

Li_2SO_4 和 MgSO_4 对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的影响

夏树屏 张晓军 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 本文首次测定了含 Li_2SO_4 和 MgSO_4 盐对醇水混合溶剂互溶度的影响和相关关系。 Li_2SO_4 盐在室温范围内不会使乙醇—水体系分层,但在 $\text{MgSO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中加入少量的 Li_2SO_4 会使分层温度下降 10°C 左右, Li_2SO_4 和 MgSO_4 作为混合盐加入乙醇—水体系中表现出加合性。

关键词 Li_2SO_4 MgSO_4 混合溶剂 分层

乙醇和水体系是完全互溶的双液系,碳酸盐和硫酸盐可以使醇水体系发生分层^[1],两层的浓度不同. 1949年 Garwin^[2]发现当用辛醇萃取含 CoCl_2 的水溶液中钴离子时,加入适量 CaCl_2 可以使萃取效果提高 100 倍以上. 可以使某些盐部分互溶的变为完全互溶,这些现象在生产中已得到许多方面的应用^[3]. 为了探索混合溶剂醇—水体系对 MgSO_4 与 Li_2SO_4 分离的可能性,对含 MgSO_4 和 Li_2SO_4 的醇水四元体系进行研究.

1. 实验部分

1.1 试剂:分析纯的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水中进行二次重结晶. 用 5A 分子筛将分析纯的乙醇进行脱水. 用重蒸馏水.

1.2 装置和操作:采用 250ml 容积的平衡瓶,按估计量配制样品容积约 150ml. 放在密封式水下电磁搅拌上,置于 $25 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中,平衡约 3 小时,取饱和液相,用重铬酸钾氧化法分析乙醇含量, Mg^{2+} 用 EDTA 络和滴定法, Cl^- 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 方法测定, Li^+ 用差减法测定.

2. 实验结果

2.1 对 $\text{MgSO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系液固相关系研究表明在 $-5^\circ\text{C}-30^\circ\text{C}$ 之间三元系全浓度不出现分层现象,分层现象与醇浓度有关,当醇含量大于 30% 时,此三元系的分层温度下限为 $33.1-33.2^\circ\text{C}$,从 35°C 到 50°C 的三元系研究结果列于表 1 中. 醇层中 MgSO_4 含量要比水层中低,分层平衡固相除用 Schreinemaker^[4] 的湿渣法确定外,还测定了晶体的折光率 $n_g = 1.457$,二轴晶,负光性,符合 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的光学特性. 表明醇对结晶水有脱水作用.

对 35°C 和 50°C MgSO_4 在不同醇中溶解度进行关联, W_s 和 W_a 分别表示 MgSO_4 和

C₂H₅OH 的重量百分含量,δ 为关联结果的标准偏差.

35℃:
$$\ln W_s = 8.374 \times 10^{-6} \cdot W^3 - 1.392 \times 10^{-3} \cdot W^2 - 0.02054 \cdot W_a + 3.327 \quad (\delta = 0.356)$$

50℃:
$$\ln W_s = 9.635 \times 10^{-3} \cdot W^3 - 6.842 \times 10^{-4} \cdot W_a^2 - 0.03968 \cdot W_a + 3.580 \quad (\delta = 0.209)$$

表 1 MgSO₄-C₂H₅OH-H₂O 三元系溶解度和相关系

温度 (℃)	醇 层		水 层		固 相
	MgSO ₄ (wt %)	C ₂ H ₅ OH(wt %)	MgSO ₄ (wt %)	C ₂ H ₅ OH (wt %)	
50	0.33	59.10	30.14	4.09	MgSO ₄ ·6H ₂ O
	0.49	55.45	28.21	5.54	"
	0.71	52.12	26.90	6.65	"
	0.98	49.48	24.95	8.26	"
	1.18	46.03	23.56	9.12	"
	3.01	39.02	21.02	11.45	"
	5.10	32.71	17.81	13.96	"
	7.01	27.31	15.43	16.32	"
	10.44	21.95*			"
	33.81	0			"
35	0.41	57.83	25.63	3.98	"
	0.99	48.76	23.42	6.03	"
	1.32	45.54	21.11	7.78	"
	1.93	41.98	20.87	8.91	"
	3.01	36.37	19.02	11.68	"
	5.94	29.53	15.22	14.73	"
	9.47	22.38*			"
	29.58	0			"

* 消层点

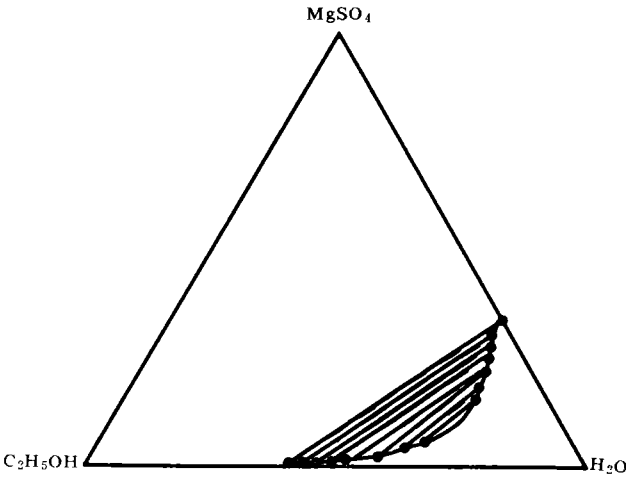


图 1 50℃ MgSO₄-C₂H₅OH-H₂O 相图

2.2 加入 Li_2SO_4 和 MgSO_4 混盐,研究它们对乙醇水体系的影响,实验发现当体系中乙醇含 26% 以上,在 25°C 时液相分为两层,这表明 Li_2SO_4 加入 $\text{MgSO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ 后醇水分层的温度 $^\circ\text{C}$,由 33.2°C 变为 25°C 并增加了盐在醇层的浓度.在对数据处理时,发现一个时分有趣的事实,即 MgSO_4 和 Li_2SO_4 在平衡体系中的行为具有加合性.将二种盐的含量加合后,作出的溶度线图 2 的形状与 $\text{MgSO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ 的溶度曲线十分相似. 25°C 时 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ 四元体系的溶度关联结果如式(3),效果满意.

$$\begin{aligned} \ln W_s = & -7.891 \times 10^{-7} \cdot W_a^3 - 5.493 \times 10^{-4} \cdot W_a^2 \\ & - 0.02414 \cdot W_a + 3.323 \quad (\delta = 0.293) \end{aligned} \tag{3}$$

式中 W_s 表示 Li_2SO_4 与 MgSO_4 加合的百分含量.

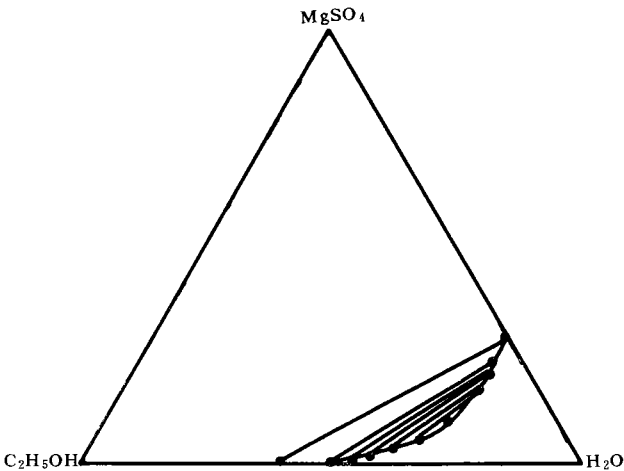


图 2 35°C $\text{MgSO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ 相图

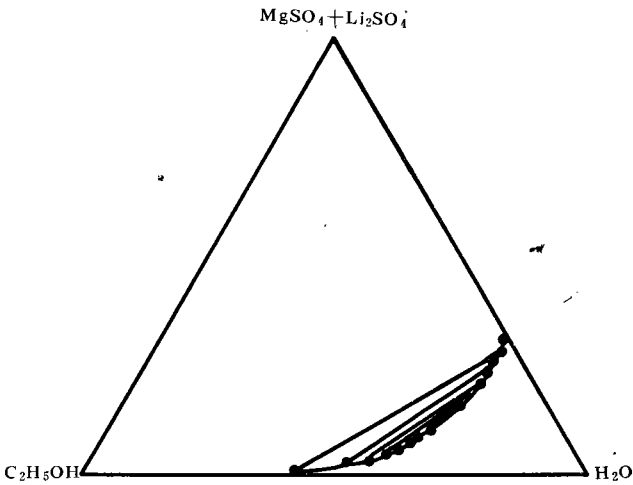


图 3 25°C $\text{MgSO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ 相图

3 结果与讨论

3.1 根据 Timmermans^[5]针对盐改变双液系互溶度的解释, $\text{MgSO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ 体系中

发生分层的原因是 MgSO_4 在乙醇中的溶解度极微,而在水中的溶解度较大, Mg^{2+} 与溶剂中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 的溶剂化作用, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 要比 H_2O 与 Mg^{2+} 的作用弱的多,从而使 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 H_2O 溶剂间作用削弱导致分层. $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 $0-50^\circ\text{C}$ 之间溶度研究表明^[6], Li_2SO_4 对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 二元系不产生分层作用,但从 MgSO_4 和 Li_2SO_4 混盐对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 的影响来看, Li_2SO_4 的加入增加了 MgSO_4 的分层能力. 这个现象可以从门捷列夫元素周期表中 Li , Mg 二元素的位于“对角线”上,具有“相似性”来解释,可能 Li^+ 和 Mg^{2+} 与水分子之间形成络合体的结构所起作用,但尚未有直接的研究来证明.

表 2 25°C $\text{MgSO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 四元系溶解度和相关系

醇 层			水 层			固 相
MgSO_4	Li_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	MgSO_4	Li_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
0.30	0.72	58.33**	14.03	12.81	5.13	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0.84	1.52	47.50	11.90	11.51	8.71	"
1.40	2.38	42.69	10.76	10.85	11.07	"
1.56	4.71	37.34	10.03	9.50	13.86	"
2.70	4.05	35.05	9.21	9.21	15.23	"
3.63	5.70	29.57	7.59	9.18	17.28	"
4.52	6.59	26.13*				"
15.69	13.51	2.88				"
16.36	15.38	0.00				"

* 消层点 ** 双饱点

3.2 MgSO_4 使 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系分层,乙醇在—项中含量增大,这种性质在分离富集乙醇有可能应用,另一方面乙醇使 MgSO_4 在水中溶解度大为降低,为纯化 MgSO_4 提供可行途径,并可以利用醇水溶液制备 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体.

3.3 根据四元素相图 Li_2SO_4 和 MgSO_4 在醇中和水相中的溶解度有不同, Li_2SO_4 在醇层中溶解度大于 MgSO_4 ,可能作为 Li^+ , Mg^{2+} 分离的一种途径,尚需进行深入研究.

3.4 本文提出新的溶度关联式,精度高,应用计算方便,可以在同类问题中推广应用.

参 考 文 献

1 G. B. Frankforter, J. Phys. , 1913, 17:42.
2 L. Gerwin and A. N. Mixson, Ind. Eng. Chem. , 1949, 41:2298.
3 W. H. Patterson, J. Chem. Soc. , 1937, 2:1745.
4 F. A. Schreinemakers and W. A. Vanadorp, Chem. , Weekblad , 1906, 3:557.
5 J. Timmermans, Z. Physik. Chem. , 1907, 58:129.
6 夏树屏,潘焕泉,高世扬,应用化学, 1989, 5(1):82.

Influence of MgSO_4 and Li_2SO_4 on $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ System

Xia Shuping Zhang Xiaojun Gao Shiyang

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

The effect of solubilities and phase relationship of Li_2SO_4 and MgSO_4 on the ethanol-water mixtured solvent have been determined first. It is shown that the Li_2SO_4 would not make the ethanol-water system salting out and separating layer in room temperature. However, the addition of fewer quantities of Li_2SO_4 to $\text{MgSO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ system would decrease the separated layer temperature about 10°C . the mixture salt of Li_2SO_4 and MgSO_4 added to ethanol-water system appeared the additional property.

Keywords Li_2SO_4 MgSO_4 mixtured solvent separated layer