

[文章编号] 1004- 0609(2002) 04- 0842- 04

EuCl₃-KCl 二元系相图^①

张俊卿¹, 刘中兴²

(1. 包头钢铁学院 生物与化学工程系, 包头 014010; 2. 包头钢铁学院 冶金工程研究所, 包头 014010)

[摘 要] 利用差热分析法研究了 EuCl₃-KCl 二元系相图, 发现该体系有两个固液同组成化合物 EuCl₃•3KCl 和 2EuCl₃•KCl, 体系相变点分别为 765 ℃, EuCl₃ 25% (摩尔分数) 和 555 ℃, EuCl₃ 66.7% (摩尔分数); 一个异分熔化化合物 EuCl₃•2KCl, 转熔点为 564 ℃, EuCl₃ 42% (摩尔分数); 3 个低共熔点分别为 650 ℃, EuCl₃ 12% (摩尔分数), 500 ℃, EuCl₃ 55% (摩尔分数) 和 490 ℃, EuCl₃ 85% (摩尔分数)。同时探讨了相图的某些规律。

[关键词] EuCl₃-KCl; 二元体系; 相图; 相图规律

[中图分类号] O 642.4

[文献标识码] A

研究稀土熔盐体系相图对于了解稀土化合物的基本物理化学性质, 探讨相图规律和开发含稀土的固体配合物和电解制取稀土金属具有重要意义^[1~4]。作为 EuCl₃ 熔盐相图系列研究的一部分, 本文作者利用差热分析法研究了尚未见文献报道的 EuCl₃-KCl 二元系相图。

1 实验

1.1 试剂与仪器

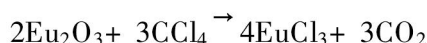
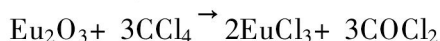
试剂: Eu₂O₃ 纯度 99.95%, AgNO₃ 为基准试剂, 其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

仪器: 反应管为内径 25 mm, 长 400 mm 的优质玻璃管, 管式电阻炉为 SK-0.8-9 型, 控温仪由 DRZ-4 电阻炉温度控制器改装, 电热套输入功率为 17 W; 差热仪由 XWTD-264 自动平衡记录仪等改装^[5]; XRD 用 RU-200V 型转靶 X 射线衍射仪, CuK_α 辐射, 35 kV, 80 mA。

1.2 无水盐制备

无水 KCl 在真空中(真空度 < 13.33 Pa)分阶段升温脱水, 测定熔点为 772 ℃。用 CCl₄ 氯化 Eu₂O₃ 制备 EuCl₃^[6], 实验装置如图 1 所示。

在高温下, CCl₄ 与 Eu₂O₃ 发生下列反应:



温度低时反应较慢, 但温度太高时 CCl₄ 发生裂解, 生成氯气和难溶于水易溶于 CCl₄ 的白色物质。在整个反应过程中, CCl₄ 的蒸发速率为 0.8~1.2 g/min, 预加热温度为 120 ℃。氯化条件为 CCl₄ 蒸气连续与 Eu₂O₃ 样品在 450 ℃反应 12 h, 500 ℃反应 10 h, 550 ℃反应 24 h 和 600 ℃反应 10 h。EuCl₃ 样品用摩尔法和 EDTA 配合滴定法测定的含量为 99.9%~100.1%, 用差热仪测定其熔点为 623 ℃。用 X 射线衍射仪分析, 样品为纯的无水 EuCl₃, 未发现其它物相, 如图 2 所示。

1.3 配制样品及差热分析

在分析天平上用增重法准确称取约 150 mg 样品, 在放有 P₂O₅ 的干燥箱中装入石英安瓿, 抽真空后封口, 小心熔化样品并仔细摇匀, 在 350 ℃下退火 10h 使均匀化。石英安瓿底部的凹坑座在 NiCr-NiSi 热电偶上, 差热仪用已知相变点的基准物标定, 加热速率约为 10 ℃/min, 参比物为 Al₂O₃, 温度误差 ±3 ℃, 液相线温度用冷却曲线确定, 其它均采用加热曲线峰的外推起始温度。

2 实验结果

EuCl₃-KCl 体系相图测定结果见表 1 和图 3。发现在该体系内有两个固液同组成化合物 EuCl₃•3KCl 和 2EuCl₃•KCl, 其熔点分别为 D₁(765 ℃, EuCl₃ 25%) 和 D₂(555 ℃, EuCl₃ 66.7%); 一个

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50064001)

[收稿日期] 2001- 09- 11; [修订日期] 2001- 12- 24

[作者简介] 张俊卿(1956-), 男, 教授, 硕士。

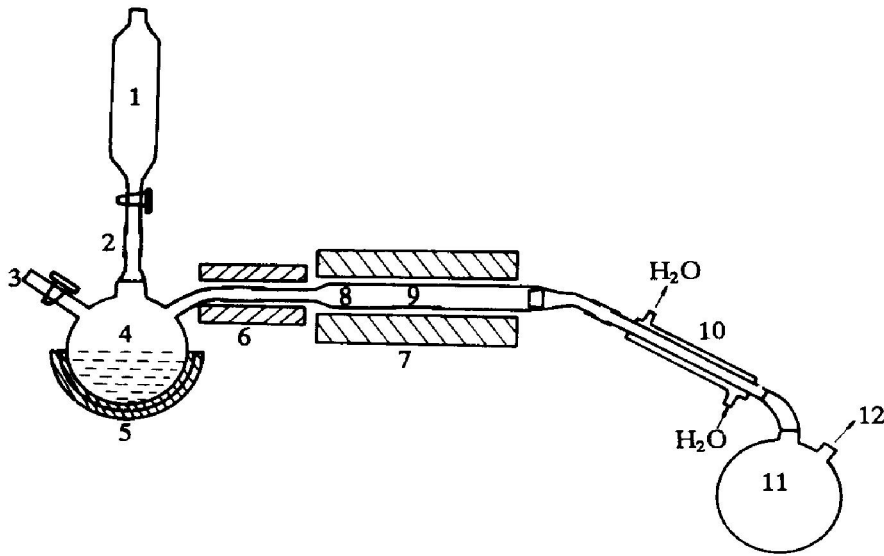


图 1 EuCl_3 制备装置图

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus used to prepare anhydrous EuCl_3

1— CCl_4 dropping funnel; 2—Teflon tubing; 3—Argon gas inlet; 4— CCl_4 distilling flask; 5—Heating mantle; 6—Pre heater; 7—Tube furnace; 8—Reaction tube; 9— Eu_2O_3 sample; 10—Condenser; 11— CCl_4 receiver; 12—Silica gel tube

表 1 $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ 体系的 DTA 测试数据

Table 1 Testing data of $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ system by DTA

$x(\text{EuCl}_3)/\%$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$		
	1	2	3
0			775
4.1		650	750
7.9		652	718
9.8		648	683
13.8		650	684
16.0		648	715
20.1		652	745
25.0			765
30.1		565	739
35.6	500	564	686
39.6	502	564	615
45.1		498	550
47.7		500	544
50.5		500	530
57.8		498	518
63.6		498	545
71.6		490	542
74.8		488	536
81.9		490	506
88.1		492	546
90.6		488	570
94.4		488	602
100			623

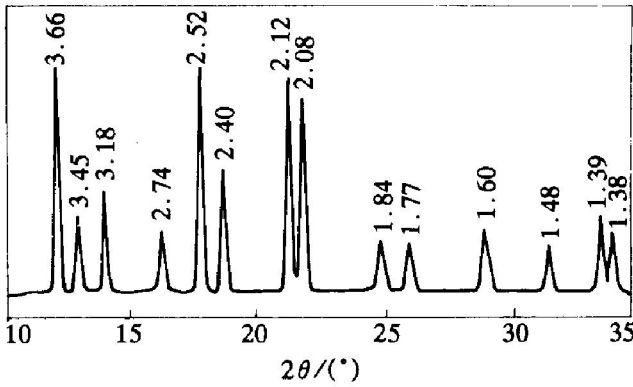


图 2 EuCl_3 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of EuCl_3 sample

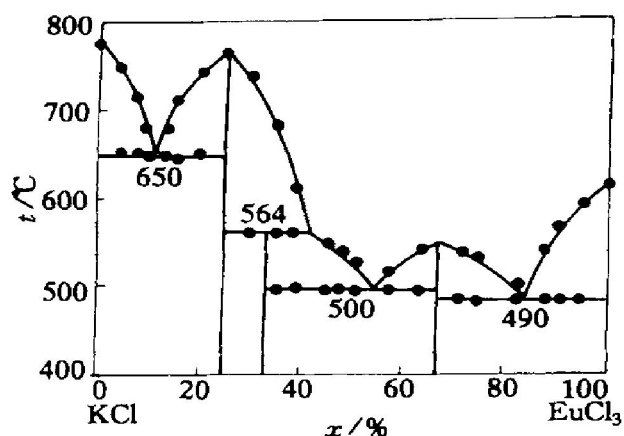
异分熔化化合物 $\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$, $564\text{ }^{\circ}\text{C}$ 该化合物分解, 转熔点时组成为 EuCl_3 42%; 3 个低共熔点分别为 E_1 ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, EuCl_3 12%), E_2 ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, EuCl_3 55%) 和 E_3 ($490\text{ }^{\circ}\text{C}$, EuCl_3 85%)。

3 M^{n+} 离子反极化作用对 $\text{EuCl}_3\text{-MCl}_n$ 相图类型的影响

在 $\text{EuCl}_3\text{-MCl}_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Pb}$) 体系中, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 时, 由于其均属于元素周期表中同一主族元素, 从 Li 到 K 离子半径逐渐增大而离子所带电荷却相同, 故离子反极化作用逐渐变弱, 有利于化合物生成。由表 2 也可看出, $\text{EuCl}_3\text{-LiCl}$ 体系只生成一个固液异组成化合物, $\text{EuCl}_3\text{-NaCl}$ 体系生成两个固液异组成化合物, 而

表 2 $\text{EuCl}_3\text{-MCl}_n$ 体系相图($M = \text{Li, Na, K, Mg, Ca, Pb}$)^[7~11]Table 2 Phase diagrams of binary system $\text{EuCl}_3\text{-MCl}_n$ ($M = \text{Li, Na, K, Mg, Ca, Pb}$)

MCl_n	Type of phase diagram	Compounds
LiCl	E, P	$P(\text{LiCl} \cdot \text{EuCl}_3)$
NaCl	E, P_1, P_2	$P_1(3\text{NaCl} \cdot \text{EuCl}_3), P_2(2\text{NaCl} \cdot \text{EuCl}_3)$
KCl	$E_1, D_1, E_2, P, D_2, E_2$	$D_1(3\text{KCl} \cdot \text{EuCl}_3), P(2\text{KCl} \cdot \text{EuCl}_3), D_2(\text{KCl} \cdot 2\text{EuCl}_3)$
MgCl_2	E, P	$P(3\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{EuCl}_3)$
CaCl_2	E, P	$P(3\text{CaCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3)$
PbCl_2	E, P_1, P_2	$P_1(3\text{PbCl}_2 \cdot \text{EuCl}_3), P_2(2\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{EuCl}_3)$

图 3 $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ 相图Fig. 3 Phase diagram of $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$

$\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ 体系除了生成两个固液同组成化合物, 还有一固液异组成化合物生成。当 $\text{EuCl}_3\text{-MCl}_2$ 体系中的 $M = \text{Mg, Ca, Pb}$ 时, 由于 Pb^{2+} 离子半径 (120 pm) 远大于 Mg^{2+} (65 pm) 和 Ca^{2+} (99 pm), 故 Pb^{2+} 离子反极化作用小, 有利于化合物生成; $\text{EuCl}_3\text{-PbCl}_2$ 系相图类型较 $\text{EuCl}_3\text{-MgCl}_2$ 和 $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 系复杂, 有两个固液异组成化合物生成。

由于相图变化是有规律的, 因而由已知相图预示未测定相图也是可能的。

[REFERENCES]

- [1] 张翊凤, 孟 波. $\text{SmCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-LiCl}$ 体系相图的研究 [J]. 化学学报, 1991, 49(9): 839- 843.
ZHANG Yifeng, MENG Bo. Phase diagram of ternary system $\text{SmCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-LiCl}$ [J]. Acta Chimica Sinica, 1991, 49(9): 839- 843.
- [2] 张翊凤, 孟 波, 谷云燕. $\text{SmCl}_3\text{-CaCl}_2$ 及 $\text{SmCl}_3\text{-LiCl}$ 体系相图的研究 [J]. 金属学报, 1991, 27(6): B438 - B439.
ZHANG Yifeng, MENG Bo, GU Yun-yan. Phase diagrams of binary systems $\text{SmCl}_3\text{-CaCl}_2$ and $\text{SmCl}_3\text{-LiCl}$

[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1991, 27(6): B438 - B439.

- [3] 王淑兰, 张翊凤, 隋殿鹏. $\text{SmCl}_3\text{-PbCl}_2$ 和 $\text{SmCl}_3\text{-PbCl}_2\text{-CaCl}_2$ 系相图的研究 [J]. 金属学报, 1993, 29 (2): B70- B73.

WANG Shu-lan, ZHANG Yifeng, SUI Dian-peng. Phase diagrams of $\text{SmCl}_3\text{-PbCl}_2$ and $\text{SmCl}_3\text{-PbCl}_2\text{-CaCl}_2$ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1993, 29 (2): B70 - B73.

- [4] 郑朝贵, 赵仲冬, 王嗣强. $\text{GdCl}_3\text{-LiCl}$ 及 $\text{GdCl}_3\text{-PbCl}_2$ 二元系相图的研究 [J]. 稀土, 1993, 14(1): 65- 66.

ZHENG Chaogui, ZHAO Zhong-dong, WANG Si-qiang. Phase diagrams of binary systems $\text{GdCl}_3\text{-LiCl}$ and $\text{GdCl}_3\text{-PbCl}_2$ [J]. Chinese Rare Earths, 1993, 14(1): 65 - 66.

- [5] 张俊卿, 吴志华, 王明生. 差热分析仪 [J]. 仪器仪表与分析监测, 1996(2): 37- 38.

ZHANG Jun-qing, WU Zhi-hua, WANG Ming-sheng. Differential thermal analyzer [J]. Instrumentation • Analysis • Monitoring, 1996(2): 37- 38.

- [6] 张俊卿, 吴志华, 王明生. 无水 EuCl_3 的制备 [J]. 稀有金属, 1996, 20(6): 475- 476.

ZHANG Jun-qing, WU Zhi-hua, WANG Ming-sheng. Preparation of anhydrous europium chloride [J]. Rare Metals, 1996, 20(6): 475- 476.

- [7] 郑朝贵, 黄受林, 王嗣强. $\text{YbCl}_3\text{-MCl}_n$ 体系相图的研究 [J]. 物理化学学报, 1994, 10(4): 342- 347.

ZHENG Chaogui, HUANG Shoulin, WANG Si-qiang. Phase diagram of binary systems $\text{YbCl}_3\text{-MCl}_n$ ($M = \text{Li, Mg, Ca, Pb; } n = 1 \text{ or } 2$) [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 1994, 10(4): 342- 347.

- [8] 张俊卿, 吴志华, 李玉生, 等. $\text{EuCl}_3\text{-LiCl}$ 二元系相图的研究 [J]. 稀土, 1996, 17(3): 60, 66.

ZHANG Jun-qing, WU Zhi-hua, LI Yu-sheng, et al. Phase diagram of binary system $\text{EuCl}_3\text{-LiCl}$ [J]. Chinese Rare Earths, 1996, 17(3): 60, 66.

- [9] 张俊卿, 李玉生, 吴志华, 等. $\text{EuCl}_3\text{-MgCl}_2$ 二元系相图的研究 [J]. 包头钢铁学院学报, 1996, 15(3): 9-

11. ZHANG Jun-qing, LI Yu-sheng, WU Zhi-hua, et al. Phase diagram of binary system $\text{EuCl}_3\text{-MgCl}_2$ [J]. Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology, 1996, 15(3): 9–11.
- [10] 张俊卿, 李玉生, 吴志华, 等. $\text{EuCl}_3\text{-PbCl}_2$ 二元系相图的研究 [J]. 稀土, 1996, 17(4): 68–69.
- ZHANG Jun-qing, LI Yu-sheng, WU Zhi-hua, et al. Phase diagram of binary system $\text{EuCl}_3\text{-PbCl}_2$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 54–55.
- [11] 张俊卿, 吴志华, 李玉生, 等. $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 二元系相图 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 54–55.
- ZHANG Jun-qing, WU Zhi-hua, LI Yu-sheng, et al. Phase diagram of binary system $\text{EuCl}_3\text{-PbCl}_2$ [J]. Chinese Rare Earths, 1996, 17(4): 68–69.

Phase diagram of binary system $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$

ZHANG Jun-qing¹, LIU Zhong-xing²

(1. Department of Biological and Chemical Engineering,

Baotou University of Iron and Steel Technology Baotou, Baotou 014010, China;

2. Institute of Metallurgical Engineering,

Baotou University of Iron and Steel Technology Baotou, Baotou 014010, China)

[Abstract] The phase diagram of binary system $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ is investigated by DTA. In the $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ system the melting points of the two congruent compounds $\text{EuCl}_3\cdot 3\text{KCl}$ and $2\text{EuCl}_3\cdot \text{KCl}$ are 765 °C with EuCl_3 25% (mole fraction) and 555 °C with EuCl_3 66.7% respectively, a peritectic point of the incongruent compound $\text{EuCl}_3\cdot 2\text{KCl}$ is 564 °C with EuCl_3 42% and three eutectic points are 650 °C with EuCl_3 12%, 500 °C with EuCl_3 55% and 490 °C with EuCl_3 85% respectively. Some rules of the phase diagram are also explored.

[Key words] $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$; binary system; phase diagram; rule of phase diagram

(编辑 朱忠国)