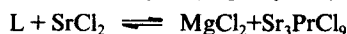
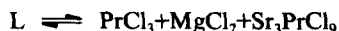


PrCl₃-SrCl₂-MgCl₂ 三元体系相图的研究

郑朝贵* 郑燕珂

(北京大学化学系 北京 100871)

摘要 借助于 DTA 研究了 PrCl₃-SrCl₂-MgCl₂ 三元体系相图. 发现本体系内有对应于 PrCl₃, SrCl₂, MgCl₂ 和 Sr₃PrCl₉ 的四个液相面、五条两次结晶线、一个三元低共熔点 E (25.0wt% PrCl₃, 41.5wt% SrCl₂, 33.5wt% MgCl₂; 538℃) 和三元转熔点 P (23.0wt% PrCl₃, 43.5wt% SrCl₂, 33.5wt% MgCl₂; 544℃). 体系内有两个四相平衡反应为:



关键词 体系, 相图, PrCl₃, PrCl₃-SrCl₂-MgCl₂

熔盐体系相图, 对于研究熔盐体系的各种物理化学性质, 电解制备金属, 探讨相图规律, 开发稀土固体配合物及由准确的测定相图提取热力学数据, 具有重要意义. 本文测定了该三元体系相图.

其相关的二元体系相图, 文献均有报道. SrCl₂-MgCl₂^[1]与 PrCl₃-MgCl₂^[2]体系均属简单低共熔体系. 前者 e 为 (59.7wt% SrCl₂, 538℃), 后者 e 为 (59.8wt% PrCl₃, 645℃). 我们重新考察上述两个二元体系, 发现其相图类型与文献一致. 但前者的低共熔点值却为 (59.7wt% SrCl₂, 557℃); 后者与文献[2]一致. 郑朝贵等^[3]重新考察过 PrCl₃-SrCl₂ 体系, 其结果为固液异组成型相图, 无变点分别为 e (66.0wt% PrCl₃, 620℃) 与 p (64.5wt% PrCl₃, 632℃). 为了全文数据的一致性, 本文采用自己的考察结果.

在考察各相关二元体系相图的基础上, 本文测定该体系相图. 全文共测定五个多温截面, 及其在组成三角形内的分布 (见图 1~5).

1 实验

1.1 试剂

Pr₂O₃ 纯度 99.7%, MgCl₂ · 6H₂O(A.R.), SrCl₂ · 6H₂O(A.R.). 其他所用的化学试剂均为 A.R. 级.

1.2 盐的脱水方法

用 HCl 转化 Pr₂O₃, 制取 PrCl₃ · 6H₂O. PrCl₃ · 6H₂O, SrCl₂ · 6H₂O 和 MgCl₂ · 6H₂O 在 P₂O₅ 干燥箱中经过预脱水后, 在干燥 HCl 气氛中减压逐级充分脱水, 测定它们的熔点分别为 786, 868 和 713℃.

1.3 样品配制

操作在 P₂O₅ 干燥箱中进行, 将样品装入石英安瓿, 经天平准确称重, 用量约 150mg.

抽真空后封口熔融, 仔细摇匀, 然后退火均匀化.

1.4 差热分析

安瓿底部有一凹坑, 以便放置镍铬-镍铝热电偶. 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), 加热速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Al_2O_3 为参比物. 除液相限的热效应是用冷却曲线 (相应用冷却校正曲线) 确定外, 其他均用加热曲线, 采用峰的外推起偏点温度为热效应的温度.

2 结果

五个多温截面见图 1~5. 图中“L”为液相; “X”为 Sr_3PrCl_9 .

五个截面液相限转折点的组成与温度见表 1.

表 1 五个截面液相限转折点的组成与温度

截 面		第一转折点		第二转折点		截 面		第一转折点		第二转折点	
		组成 wt% PrCl_3	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	组成 wt% PrCl_3	温度 ($^{\circ}\text{C}$)			组成 wt% PrCl_3	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	组成 wt% PrCl_3	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
I	34.3% SrCl_2 - PrCl_3 65.7% MgCl_2	39.0	592			IV	75.6% SrCl_2 - PrCl_3 24.4% MgCl_2	43.0	577	40.0	584
II	45.4% SrCl_2 - PrCl_3 54.6% MgCl_2	31.0	580			V	83.8% SrCl_2 - MgCl_2 16.2% PrCl_3	36.0 (MgCl_2)	550		
III	63.0% SrCl_2 - PrCl_3 37.0% MgCl_2	34.0	564	32.0	570						

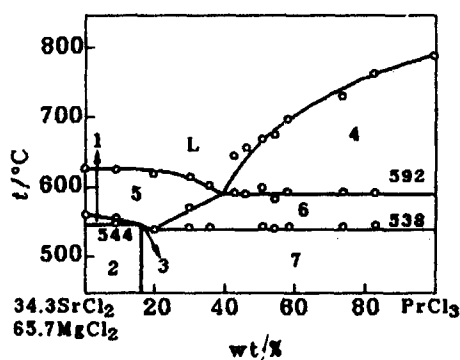


图 1 截面 I

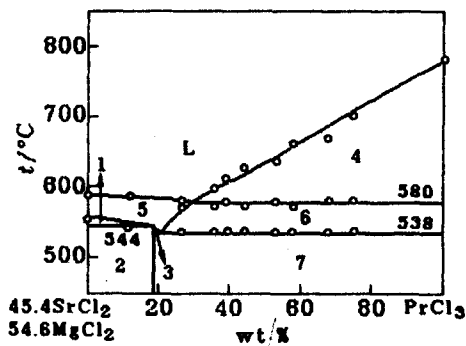


图 2 截面 II

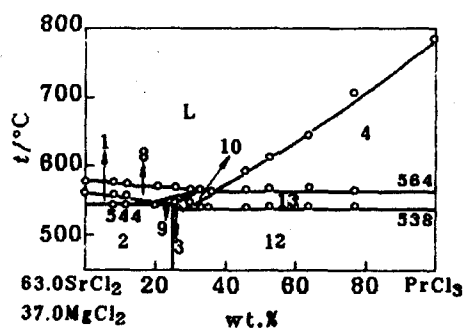


图 3 截面 III

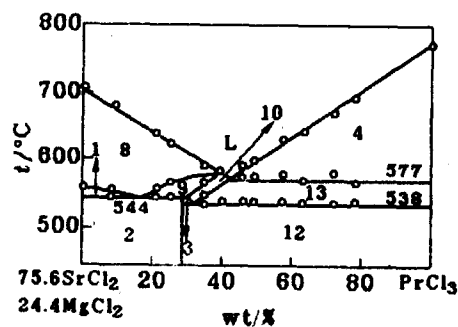


图 4 截面 IV

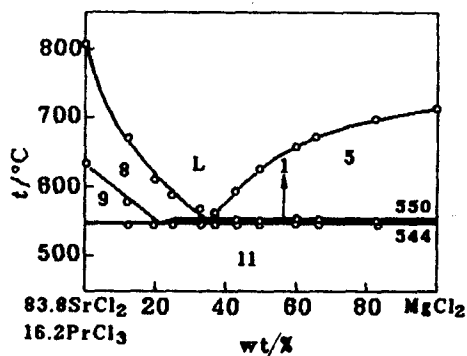


图 5 截面 V

1. L+MgCl₂+SrCl₂; 2. X+MgCl₂+SrCl₂;
3. L+X+MgCl₂; 4. L+PrCl₃; 5. L+MgCl₂;
6. L+MgCl₂+PrCl₃; 7. X+MgCl₂+PrCl₃;
8. L+SrCl₂; 9. L+SrCl₂+X; 10. L+X;
11. X+SrCl₂+MgCl₂; 12. X+PrCl₃+MgCl₂;
13. L+X+PrCl₃.

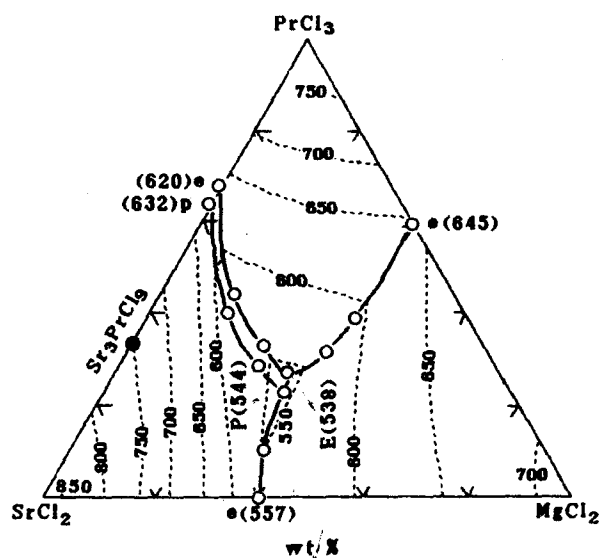
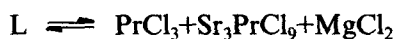
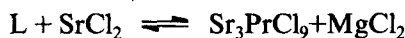


图 6 PrCl₃-SrCl₂-MgCl₂ 三元体系相图

把上述五个截面液相限转折点的组成与温度正交投影于底面三角形上, 把相关点依次连接起来就成为两次结晶线, 延长相交得到三元无变点的组成; 无变点的温度, 由所有样品的差热峰在无变点时相变的热效应对应温度的平均值决定. 本体系所发生的两个三元反应及其对应无变点的组成与温度如下:



E (25.0wt% PrCl₃, 41.5wt% SrCl₂, 33.5wt% MgCl₂; 538°C)



P (23.0wt% PrCl₃, 43.5wt% SrCl₂, 33.5wt% MgCl₂; 544°C)

本体系的投影与等温截面图见图 6.

参考文献

- 1 Sandonnini, C., *Gazz. Chim. Ital.*, **1914**, *44*(1), 344.
- 2 郑朝贵, 刘红平, 乔芝郁, 叶于浦, 金属学报, **1990**, *26*(1), B68.
- 3 郑朝贵, 王晓临, 乔芝郁, 叶于浦, 北京大学学报(自然科学版), **1989**, *25*(5), 658.

Phase Diagram of Ternary System $\text{PrCl}_3\text{--SrCl}_2\text{--MgCl}_2$

Zheng, Chao-Gui* Zheng, Yan-Ke

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract The phase diagram of ternary system $\text{PrCl}_3\text{--SrCl}_2\text{--MgCl}_2$ has been investigated by means of DTA. Four surfaces corresponding to the primary crystallization of PrCl_3 , SrCl_2 , MgCl_2 and Sr_3PrCl_9 respectively, five univariant lines related to the secondary crystallization, ternary eutectic point E (25.0wt% PrCl_3 , 41.5wt% SrCl_2 , 33.5wt% MgCl_2 ; 538°C) and ternary peritectic point P (23.0wt% PrCl_3 , 43.5wt% SrCl_2 , 33.5wt% MgCl_2 ; 544°C) were found. The two reactions occurred in the system are:

