

# 盐卤资源锂钾卤化物水体系研究 IV.

## 三元体系 $\text{NH}_4\text{I}-\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{Br}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ 298.2K 溶解度\*

唐宗薰 张逢星 郭志箴 黄静瀛

(西北大学化学系, 西安 710069)

**摘要** 作为四元交互水盐体系  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{Br}^-, \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$  的前导, 测定了其3个边界体系  $\text{NH}_4\text{I}-\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  (II) 和  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  (III) 在 298.2K 时的溶度和折光率, 绘制了溶度图和折光率—组成图. 这三个体系都是简单低共饱型体系, 3相无变点组成数据分别为:  $\text{NH}_4\text{I}$  6.28,  $\text{LiI}$  57.39 Mass% (I);  $\text{LiI}$  23.71,  $\text{LiBr}$  41.14 Mass% (II);  $\text{NH}_4\text{Br}$  3.52,  $\text{LiBr}$  58.91 Mass% (III).

**关键词** 三元体系 溶度图 相平衡

盐湖和地下卤水含有锂钾钠铵等金属离子和卤素负离子. 研究锂钾卤化物水体系的相关系, 对有关盐卤资源的开发利用提供物理化学基础和有益的相图数据. 为此, 我们研究了尚未见文献报道的锂钾钠铵卤化物四元交互体系  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+; \text{Li}^+, \text{K}^+; \text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{Cl}^-, \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$ <sup>[1-3]</sup> 和  $\text{Li}^+, \text{NH}_4^+ // \text{Br}^-, \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$  在 298.2K 时的等温溶度. 题述的3个三元体系是最后一个四元交互体系的边界三元体系, 作为后者研究的起始工作. 本文报道它们的研究结果.

## 实 验

### 1 试剂和仪器

$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Br}$  和  $\text{NH}_4\text{I}$  均系 A. R 化学试剂.  $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (E. Merck 产品) 和国产优级纯氢碘酸在冰浴条件下反应至溶液 pH 为 5.6 后, 过滤掉未反应物. 将滤液在不高于 333K 的水浴中加热浓缩. 冷却析出的  $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体用甲苯洗涤到无色, 在不高于 323K 下真空干燥备用<sup>[2]</sup>. 其它分析用试剂均为国产 G. R 或 A. R 试剂. 恒温平衡槽, 自制, 温度涨落不大于  $\pm 0.05\text{K}$ ; ZD-2 型自动电位滴定仪 (上海仪器二分厂); WZ-1 型折光仪 (上海光学仪器厂); Carl Zeiss 偏光显微镜 (德国).

### 2 平衡及取样

用测定液相折光率的方法确定平衡. 实验表明, 体系经 4 昼夜达到平衡, 取样都在 7 昼夜以后.

### 3 分析方法

液相和湿渣样品中  $\text{NH}_4^+$  离子用甲醛法中和滴定, 单独卤素离子以二氯荧光黄为指示剂用标准  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定; 混和卤素离子采用电位滴定仪用  $\text{Ag}^+$  溶液同时滴定.  $\text{Li}^+$  含量均用差减法计算得

\* 陕西省教委专项科研基金资助课题

到. 平衡固相的确定主要应用 Schreinemakers 湿渣法, 也辅以显微镜鉴定佐证.

## 结果与讨论

三元体系  $\text{NH}_4\text{I}-\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  (II) 和  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  (III) 298.2K 时的溶度和饱和溶液的折光率数据列在表 1, 表 2 和表 3 中. 根据这些数据分别绘出了体系 I, II 和 III 的等温溶度图和折光率—组成曲线图(见图 1—6).

表 1 三元体系  $\text{NH}_4\text{I}-\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$  298.2K 时的溶度

编号	液相组成(mass%)		湿渣组成(mass%)		折光率 $n_D^{298.2}$	平衡固相
	$\text{NH}_4\text{I}$	$\text{LiI}$	$\text{NH}_4\text{I}$	$\text{LiI}$		
1	0.00	61.50	—	—	1.5049	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	5.02	58.68	1.53	66.97	1.5127	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3	6.24	57.37	22.40	52.92	1.5141	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{I}$
4	6.25	57.51	36.64	41.22	1.5140	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{I}$
5	6.39	57.39	43.34	36.12	1.5141	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{I}$
6	6.25	57.29	58.67	27.03	1.5140	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{I}$
7	6.70	56.57	68.25	19.66	1.5102	$\text{NH}_4\text{I}$
8	14.16	45.87	57.52	23.00	1.4846	$\text{NH}_4\text{I}$
9	25.42	33.11	67.36	14.14	1.4802	$\text{NH}_4\text{I}$
10	46.31	14.19	82.40	4.55	1.4816	$\text{NH}_4\text{I}$
11	64.48	0.00	—	—	1.4872	$\text{NH}_4\text{I}$

表 2 三元体系  $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  298.2K 时的溶度

编号	液相组成(mass%)		湿渣组成(mass%)		折光率 $n_D^{298.2}$	平衡固相
	$\text{LiI}$	$\text{LiBr}$	$\text{LiI}$	$\text{LiBr}$		
1	0.00	60.87	—	—	1.4780	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	12.39	50.32	5.77	62.16	1.4907	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3	20.61	43.58	9.86	58.21	1.4996	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4	23.66	41.09	20.02	48.50	1.5034	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	23.75	41.18	26.71	41.83	1.5030	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6	24.27	40.27	53.66	15.09	1.5014	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	29.92	32.89	55.27	12.51	1.4980	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8	37.70	24.15	60.24	7.85	1.4960	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9	49.73	11.48	64.05	3.71	1.4990	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10	61.50	0.00	—	—	1.5049	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 3 三元体系  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  298.2K 时的溶度

编号	液相组成(mass%)		湿渣组成(mass%)		折光率 $n_D^{298.2}$	平衡固相
	$\text{NH}_4\text{Br}$	$\text{LiBr}$	$\text{NH}_4\text{Br}$	$\text{LiBr}$		
1	0.00	60.87	—	—	1.4780	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	1.79	59.79	0.76	66.41	1.4797	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	3.62	58.90	3.12	64.67	1.4820	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Br}$
4	3.38	58.98	4.59	63.23	1.4818	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Br}$
5	3.51	58.89	6.77	63.41	1.4818	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Br}$
6	3.57	58.86	26.71	46.80	1.4820	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Br}$
7	3.23	56.63	27.00	43.00	1.4750	$\text{NH}_4\text{Br}$
8	4.74	45.89	49.66	24.06	1.4418	$\text{NH}_4\text{Br}$
9	12.60	31.82	58.20	15.25	1.4199	$\text{NH}_4\text{Br}$
10	27.92	14.70	66.22	7.05	1.4121	$\text{NH}_4\text{Br}$
11	44.21	0.00	—	—	1.4124	$\text{NH}_4\text{Br}$

由表 1, 2, 3 和图 1, 3, 5 可知, 体系 I, II 和 III 在 298.2K 时溶度图都属于简单低共饱型, 有 2 条溶度线, 分别对应三元体系的 2 个组份盐或其水合物. 两条溶度线的交点, 在温度恒定时为零变

量点,对应体系中 2 个组份盐或其水合物的共饱和. 溶度图上的点、线在体系的饱和溶液折光率—

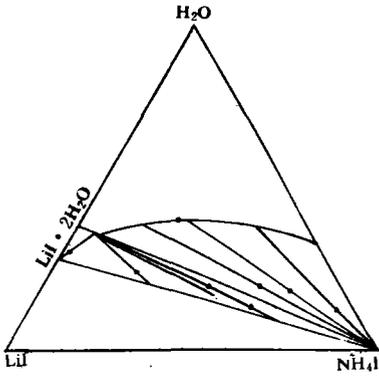


图 1 体系 LiI-NH<sub>4</sub>I-H<sub>2</sub>O  
298.2K 时的溶度图

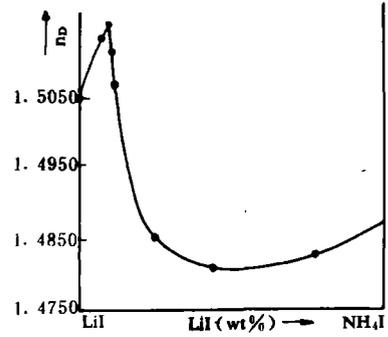


图 2 体系 LiI-NH<sub>4</sub>I-H<sub>2</sub>O  
298.2K 时的折光率—组成图

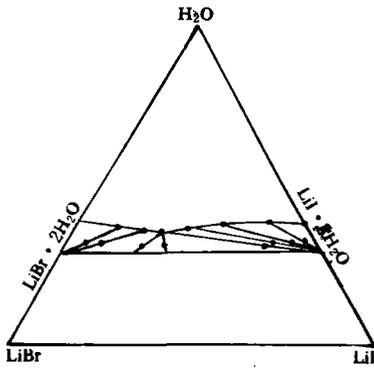


图 3 体系 LiBr-LiI-H<sub>2</sub>O  
298.2K 时的溶度图

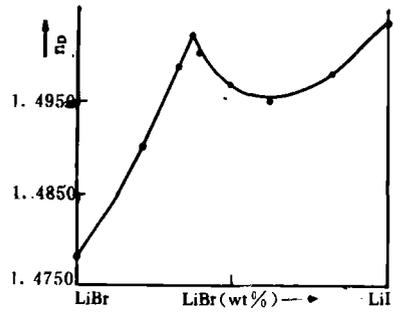


图 4 体系 LiBr-LiI-H<sub>2</sub>O  
298.2K 时的折光率—组成图

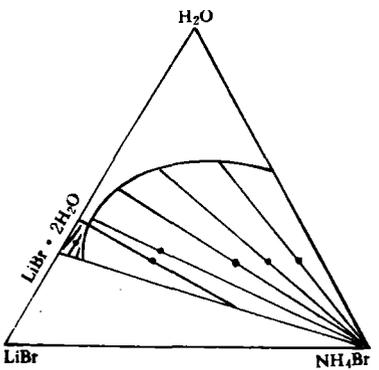


图 5 体系 LiBr-NH<sub>4</sub>Br-H<sub>2</sub>O  
298.2K 时的溶度图

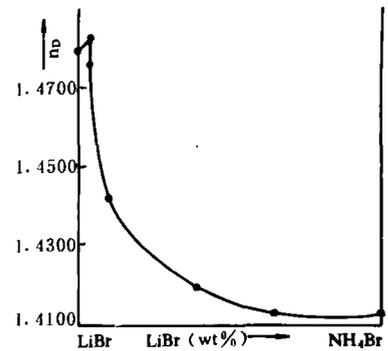


图 6 体系 LiBr-NH<sub>4</sub>Br-H<sub>2</sub>O  
298.2K 时的折光率—组成图

组成图(图 2,4,6)上也一一对应地反映出来. 溶度图上的三相无变点在折光率—组成图上都呈现极大值奇异性. 这是这三个体系的共同特征. 体系 I 和 III 都是同阴离子的三元体系, 并且阳离子都是  $\text{Li}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  离子, 差别在于前者阴离子为  $\text{I}^-$ , 后者则是  $\text{Br}^-$ . 所以这两个体系的溶度图和折光率曲线图都十分类似. 但二个体系的溶度也有细微的差别, 主要表现在锂盐对铵盐的盐析作用程度上. 对比图 1 和图 3 中相应铵盐饱和的一条溶度曲线, 显见  $\text{NH}_4\text{Br}$  的溶度线上凸程度要比  $\text{NH}_4\text{I}$  的溶度线上凸的程度大. 这说明  $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对  $\text{NH}_4\text{Br}$  的盐析作用比  $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  对  $\text{NH}_4\text{I}$  的盐析作用大. 这可以从这两条曲线液相组成看出来. 为了比较, 我们把表 1 和 3 中铵盐的组成换算成盐份含量如下:

LiI Mass%	0.0	14.2	33.1	45.9	56.6	体系 I
$\frac{\text{NH}_4\text{I}}{\text{NH}_4\text{I}+\text{LiI}}$ Mass%	100	76.6	43.4	23.6	10.6	
LiBr mass%	0.0	14.7	31.8	45.9	56.6	体系 II
$\frac{\text{NH}_4\text{Br}}{\text{NH}_4\text{Br}+\text{LiBr}}$ mass%	100	65.5	38.4	9.4	5.4	

体系 II 和四元交互体系的另一个边界三元体系  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_4\text{I}-\text{H}_2\text{O}$  (见另报) 类型相同, 都是同阳离子体系. 它们差别只在阳离子, 前者为锂盐, 后者为铵盐. 对于 IA 金属离子 ( $\text{NH}_4^+$  常插在  $\text{K}^+$  和  $\text{Rb}^+$  之间),  $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  性质相近, 而和  $\text{K}^+$ 、 $(\text{NH}_4^+)$ 、 $\text{Rb}^+$  及  $\text{Cs}^+$  性质差异较大. 体系  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_4\text{I}-\text{H}_2\text{O}$  中形成 2 个有限固溶体, 而体系 II 中则没有固溶体形成. 就体系 II 而言, 尽管纯盐的溶度值是  $\text{LiI}$  (61.50 mass%) 略大于  $\text{LiBr}$  (60.87 mass%), 但在三元体系中  $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的结晶区要大于  $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 换句话说,  $\text{LiBr}$  对  $\text{LiI}$  的盐析作用要大于  $\text{LiI}$  对  $\text{LiBr}$  的盐析作用. 这与体系 I 和 III 中两者对铵盐的盐析作用大小是一致的.

### 参 考 文 献

- 1 唐宗薰, 张逢星, 郭志箴, 林知. 西北大学学报(自然科学版). 1992. 22(增刊): 53-58
- 2 郭志箴, 唐宗薰, 张逢星, 焦桓. 西北大学学报(自然科学版). 1992. 22(增刊): 59-64
- 3 张逢星, 唐宗薰, 郭志箴, 张国柱. 西北大学学报(自然科学版) 1992. 22(增刊): 65-71

# A Study on the Systems of Lithium and Potassium Halides for Salt lake and Bittern Resources IV.

The Ternary Systems  $\text{NH}_4\text{I}-\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  at 298. 2K

Tang Zongxun, Zhang Fengxing, GuoZhizhen and Huang Jingying

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

## ABSTRACT

The solubilities, refraction indices of saturated solutions of the systems  $\text{NH}_4\text{I}-\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$  ( I ),  $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  ( II ) and  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$  ( III ), as the boundary ternary systems of the quaternary reciprocal systems  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+ // \text{Br}^-, \text{I}^- - \text{H}_2\text{O}$ , have been investigated by isothermal method at 298. 2K. These three systems all belong to simple eutectic type ones. The composition data of the eutectic points are  $\text{NH}_4\text{I}$  6. 28,  $\text{LiI}$  57. 39 ( I );  $\text{LiI}$  23. 71,  $\text{LiBr}$  41. 14 ( II );  $\text{NH}_4\text{Br}$  3. 52,  $\text{LiBr}$  58. 91 ( III ) %mass, respectively.

**Keywords** Ternary system, Solubility diagram, Phase equilibrium, Salt lake chemistry