273.15K 下 LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O 体系热力学性质的等压研究

杨吉民,姚 燕*,张爱云,宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所 青海 西宁 810008)

摘 要:用等压法研究了 273.15K下 LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O体系中纯盐水溶液(离子强度范围为 LiCl 0 2046~2 5055 mol^o kg⁻¹, Li₂B₄O₇ 0 1295~0 3700 mol^o kg⁻¹)以及混合盐水溶液(离子强度范围为 0 0931~2 4911 mol^o kg⁻¹)渗透系数和水活度;计算了 LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O体系的饱和蒸汽压,获得饱和蒸汽压、渗透系数随离子强度的变化规律。用实验数据以最小二乘法求取了 LiCl 和 Li₂B₄O₇ 纯盐参数及体系的混合盐参数, 拟合的标准偏差分别为 0 0077 和 0 026。用该模型计算的渗透系数值与实验结果取得合理的一致。同时研究结果与 273.15K下 LiCl-Li₂SO₄-H₂O体系的渗透系数随离子强度变化的规律作了比较。本研究对完善低温下含锂、硼盐湖卤水体系的热力学模型和盐湖资源的综合开发利用具有重要意义。

关键词: LiCl-Li2B4O7-H2O 体系; 等压法; 渗透系数; Pitzer 模型

中图分类号: 0642 542 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2005)01-0019-06

我国西部的盐湖蕴藏着丰富的锂、硼资源, 它们主要分布在青藏高原上,由干青藏高原海 拔高,常年气温较低,研究低温下的热力学性质 对建立低温下盐湖卤水体系热力学动态模型, 以及从盐湖卤水中分离锂、硼的优化工艺和化 丁生产过程具有重要意义。近年来科研组先 后^[1] 研究了 273. 15K 下 LiCl-Li₂SO₄-H₂O 和 LiCl-MgSO4H2O 含锂体系的热力学性质,其它 273.15K 下的研究工作^[2,3] 是用直接蒸汽压法 或电势法测定的。文献研究了 298.15K 下 Li₂B₄O₇-H₂O 体系的热力学性质, 求取了物种生 成反应的化学计量平衡常数,各含硼物种的浓 度分布,离子作用参数,用离子作用参数较好的 描述了研究体系的渗透系数性质。但是用等压 法研究 273.15K 时 LiCl-Li2B407-H20 混合溶液 体系的热力学性质未见报道。本实验用NaCl 作为参考溶液,用改进的自组装等压设备测定 了 LiCl-H₂O,Li₂B₄O₇-H₂O 和 LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O 体 系的水活度和渗透系数。根据 Pitzer 渗透系数 方程,求取了 Pitzer 方程的纯盐参数和混合盐 参数,检验了 Pitzer 模型对 273.15K 下该体系的 适用性,为建立低温盐湖卤水体系的模型提供 所缺乏的基础数据。同时还比较了 Li₂B₄O₇ 和 Li₂SO4 对含 LiCl 体系的渗透系数的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置及方法

实验使用的等压装置及方法在以往文献中 已有报道。实验装置由三部分组成(1)等压箱 是采用电镀有防腐涂层的铝材制成,内部放置

*:通信联系人.

收稿日期: 2004-04-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20373084);中国科学院青海盐湖研究所创新项目(CX200203)

作者简介:杨吉民(1977-),男,硕士研究生,主要从事溶液化学的研究.

⁽C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

配有 14 个凹槽的紫铜传热板,可在同一组等压 实验中放置 14 个钛钼镍合金制成的等压杯,等 压箱带有不锈钢的螺旋加盖装置。(2)低温恒 温水浴由制冷和微加热部分组成,以 1:1 的工 业酒精和水的混合溶液作传热介质,用电接点 温度计控温,并且在箱体上装有两个电动搅拌 器,确保恒温槽内的温度尽快达到平衡。该装 置的控温精度为 273.15 ±0.02K。(3)减压系 统。实验对等压箱抽真空的减压方法进行改 进,与常温下的方法不同。为了防止当等压箱 放入低温恒温水浴时,水蒸气在等压箱内和等 压杯壁上的冷凝,实验将等压箱放入冰水混合 物中减压,当等压箱内的压力达到实验要求后, 迅速放入恒温水浴中。Sartorius 电子分析天平 用于所有称重,精度为±0.1mg。

对于实验,其中两个等压杯放置 NaCl 参考 溶液,在部分实验中同时放有 CaCl2 参考溶液, 以检验等压实验的可靠性。在放有两种参考溶 液的 3 组实验中,两种参考溶液的水活度的偏 差小于 0.05%。其它 12 个等压杯可放置待测 溶液,待测溶液中 Li₂B₄O₇ 的质量摩尔浓度 Yb 为 1. 0.0. 85、0.7、0.5、0.3、0.2、0.1、0.04、0.02、 0. 01、0.005、0.0。在每一组等压实验中都配有 不同 Yb 值待测溶液的平行样以及在同一组等 压实验中加入已知渗透系数的 LiCl 纯盐溶液, 以作比较,检验各等压杯之间是否达到等压平 衡。等压箱放入精确控温为 273.15 ±0.02K 的 恒温水浴中,达到等压平衡时间为 12~15d。

1.2 试剂和溶液

LiCl[•]H₂O (北京化工厂)和 Li₂B₄O₇ [•]3H₂O (北京新华化学试剂厂)均为分析纯。分别进行 两次重结晶,用等离子原子吸收光谱对提纯后 的 Li₂B₄O₇ 进行杂质分析,其杂质含量降低 2.5 倍左右。LiCl 储备液其准确浓度由 AgCl 重量 法标定,3 个平行样分析结果相对偏差小于 0.05%; Li₂B₄O₇ 的浓度用甘露纯法质量滴定硼 确定,3 个平行样分析 结果 相对偏差小于 0.05%。所有实验溶液由相应浓度的储备液按一 定的比例准确称重配置,称重偏差±0 mg。所有重 结晶及溶液配置所用的水皆为去离子水经二次蒸 馏纯化所得,电导率为 1.0×10^{-5} m⁻¹ 2 实验结果和讨论

2.1 等压平衡浓度

54组等压平衡浓度列于表 1 中,并绘于等 水活度图 1,图 1 上方的曲线为 Li₂B₄O₇—LiCl— H₂O 体系的饱和溶解度曲线。所有的实验点较 均匀的分布在溶解度曲线的下方。实验中两平 行样浓度的绝对偏差为 0.002 mol[°]kg⁻¹,最大 为 0.004 mol[°]kg⁻¹,平均相对偏差为 0.5%,其 值列于表 1 中。LiCl 溶液的实验测定渗透系数 与计算值相对偏差小于 0.007。



图 1 273 15K 时 LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O 体系的等水活度图 Fig 1 Water iso-activity lines for the LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O system at 273. 15K

2.2 水活度计算

等压法的实验原理是在同一组实验中,达 到等压平衡后,待测溶液与实验参考溶液具有 相同的水活度。在 Li₂B₄O₇—LiCl—H₂O 与参考 溶液 NaCl (aq)达到平衡时,体系的水活度按下 式计算:

 $Ln(a_w) = v^* m^* M_w \Phi^* / 1000$

其中 *表示等压参考 NaCl; m *表示参考 溶液的浓度; M_w 为水的分子量; v^{*}为一个参考 溶液分子完全离解的离子数; Φ^* 表示渗透系 数, 其值由文献⁴ 给出的浓度与相应的渗透系 数的实验数据, 通过最小二乘法拟合方程计算 得到的。在本实验 NaCl(aq)浓度范围内 Φ^* 的 拟合偏差小于 10^{-4} . Li₂B4O₇—LiCl—H₂O 体系 的水活度列于表1中。该体系不同值的等水活 度线绘于图1。

2.3 实验溶液的平衡气相水蒸汽压的计算

以水活度数据计算了 273. 15K 下该三离子 体系的平衡气相水蒸汽压。用牛顿迭代法解方 程组 (1)、 (2), 即得 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Li}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 体 系在 273. 15K 下平衡气相水蒸汽压。见表 1。 $\ln (f_8/f_8^0) = \ln (P_8/P_8^0)$

$$+B_2 (T) (P_s - P_s^{o}) / RT$$
(1)

$$a_{\rm w} = fs/fs^0 \tag{2}$$

21

Table 1 Isopiestic molalities, osmotic coefficients and water activities of the system Li₂B₄O₇-LiCl-H₂O at 273. 15K

Yb	$m_{\underset{2}{\text{Li}}\underset{4}{\text{BO}}{\text{O}}}$	$\mathbf{m}_{\mathrm{LiC1}}$	Φ	Yb	$m_{\underset{2}{\text{Li BO}}BO}$	m_{LiCl}	Φ
	$/\mathrm{mol}^\circ\mathrm{kg}^{-1}$	$/\mathrm{mol}^\circ\mathrm{kg}^{-1}$			$/\mathrm{mol}^{\circ}\mathrm{kg}^{-1}$	$/\mathrm{mol}^{\circ}\mathrm{kg}^{-1}$	
m = 0.0962m	nol° kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9968$	$\Phi = 0.9334$	m = 0.2034m	ol°kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9932$	Φ*=0. 9218
P= 608 78pa	0			P = 606.64 Pa			
0 05	0.0047	0. 0892	0. 93 35	0.3	0 0394	0. 0953	1. 2134
03	0. 0221	0. 0533	1. 0383	0.7	0 0715	0.0320	1. 3450
0 5	0. 0306	0. 0319	1. 1544	1. 0	0 0886	0.0	1. 4099
07	0.0359	0.0160	1. 2843	m = 0.3171m	ol°kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9895$	$\Phi^* = 0.9155$
1 0	0.0432	0.0	1. 3867	P = 604.40 Pa	or ng	'n	0. 7155
m = 0.2126m	nol° kg ⁻¹	$a_{\rm w}=0.9928$	$\Phi^* = 0.9211$	0.0	0 3064	0.0	0.9466
P= 606, 46Pa	0		0. 7211	0.05	0 0145	0.278	0.9675
0 0	0.0	0. 2046	0.9562	0.3	0 0644	0. 1556	1. 1498
03	0.0418	0. 1008	1. 1962	1. 0	0 1477	0.0	1. 3090
0 5	0. 0629	0. 0605	1. 2733	m = 0.5225m	ol°kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9830$	$\Phi^* = 0.9109$
0 7	0. 0341	0.0764	1. 31 53	P = 600.36Pa	01 119		0. 7107
$m^* = 0.3344n$	nol° kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9890$	$\Phi^* = 0.9148$	0.0	0 0	0. 4870	0. 9774
P= 604. 06Pa			0. 9110	0.02	0 0099	0. 4572	1. 0082
0 0	0.0	0. 3233	0.9453	0.04	0 0195	0. 4384	1. 018
03	0. 0683	0. 1650	1. 2989	0.1	0 0436	0. 3902	1. 0446
0 5	0. 1087	0.1132	1. 1062	m = 0.8697m	ol°kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9718$	$\Phi^* = 0.9128$
0 85	0. 1415	0. 0231	1. 1427	P= 593. 91Pa	8		
10	0. 1556	0.0	1. 3020	0.0	0 0	0, 7915	1. 0039
$m^* = 0.7539n$	nol° kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9755$	$\Phi = 0.9112$	0.02	0 0163	0.7502	1. 0256
P = 595 80Pa				0.04	0 0320	0, 7177	1. 0377
0 0	0.0	0. 6805	1. 0104	0.1	0 0747	0. 6682	1. 0182
0 02	0. 0140	0. 6446	1. 03 30	0.16	0 1122	0. 5852	1. 0544
0 04	0. 0274	0. 6142	1. 0494	m = 1.4360m	ol°kg ⁻¹	$a_w = 0.9531$	$\Phi^* = 0.9289$
0 16	0. 0949	0. 4948	1. 0731	P= 582 08Pa	0		
$m^* = 1.1017m$	nol° kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9643$	$\Phi = 0.9180$	0.0	0 0	1. 2384	1. 0772
P= 588. 87Pa	0			0.005	0 0076	1. 2572	1. 0517
0 0	0.0	0. 9693	1. 0441	0. 01	0 0141	1. 2093	1. 0842
0 005	0. 0059	0. 9827	1. 0207	0.02	0 0258	1. 1861	1. 0892
0 01	0. 0110	0. 9454	1. 0521	0.04	0 0512	1. 1495	1. 0878
0 02	0. 0201	0. 9218	1. 0633	m = 1.6532m	ol°kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9457$	$\Phi_* = 0.9376$
0 04	0. 0398	0.08924	1. 0630	P= 577. 57Pa	C		
m = 2.0487m	nol° kg ⁻¹	$a_{\rm w} = 0.9319$	$\Phi = 0.9561$	0.0	0 0	1. 4181	1. 0927
P= 569. 15Pa				0.005	0 0084	1. 3949	1. 1010
0 0	0.0	1. 7060	1. 1472	0.01	0 0161	1. 3820	1. 1020
0 005	0.0102	1. 6906	1. 1356	m = 3.1223m	$ol^{\circ}kg^{-1}$	$a_{\rm w} = 0.9457$	$\Phi^* = 0.9376$
0 01	0. 0195	1. 6735	1. 1493	P= 544. 61Pa	U U		
0 02	0. 0357	1. 6428	1. 1536	0.0	0 0	2 5055	1. 2691
0 04	0. 0712	1. 5987	1. 1474	0. 01	0 02844	2 4260	1. 2881

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl







其中 *T* (K) 为绝对温度; $fs \, (fs^0 \, fs^0 \, fs)$ 待测溶液和纯水的平衡气相的逸度; $Ps \, (Ps^0 \, Ps^0 \, Ps)$ (Pa) 分别为待测溶液和纯水的平衡气相蒸汽 压。*R* 为普适气体常数 (8.314Pa °m³ °K⁻¹); *B*₂ (*T*) (m³ °mol⁻¹) 为维利系数。其中: *B*₂ (*T*) = 1.761 × 10⁻³ m³ °mol⁻¹, Ps^0 = 610.75Pa, *T*=273.15K。

两种纯盐 Li₂B₄O₇ 和 LiCl 及它们的混合溶 液的离子强度与相应饱和蒸汽压的变化关系绘 于图 2。由图 2 可见,同一 Yb 值时,Li₂B₄O₇ -LiCl-H₂O 体系平衡气相蒸汽压随离子强度 升高,其平衡气相蒸汽压降低。这是因为随着 溶液中溶质分子的增加,溶液表面的水分子的 逃逸越来越难,因而蒸汽压降低。在相同的离 子强度下,Yb 值增加蒸汽压降低。

2.4 溶液渗透系数的计算

当待测溶液 $Li_2B_4O_7$ —LiCl— H_2O 体系与参 考溶液 NaCl (aq) 达到等压平衡时,渗透系数 的计算公式如下:

 $\Phi = v^* m^* \Phi^* / \sum_{m_i}$

其中 Φ 表示 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — LiCl— H_2O 体系的 渗透系数, m_i 代表等压平衡时溶液中各物种 的浓度。其它符号的意义同上。 Laured Electron

Li₂B₄O₇-LiCl-H₂O 体系的实验渗透系数 与参考溶液 NaCl (aq) 的渗透系数列于表 1 中, 其中 Yb 为 0. 0、 0. 02、 0. 3、 0. 5、 1. 0 的 渗透系数与离子强度的变化规律绘于图 3。由 图 3 可见,在离子强度低于 0.5 $mol^{\circ}kg^{-1}$ 左右, 渗透系数随离子强度的增加先增大后减小,当 离子强度大于 0. $5 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 渗透系数基本 随离子强度的增大而增大。在低浓度时,硼酸 盐的质量摩尔浓度在总浓度中占的比重较大, 对溶剂分子的影响较大;相反在高浓度时,氯 化锂的浓度所占的总浓度的比例加大,其影响 也增大,变化规律与 LiCl 纯盐相近。渗透系 数实验值与计算值的偏差绘于图 4,由图 4 可 见 54 组实验点的绝大部分渗透系数实验值与 模型计算值的偏差小于 0.04。与文献中 Li₂SO₄ -LiCl-H2O 体系相比较,其渗透系数变化规 律有两点不同: (1) 在 Li₂SO₄—LiCl—H₂O 体 系中全浓度范围内纯盐和不同 Yb 值的混合盐 溶液、渗透系数始终随着离子强度的增大而增 大;而在 $Li_2B_4O_7$ — LiCl— H_2O 体系中在低浓度 部分先增后减,高浓度部分基本相似。(2)在 Li2SO4-LiCl-H2O 体系中,由同离子强度下 混合盐体系的渗透系数低于 LiCl 纯盐体系的 渗透系数, 而在 Li₂B₄O₇-LiCl-H₂O 体系中, 恰恰相反。这些不同的变化规律都说明硼酸盐 具有一定的特殊性,这同硼酸盐在溶液中与水 分子有较强的作用有关,还有待进一步研究。

2.5 Pitzer 离子相互作用模型的应用

Pitzer 离子相互作用模型^[5, 6] 广泛应用于强 电解质水盐体系,用此模型研究电解质溶液的 热力学性质,取得较好的结果。根据 Pitzer 渗 透系数方程,用最小二乘法对实验测定的 11 组 LiCl 纯盐溶液的渗透系数与相应浓度进行关 联,求取了 LiCl 纯盐的 Pitzer 参数 β⁽⁰⁾、β⁽¹⁾和 C^Φ,其结果列于表 2,标准偏差为 0.0077。由文 献^[4]报道的用直接蒸汽压法测定的 LiCl 浓度 与饱和蒸汽压实验数据拟合的 LiCl 浓度 与饱和蒸汽压实验数据拟合的 LiCl 纯盐的 Pitzer 参数,列于表 2 中,标准偏差为 0.00151。 研究的体系中 Li₂B₄O₇ 的溶解度小于 0.175mol[®] kg⁻¹,在广泛浓度范围内研究该体系的热力学

的浓度。其它符号的意义同上 (C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl



system at 273. 15K







Fig 4 Relative deviations of the calculated osmotic coefficients from the experimental data for the system $LiCl = Li_2B_4O_7 = H_2O$ at 273. 15K

性质时, Li2B4O7 纯盐数据较少, 仅仅只有 4 组,

273.15K 时的纯盐数据又未见报道,因此,根据 Pitzer 渗透系 数方程 用最 小二 乘法同 时对 Li₂B₄O₇ 纯盐和混合盐数据同时处理,获得 Li₂B₄O₇的 Pitzer 纯盐参数和 Li₂B₄O₇ - LiCl -H₂O 体系的混合盐参数,列于表 3 中,标准偏差 为0.026。在处理混合盐参数时同时考虑了高 价静电项^E θ , ^E θ' 影响。文献⁷指出, 常温下硼酸 盐在水溶液中存在多种硼氧配阴离子,并且随 总硼浓度的变化而变化,文章只是给出一些定 性的结论,未报道各配阴离子间的定量关系。 273.15K下Li₂B₄O₇的物质存在形式也未见报 道。本文用类似 298.15K 下 Li₂B₄O₇-LiCl-H₂O 体系的处理方法,考虑溶液中存在 H₃BO₃ 和硼氧配阴离子 $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$ 3 种配阴 离子, 根据 Pitzer 渗透系数方程用最小二乘法 和迭代法对实验数据处理,获得 Pitzer 离子相 互作用模型参数,在高浓度部分偏差为0.032。 与四硼酸锂统计形式相比,并没有得到更合理 的结果。因此认为,低温下硼酸盐的性质可能 与常温下的性质有较大的区别,在低温下硼氢 配阴离子可能主要以四硼酸根形式存在,温度 对硼酸盐各硼氧配阴离子间物质生成转化反应 影响较大。

23

上述研究结果表明,低温下硼酸盐的热力 学性质与常温下不同,在溶液中的存在形式也 不同。含硼体系的一些热力学性质与一般强电 解质硫酸盐不同,可能与硼氧配阴离子与水分 子有较强的作用有关。硼酸盐体系比较复杂, 对这类含高硼的复杂体系的热力学性质还有待 进一步的研究。同时表明,用 Pitzer 模型来描 述 273.15K 下 Li2B4O7—LiCl—H2O 体系的热力 学性质是可行的。

	Table 2 The 10	n-interaction parameter	s for the LiCI- H ₂ C) system at 2/3. 151	Υ.
β (0)	β ⁽¹⁾	C (0)	m _{m ax}	SD	数据来源
0. 1804	0. 2430	0. 000525	2 5	0.0077	本文
0.1504	0. 2834	0 00535	3. 5	0. 0015	[3]
0 1562	0. 2458	0 00415	8 0	0.0082	[1]
0 1464	0. 3274	0.0062	5. 0	0. 0056	本文+[3]+[1]

表 2 273.15K 下 LiCl 纯盐的离子相互作用参数

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

表 3 273.15K 下 Li2 B4O7 纯盐及体系混合盐离子相互作用参数

Table 3 The single electrolyte and mixed electrolytes parameters for the system LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O at 273. 15K

$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C ⁽⁰⁾	θ	Ψ	SD	
— 5. 9575	25. 0594	-23 1042	— 1. 1217	5. 9181	0. 0265	本文

参考文献:

- 李飞飞,姚燕.273 15K下 LiCI-Li₂SO₄-H₂O体系热力学 性质的等压研究[J].化学研究与应用,2004,16(1):33-36.
- [2] H Frank Gibbard, js and George Scatchard. Liquid-Vapor Equilibrium of Aqueous Lithium chloride from 25°C to 100°C and from 1. 0 to 18. 5 Molal, and Ralated Properties[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1973, 18(3); 293–297.
- Yao, Y., Wang RL, Ma XC et al. Thermodynamic Properties of aqueous mixtures of LiCl and Li₂SO₄ at different temperatures
 J. J. Thermal Anal 1995, 45: 117-130.

- [4] Clarke, E. C. W. and Glew, D. N., Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154°C [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985, 14: 489–610.
- [5] Pitzer, K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. New York; CRC Press, 1991.
- [6] 姚燕, 宋彭生, 王瑞陵, 等, 合成盐湖卤水体系 25 ℃下 Li - Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O 的等压研究和离子相互作 用模型的应用[J].化学学报, 2002, 60(11); 2004-2010.
- [7] Ingri, N. Lagerstrom. G, Frydman. Equilibrium Studies of Polyanions II Polyborates in NaClO₄ Medium [J]. Acta Chem. Scand. 1957, 11: 1034–1058.

Isopiestic Studies on Thermodynamic Properties for LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O System at 273. 15K

YANG Ji-min, YAO Yan, ZHANG Ai-yun, SONG Peng-sheng (Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The water activities and the osmotic coefficients have been measured for the LiCl—H₂O, Li₂B₄O₇—H₂O and LiCl—Li₂B₄O₇—H₂O systems at 273. 15K by isopiestic method in the ion strength ranges of 0. 2046 $\sim 2.5055 \text{ mol} \circ \text{kg}^{-1}$, 0. 1295 $\sim 0.3700 \text{ mol} \circ \text{kg}^{-1}$ and 0. 0931 $\sim 2.4911 \text{ mol} \circ \text{kg}^{-1}$ respectively. The saturated vapor pressures have been calculated for the LiCl—Li₂B₄O₇—H₂O system. These studies reveal the change rules in the saturated vapor pressures and the osmotic coefficients with increasing of ion strengths. Pitzer' s single electrolyte parameters for the LiCl—H₂O, Li₂B₄O₇—H₂O system and Pitzer' s mixing electrolyte parameters are evaluated from resent measurements by using multiple regression method, with the standard deviations of 0. 0077 and 0. 026 respectively. The osmotic coefficients values determined experimentally and these calculated by using the model with the parameters are in reasonable agreement. The change rules of the osmotic coefficients with increasing of concentrations for the LiCl—Li₂B₄O₇—H₂O system were compared with these for the LiCl—Li₂SO₄—H₂O system. These studies are useful to improve the thermodynamic model for salt lake brine systems containing Lithium and Borates at low temperatures.

Key words: LiCl-Li₂B₄O₇-H₂O system; Isopiestic method; Osmotic coefficient; Pitzer model