溶解度分析结果, 计算甲醇对硫酸铷水溶液的盐析率 ( $R$ ), 可做  $R\text{-}x(\text{CH}_3\text{OH}(\%))$  关系曲线 (图 3)。由图可见, 甲醇含量在 55% 左右时, 盐析率可达 99% 以上, 该盐析率曲线对工业硫酸铷的提纯可提供理论指导。除此以外在工业上盐析粘胶液采用甲醇的

原因是: 甲醇沸点比乙醇低, 而且与水没有共沸点。

### 参考文献:

- [1] 夏树屏, 洪瑞祥, 宋明礼, 等. 盐湖科技资料[J], 1983, (1, 2): 43-57.
- [2] 冉广芬, 宋彭生, 李刚, 等. 三元体系  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$   $25^\circ\text{C}$ 相平衡的研究[J]. 盐湖研究, 2001, 9(3): 23-26.
- [3] 夏树屏, 潘焕泉, 高世扬.  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  体系从  $-20^\circ\text{C}$ 到  $50^\circ\text{C}$ 的平衡溶解度[J]. 应用化学, 1988, 5(1): 82-84.
- [4] Oglbonmaya C. Okorafor. Solubility and Density Isotherms for the

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{OH}$  system[J]. J. Chem. Eng. Data, 1999 (44): 488-490.

- [5] 岳涛.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  三元体系平衡溶解度及其应用研究[D]. 西安: 中科院青海盐湖所二部, 2000.
- [6] 胡满成, 刘志宏, 高世扬, 等.  $30^\circ\text{C}$ 时碳酸铯-乙醇-水三元体系的平衡溶解度[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1717-1718.
- [7] 岳涛, 高世扬, 夏树屏. 稀有金属的半微量相平衡与萃取平衡实验装置[J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 238-240.
- [8] 岳涛, 高世扬, 夏树屏. 四苯硼化铷重量法测铷[J]. 盐湖研究, 2000, 8(3): 1-5.
- [9] J. A. Bamard, N. Karayannis, N. The determination of some aliphatic alcohols and aldehydes by oxidation with acid potassium dichromate[J]. Anal. Chim. Acta. 1962, 26: 253-258.

## Study on the Phase Equilibrium of $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ Ternary System at $30^\circ\text{C}$ and $50^\circ\text{C}$

LI Ming-hua<sup>1</sup>, GAO Shi-yang<sup>1,2</sup>, XIA Shu-ping<sup>1</sup>

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China;

2. Institute of Applied Chemistry, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** The solubilities of  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$  ternary system have been determined at  $30^\circ\text{C}$  and  $50^\circ\text{C}$ . The phase diagram has been constructed with TPD software. The equilibrium solid phase at both temperature is  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . The solubility equations have been obtained, and the salting-out effect of methanol on  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  was discussed.

**Key words:** Rubidium sulfate; Methanol; Ternary system; Solubility; Salting-out effect