

MgSO₄ 水合物溶解平衡时物相的热力学判别

宋彭生¹, 黄雪莉²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008

2. 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 硫酸镁易于形成水合物, 例如前次报道我们获得并讨论的用于六元体系溶解度计算合理的单独电解质 Pitzer 参数, 及四元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{NO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 混合参数和它们的应用。此次报道对同离子四元体系 $\text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 的混合参数的研究及其在体系溶解度预测中的应用。

关键词: 热力学; 溶解度; Pitzer 参数

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)02-0034-05

0 前言

镁盐是盐湖资源中的一个重要组成部分, 储量仅次于氯化钠, 意义巨大。各种镁化合物在工业、农业、环保等领域有着多种用途。因此, 开拓镁化合物的多种用途, 对于盐湖资源开发有重要意义^[1]。含硫酸镁的相平衡研究是它的重要基础工作之一。在含硫酸镁的水盐体系相平衡研究中, 硫酸镁水合物平衡物相的相种类判断, 是经常困惑人们的问题。在以往的研究中, 也经常出现相互矛盾的结果。本文旨在从相平衡的热力学基本原理出发, 对多种体系中硫酸镁平衡物相种类的判别做一深入的讨论, 以益于含硫酸镁的水盐体系相平衡研究做出正确的判断。

1 MgSO₄ 的水合物

在自然界中就存在含硫酸镁水合物的多种矿物沉积。例如德国的硬盐矿含有 MgSO₄·H₂O (硫酸镁石), 现代盐湖沉积中经常可以遇到硫酸镁的

七水合物——泻利盐 (MgSO₄·7H₂O), 在前苏联克里米亚地区盐湖中发现有被称为萨基石 (Sakite) 后多称为 hexahydrate 的六水合物 (MgSO₄·6H₂O) 沉积。此外, 在实验室的研究工作中更发现有 MgSO₄·5/4H₂O, MgSO₄·1.5H₂O, MgSO₄·2H₂O, MgSO₄·2.5H₂O, MgSO₄·3H₂O, MgSO₄·4H₂O, MgSO₄·5H₂O, MgSO₄·12H₂O 等等。从二元 MgSO₄-H₂O 体系 -50 ~ 200 °C 范围内相平衡关系 (见下) 的研究可以看出, 在常温下 MgSO₄·7H₂O, MgSO₄·6H₂O 和 MgSO₄·H₂O 是最常见的稳定相。

七水合硫酸镁——俗名泻利盐, 因其在医药上有促进泻泄作用, 而得名, 含有 48.83% 的 MgSO₄ 和 51.17% 的 H₂O。有两种形体, α-MgSO₄·7H₂O 和 β-MgSO₄·7H₂O 存在。常见的是前者, 它是 MgSO₄ 最稳定的化合物, 在空气中容易失去水份。质量密度 1.677, 晶体属斜方晶系, a:b:c = 0.990 1 : 1 : 0.570 9, 晶格参数 a = 1.189 nm, b = 1.201 nm, c = 0.686 nm, N_a = 1.460 9, N_b = 1.455 4, N_c = 1.432 5。

β-MgSO₄·7H₂O 在常温下是介稳平衡相, 将 α-MgSO₄·7H₂O 长期保持在 14 ~ 21 °C 下, 即可形成它。在 0 ~ 21 °C 温度间也可呈介稳平衡

收稿日期: 2008-11-26

作者简介: 宋彭生 (1937-) 男, 研究员, 从事计算化学、盐湖溶液化学、盐湖综合利用基础研究。

相从水溶液中析出。

六水合硫酸镁 $\alpha-MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 含有 52.69% 的 $MgSO_4$ 及 42.31% 的 H_2O 可以由七水盐在 52 °C 时制得, 形成单斜棱柱体。

$a:b:c=1.4039:1:1.6683$ $\beta=98.34^\circ$, 密度 1.7517. $N_g=1.456$ $N_h=1.453$ $N_b=1.426$

五水合硫酸镁 $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ 含有 57.2% 的 $MgSO_4$ 及 42.8% 的 H_2O 密度 1.72 晶体属三斜晶系。 $a:b:c=0.6048:1:0.5654$ $N_g=1.493$ $N_h=1.492$ $N_b=1.482$

四水合硫酸镁 $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 含有 62.57% 的 $MgSO_4$ 及 37.43% 的 H_2O 属单斜晶系。 $N_g=1.474$ $N_h=1.471$ $N_b=1.460$

一水合硫酸镁 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 含有 86.98% 的 $MgSO_4$ 及 13.02% 的 H_2O 密度 1.72 晶体属单斜晶系。 $a:b:c=0.6048:1:0.5654$ $N_g=1.584 \sim 1.586$ $N_h=1.533 \sim 1.535$ $N_b=1.520 \sim 1.523$

硫酸镁无水物 $MgSO_4$ 含有 20.20% 的 Mg^{2+} 及 79.80% 的 SO_4^{2-} , 密度 2.66 熔点 1124 °C。晶体属斜方晶系。折射率 1.56^[2]。

各种硫酸镁水合物之间相互转变的关系如何, 是研究硫酸镁相化学的重要目的之一。最早对硫酸镁不同水合物相进行研究的是著名化学家, 第一届诺贝尔化学奖获得者 Varr iHoff 他在研究有 $MgCl_2$ 存在的 $MgSO_4$ 溶液 25 °C 等温蒸发时, 发现并证实了作为中间产物 $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 相的存在, 在用其它吸水剂使 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 脱水时, 获得了 4.3.2.2.5.5/4.1 水合物等, 此后, 有许多化学家进行了这方面的研究。特别是前苏联科学家 Б ер т等曾进行过详尽地研究^[3-4]。例如, 他们进行过记录气体体积谱的脱水过程研究和低压下带有气体体积谱的脱水过程研究^[5]。发现 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 的脱水与外界压力有关。根据他们的研究结果, 101.3232 kPa 和 66.66 kPa 下 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 的脱水过程的模式是一样的, 有 9 个吸热效应。

52 °C, $MgSO_4 \cdot 7H_2O \longrightarrow$

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 不相称熔融;

97 °C, $MgSO_4 \cdot 6H_2O \longrightarrow$

$MgSO_4 \cdot 4H_2O$ + 饱和溶液;

98 °C, 饱和溶液沸腾生成固体 $MgSO_4 \cdot 4H_2O$

114 °C, 生成 $MgSO_4 \cdot 3H_2O$

135 °C, 生成 $MgSO_4 \cdot 2H_2O$

162 °C, 生成 $MgSO_4 \cdot 1.5H_2O$

176 °C, 生成 $MgSO_4 \cdot 5/4H_2O$

248 °C, 生成 $MgSO_4 \cdot H_2O$

330 °C, 生成 $MgSO_4$ 。

2 $MgSO_4-H_2O$ 体系中的水合物物相

$MgSO_4-H_2O$ 体系由零下至 170 °C 以上的相图示于图 1 中。它表示在没有其它外来组分存在时, 即纯 $MgSO_4-H_2O$ 二元体系中, 可能出现的 $MgSO_4$ 平衡物相的种类及其出现的温度区间。其中既有稳定相也有介稳相。由于不同研究者对于这一体系的研究结果还不完全一致, 图 1 是依据世界权威的俄罗斯水盐体系研究学者、著名的水盐体系溶解度手册主编 Д ановский 等的专著^[6]所推荐的数据绘制的。

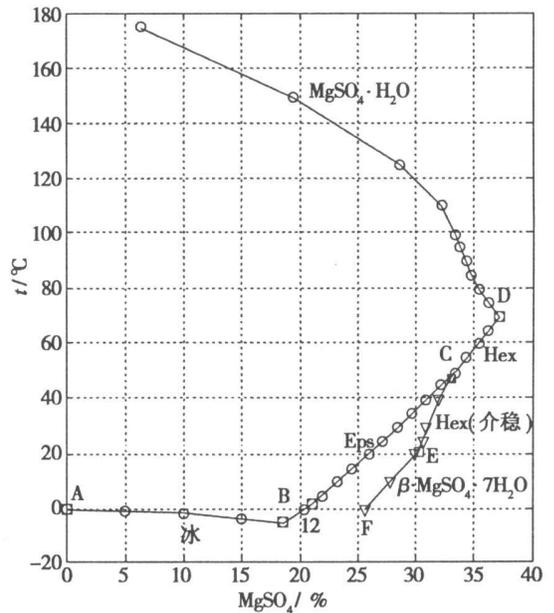


图 1 $MgSO_4-H_2O$ 体系的相图

Fig 1 Phase diagram of $MgSO_4-H_2O$ system

由图 1 可知, 在通常温度下 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 是稳定的平衡物相。在冰盐合

晶温度 $-4.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (有人认为 $3.87\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[7]) 时, 平衡固相是 $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{冰}$ 。 $1.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是 12 水合物变成 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的转变点。 此时的 7 水合物是 α 型, 直到转变成 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 其间 $\alpha - \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 一直是稳定平衡固相。 $70.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 6 水合物转变成 1 水合物, 直至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 水合物没有再进一步脱水。 而且这一温度区间 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解度的温度系数是负值, 即 $70.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上随着温度升高其溶解度变小。 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时硫酸镁的溶解度只有 0.5% (以 MgSO_4 的质量百分数计)。 对 $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学研究近年来仍在进行^[7-8]。

本文的目的是研究含硫酸镁的三元水-盐体系中硫酸镁平衡物相的判别问题。 在实验研究中由于种种原因, 可能导致判别不清, 甚至误判, 而得出错误结论。 在以往的研究中, 当没有十分把握做出准确判别时, 经常以 $\text{MgSO}_4 \cdot (1 \sim 6)\text{H}_2\text{O}$ 来表示 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的低水合物物相^[9]; 这里作者期望借助于热力学方法对水盐溶解过程中硫酸镁的平衡物相形势做出判别, 为水盐体系相平衡研究提供一种可靠的辅助手段。

首先根据文献中公认的可信的含硫酸镁的相平衡研究结果, 利用 Pitzer 离子相互作用模型获得硫酸镁各物相种类的标准生成自由能, 然后检验热力学模型在其它体系的可靠性, 进而对未知体系进行判别。 这种方法既可以在实验研究之前给以提示, 也可以在实验研究之后加以复证。

3 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中的硫酸镁水合物物相

MgCl_2 是在自然界中最经常与 MgSO_4 共存的一种镁盐。 从含 MgSO_4 天然资源的加工利用角度来看, 研究 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡关系有重要的实际意义。 因而该体系是一个研究得很充分的含 MgSO_4 的三元体系, 甚至

近年仍有人研究^[8]。

使用可靠的由 Зановский 等人推荐的溶解度数据, 经处理获得了描述体系热力学行为的 Pitzer 混合参数 $\theta_{(\text{ClSO}_4)}$, $\psi_{(\text{ClSO}_4\text{Mg})}$, 以及 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成能。 然后使用参数化的 Pitzer 热力学模型按热力学基本原理, 计算 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡关系。

该三元体系 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时相图表明, 随着溶液中 MgCl_2 浓度的增大, 原始组分 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 会发生脱水作用, 使硫酸镁的平衡相依次转变为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 各转变点 MgCl_2 和 MgSO_4 的质量分数分别为 26.3% 、 4.8% ; 29.8% 、 3.95% ; 31.5% 、 3.2% 。

图 2 描绘了该体系的实验研究结果和计算结果。 计算的结果表明体系中存在 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (图上未画出) 4 种硫酸镁物相, 与实验结果完全一致。 方框点是水合物之间的转变点。 该三元体系的最终共饱点是图上的 E 点, 其平衡固相为四水合硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{水氯镁石}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

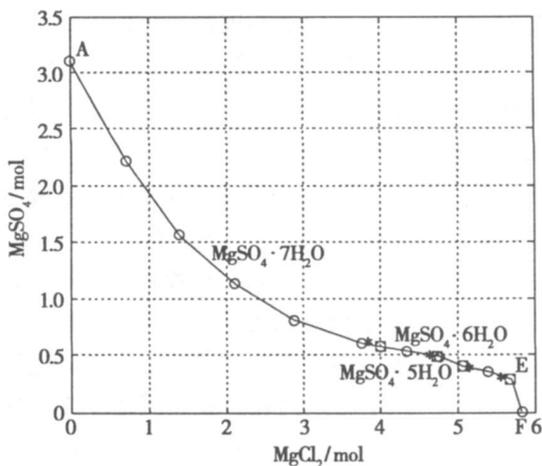


图 2 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图

Fig 2 Phase diagram of $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

4 $MgSO_4$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_2O 体系中的硫酸镁水合物物相

$MgSO_4$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_2O 体系的相平衡研究很早就有人做过。但在文献中有不同的结果, 有研究者认为硫酸镁的平衡物相是 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ^[10], 也有研究者认为就是 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 一种。这涉及到中等水合程度的 $Mg(NO_3)_2$ 是否能使 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 脱水转变成 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 这是个值得探讨的溶液化学问题, 见图 3。

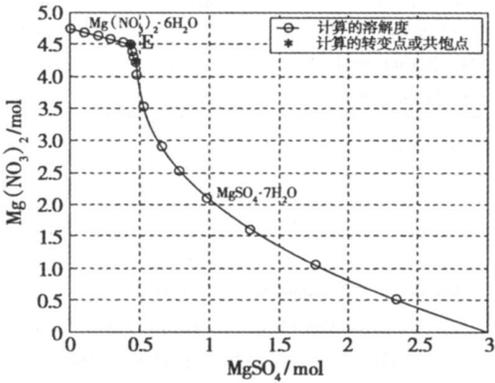


图 3 25 °C $MgSO_4$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_2O 体系相图

Fig 3 Phase diagram of $MgSO_4$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_2O system at 25 °C

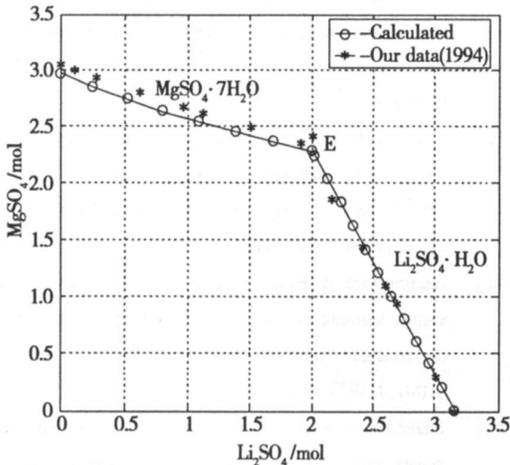


图 4 25 °C $MgSO_4$ - Li_2SO_4 - H_2O 体系相图

Fig 4 Phase diagram of $MgSO_4$ - Li_2SO_4 - H_2O system at 25 °C

通过热力学计算获得的相平衡关系表明, 该三元体系中硫酸镁 7水合物会发生脱水转化作用, 形成 6水合物。显然硝酸镁没有氯化镁那样强的水合能力, 它不能将硫酸镁进一步脱水至少于 6水。

5 含 $MgSO_4$ 和其它硫酸盐体系中的硫酸镁水合物物相

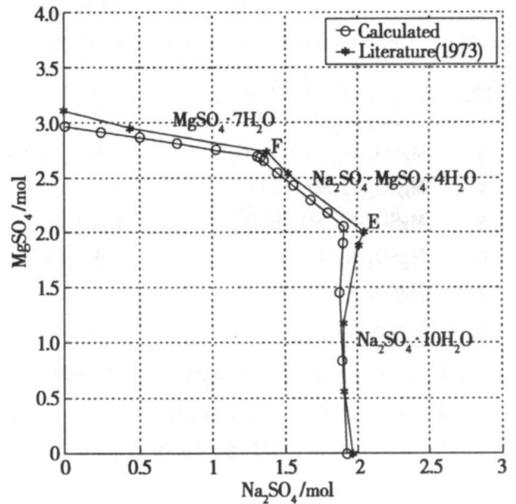


图 5 25 °C $MgSO_4$ - Na_2SO_4 - H_2O 体系相图

Fig 5 Phase diagram of $MgSO_4$ - Na_2SO_4 - H_2O system at 25 °C

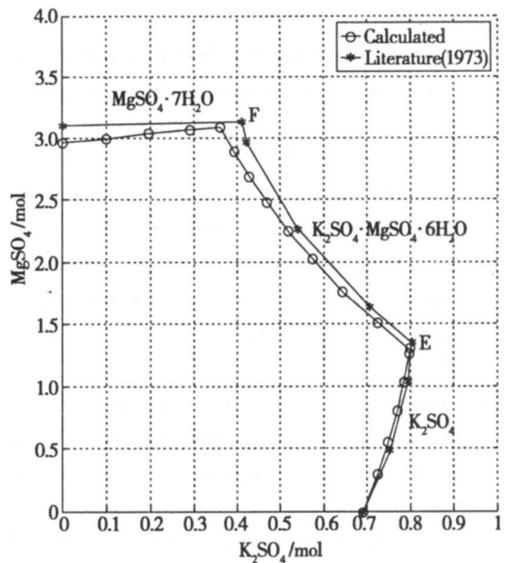


图 6 25 °C $MgSO_4$ - K_2SO_4 - H_2O 体系相图

Fig 6 Phase diagram of $MgSO_4$ - K_2SO_4 - H_2O system at 25 °C

上面的几个体系是含有同离子 Mg^{2+} 的三元体系, 其它研究并不多。下面再列出几个含有同离子 SO_4^{2-} 的三元体系, 为节省篇幅, 不逐一讨论, 只给出相图, 后面再简单做一小结。见图 4 图 5、图 6。

从含硫酸镁和其它硫酸盐的三元体系 25 °C 相图中, 都没有发现 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 脱水生

成低于 7 水的其它硫酸镁水合物物相。我们认为这一方面反映出其它硫酸盐的水合脱水作用较弱; 另一方面它们更易于与硫酸镁形成复盐, 因而在体系中更倾向于生成新的复盐相。在表 1 中, 我们列出形成复盐的情况, 包括我们尚未做出热力学判别的体系。

表 1 25 °C 时含硫酸镁三元水—盐体系硫酸镁物相的判别

Table 1 Discrimination of substantial phase of $MgSO_4$ in three elements water—salt system including $MgSO_4$ at 25 °C

No	体系名称	硫酸镁相 ^①	其它相 ^②	热力学判别	文献
1	$MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$	7 6 5 4 水合物	不形成	相同 ^③	[1]
3	$MgSO_4 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	7 6 (?) 水合物	不形成	相同 ^③	[10]
4	$MgSO_4 \cdot Li_2SO_4 \cdot H_2O$	7 水合物	不形成	相同 ^③	[12]
5	$MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$	7 水合物	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	相同 ^③	[13]
6	$MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$	7 水合物	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	相同 ^③	[14]
7	$MgSO_4 \cdot Rb_2SO_4 \cdot H_2O$	7 水合物	$Rb_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	未做	[15]
8	$MgSO_4 \cdot Cs_2SO_4 \cdot H_2O$	7 水合物	$Cs_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	未做	[16]

① 7 6 5 4 水合物分别指 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ $MgSO_4 \cdot 4H_2O$

② 其它相指含 $MgSO_4$ 的复盐相;

③ 相同、不同指热力学判别与试验结果相同或不同

参考文献:

- [1] 张彭熹, 张保珍, 唐渊, 等. 中国盐湖自然资源及其开发利用 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 胡庆福. 镁化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] Бердт Г, Б Умистрова Н П. Термодинамическое исследование солей с одновременной записью двух свойств — термических эффектов и электропроводности [J]. Ж. Н. Х., 1960 5: 676
- [4] Бердт Г, Саибова М Т О. Термическая де гидратация $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [J]. Ж. Н. Х., 1962 7: 91.
- [5] Бердт Г, П Рыбиков К П. Газовольномо фазическое исследование процесса термической де гидратации эпсомита при пониженных давлениях [J]. Ж. Н. Х., 1964 9: 1514.
- [6] Здановский А Б и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно — солевых систем, Том IV [K]. Ленин Фад, Госхимиздат, 1963
- [7] Pillay V, Garner R S, Hinawan C et al. $MgSO_4 + H_2O$ system at eutectic conditions and thermodynamic solubility products of $MgSO_4 \cdot 12H_2O(s)$ and $MgSO_4 \cdot 7H_2O(s)$ [J]. J Chem Eng Data 2005 50: 551—555.
- [8] Bajarewicz Rabadjeva O, Vogt W et al. Solubility and crys-

tallization in the system $MgCl_2 - MgSO_4 - H_2O$ at 50 and 75 °C [J]. J Solution Chem, 2001 30(9): 815—823

- [9] 黄雪莉, 马凤云, 孙红梅. 298 16 K 时 Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , H_2O 体系中 $NaCl$ 饱和区域相平衡 [J]. 高等学校化学学报, 2008 29(2): 360—364
- [10] Erich P. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie System— Nummer 27 Magnesium, Teil B KJ. Berlin Verlag Chemie GmbH, 1953 433.
- [11] Здановский А Б и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем, Том I — 2 [K]. Ленин Фад, ХИМИЯ, 1973 920
- [12] Li B, Li J, Fang C H et al. Study on phase diagrams and properties of solutions in ternary systems Li^+ , K^+ (Mg^{2+}) / $SO_4^{2-} - H_2O$ at 25 °C [J]. Chinese J of Chem, 1995 13(2): 112—117.
- [13] Здановский А Б и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем, Том I — 1 [K]. Ленин Фад, ХИМИЯ, 1973 427.
- [14] Здановский А Б и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем, Том I — 2 [K]. Ленин Фад, ХИМИЯ, 1973 728.

(下转第 49 页)

Determination of Sr, Ba, Ca and Mg in the Product of SrCO₃ by XRF

WANG Xiaohuan², DONG Yaping, JIA Shunliang, CHENG Meidai, LIWu, GENG Chao

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining 810008 China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China

3. Corporation of West Mining Xining 810008 China

4. Qinghai Aluminum Plant Xining 810208 China)

Abstract A method to determine the content of Sr, Ba, Ca and Mg in the product of SrCO₃ was developed by using pressed powder method to prepare the sample and XRF spectrometer to construct the standard curve. When the measuring condition supplied by software system of XRF spectrometry was applied to determine the content of Sr, a standard peak was observed and the counting rate was overflowed due to the high content of Sr in the SrCO₃ product, therefore the measuring deviation of Sr content was great. By using the method of reducing the measuring power of detection to decrease the counting rate, a satisfactory measuring result was obtained. As the self-forming characteristic of SrCO₃ was not well and it was hard to be pressed, the condition of squash method, which included adjusting the adhesives, improving mixing and pressing time techniques were discussed. Matrix effect was corrected by the alpha coefficient method, and the accuracy of the method was evaluated by the analysis of synthetic sample. The results were in good agreement and the RSD (n=11) of most elements was lower than 1.00%.

Key words: XRF spectrometry; Pressed powder sample; Strontium carbonate

(上接第 38 页)

[15] Шевчук В. Г. Кост Ы. Л. Полимерная Растворимости и характеристика твердых фаз систем $Rb_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ [J]. Ж. Н. Х., 1970, 15(6): 1656

[16] Шевчук В. Г. Вайсфелд М. И. Система $2CaCl_2-MgSO_4 \rightleftharpoons Ca_2SO_4 + MgCl_2 - H_2O$ при 25 °C [J]. Ж. Н. Х., 1967, 12: 2808

Thermodynamic Discrimination of Substantial Phase in Dissolution Equilibrium of MgSO₄ Hydrate

SONG Pengsheng, HUANG Xuefei

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining 810008 China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering of Xinjiang University Urumqi 830046 China)

Abstract Magnesium sulfate is easy to form hydrate, such as we have obtained and discussed reasonable single electrolyte Pitzer parameter used to calculate solubility of six elements system and mixed parameter and its application of $Na^+, K^+ // Cl^-, NO_3^- - H_2O$, $K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, SO_4^{2-} - H_2O$, $K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^- - H_2O$ quaternary reciprocal system. This paper studies mixed parameter and its application in prediction system solubility of $K^+ // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} - H_2O$, $Mg^{2+} // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} - H_2O$ homojon quaternary system.

Key words: Thermodynamics; Solubility; Pitzer parameter