

RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 三元体系的液-固相平衡及其性质*

张 军¹ 王献钊² 夏树屏³ 高世扬³¹河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471003; ²许昌职业技术学院, 河南 许昌 461000;³中国科学院盐湖研究所二部, 西安 710043)

摘要 测定了 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 体系在 25 °C 和 50 °C 的等温平衡溶解度及饱和液的性质(密度和折光率). 绘制了相图, 计算了盐析率, 评价了盐析效果. 用经验公式分别对溶解度、密度和折光率进行了关联, 效果良好. 体系没有产生分层现象, 得到的平衡固相皆为无水铷盐, 没有新化合物或水合物生成.

关键词: 硝酸铷, 乙醇, 三元系, 相平衡, 溶解度, 折光率, 密度

中分类号: O645

铷是典型的稀贵活泼碱金属, 具有极强的化学活性和优良的光电特性, 在当今高科技领域的应用日益拓展^[1-3]. 但铷的高活泼性和成矿体的高度分散性, 给铷金属及其化合物的分离和纯化带来很多困难. 在我国青藏高原已发现含有丰富铷铯的天然卤水. 利用某些有机溶剂的盐析作用, 实现混合盐水体系的结晶、分离和纯化早已引起国内外相关领域研究人员的重视^[4-5]. Yui 等^[6]对 RbCl 在丁醇水混合溶剂中的相平衡行为做了研究, 报道了该体系 25 °C 的平衡溶解度及溶液的粘度、密度等物理化学性质. Yue 等^[7]研究了 Rb₂CO₃-C₂H₅OH-H₂O 体系的相平衡, 发现了体系产生分层的特点. 李明华等人^[8]测定了 Rb₂SO₄-CH₃OH(C₂H₅OH)-H₂O 在不同温度下的平衡溶解度和相关系.

我们曾对 RbCl-C₂H₅OH-H₂O 体系在 25 和 50 °C 时的相平衡进行了研究^[9]. 但有关 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 体系的等温平衡溶解度及饱和液物化性质至今未见报道. 作为我们系列铷盐研究的一个组成部分, 这里利用自制的相平衡及萃取装置对 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 体系在 25 °C 和 50 °C 温度下的等温平衡溶解度、相平衡关系以及饱和液的性质(密度、折光率)进行了比较系统的研究, 旨在比较全面地探讨利用价廉且无毒性的乙醇作为盐析剂分离纯化铷盐的可行性, 为进一步的应用开发研究积累必备的基本参考数据.

1 实验部分

试剂: 碳酸铷, 江西锂厂产品, 企业标称含量为 99%. 经过 500 °C 灼烧, 其失重率为 0.89%. 最终用原子吸收法确定 Rb₂CO₃ 的含量为 97.86%, 主要杂质来源于铯.

硝酸铷由碳酸铷转化制得. 具体方法为: 在约 70% Rb₂CO₃ 的近饱和水溶液中, 常温搅拌下逐滴加入优级纯硝酸, 直至不再产生气泡, 终了时使反应液为微酸性, 加入适量乙醇至有晶体析出, 放置一夜, 过滤洗涤, 再重结晶并洗涤三次, 所得晶体于 200 °C 下烘干即可. NaBPh₄ 重量法测定其纯度^[7], RbNO₃ 的含量在 99.5% 以上.

无水乙醇, 分析纯, 99.7%, 用 4A 分子筛脱去微量水. 重铬酸钾、四苯硼化钠和硫酸亚铁铵均为分析纯, 直接使用. 实验用水的电导率小于 1.2×10⁻⁴ S·m⁻¹.

仪器: 德国 Sartorius 电子天平, 精度为±0.0001 g; 日本 D/MAX-3C 型 X 射线粉末衍射仪; 美国产 PE683 型红外光谱仪, KBr 压片; 上海产 WZJ-1 型阿贝折射仪.

装置: 自制的相平衡与萃取装置, 详见文献^[10].

1.1 实验步骤

在平衡管中依次加入预算量的 H₂O、C₂H₅OH 和 RbNO₃, 使铷盐适当过量. 夹置于转速为 30 r·min⁻¹ 的转动盘上, 恒温水浴控温精度为±0.02 °C. 平衡管中的液固相充分翻转、接触. 达到预定温度后, 恒温

转动 24 h 以上,之后恒温静置约 10 h,不断观察,确保每个平衡管中均有适量晶体存在,否则需要补充铷盐,重新进行上述过程.静置结束时从平衡管中对液相和固相进行取样、分析.体系是否达到平衡的判定,以同条件下测定平衡液相的组成是否达到恒定值为准.

1.2 液、固相组成的分析测定

铷盐含量分析采用四苯硼化钠重量法;乙醇的分析采用改进的含盐体系重铬酸钾氧化法^[11-12],实验证明该方法相对误差在±1.00%以下.

平衡固相的鉴定,主要采用“Shreinemaker 湿渣结线法”^[13],并辅助以 X 射线粉末衍射法(XRD)和红外光谱法(IR).

2 结果与讨论

表1列出了实验所得 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 体系在 25 °C 和 50 °C 两个温度下的溶解度、湿固相组成、饱和液的密度和折光率.在整个实验浓度和温度范围内没有观察到分层现象.表中湿固相含量表示与

表 1 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 25 °C 和 50 °C 时的溶解度、湿固相组成、密度和折光率

Table 1 The solubility, composition of wet-solid phase, density, and refractive index of saturated solution for RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O system at 25 °C and 50 °C

| T °C | Saturated solution | | Wet-solid phase | | d g·cm ⁻³ | n _D ²⁵ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|------------------------------|
| | w ₂ (%) | w ₃ (%) | w ₂ (%) | w ₃ (%) | | |
| 25 | 0.00 | 39.95 | - | - | 1.6208 | 1.3986 |
| | 7.93 | 28.72 | 3.72 | 68.27 | 1.3591 | 1.3801 |
| | 18.93 | 17.88 | - | - | 1.1655 | 1.3734 |
| | 28.53 | 12.38 | 16.98 | 47.50 | 1.0519 | 1.3685 |
| | 34.89 | 9.73 | - | - | 1.0035 | 1.3668 |
| | 40.98 | 8.17 | 16.08 | 63.86 | 0.9587 | 1.3652 |
| | 54.17 | 4.84 | - | - | 0.8803 | 1.3627 |
| | 66.25 | 2.45 | 32.37 | 52.61 | 0.8362 | 1.3609 |
| | 74.26 | 1.19 | - | - | 0.8011 | 1.3593 |
| | 82.41 | 0.42 | 43.39 | 46.87 | 0.7786 | 1.3587 |
| 50 | 0.00 | 60.84 | - | - | 1.7355 | 1.3842 |
| | 3.16 | 53.76 | 1.76 | 77.21 | 1.5888 | 1.3775 |
| | 12.91 | 39.73 | - | - | 1.3135 | 1.3673 |
| | 28.47 | 24.12 | 13.62 | 63.74 | 1.1011 | 1.3607 |
| | 40.78 | 15.77 | - | - | 0.9989 | 1.3588 |
| | 51.54 | 10.16 | 24.81 | 57.00 | 0.9302 | 1.3571 |
| | 65.29 | 4.83 | - | - | 0.8745 | 1.3560 |
| | 72.68 | 2.86 | 41.38 | 44.05 | 0.8374 | 1.3546 |
| | 85.91 | 0.82 | - | - | 0.7924 | 1.3535 |
| | 96.05 | 0.22 | 43.22 | 54.37 | 0.7723 | 1.3529 |

w₂: mass fraction of C₂H₅OH; w₃: mass fraction of RbNO₃

平衡饱和液相对应的固相(含少量母液)的组成.

2.1 相图绘制和实验数据关联

根据 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 三元系在 25 和 50 °C 两个温度下的饱和液相及湿固相的实验数据,用自行开发的 TPD 相图软件,绘制出了体系在等边三角形坐标中两个温度下的等温溶度图,见图 1.

针对相图曲线特点,本文采用如下经验公式:

$$\ln(w_s) = a_0 + a_1 \cdot w_a + a_2 \cdot w_a^2 + a_3 \cdot w_a^3 + a_4 \cdot w_a^4$$

对溶解度进行了关联(图 2a).式中 w_s 和 w_a 分别表示平衡饱和液相中铷盐和 C₂H₅OH 的质量分数. a_i 为系列调谐参数,对实验数据拟合得到的参数值和标准偏差列于表 2.

2.2 密度和折光率的处理

体系的饱和液没有分层,在两个温度下密度和折光率均随乙醇含量的增大而减小.表 1 中的实验数据和相图清晰地显示了这一特点.将折光率 n_D²⁵ 和密度 d 分别对乙醇含量 w_a 作图,得图 2b 和图 2c.对于含有铷盐的完全互溶混合溶剂电解质体系饱和液的物化性质(密度和折光率)随溶剂组成的变化用以下两个经验公式进行关联.

$$\ln(d/d_0) = \sum (b_n \cdot w_a^n)$$

$$\ln(n_D/n_{D_0}) = \sum (c_n \cdot w_a^n) \quad (n=0, 1, 2, 3, 4)$$

式中 d 和 d₀ 分别表示同温下铷盐饱和液和纯水的密度; n_D 和 n_{D0} 分别表示相应的折光率. b、c 为系列调谐参数,其值由实验数据回归得到. w_a 表示饱和液中乙醇的摩尔分数.优化的参数值以及关联结果的标准偏差 SD 一并在表 2 中列出.

2.3 盐析率

乙醇的加入能够使铷盐在体系中的溶解度下降,表明乙醇对铷盐具有盐析作用.为了定量地描述和比较乙醇在不同温度下对铷盐盐析能力的强弱,在此引入盐析率(S-O)的概念.盐析率表示一定温度下盐在纯水中的溶解度与盐在乙醇与水混合溶剂中的溶解度之差,与盐在纯水中的溶解度之比.根据上

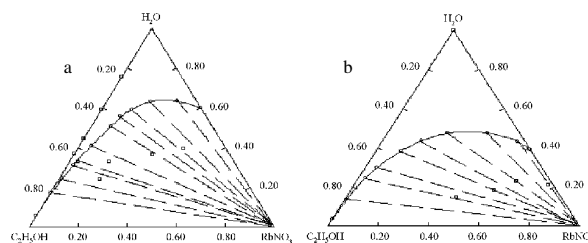


图 1 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 三元系相图

Fig.1 The phase diagrams of RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O

temperature: a) 25 °C, b) 50 °C

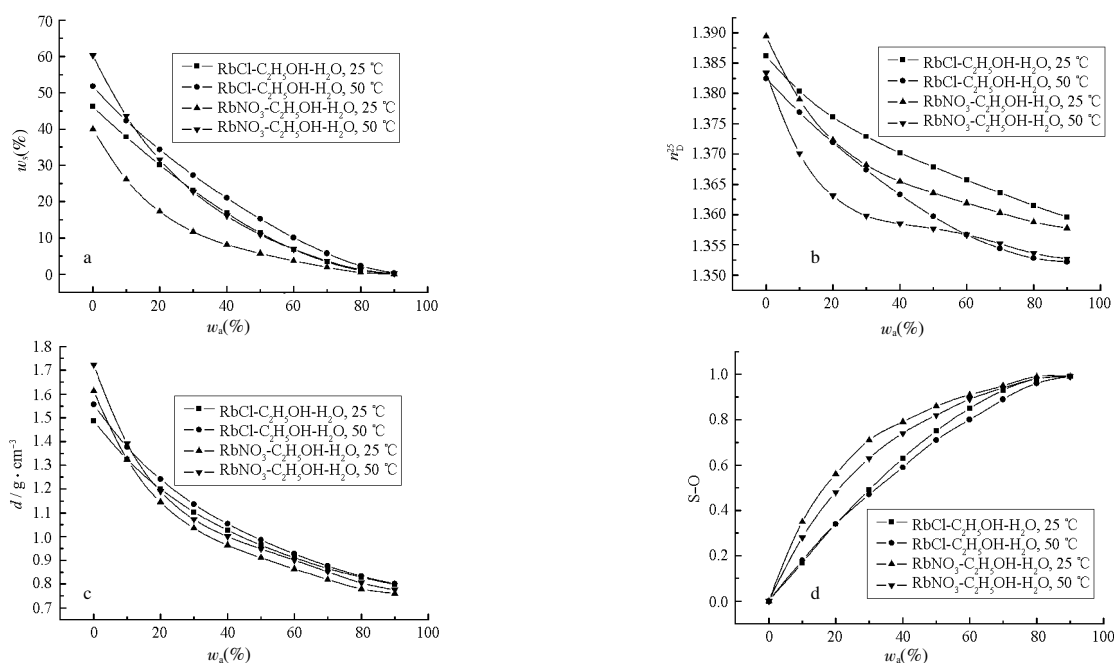


图 2 不同温度下溶解度(a)、折光率(b)、密度(c)、盐析率(d)与乙醇含量的关系

Fig.2 Plots of solubility (a), refractive index n_D^{25} (b), density (c), salting-out ratio(S-O) (d) vs mass fraction of ethanol at different temperatures

述铷盐溶解度与乙醇含量之定量关联式, 可得到乙醇含量为 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 时的盐析率. 将盐析率对乙醇含量作图, 可以得到图 2d.

同时, 为便于更加清晰地观察和比较乙醇对不同铷盐盐析作用能力的强弱, 在此将本结果与曾经

研究过的 $\text{RbCl-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 体系^[9]进行了对比, 一并将结果展示在图 2 和表 2 中. 可以看出, 经验公式对实验结果关联的标准偏差均在 10^{-2} 到 10^{-5} 之间, 因此能够很好地定量描述所研究体系的溶解度、密度、折光率与乙醇含量之间之关系.

2.4 平衡固相的鉴定

表 2 不同温度下溶解度、密度和折光率经验公式中的参数值及标准偏差

Table 2 The parameter values and standard deviations of empirical formula for solubility, density, and refractive index at different temperatures

| $T / ^\circ\text{C}$ | | Parameter value | | | | | SD |
|----------------------|----|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| | | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | |
| RbNO ₃ | 25 | 3.6917 | -4.17×10^{-2} | -2.71×10^{-4} | 1.49×10^{-5} | -1.65×10^{-7} | 8.58×10^{-3} |
| | 50 | 4.1011 | -3.38×10^{-2} | 8.70×10^{-5} | -1.48×10^{-7} | -3.57×10^{-8} | 4.51×10^{-3} |
| RbCl | 25 | 3.8777 | -3.95×10^{-2} | 1.19×10^{-3} | -2.43×10^{-5} | 9.84×10^{-8} | 9.51×10^{-2} |
| | 50 | 3.9140 | 3.59×10^{-3} | -1.82×10^{-3} | 4.09×10^{-5} | -3.12×10^{-7} | 5.82×10^{-2} |
| | | b_0 | b_1 | b_2 | b_3 | b_4 | |
| RbNO ₃ | 25 | 0.4779 | -4.0316 | 10.405 | -13.1634 | 6.2047 | 6.62×10^{-3} |
| | 50 | 0.5605 | -3.7102 | 8.1704 | -9.0587 | 3.8361 | 3.98×10^{-3} |
| RbCl | 25 | 0.4009 | -2.0173 | 2.4807 | -1.3496 | 0.2229 | 4.31×10^{-3} |
| | 50 | 0.4548 | -2.0116 | 2.4971 | -1.7945 | 0.6336 | 4.74×10^{-3} |
| | | c_0 | c_1 | c_2 | c_3 | c_4 | |
| RbNO ₃ | 25 | 4.15×10^{-2} | -0.1487 | 0.4358 | -0.5811 | 0.2783 | 3.68×10^{-4} |
| | 50 | 3.99×10^{-2} | -0.1585 | 0.4798 | -0.6294 | 0.2906 | 5.96×10^{-4} |
| RbCl | 25 | 3.94×10^{-2} | -7.5264 | 0.1581 | -0.1925 | 0.0923 | 1.31×10^{-4} |
| | 50 | 3.95×10^{-2} | -0.0686 | 0.0508 | 0.0255 | -0.0313 | 9.73×10^{-5} |

a , b , c represent adjustable parameters in the empirical formula of solubility, density, and refractive index, respectively. SD refers to standard deviation of correlation results.

从图 1 可以看出,无论是 25 °C 还是较高温度 50 °C 时,液固连线延长线的交汇点均指向 RbNO₃,因此可以由“Shreinemaker 湿渣结线法”^[13] 判定在 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 体系中平衡固相皆为 RbNO₃,没有新化合物或水合物生成.另外,对平衡固相还进行了 X 射线粉末衍射以及红外图谱辅助分析(图略),所得图谱经与标准图谱比对后,可以明确地得出与上述湿渣结线法相同的结论.

3 结 论

(1) 在 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 三元体系中,不同温度下 RbNO₃ 的溶解度均随着乙醇含量的增加而呈现单调下降趋势.乙醇对铷盐具有很强的盐析作用,而且乙醇对铷盐的盐析作用在低温(25 °C)时要比高温(50 °C)下更强些.用乙醇对含有硝酸铯杂质的 RbNO₃ 进行分离和纯化在理论上是可行的.

(2) 不同温度下三元系 RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O 饱和液的密度和折光率均随 C₂H₅OH 含量的增大而变小,且在 25 °C 时的密度低于 50 °C 时的密度,而折光率随温度的变化规律却与密度的变化规律相反.采用经验公式对密度和折光率与乙醇含量之关系进行了定量关联,效果令人满意.

(3) RbNO₃ 在 25 °C 和 50 °C 两个温度下均不能够使完全互溶的乙醇水双液系产生分层,所对应的平衡固相均为简单的无水铷盐晶体 RbNO₃,没有新

的化合物生成.

References

- 1 Johnson, F.T. Encyclopedia of chemical technology. 4th Ed. New York: Swiley Interscience Publication, 1997: 591-599
- 2 Mao, L.R. *The Friend of Chemical Engineering*, 1998, 4: 6 [毛麟瑞. 化工之友(*Huagong Zhiyou*), 1998, 4: 6]
- 3 Li, M.Q. *Abroad lithium, rubidium and cesium industry*. Beijing: Industry Press, 1965: P142-157 [李明谦. 国外锂铷铯工业. 北京: 工业出版社, 1965: 142-157]
- 4 Barba, D.; Brandani, V. *Industry Chemistry*, 1984, 66(5): 319
- 5 Aznar, M.; Araujo, R.N.; Romanato, J.F. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45(6): 1055
- 6 Yui, N.; Kurokawa, Y. *J. Japan. Chem.*, 1966, 87(11): 1138
- 7 Yue, T.; Gao, S.Y.; Xia, S.P. *Indian J. Chem.*, 2003, 42A: 1031
- 8 Li, M.H.; Gao, S.Y.; Xia, S.P. *Chem. Res. Appl.*, 2003, 15(1): 37 [李明华, 高世扬, 夏树屏. 化学研究与应用(*Huaxue Yanjiu yu Yingyong*), 2003, 15(1): 37]
- 9 Zhang, J.; Gao, S.Y.; Xia, S.P. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2002, 18(12): 1241 [张 军, 高世扬, 夏树屏. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), 2002, 18(12): 1241]
- 10 Yue, T.; Gao, S.Y.; Xia, S.P. *Rare Metal*, 2000, 24(3): 238 [岳涛, 高世扬, 夏树屏. 稀有金属(*Xiyou Jinshu*), 2000, 24(3): 238]
- 11 Barnard, J.A.; Karayannis, N. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 26: 253
- 12 Xia, S.P.; Wang, G. F. *Research of Salt Lakes*, 2001, 1: 14 [夏树屏, 王桂芬. 盐湖研究(*Yanhu Yanjiu*), 2001, 1: 14]
- 13 Chen, Y.S. *Physical chemical analysis*. Beijing: Higher Education Press, 1998: 501-512 [陈运生. 物理化学分析. 北京: 高等教育出版社, 1998: 501-512]

The Liquid-Solid Equilibrium and Properties of RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O Ternary System*

ZHANG, Jun¹ WANG, Xian-Zhao² XIA, Shu-Ping³ GAO, Shi-Yang³

(¹Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003; ²Xuchang Vocational and Technological College, Xuchang 461000; ³Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043)

Abstract The isothermal solubility, density, and refractive index of the ternary system RbNO₃-C₂H₅OH-H₂O at 25 and 50 °C have been investigated using phase equilibrium. The compositions of the liquid and solid phases at equilibrium states were determined, and the phase diagrams were obtained. Three empirical formulae were used to correlate the solubility, density, and refractive index. No demixing phenomena were observed in the involved range of temperatures and compositions. The equilibrium solid phases at different temperatures were all simple rubidium nitrate. No new compounds were found.

Keywords: Rubidium nitrate, Ethanol, Ternary system, Phase equilibrium, Solubility, Refractive index, Density

Received: January 18, 2005; Revised: March 24, 2005. Correspondent: ZHANG, Jun (E-mail: zhjabc@mail.haust.edu.cn; Tel: 0379-64231368). * The Project Supported by NSFC (20171032)