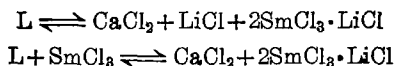


SmCl₃-CaCl₂-LiCl 体系相图的研究

张翔凤* 孟波

(东北工学院化学系, 沈阳, 110006)

利用 DTA 研究了 SmCl₃-CaCl₂-LiCl 三元体系的相图。发现该体系有对应 SmCl₃, CaCl₂, LiCl, 2SmCl₃·LiCl 的四个液相面、五条两次结晶线、一个三元低共熔点 *E*[23.0(mol%)SmCl₃, 19.5(mol%)CaCl₂, 282°C]、一个三元转熔点 *P*[28.5(mol%)SmCl₃, 22.0(mol%)CaCl₂, 370°C]。对应的两个四相平衡反应为:



研究稀土熔盐相图对于了解稀土化合物的基本物理化学性质及电解制取稀土金属都具有重要意义。作为稀土氯化物熔盐相图系列研究的一部分, 本文利用差热分析方法研究了尚未见文献报道的 SmCl₃-CaCl₂-LiCl 三元体系相图。与该三元体系相关的 CaCl₂-LiCl 二元相图已有文献报道^[1,2], 它属于简单低共熔型, 文献[1]低共熔点 *e*₂[43.3(wt%)LiCl, 487°C]。文献[2]则为[40.2(wt%)LiCl, 496°C]。本文重新考察了 CaCl₂-LiCl 体系, 结果与文献[2]相同。在研究该三元相图之前, 测定了另两个相关二元相图^[3]。其中 SmCl₃-CaCl₂ 为简单低共熔体系, *e*₁[55.8(mol%)SmCl₃, 545°C]。SmCl₃-LiCl 相图属于有化合物分解的类型, 异分熔点化合物为 2SmCl₃·LiCl, 分解温度 434°C, 转熔点 *p* 组成为 39.0(mol%)SmCl₃。低共熔点 *e*₃ 为 31.5(mol%)SmCl₃, 395°C。

实 验

制备无水盐 CaCl₂(A.R.), LiCl(A.R.) 均在干燥 HCl 气氛中减压加热充分脱水。CaCl₂ m.p. 775°C, LiCl m. p. 610°C。用 HCl(A.R.) 氯化 Sm₂O₃(99.9 wt%), 将所得 SmCl₃·6H₂O 置于 P₂O₅ 干燥器中初步脱水, 然后在干燥 HCl 气氛中减压加热, 逐级脱水^[4], m.p. 676°C。

配制样品 在 P₂O₅ 干燥箱中操作。将样品装入石英安瓿, 准确称重, 用量 150 mg 左右。抽真空后封口、熔融, 在 400°C 下退火 6 h 均匀化。

差热分析 石英安瓿底部的凹坑座在 NiCr-NiSi 热电偶上, 差热仪(丹东仪器厂 OFS-II 型, 经改装)用已知相变点的基准物标定(同时标定加热与冷却两条工作曲线)。加热速率 10 °C/min, Al₂O₃ 为参比物, 温度误差 ±3°C。液相限温度用冷却曲线确定, 其他采用加热曲线峰的外推起始温度。

结 果

共测定五个多温截面, 它们在组成三角形内的分布见图 1。各多温截面液相限转折点的组

表1 各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 | |
|--|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | SmCl ₃ (mol%) | T(°C) | SmCl ₃ (mol%) | T(°C) |
| I ~ LiCl(83.4 mol%) CaCl ₂ (16.6 mol%) | 27.5 | 380 | 36.0 | 385 |
| II LiCl(67.7 mol%) CaCl ₂ (32.3 mol%) | 7.5 | 452 | 29.5 | 390 |
| III LiCl(47.3 mol%) CaCl ₂ (52.7 mol%) | 41.0 | 480 | | |
| IV LiCl(26.4 mol%) CaCl ₂ (73.6 mol%) | 49.0 | 505 | | |
| V LiCl(86.3 mol%) SmCl ₃ (13.7 mol%) | 28.0* | 440 | | |

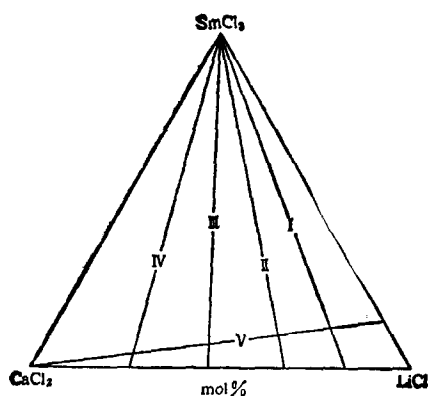
* CaCl₂(mol%).

图1 多温截面的分布

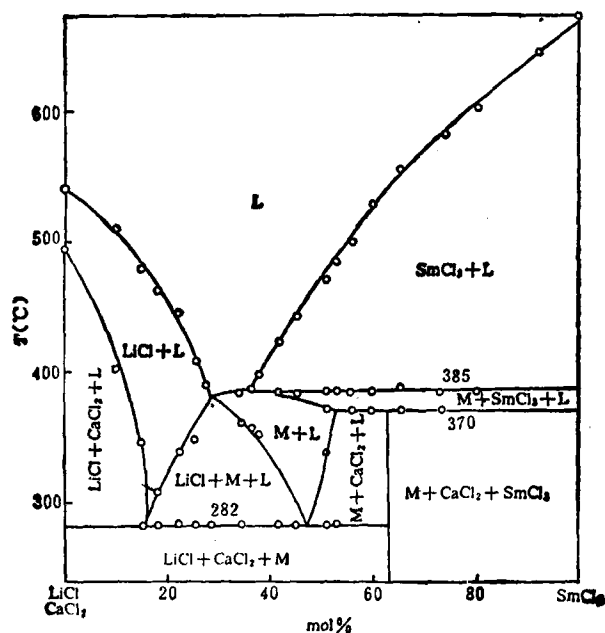


图2 截面I

成与温度见表 1. 截面 I, II, III, V 见图 2—5. 截面 IV 与 III 类型同, 从略. 图中 L 代表液相, M 代表化合物 $2\text{SmCl}_3 \cdot \text{LiCl}$.

将上述五个多温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, 连接起来即为两次结晶线, 延长相交并根据液相限下四相平衡反应热效应确定无变点 E [23.0(mol%) SmCl_3 , 19.5(mol%) CaCl_2 , 282°C], P [28.5(mol%) SmCl_3 , 22.0(mol%) CaCl_2 , 370°C]. 其投影与等温截面图见图 6.

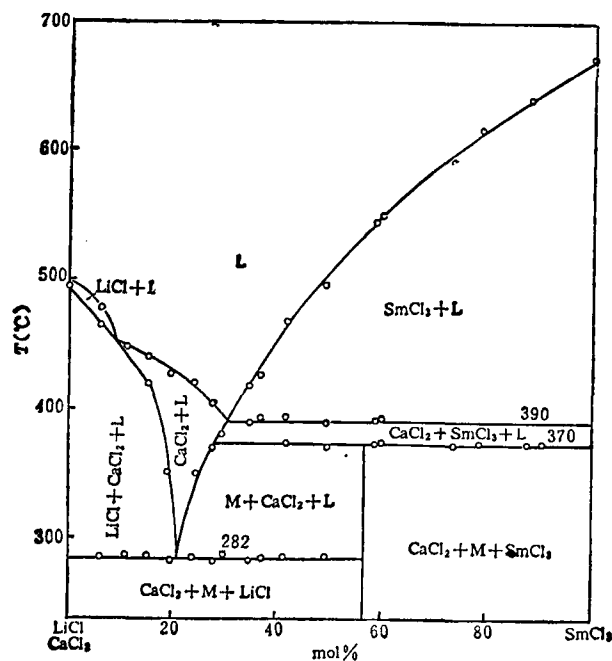


图 3 截面 II

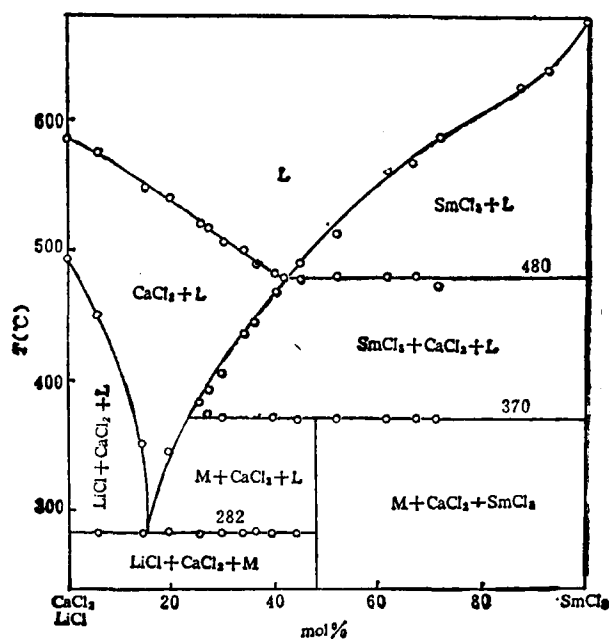


图 4 截面 III

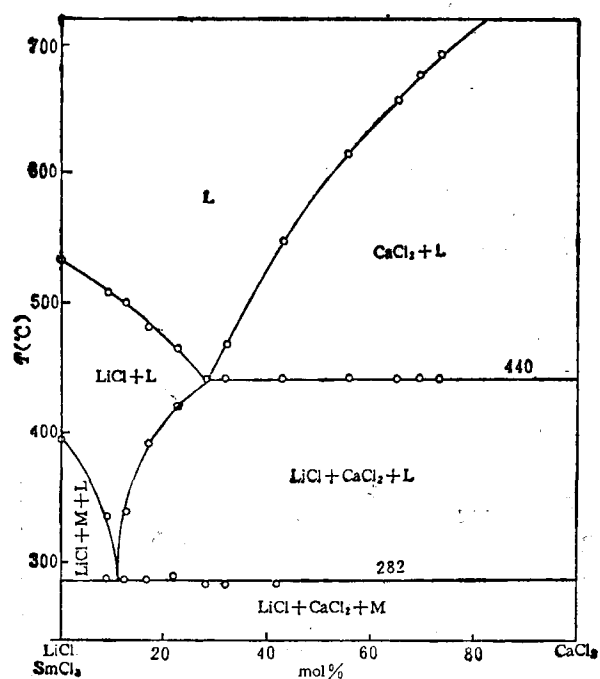


图5 截面 V

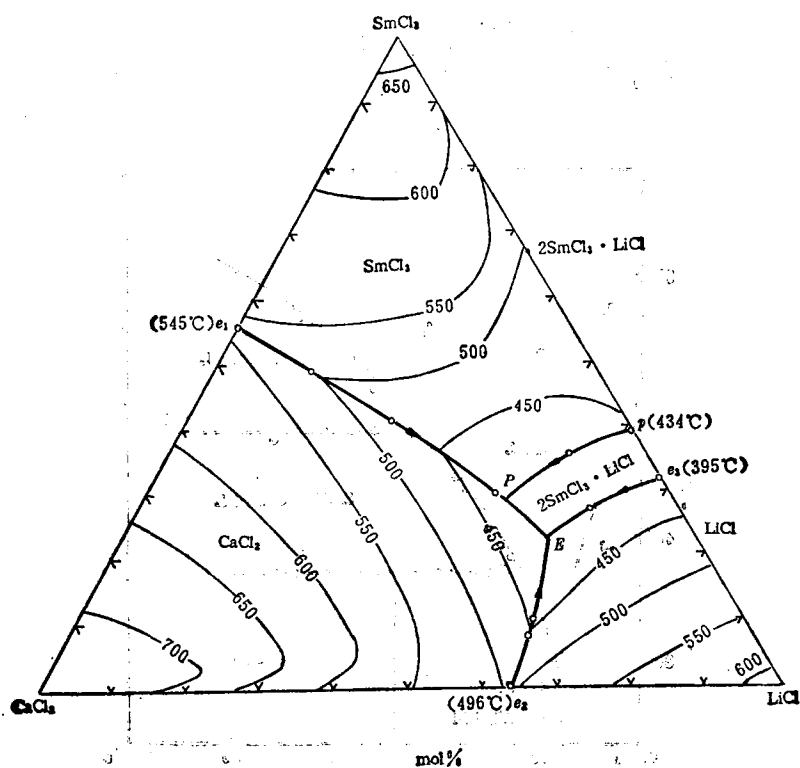


图6 $\text{SmCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-LiCl}$ 体系正交投影与等温截面图

参 考 文 献

- [1] Robert, P. G., *Thermochim. Acta*, **1977**, *18*, 21.
[2] 郑朝贵, 靳 军, 科学通报, **1988**, *33*, 1839.
[3] 张翊凤, 孟 波, 谷云燕, 金属学报, 待发表.
[4] 苏勉曾, 李根培, 化学通报, **1979**, (4), 22.

Phase Diagram of Ternary System $\text{SmCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-LiCl}$

Zhang, Yi-Feng* Meng, Bo

(Department of Chemistry, Northeast University of Technology, Shenyang, 110006)

Abstract

The phase diagram of ternary system $\text{SmCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-LiCl}$ has been investigated by DTA. Four liquidus corresponding to the primary crystallization of SmCl_3 , CaCl_2 , LiCl , $2\text{SmCl}_3\cdot\text{LiCl}$ respectively, five univariant lines related to the secondary crystallization, ternary eutectic point E (23.0 mol% SmCl_3 , 19.5 mol% CaCl_2 , 282°C) and ternary peritectic point P (28.5 mol% SmCl_3 , 22.0 mol% CaCl_2 , 370°C) were found. Two equilibrium reactions with four phases are shown as follows:

