

# LaCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 体系的液相限<sup>①</sup>

郑朝贵 包成林 乔芝郁\* 叶于浦

(北京 大学)

## 摘 要

借助DTA研究了LaCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>三元体系的液相限。发现本体系内有对应于LaCl<sub>3</sub>和 $\alpha$ -固溶体(SrCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>)的两个液相面和一条带有最低点的二次结晶线,其最低点M的组成(wt.-%)为:42.7LaCl<sub>3</sub>, 25.3 SrCl<sub>2</sub>, 32.0CaCl<sub>2</sub>,温度为620℃。

关键词: LaCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 三元体系 液相限

作为系列研究含稀土氯化物的三元相图工作之一,本文报道了测定LaCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>三元体系液相限的结果。该相图未见文献报道,但相关的二个三元体系相图已有文献报道,其中LaCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>与LaCl<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>属二元简单低共熔体系。前者的低共熔点组成为60.7 wt.-%LaCl<sub>3</sub>(698℃)<sup>[1]</sup>;后者的稍有差别:Kuroda<sup>[2]</sup>测定后认为其低共熔点组成为52.1wt.-%LaCl<sub>3</sub>(645℃),而Щевцова<sup>[3]</sup>则认为 是 46.2wt.-%LaCl<sub>3</sub>(630℃)。SrCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub><sup>[4]</sup>二元体系相图属于带有最低点的连续固溶体类型,其最低点的组成为42.0 wt.-% SrCl<sub>2</sub>(645℃)。基于以上原因,本文重新考查了各相关二元体系,发现其结果与文献<sup>[1,2,4]</sup>基本一致。但为了数据的统一,本文只采用自己考查的数据。

在考查各相关二元系的基础上,还测定了此三元体系的液相限。

## 1 实验方法

试剂纯度:LaCl<sub>3</sub>为99.99%,其它均为

分析纯。

盐的脱水<sup>[5]</sup>:LaCl<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>分别用无水CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和LaCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O在干燥HCl气氛中,逐级充分脱水。经鉴定脱水效果良好,其熔点分别为775, 868和875℃。

差热分析<sup>[6]</sup>:在天平上用增重法准确配制样品,在充分干燥的气氛中装入石英安瓿中(150mg左右);抽空后熔封,再熔化样品并细心地摇匀,最后退火均匀化,留待热分析。

差热仪用已知熔点的基准物进行标定(同时标定加热与冷却两条工作曲线),加热速度为10℃/min,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为参比物。液相限的热效应是由冷却曲线确定(相应用冷却校正曲线),其他均用加热曲线,选用峰的外推起偏点温度为热效应的温度。

根据相平衡原理,从组成三角形的任一顶点出发的多温截面,如果析出物组成相同,则组成处于该点与二次结晶线间的所有状态点,其二次结晶的温度相同。于是该截面液相限最低点的组成与温度可由三条线(两条液相限与一条水平等温线)交点决定。

①本课题属国家自然科学基金资助项目;本文于1992年7月4日收到

\*北京科技大学

## 2 实验结果与讨论

6个多温截面端点及各截面液相限(图1)转折点的组成与温度, 见表1。

表1 6个多温截面液相限转折点的组成与温度

截面	截面端点的组成 / wt.-%	LaCl <sub>3</sub> / wt.-%	温度 / °C
I	LaCl <sub>3</sub> -17.7SrCl <sub>2</sub> -82.3CaCl <sub>2</sub>	50.0	630
II	LaCl <sub>3</sub> -40.2SrCl <sub>2</sub> -59.8CaCl <sub>2</sub>	44.0	626
III	LaCl <sub>3</sub> -50.2SrCl <sub>2</sub> -49.8CaCl <sub>2</sub>	45.0	632
IV	LaCl <sub>3</sub> -72.9SrCl <sub>2</sub> -27.1CaCl <sub>2</sub>	62.0	650
V	CaCl <sub>2</sub> -56.5LaCl <sub>3</sub> -43.5SrCl <sub>2</sub>	36.0(CaCl <sub>2</sub> )	634
VI	CaCl <sub>2</sub> -37.0LaCl <sub>3</sub> -63.0SrCl <sub>2</sub>	44.0(CaCl <sub>2</sub> )	648

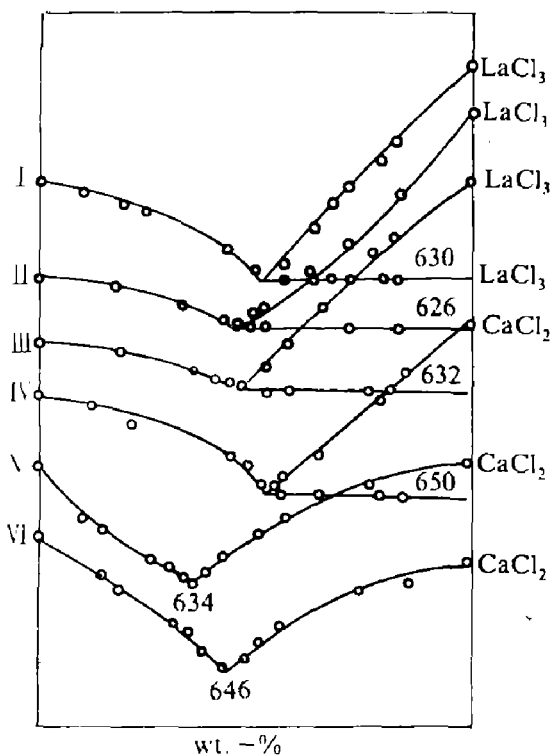


图1 六个截面液相限

把上述六个截面液相限转折点的组成与温度正交投影于底面组成三角形上, 连接起来就成为二次结晶线, 延长相交就获得本体系的正交投影图(图2)。

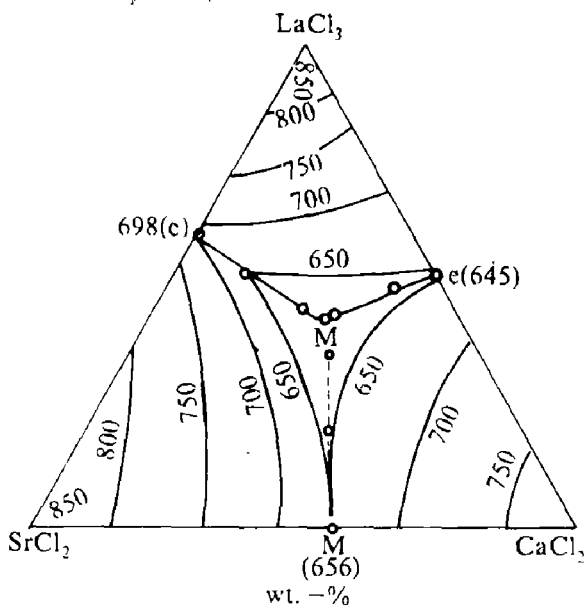
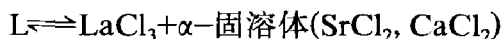


图2 LaCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>三元系正交投影图

由图2可见, 本体系内有二个分属 LaCl<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -固溶体(SrCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>)的液相面和一条二次结晶线。由于 SrCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 体系属带有最低点的连续固溶体类型, 故当组成进入三元体系之后, 影响二次结晶线也有一个最低点 M, 其组成与温度为: 42.7 wt.-% LaCl<sub>3</sub>, 25.3 wt.-%SrCl<sub>2</sub>, 32.0 wt.-%CaCl<sub>2</sub>; 620°C。

此二次结晶线发生的反应为



### 参考文献

- 1 Blachnik R, Alberts G, Enninga E. Z. Anorg Allg. Chem., 1985, 522: 207.
- 2 Kuroda T. Chem. Abstract, 1958, 52: 87956.
- 3 Шевцова З Н. Труды Митхт им М. В. Ломоносова. М. Госхимиздат: 1958, Вып. 7, 112.
- 4 Carlo Sandonnini, Gazz Chem. Ital. 1914, 44(1): 335.
- 5 郑朝贵, 张亚钢, 陈集林, 叶于浦, 北京大学学报(自然科学版), 1987, (6): 72.
- 6 郑朝贵, 叶于浦, 高等学校化学学报, 1988, 9(5): 423.