

298.15K下 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 的活度系数和离解平衡研究

田海滨,姚燕*,宋彭生,龙光明,王鲁英

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部,陕西西安 710043)

摘要: 用锂离子选择电极和经典 Ag-AgCl 电极测定了 298.15K下 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中离子强度范围为 $0.01\sim 2.50\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,不同 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 离子强度分数的 LiCl 的平均活度系数。由实验数据,用迭代法及多元线性回归法,求取了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的化学计量离解平衡常数 K_m ,热力学离解平衡常数 K 及 Pitzer 离子作用参数,并与实验值比较标准偏差为 0.0500 同时该实验结果在 $0.01\sim 0.50\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 离子强度范围内与 298.15K下 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 LiCl 平均活度系数的变化趋势进行了比较,得到 LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中平均活度系数随 Y_b 的增大而增大,而在 Li_2SO_4 介质中则减小。

关键词: $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系;活度系数;电动势法;离解平衡

中图分类号: O165.164

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000)04-0029-08

我国西部盐湖蕴藏着丰富的硼、锂资源,它们在国防和工农业生产中有着广泛应用。天然盐湖卤水具有高硼、锂含量特点,是一个复杂的多组分水盐体系。研究含硼、锂体系的热力学性质,对建立盐湖卤水体系相平衡热力学预测模型,以及对从盐湖卤水中分离硼、锂的优化工艺和化工生产过程具有重要意义。以往姚燕等人^[1-3]对 $\text{LiCl-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LiCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质进行了研究,但对含硼酸盐的体系未作研究。Simonson 等人^[6,7]用氢电极和 Ag-AgCl 电池研究了 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 与 B(OH)_4^- 离子形成离子对的缔合平衡常数,但缺乏锂和络硼离子的作用参数。宋彭生、王东宝、杨家振等人^[8-10]在总硼浓度低于 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的范围内,研究了含硼锂体系的热力学性质,确定了 Pitzer 作用参数和 LiB(OH)_4 离子对的缔合常数及硼酸的热力学离解常数。但是用电动势法研究含硼、锂水盐体系从低到高总硼浓度的热力学性质未见报导。本文报道了用自制的锂离子选择电极和经典 Ag-AgCl 电极测定 298.15K 时, $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中离子强度在 $0.01\sim 2.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内,总硼浓度高至 $0.4\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 LiCl 平均活度系数。硼以 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 聚合形式表示,同时考虑 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 未完全离解,求取了化学计量离解平衡常数 K_m 、热力学离解平衡常数 K 及 Pitzer 方程离子作用参数。用方程计算的 LiCl 平均活度系数与实验值进行比较,同时比较了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SO_4 不同水溶液介质对 LiCl 热力学性质的影响。

* 联系人: 姚燕。

收稿日期: 2000-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29871034);中国科学院基础局重点课题(J-05-02)

作者简介: 田海滨(1969-)男,中国科学院青海盐湖研究所读硕士研究生,从事溶液化学研究。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂) 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (北京新华化学试剂厂) 均为分析纯, 分别进行两次重结晶, 二次蒸馏水的电导率小于 $10^{-4} \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ 。 LiCl 储备液其准确浓度由 AgCl 重量法标定, 5 个平行分析结果相对误差小于 0.05%。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的浓度用甘露醇法滴定硼确定, 3 个平行分析结果相对误差小于 0.05%。 所有实验溶液由相应浓度的储备液按照一定的比例准确称重配制, 称重误差 $\pm 0.1 \text{ mg}$, 所有重结晶及溶液配制用水皆为二次蒸馏水

1.2 仪器设备

本实验所用锂离子选择电极 (Li-ISE) 为自制^[11], Ag-AgCl 电极为热解电解型^[12], 电池装置构成形式类似文献^[13], 是由 Li-ISE 和 Ag-AgCl 电极组成。 用 HS-6 型标准恒温水浴 (成都仪器厂制造) 控制实验溶液温度, 恒定在 $25.00 \pm 0.02^\circ \text{C}$ 。 用美国 Orion 901 型离子计测量电池电动势, 精度为 $\pm 0.1 \text{ mV}$ 。

1.3 实验方法和步骤

1.3.1 待测溶液的浓度选择

待测溶液的浓度选择见图 1。 m_{Li} 、 m_{B} 分别表示混合溶液中的 LiCl 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的质量摩尔浓度, 溶解度数据取自文献^[14]。 由于 LiCl 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的溶解度相差很大, 所选择的初始混合溶液的离子强度范围为 $0.01 \sim 2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的离子强度分数 Y_{B}^0 为: 0.8, 0.6, 0.4, 0.3, 0.2, 0.16, 0.12, 0.10, 0.06, 0.04, 0.01, 以使实验点较均匀地分布在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的未饱和区, 浓度由低到高接近饱和线。

$$Y_{\text{B}}^0 = 3m_{\text{B}} / (m_{\text{Li}} + 3m_{\text{B}}) \quad (1)$$

式 (1) 中 Y_{B}^0 为考虑 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 全部离解时离子强度分数的表示。

1.3.2 实验测定电池构成

电池构成如下:



其中 m_{01} 表示 LiCl 单盐溶液的质量摩尔浓度 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; m_{Li} 、 m_{B} 分别表示混合溶液中的 LiCl 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的总质量摩尔浓度 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

在测定每一种离子强度混合溶液中的 LiCl 活度系数时, 都要穿插测定电池 (a) 三个以上不同浓度 LiCl 溶液的电动势, 以确定电池的标准电动势 E^0 和实际响应斜率 k , 纯 LiCl 溶液 25°C 时活度系数取自 NBS 数据^[15], 与此同时测定同一离子强度、不同 Y_{B}^0 下电池 (b) 的电动势, 所有的测定按 LiCl 浓度由低到高的顺序进行。

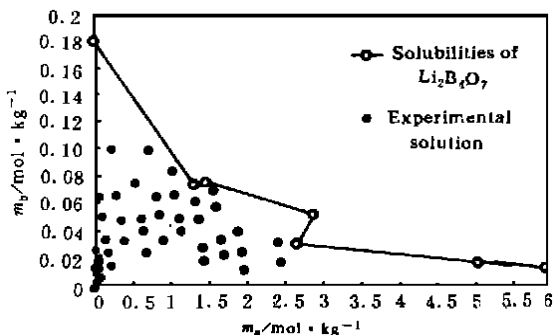


图 1 待测溶液的浓度组成

Fig. 1 Compositions of experimental solutions

电池电动势的测量是在实验溶液恒温以后,连接在离子计的打印机每 6min 打印出电动势值,取连续 5 次变化 $\leq 0.2\text{mV}$ 读数的平均值作为最终平衡电动势。

2 结果与讨论

2.1 电极对的热力学响应

由电池 (a)测定的 $0.002\sim 3.0\text{mol}^\circ\text{kg}^{-1}\text{LiCl}$ 溶液的平衡电动势与 LiCl 活度的自然对数的关系见图 2 由式 (2)求得各 LiCl 溶液浓度区间的 k 值和 E^0 列在表 1

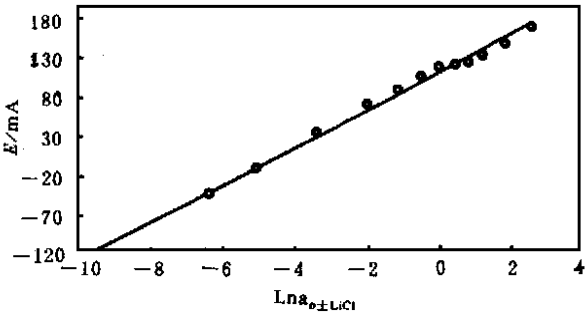


图 2 电极的 Nernst 线性响应
Fig. 2 Linear near-Nernstian response of electrode pair

表 1 电 极 的 标 定
Table 1 Calibrations of electrode pair

$m /(\text{mol}^\circ\text{kg}^{-1})$	k	E^0 / mV	SD(mV)
0.0023– 0.0496	25.98	124.8	0.26
0.0095– 0.1004	25.77	122.5	0.08
0.0496– 0.2498	25.62	121.2	0.12
0.1004– 0.4996	25.30	118.9	0.09
0.4996– 0.9982	25.02	118.5	0.03
0.4996– 1.2502	25.48	116.2	0.29
0.9982– 1.5022	25.54	117.3	0.06
1.2501– 1.7483	25.00	108.2	0.09
1.5022– 2.0001	25.02	102.5	0.16
1.7483– 2.5009	25.07	100.1	0.18
1.7483– 3.1503	25.44	99.3	0.19

理论 k 值: 25.69

$$E_{\text{LiCl}}=E^0+k\ln a_{\pm\text{LiCl}}^2=E^0+k\ln m_{01}^2\cdot V_{\pm\text{LiCl}}^2\tag{2}$$

式中 $a_{\pm\text{LiCl}}$ 和 $V_{\pm\text{LiCl}}$ 分别表示 LiCl 单盐溶液的活度和平均活度系数。

从图 2 和表 1 看出,实验所用的电极对具有良好的 Nernst 线性响应,其实际响应斜率接近理论值,各 LiCl 浓度区间的平衡电动势与线性响应电动势的标准偏差均小于 0.3mV 。

2.2 化学计量离解平衡常数 K_m 热力学离解平衡常数 K 和离子作用模型混合参数

在盐湖卤水中硼酸盐可以表达为“四硼酸盐”的综合统计形式^[16]。本研究中将 $B_4O_7^{2-}$ 作为聚合硼氧络阴离子的表达式,并考虑 $Li_2B_4O_7$ 未完全离解,且硼氧络阴离子的水解常数较小,忽略水解作用。在上述条件下,对 $LiCl$ 在 $Li_2B_4O_7$ 溶液中的活度系数变化规律进行研究

离解反应式为: $Li_2B_4O_7 = 2Li^+ + B_4O_7^{2-}$

化学计量离解平衡常数 K_m 表达式为:

$$K_m = \frac{[Li^+]^2 \times [B_4O_7^{2-}]}{[Li_2B_4O_7]} \tag{3}$$

热力学离解平衡常数 K 表达式为:

$$K = (\gamma_{Li^+}^2 \times \gamma_{B_4O_7^{2-}} / \gamma_{Li_2B_4O_7}) \times K_m \tag{4}$$

式中 γ_{Li^+} $\gamma_{B_4O_7^{2-}}$ $\gamma_{Li_2B_4O_7}$ 分别表示 Li^+ 、 $B_4O_7^{2-}$ 、 $Li_2B_4O_7$ 的活度系数, $\gamma_{Li_2B_4O_7}$ 近似为 1

溶液中质量平衡关系式如下:

总硼浓度 = $[B_4O_7^{2-}] + [Li_2B_4O_7]$ (5)

总锂浓度 = $[Li^+] + 2[Li_2B_4O_7]$ (6)

实验 $LiCl$ 的平均活度系数计算公式为:

$$\ln \gamma_{\pm LiCl} = \frac{(E_{me} - E^0)}{2k} - 0.51n[m_1(m_1 + 2m_2 - 2m_{LiB})] \tag{7}$$

E_{me} 表示电池 (b) 测定的电动势; $\gamma_{\pm}$ 表示混合溶液中 $LiCl$ 的平均活度系数; m_{LiB} 是未离解的 $Li_2B_4O_7$ 质量摩尔浓度。

根据离解平衡关系式 (3) 及质量平衡关系式 (5) (6), 先恰合出水溶液中各物质的初始浓度, 由电池 (b) 的电动势测定值和公式 (7) 及 Pitzer 离子作用方程^[17-19], 采用多元线性回归及迭代法程序, 求取了 K_m K 平衡浓度及混合作用参数: Cl^- 与 $B_4O_7^{2-}$ 二离子作用参数 $\theta_{Cl^- B_4O_7^{2-}}$; Li^+ , Cl^- , $B_4O_7^{2-}$ 三离子作用参数 $\Psi_{Li^+ Cl^- B_4O_7^{2-}}$, 同时用公式 (7) 计算了混合溶液中 $\gamma_{\pm LiCl}$ 。计算中所用的已知参数和由溶解度数据获得 $Li_2B_4O_7$ 纯盐参数列于表 2, 计算结果列于表 3 表 4 表 3 中 I 表示自由离子总离子强度, Y_b 表示实际电离的 $Li_2B_4O_7$ 离子强度分数, m_{Li^+} 表示 Li^+ 平衡浓度, $m_{B_4O_7^{2-}}$ 表示 $B_4O_7^{2-}$ 平衡浓度, m_{LiB} 表示未离解的 $Li_2B_4O_7$ 平衡浓度。化学计量离解平衡常数 $K_m = 42.8185$, 热力学离解平衡常数 $K = 471.3927$, 迭代精度为 $\times 10^{-5}$ 。

表 2 298.15K $LiCl$ and $Li_2B_4O_7$ 的 Pitzer 纯盐参数

Table 2 Pitzer's pure-electrolyte parameters for $LiCl$ and $Li_2B_4O_7$ at 298.15K

species	β^0	β^1	C^ϕ	SD	ref
$Li_2B_4O_7$	4.687	-24.525	-6.6133	0.010	this work
$LiCl$	0.1494	0.3074	0.00359	0.001	[18]

$LiCl$ 活度系数实验值与本文的纯盐和混合参数用 Pitzer 方程的计算值比较, 标准偏差为 0.0500, 而仅用纯盐参数的计算偏差较大为 0.1384, 说明了 Pitzer 混合参数对该体系的重要作用

2.3 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SO_4 水溶液介质对 LiCl 平均活度系数的影响

表 3 298. 1K $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 实验平均活度系数

Table 3 The mean activity coefficients of in $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ system at 298. 15K

$I/(\text{mol}^\circ \text{ kg}^{-1})$	Yb	$m_{\text{Li}}/(\text{mol}^\circ \text{ kg}^{-1})$	$m_{\text{B}}/(\text{mol}^\circ \text{ kg}^{-1})$	$m_{\text{LiB}}/(\text{mol}^\circ \text{ kg}^{-1})$	$E_{\text{混}}/\text{mV}$	$\gamma_{\pm, \text{LiCl}}$
0. 0095	0	0. 0095	0	0	- 122. 4	0. 9059
0. 0104	0. 8077	0. 0076	0. 0028	$3. 777 \times 10^{-9}$	- 167. 6	0. 9211
0. 0105	0. 5999	0. 0084	0. 0021	$3. 460 \times 10^{-9}$	- 145. 5	0. 9251
0. 0110	0. 3818	0. 0096	0. 0014	$3. 013 \times 10^{-9}$	- 130. 6	0. 9060
0. 0095	0. 2210	0. 0088	0. 0007	$1. 266 \times 10^{-9}$	- 130. 3	0. 9123
0. 0496	0	0. 0496	0	0	- 42. 1	0. 8274
0. 0501	0. 8024	0. 0367	0. 0134	$4. 214 \times 10^{-7}$	- 90. 7	0. 8372
0. 0513	0. 5848	0. 0413	0. 0100	$3. 983 \times 10^{-7}$	- 68. 4	0. 8294
0. 0499	0. 4088	0. 0431	0. 0068	$2. 949 \times 10^{-7}$	- 58. 6	0. 8344
0. 0503	0. 3042	0. 0452	0. 0051	$2. 433 \times 10^{-7}$	- 53. 3	0. 8291
0. 0498	0. 1988	0. 0465	0. 0033	$1. 666 \times 10^{-7}$	- 49. 3	0. 8274
0. 1004	0	0. 1004	0	0	- 8. 6	0. 7888
0. 1009	0. 7938	0. 0742	0. 0267	$3. 432 \times 10^{-6}$	- 56. 3	0. 7969
0. 1003	0. 5982	0. 0803	0. 0200	$3. 011 \times 10^{-6}$	- 37. 5	0. 7924
0. 0999	0. 4024	0. 0865	0. 0134	$2. 341 \times 10^{-6}$	- 25. 6	0. 7931
0. 0998	0. 3001	0. 0898	0. 0100	$1. 882 \times 10^{-6}$	- 20. 7	0. 7920
0. 1002	0. 2066	0. 0933	0. 0069	$1. 402 \times 10^{-6}$	- 16. 4	0. 7918
0. 2498	0	0. 2498	0	0	34. 0	0. 7481
0. 2491	0. 8025	0. 1825	0. 0666	$5. 184 \times 10^{-5}$	- 16. 3	0. 7284
0. 2496	0. 6005	0. 1996	0. 0499	$4. 648 \times 10^{-5}$	4. 2	0. 7337
0. 2502	0. 3989	0. 2169	0. 0333	$3. 655 \times 10^{-5}$	16. 8	0. 7350
0. 2506	0. 2977	0. 2257	0. 0249	$2. 959 \times 10^{-5}$	21. 8	0. 7353
0. 2506	0. 1996	0. 2339	0. 0167	$2. 132 \times 10^{-5}$	25. 9	0. 7336
0. 4996	0	0. 4996	0	0	68. 6	0. 7389
0. 4984	0. 5996	0. 3989	0. 0996	$3. 701 \times 10^{-4}$	36. 7	0. 6933
0. 4988	0. 3994	0. 4324	0. 0664	$2. 900 \times 10^{-4}$	50. 4	0. 7140
0. 5005	0. 2989	0. 4506	0. 0499	$2. 364 \times 10^{-4}$	55. 9	0. 7211
0. 5004	0. 1986	0. 4673	0. 0331	$1. 689 \times 10^{-4}$	60. 4	0. 7245
0. 7509	0	0. 7509	0	0	89. 9	0. 7518
0. 7478	0. 2977	0. 6736	0. 0742	$7. 864 \times 10^{-3}$	75. 9	0. 7179
0. 7481	0. 1982	0. 6987	0. 0494	$5. 635 \times 10^{-4}$	81. 7	0. 7407
0. 7482	0. 1589	0. 7086	0. 0396	$4. 647 \times 10^{-4}$	83. 2	0. 7399
0. 7486	0. 1188	0. 7190	0. 0296	$3. 578 \times 10^{-4}$	85. 0	0. 7437
0. 7500	0. 0988	0. 7253	0. 0247	$3. 034 \times 10^{-4}$	86. 0	0. 7463
0. 9982	0	0. 9982	0	0	103. 4	0. 7748
0. 9971	0. 1964	0. 9319	0. 0653	$1. 323 \times 10^{-3}$	94. 8	0. 7610
1. 0001	0. 1562	0. 9488	0. 0521	$1. 095 \times 10^{-3}$	97. 4	0. 7730
0. 9962	0. 1182	0. 9569	0. 0393	$8. 396 \times 10^{-4}$	98. 7	0. 7742
0. 9988	0. 0985	0. 9650	0. 0328	$7. 144 \times 10^{-4}$	99. 9	0. 7793
1. 2502	0	1. 2502	0	0	117. 5	0. 8043
1. 2440	0. 1558	1. 1794	0. 0646	$2. 098 \times 10^{-3}$	110. 1	0. 7805
1. 2450	0. 1168	1. 1966	0. 0485	$1. 621 \times 10^{-3}$	112. 2	0. 7891
1. 2468	0. 0968	1. 2066	0. 0402	$1. 367 \times 10^{-3}$	112. 7	0. 7842
1. 5022	0	1. 5022	0	0	119. 9	0. 8398
1. 4918	0. 0959	1. 4442	0. 0477	$2. 322 \times 10^{-3}$	114. 3	0. 8099
1. 4967	0. 0573	1. 4681	0. 0286	$1. 437 \times 10^{-3}$	116. 2	0. 8158
1. 7483	0	1. 7483	0	0	123. 8	0. 8790
1. 7431	0. 0564	1. 7103	0. 0328	$2. 238 \times 10^{-3}$	121. 4	0. 8702
2. 0001	0	2. 0001	0	0	130. 7	0. 9239
1. 9917	0. 0554	1. 9549	0. 0367	$3. 277 \times 10^{-3}$	127. 5	0. 9002
2. 5009	0	2. 5009	0	0	147. 6	1. 0291
2. 4880	0. 0352	2. 4589	0. 0292	$4. 120 \times 10^{-3}$	143. 5	0. 9819

表 4 Pitzer 方程混合离子作用参数

Tabl 4 Pitzer' s mixing electrolyte parametres(with θ^0 and θ included)

$I / \text{mol}^{\circ} \text{ kg}^{-1}$	$\theta_{\text{Cl}^+ \text{ B}}$	$\Psi_{\text{Li}^+ \text{ Cl}^- \text{ B}}$	$\text{SD}(\theta, \Psi = 0)$	$\text{SD}(\theta \text{ and } \Psi)$
0. 01- 2. 50	5. 4355	- 0. 9102	0. 1384	0. 0500

LiCl 在混合溶液中的实验值 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 跟 Y_{B} 关系见图 3

$$Y_{\text{B}} = 3m_{\text{B}} / (m_{\text{I}} + 3m_{\text{B}}) \quad (8)$$

Y_{B} 为实际电离 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的离子强度分数

为了说明含硼阴离子的存在对 LiCl 活度系数的影响,同时为了便于同文献^[4]的工作进行比较,本工作中的离子强度 I^0 为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 全部离解时的表示,可与文献^[4]在相同离子强度范围进行比较 用最小二乘法拟合得到了活度系数 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 值与溶液 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的离子强度分数 Y_{B} 的关系式

$$\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}} = \ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}^0 + \alpha^{\circ} Y_{\text{B}} \quad (9)$$

$\gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 表示 LiCl 在混合溶液中的平均活度系数; $\gamma_{\pm \text{LiCl}}^0$ 表示与混合溶液相同离子强度 I^0 时单盐 LiCl 活度系数; α° 为在一定离子强度下 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_{B} 的变化率 得到的变化率值,以及用式 (8) 计算的 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 与实验值的标准偏差列于表 5

由图 3 及表 5 可知: 在含 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的混合溶液中,当 $I^0 \leq 0. 1$ 时, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 I^0 的增大而减小; 当 $I^0 \geq 0. 1$ 时, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 I^0 的增大而增大 在 I^0 恒定时,当 $I^0 < 0. 50$ 时, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_{B} 的增大而增大,随 I^0 的增加, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_{B} 的增大的幅度逐渐减小 当 $I^0 \geq 0. 50$ 时, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_{B} 的增大而减小, I^0 越高越明显

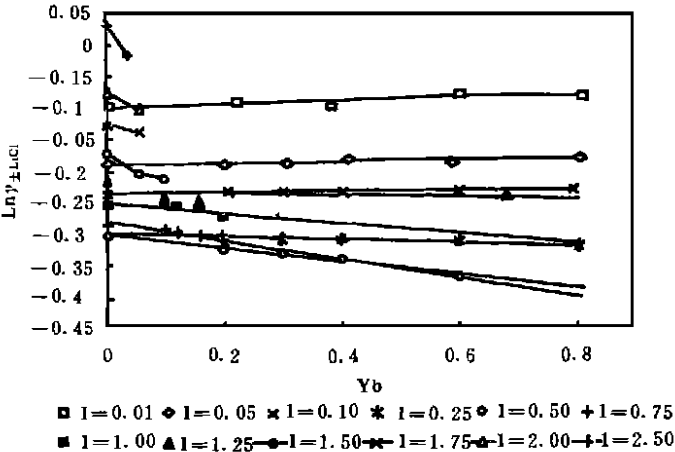


图 3 LiCl 在混合溶液中实验 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 与 Y_{B} 的变化曲线
Fig. 3 Plot of $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ vs. Y_{B} at different ionic strengths

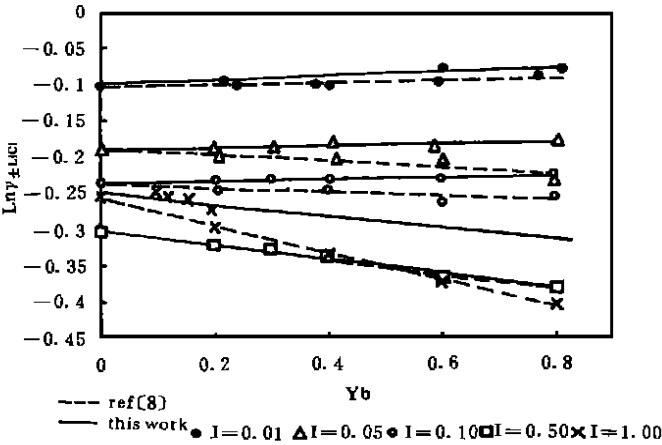


图 4 LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SO_4 水溶液介质中平均活度系数比较
Fig. 4 The experimental mean activity coefficients of LiCl ($\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$) in the medium of aqueous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ are compared with those in aqueous Li_2SO_4

表 5 变化率 α 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SO_4 介质中的比较

Table 5 The comparison of slope α in aq. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ with in aq. Li_2SO_4

$I^0/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}^0$	α	$\text{SD} \times 10^3$	ref
0.01	-0.0996	0.0241	5.77	this work
0.01	-0.1040	0.0135	3.46	[4]
0.05	-0.1906	0.0135	2.99	this work
0.05	-0.1939	-0.0145	3.52	[4]
0.10	-0.2367	0.0118	5.92	this work
0.10	-0.2387	-0.0264	5.53	[4]
0.50	-0.3002	-0.1029	3.98	this work
0.50	-0.3021	-0.1008	2.33	[4]
1.00	-0.2494	-0.0770	6.88	this work
1.00	-0.2582	-0.1865	2.75	[4]

在 $0.0 \leq I^0 \leq 1.00$ 范围内,比较了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SO_4 对 LiCl 平均活度系数影响的差异,将文献^[4]中关系式(8)的变化率 α 也列于表 5, LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Li_2SO_4 水溶液介质中平均活度系数的比较见图 4。由图 4 及表 5 可知:在 $I^0 < 0.50$ 和 $I^0 \geq 0.50$ 时,两者的 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_b 的变化趋势相同, $I^0 < 0.05$ 时, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_b 的增大而增大, $I^0 \geq 0.50$ 时, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_b 的增大而减小。在 $0.05 \leq I^0 < 0.50$ 时,两者 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随 Y_b 的变化趋势相反, LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中平均活度系数随 Y_b 的增大而增大,而在 Li_2SO_4 介质中则减小。 $I^0 < 0.05$ 时, LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中平均活度系数随 Y_b 的变化率大于 Li_2SO_4 介质,而 $I^0 \geq 0.05$ 时,则相反,其中 $I^0 = 0.05$ 时,两者变化率近似一致。同时由表 4 中的混合离子作用参数 θ 和 Ψ 同 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系^[4]混合离子作用参数相比较。本工作表明,硼酸盐在水溶液中,其硼氧络阴离子的形成、离解平衡的存在,使这种影响更为复杂。这样复杂体系的热力学行为,在今后有待做更深入的研究。

致谢: 在本工作中龙光明、王鲁英、吴国梁、王凤琴等同志在仪器、电极制备、化学分析等方面给予了大力支持,特表示感谢。

参考文献:

[1] 李军,宋彭生,姚燕,等. $\text{KCl-LiCl-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的研究[J]. 物理化学学报, 1992, 8(1): 93-99.
[2] 姚燕,孙柏,宋彭生,等. 含锂水盐体系热力学性质研究 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系渗透系数和活度系数的等压测定[J]. 化学学报, 1992, 50: 839.
[3] 姚燕,张契. 含锂水盐体系 $\text{Li-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系下热力学性质的等压研究[J]. 化学世界, 1996, 37: 32-33.
[4] 王瑞陵,姚燕,张忠,吴国梁. 电动势法对 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 25°C 热力学性质研究[J]. 化学学报, 1993, 51: 534-542.
[5] 龙光明,姚燕,王凤琴,王瑞陵. 等压法测定 298.15K 下 $\text{LiCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的活度系数[J]. 物理化学学报, 1999, 15(10): 956.
[6] Simonson J M., Roy R. N., Roy L. N., Johnson D. A. Thermodynamics of Aqueous Borate Solutions, I . Mixtures of Boric Acid with Sodium or Potassium Borate and Chloride[J]. *J. Solution. Chem.*, 1987, 16(10): 791-803.
[7] Simonson J M, Roy R N, Roy L N, et al. Thermodynamics of Aqueous Borate Solutions, II . Mixtures of Boric Acid with Calcium or Magnesium Borate and Chloride[J]. *J. Solution. Chem.*, 1988, 17(5): 435-446.
[8] Wang Dongbao(王东宝), Song Peng Sheng(宋彭生), Yang Jia Zhen(杨家振). Thermodynamics of mixture of boric acid with lithium borate and chloride[J]. *Chinese J of Chem.*, 1994, 12(2): 97-104.

- [9] 宋彭生,王东宝,杨家振.硼酸盐水溶液热力学研究 II. $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-LiB(OH)}_4\text{-LiCl-MgCl}_2$ 体系 [J]. 化学学报, 1995, 53(10): 985-991.
- [10] 杨家振,孙柏,宋彭生.离子缔合作用 [J]. 化学通报, 1995, 5: 62-64.
- [11] 钱国英,吴国梁,王瑞陵,等. 1, 1, 1-三[1'-(2'-氧杂-4'-氧代-5'-氮杂-5'-甲基)十二烷基]丙烷锂离子选择电极的研制 [J]. 化学试剂, 1990, 12(1), 51-53.
- [12] Bates R. G. *Determination of pH* [M]. 2nd Edn. New York: John Wiley & Sons. Inc., 1973. 331.
- [13] 姚燕, Atkinson, G. 三元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 25°C 活度系数的研究 [J]. 物理化学学报, 1991, 7: 57.
- [14] Song pengsheng (宋彭生), Du xianhui (杜宪惠). [J]. *Kexue Tongbao*, 1986, 19(31): 1338-1343.
- [15] Harner W. J., Wu Y. C. Osmotic and Activity Coefficients [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1972, 1: 1063.
- [16] 高仕扬. 硼酸盐盐湖化学 [C]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1994.
- [17] Harvie C. E, Moller N., Weare J. H. The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl- $\text{SO}_4\text{-OH-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System to High Ionic Strengths at 25°C [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1984, 48: 723.
- [18] K. S. Pitzer. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* [M]. 2nd Edition. CRC Press, 1992. 100.
- [19] Pitzer K. S. Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms [J]. *J. Solution. Chem.*, 1975, 4: 249.

Studies of Activity Coefficients and Dissociation Equilibrium for $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ System at 298.15K

TIAN Hai-bin, YAO Yan, SONG Peng-seng, LONG Guang-ming, WANG Lu-ying
ian Branch, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of sciences, Xi'an 710043, China)

Abstract Mean activity coefficients of LiCl for $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ system have been determined in the ionic strength range from 0.01 to 2.50 mol $\cdot\text{kg}^{-1}$ at 298.15K by the method of EMF using a pair of lithium ion-selective electrode and Ag/AgCl electrode. Stoichiometric equilibrium constant (K_m), Thermodynamic constant (K) and Pitzer ion interaction parameters were evaluated from present measurement using multiple regression and iterative method. The experimental activity coefficients were compared with those calculated by Pitzer equations from this work and references, presenting reasonable agreement. The activity coefficients of LiCl in the medium of aq. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ were compared with those in aq. Li_2SO_4 . The results show that the activity coefficients of LiCl increase with increasing of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in the medium of aq. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and decrease with increasing of Li_2SO_4 in the medium of aq. Li_2SO_4 in the ionic strength range from 0.01 to 0.50 mol $\cdot\text{kg}^{-1}$.

Key words Ternary system $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$; Activity coefficients; E. M. F. method; Dissociation equilibrium constant; Pitzer parameters