

$\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 二元系相图^①

张俊卿 吴志华 李玉生 王明生

(包头钢铁学院冶金系, 包头 014010)

摘 要 用差热分析法研究了 $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 二元体系相图, 发现该体系有一个异份熔化化合物 $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2$ 。体系转熔点为 570°C , EuCl_3 摩尔分数 45.4%; 低共熔点为 522°C , EuCl_3 摩尔分数 66.8%。

关键词 $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 二元体系 相图

相图是材料科学研究的基础。人们为了得到在特定条件下使用的材料, 都必须从相图上了解材料可能存在的条件或从中得到发展新材料的启示。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、电解制取稀土金属具有重要意义。 $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 二元体系相图尚未见报道, 作为系列研究含稀土氯化物熔盐体系相图的一部分, 本文利用差热分析方法研究了这个二元体系相图。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂: Eu_2O_3 纯度 99.95%, AgNO_3 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^[1], 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^[2], RU-200V 型转靶 X 射线衍射仪, CuK_α 辐射, 35 kV, 80 mA。

1.2 制备无水盐

CaCl_2 在干燥 HCl 气氛中减压分阶段脱

水^[3], 测定熔点为 775°C 。用 CCl_4 氯化 Eu_2O_3 制备 EuCl_3 ^[4], 实验装置如图 1 所示。

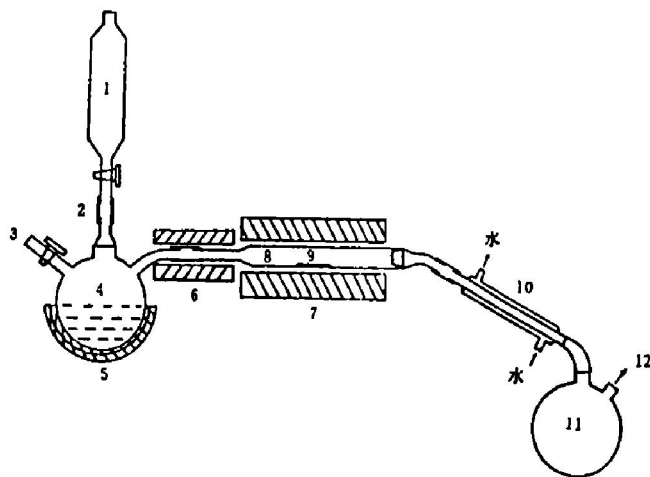
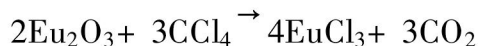
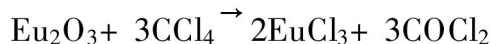


图 1 EuCl_3 制备装置图

1— CCl_4 滴液漏斗; 2—聚四氟乙烯连接管; 3—氩气入口; 4— CCl_4 蒸发瓶; 5—电热套; 6—预加热炉; 7—管式电阻炉; 8—反应管; 9— Eu_2O_3 样品; 10—冷凝管; 11— CCl_4 回收瓶; 12—接硅胶干燥管

在高温下, CCl_4 与 Eu_2O_3 发生下列反应:



温度低时反应较慢, 但温度太高时 CCl_4 发生裂解, 生成氯气和难溶于水易溶于 CCl_4 的白色物质。在整个反应过程中, CCl_4 的蒸发速率为 $0.8 \sim 1.2 \text{ g/min}$, 预加热温度为 120°C 。氯化条件为 CCl_4 蒸气连续与 Eu_2O_3 样品在 450°C 反应 12 h, 500°C 反应 10 h, 550°C 反应

① 冶金部有偿与资助课题 收稿日期: 1996-05-20; 修回日期: 1996-07-08 张俊卿, 男, 40 岁, 硕士, 高级工程师

24 h 和 600 ℃反应 10 h。 EuCl_3 样品用摩尔法和 EDTA 络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 EuCl_3 ，未发现其它物相，如图 2 所示。

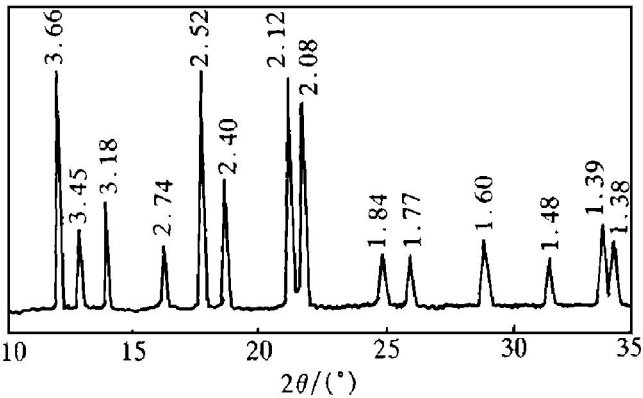


图 2 EuCl_3 样品的 X 射线衍射谱

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 P_2O_5 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 10 h 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 Al_2O_3 ，温度误差 ± 3 ℃，液相限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

$\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 体系相图测定结果见图 3 和表 1。发现在该体系内有一异份熔化化合物 $\text{EuCl}_3\cdot 3\text{CaCl}_2$ ，570 ℃该化合物分解，转熔点 P

组成为 45.4%，该体系低共熔点 E 为 522 ℃， EuCl_3 摩尔分数 66.8%。

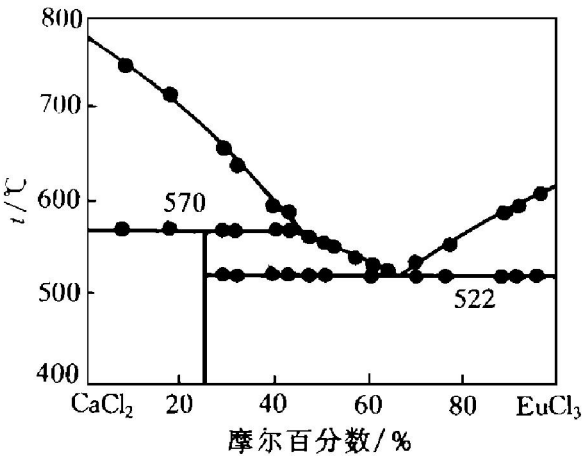


图 3 $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 相图

表 1 $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ 体系的 DTA 测试数据

EuCl ₃ 组成 摩尔百分数 / %	相变温度/ ℃			EuCl ₃ 组成 摩尔百分数 / %	相变温度/ ℃		
	1	2	3		1	2	3
0			775	60.2	522		533
7.4		570	743	63.6	520		527
16.8		568	713	67.8	522		530
28.8	524	570	658	68.6	522		536
31.4	524	572	642	69.6	521		538
39.6	522	570	597	76.2	524		556
42.4	524	572	588	87.8	522		593
47.0	522		563	90.8	524		599
50.1	522		558	94.8	524		612
52.1	524		553	100			623
56.4	523		542				

参考文献

1 张俊卿等. 仪器仪表与分析监测, 1995, (4): 31.
2 张俊卿等. 仪器仪表与分析监测, 1996, (2): 37.
3 王淑兰, 张翊凤, 隋殿鹏. 金属学报, 1993, 29: B70.
4 Miller J F *et al.* J Amer Chem Soc, 1959, 81: 4449.

PHASE DIAGRAM OF BINARY SYSTEM $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$

Zhang Junqing, Wu Zhihua, Li Yusheng, Wang Mingsheng

Dept. Baotou University of Iron and Steel Technology, Baotou 014010

ABSTRACT The phase diagram of binary system $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ was determined by DTA. In the $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ system, an incongruent compound $\text{EuCl}_3\cdot 3\text{CaCl}_2$, a peritectic point at 570 ℃, containing EuCl_3 45.4% (in mole per cent) and an eutectic point at 522 ℃, containing EuCl_3 66.8% (in mole per cent) were obtained.

Key words $\text{EuCl}_3\text{-CaCl}_2$ binary system phase diagram

(编辑 吴家泉)