

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

LiCl-(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl)系中的三个赝二元系

姜立波 孟爱华 张启运*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 用目测变温、DTA 和 XRD 法研究了 LiCl-(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl) 赝三元系中的三个侧边赝二元系。结果表明, 在 LiCl-(2ZnCl₂·KCl)系中有一个组成为 3LiCl·2KCl·4ZnCl₂ 或 Li₃K₂Zn₄Cl₁₃ 的三元固液同组成化合物生成, 熔点 245 °C; 在 LiCl-(ZnCl₂·2KCl)系中有一个组成为 12LiCl·2KCl·ZnCl₂ 或 Li₁₂K₂ZnCl₁₆ 的三元固液异组成化合物生成, 转熔(包晶)温度 432 °C, 而在另一个赝二元系(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl)中有一个固液异组成的二元化合物 4ZnCl₂·5KCl 或 K₅Zn₄Cl₁₃ 生成, 转熔温度 249 °C。

关键词: 相图, LiCl, KCl, ZnCl₂

中图分类号: O642

The Three Pseudo-side-binary Systems in LiCl-(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl) System

JIANG, Li-Bo MENG, Ai-Hua ZHANG, Qi-Yun *

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract Three pseudo-side-binary systems, LiCl-(2ZnCl₂·KCl); LiCl-(ZnCl₂·2KCl) and (2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl) in the pseudo-ternary LiCl-(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl), have been investigated by visual-polythermal, DTA and XRD methods. Three new compounds were found in these systems. The ternary compound Li₃K₂Zn₄Cl₁₃ congruently melts at 245 °C. The incongruent ternary compound Li₁₂K₂ZnCl₁₆ and the binary incongruent compound K₅Zn₄Cl₁₃ peritectically melt at 432 °C and 249 °C respectively.

Keywords: Phase diagram, LiCl, KCl, ZnCl₂

共晶点为 355 °C 的 LiCl-KCl 系熔盐, 是一个广泛应用的融熔盐溶剂^[1]。寻找熔化温度更低和更稳定的熔盐, 除了适用于特殊情况下的溶剂以外, 实际应用中更有望用做钎焊中的钎剂和热机的导热介质。无疑, LiCl-KCl-ZnCl₂ 系便会首先进入研究者的视界。这个三元系的三个侧边二元系 LiCl-KCl^[2], LiCl-ZnCl₂^[3]和 ZnCl₂-KCl^[4]都已被研究过。已发表过的基本数据示意于图1中。三元体系LiCl-KCl-ZnCl₂ 全面的研究至今未见报道。

将上述三元系进行剖分, 则可得图 1 中粗线表达的赝三元亚系 LiCl-(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl)。

本文所关注的即此赝三元系的三个侧边赝二元系。

此外还看到, 氯化物普遍存在 A_mB_nX_x 式的二元复合物中, 但是很少见到 A_mB_nC_oX_x 式的三元氯化物, 尤其难得见到固液同组成的三元化合物, 文献中除已知存在固液同组成的稀土的三元氯化物 KNa₃RE₂Cl₁₀^[5-6]以外, 再未见有其它类似三元化合物的报道。在 ZnCl₂-KCl 二元系中, 变形性较大的 Zn²⁺ 和极化能力较强的 K⁺ 相互组合, 有两个固液同组成的化合物 2ZnCl₂·KCl 和 ZnCl₂·2KCl 生成, 如果引入极化能力更强的 Li⁺ 的氯化物和它们配对, 有无可能产生三元氯化物, 也是本研究有兴趣探讨的问题。

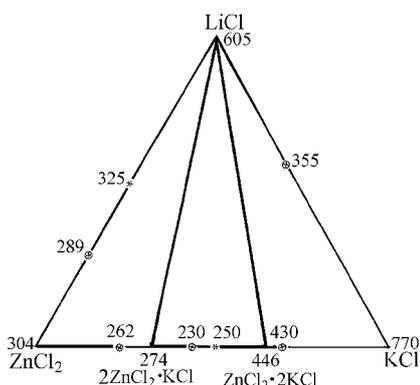


图1 LiCl-KCl-ZnCl₂系三角剖分图和文献数据^[2-4]

Fig.1 The triangulation of system LiCl-KCl-ZnCl₂ and the relative data present in literatures^[2-4]

* peritectic, ⊕ eutectic

之一。

本文报道了这个亚系的三个侧边二元系的数据. 其中侧二元系之一(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl)在文献[4]中已有报道, 本研究进行了重复测定.

1 实验

实验原料均为北京化工厂出品的无水分析纯试剂. KCl 经 120 °C 烘干, ZnCl₂ 和 LiCl 分别在加盖的坩锅中进一步脱除残余水, 先在坩锅底部加入少量 NH₄Cl, 加盖后在坩锅炉中保持 250 °C. 加热逐去水分和 NH₄Cl 直至恒重, 得到无水解杂质的无水盐. 此无水盐得到 XRD 实验的确证. 样品的称重和配料均在相对湿度 < 20% 的干燥箱中进行.

用目测变温法测定体系的液相线. NiCr-NiAl 热电偶测温, 0 °C 冷端, 用经标定的 DMM 型数字毫伏计记录温度. DTA 是在北京光学仪器厂出品的 CR-G 型差热分析仪上进行. XRD 分析所用仪器为日本理学 Rigaku 仪, Cu K_{α1} 射线.

2 实验结果

2.1 LiCl-(2ZnCl₂·KCl)系

本系的实验数据列于表 1, 由数据绘出的相图见图 2. 由图可见, 体系中含 LiCl 33.3% (摩尔分数, 下同) 和 (2ZnCl₂·KCl) 66.7% 处有一个固液同组成的三元化合物. 在三元坐标中这个化合物的组成为 LiCl 33.3%, KCl 22.3% 和 ZnCl₂ 44.4%, 因此, 这个化合物的化学式应为 3LiCl·2KCl·4ZnCl₂ 或 Li₃K₂Zn₄Cl₁₃, 它在 245 °C 熔化. 化合物与 LiCl 之间存在共晶点, 温度 198 °C, 含 LiCl 47.3%, 此共晶点在三元坐标中的组成为: LiCl 47.3%; KCl 17.7% 和 ZnCl₂

表 1 LiCl-(2ZnCl₂·KCl)系数据

Table 1 The data in pseudo-system LiCl-(2ZnCl₂·KCl)

No.	$x_{LiCl}(\%)$	$T_l / ^\circ C$	$T_s / ^\circ C$
1	0.0	271	
2	6.1	258	219
3	11.7	248	220
4	17.8	240	
5	20.0	230	
6	22.7	222	222
7	22.4	224	
8	26.5	234	
9	29.6	242	224
10	33.3	245	245
11	36.0	239	195
12	41.8	220	196
13	42.2	210	
14	44.0	208	
15	47.3	198	198
16	49.0	210	184
17	55.2	240	190
18	60.0	252	202
19	67.5	297	201
20	71.0	358	176
21	75.3	376	202
22	83.5	509	198
23	100	605	

35.0%. 此三元化合物与侧边二元化合物 2ZnCl₂·KCl 之间还有另一个共晶点, 温度 222 °C, 含 LiCl 22.7%, 在三元坐标中的组成为: LiCl 22.7%; KCl 26.0% 和 ZnCl₂ 51.3%.

2.2 LiCl-(ZnCl₂·2KCl)系

本系的实验数据列于表 2, 由数据绘出的相图见图 3. 由图可见, 在本体系中含 LiCl 为 80.0% 时, 有一个固液异组成化合物生成. 在三元坐标中组成

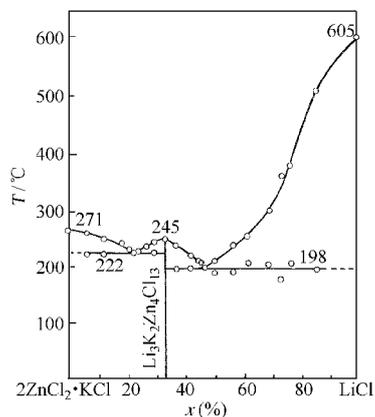


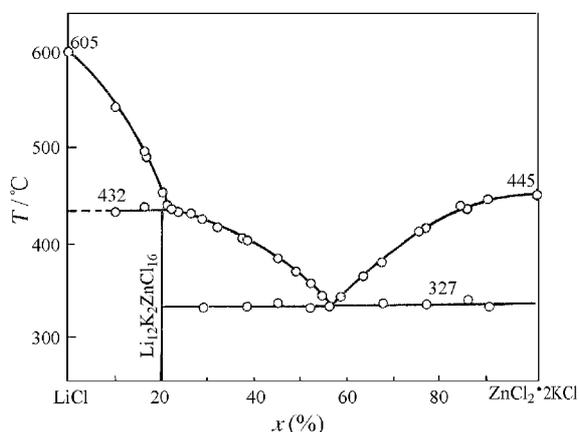
图 2 LiCl-(2ZnCl₂·KCl)侧二元系相图

Fig.2 The phase diagram of pseudo-binary system LiCl-(2ZnCl₂·KCl)

表 2 LiCl-(ZnCl₂·2KCl)赝二元系数据Table 2 The data of pseudo-binary system LiCl-(ZnCl₂·2KCl)

No.	$x_{LiCl}(\%)$	$T_l/\text{°C}$	$T_s/\text{°C}$
1	100	605	
2	90.0	543	430
3	83.4	493	436
4	83.1	488	
5	80.0	451	
6	78.8	436	
7	77.7	432	432
8	76.5	430	
9	73.8	428	
10	71.4	425	325
11	68.0	419	
12	63.0	403	
13	62.0	401	327
14	55.0	380	330
15	51.3	375	
16	48.0	352	324
17	46.0	337	
18	44.0	327	327
19	41.9	338	
20	37.0	360	
21	32.8	377	328
22	24.9	407	
23	23.8	410	327
24	16.3	432	
25	14.7	428	331
26	10.5	440	322
27	0.0	445	

为LiCl 80.0%, KCl 13.3%和 ZnCl₂ 6.7%. 相当的化学式: 12LiCl·2KCl·ZnCl₂ 或为 Li₁₂K₂ZnCl₁₆. 此化合物在温度432 °C时发生转熔(包晶)反应, 分解为LiCl

图 3 LiCl-(ZnCl₂·2KCl)赝二元系相图Fig.3 The phase diagram of pseudo-binary system LiCl-(ZnCl₂·2KCl)

和组成为 LiCl 77.7%、KCl 14.7%、ZnCl₂ 7.6%的液相. 与ZnCl₂·2KCl在含LiCl 44.0%(LiCl 44.0%、KCl 37.4%、ZnCl₂ 18.6%)处有一共晶点, 温度327 °C.

2.3 2ZnCl₂·KCl-ZnCl₂·2KCl 系

文献中在报道 ZnCl₂-KCl 时^[4], 作为体系的一部分, 粗略地描述了这一赝二元系, 其中许多细节不清楚. 因此本文进行了重复测定. 此赝二元系的数据见表 3, 相应的相图见图 4.

由图 4 可见, 本体系中有一个固液异组成化合物 4ZnCl₂·5KCl 或 K₅Zn₄Cl₁₃ 生成, 它在 249 °C 熔化并分解为表 3 中序号为 13 的液相(组成含 ZnCl₂·2KCl 65.0%, 在 ZnCl₂-KCl 坐标中为 ZnCl₂ 55.0%, KCl 45.0%)和组成为 ZnCl₂·2KCl 的固相. 此化合物与 2ZnCl₂·KCl 之间还形成一个 232 °C 熔化的共晶点, 含(ZnCl₂·2KCl) 45.0%, 在 ZnCl₂-KCl 坐标中为 ZnCl₂ 51.6%, KCl 48.4%.

2.4 新物相的确定

上述三个赝二元系中的三个新物相: (A) Li₃K₂Zn₄Cl₁₃, (B) Li₁₂K₂ZnCl₁₆ 和 (C) K₅Zn₄Cl₁₃ 的组成

表 3 (2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl)系数据Table 3 The data in pseudo-binary system(2ZnCl₂·KCl)-(ZnCl₂·2KCl)

No.	$x_{ZnCl_2 \cdot 2KCl}(\%)$	$T_l/\text{°C}$	$T_s/\text{°C}$
1	0.0	271	
2	6.5	268	231
3	14.0	261	234
4	24.0	256	230
5	32.0	248	233
6	38.5	240	230
7	41.5	235	
8	45.0	232	232
9	47.0	233	
10	49.5	236	
11	53.6	242	230
12	59.3	247	233
13	65.0	249	
14	65.5	263	
15	66.6	292	249
16	70.0	320	248
17	75.0	357	251
18	82.0	387	252
19	90.0	424	247
20	100	445	

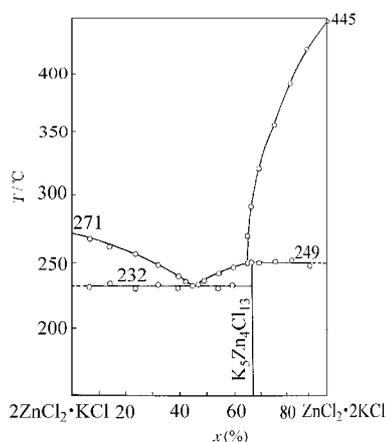


图4 $(2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{KCl})-(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl})$ 赝二元系相图
Fig.4 The phase diagram of pseudo-binary system $(2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{KCl})-(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl})$

均按照塔曼三角形法来确定,即实验中每一次样品均取等质量,在同一升温速率($10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)以及其他条件完全相同的情况下记录 DTA 曲线,以各个固相线的峰高对组成作出塔曼三角形,取三角形顶尖的位置而确定新物相的组成。

相图的液相线全部采用目测变温法测定,DTA 测定的试样是和目测变温法所用的是同一试样。

用 XRD 测定了(A)、(B)、(C),和 $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{KCl}$ (D)、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ (E) 的 X 射线谱. 试样均置于烧封的玻璃管中,在低于熔化温度约 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 下,进行 48 h 的退火. 因为退火的温度比较低,看来试样仍未达到平衡,几个化合物的晶系分别都很低,谱线复杂. 尽管如此,但是至少从 XRD 上还是可以看得出来(A)是不同于 LiCl 和(D), (B)是不同于 LiCl 和(E); (C)是不

同于(D)和(E)的新相(图略). 看来,在相当低的温度下退火,欲获得完全平衡的试样以供精细的 XRD 表征还是一个难题,有待进一步采取长时间退火,甚至数月以上的退火以便能获得较为理想的结果。

3 结论

(1) 研究了 $\text{LiCl}-(2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{KCl})$, $\text{LiCl}-(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl})$ 和 $(2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{KCl})-(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl})$ 三个赝二元系. 获得了一个固液同组成熔化的 $\text{Li}_3\text{K}_2\text{Zn}_4\text{Cl}_{13}$ 以及两个固液异组成熔化的 $\text{Li}_{12}\text{K}_2\text{ZnCl}_{16}$ 和 $\text{K}_5\text{Zn}_4\text{Cl}_{13}$ 共三个新化合物. 熔化温度分别为 245 、 432 和 $249\text{ }^\circ\text{C}$.

(2) 获得了熔化温度很低的,只有 $198\text{ }^\circ\text{C}$ 的一个共晶熔盐,成分为 LiCl 47.3%, KCl 17.7% 和 ZnCl_2 35.0%.

References

- 1 Duan, S. Z.; Qiao, Z. Y. Molten salt chemistry: principle and application. Beijing: The Metallurgical Industry Press, 1990: 29 [段淑贞, 乔芝郁. 熔盐化学: 原理和应用. 北京冶金工业出版社, 1990: 29]
- 2 Sangster, J.; Pelton, A. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1987**, **16**(3): 509
- 3 Liu, S. Q.; Liu, Y.; Zhang, Q. Y. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1984**, **5**(6): 765 [刘淑祺, 刘影, 张启运. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1984**, **5**(6): 765]
- 4 Duke, F. R.; Fleming, R. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, **104**: 253
- 5 Коршунов, Б. Г. Дробот, Д. В.; и др. *Ж. Н. Х.*, **1965**, **10**(7): 1675
- 6 Коршунов, Б. Г.; Дробот, Д. В.; и др. *Ж. Н. Х.*, **1965**, **10**(8): 1901