

TbCl₃-MCl_n 体系相图的研究^①

(M = Li, Mg, Ca, Pb; n = 1, 2)

郑朝贵 赵仲冬 王嗣强^②

(北京大学)

摘 要

借助于DTA与X-射线衍射法研究了TbCl₃-MCl_n(M = Li, Mg, Ca, Pb; n = 1, 2)二元体系相图, 发现它们都属简单低共熔型相图, 其低共熔点的组成与温度分别为 50.1 mol.-% TbCl₃(445 ℃)、67.5 mol.-% TbCl₃(589 ℃)、65.9 mol.-% TbCl₃(563 ℃)和 35.6 mol.-% TbCl₃(445 ℃); 在固相下都有不稳定化合物生成, 其化合物分别为: LiTbCl₇、Mg₂TbCl₇、CaTb₂Cl₈ 和 PbTbCl₅。它们的分解温度分别为 388(在 352 ℃有一相转变)、500、521(在 483 ℃也有一相转变)、405 ℃。同时探讨了相图的某些规律。

关键词: TbCl₃ TbCl₃-LiCl TbCl₃-MgCl₂ TbCl₃-CaCl₂ TbCl₃-PbCl₂ 体系 相图

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, 探讨相图规律和开发稀土的固体配合物具有重要意义。本文测定的四个二元体系尚未见文献报道。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DTA和X-射线衍射法研究了这四个二元体系相图。

1 实验方法

LiCl(A.R.)、CaCl₂(A.R.)、PbCl₂(99.5%)经过进一步脱水处理后, 测定熔点分别为 614、772、500 ℃。用 HCl(A.R.)转化 Tb₄O₇(99.5%), 将所得 TbCl₃·6H₂O 置于 P₂O₅ 干燥器中初步脱水, 再将 TbCl₃·nH₂O 和 MgCl₂·nH₂O(经预脱水后)分别在干燥 HCl 气氛中减压加热, 然后逐级充分脱水^[1], 测定熔点分别为 616 ℃和 724 ℃。

在分析天平上准确称取约 150 mg 样品,

在充分干燥气氛中装入石英安瓿。抽空熔封后, 小心溶化样品并仔细摇匀, 在 400 ℃保温 4 h, 留待差热分析用。差热仪用已知熔点的基准物进行标定(获得加热与冷却两条曲线)。加热速度为 10 ℃/min, 参比物为 Al₂O₃。液相限的热效应由冷却曲线确定, 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。

X-射线结构分析: 按前述方法配置样品, 置于 350 ℃长时间退火, 取出冷却留待 X-射线结构分析。本文采用 BD-74x 型射线衍射仪, CuKα, Ni 滤波, 在带有薄膜窗口的密封罩中进行 X-射线衍射分析。

本文四个固相下生成的不稳定化合物是由差热分析和 X-射线衍射结构分析确定的。前者基于塔曼三角形中热效应最大者所对应的组成; 后者由出现一套新相所特有的 X-射线衍射谱线证实新相的存在, 同时这套衍射峰强度

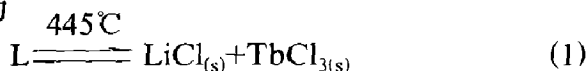
①国家自然科学基金资助项目, 1992年9月21日收到初稿; ②北京科技大学

最大者所对应的组成为新相的组成。实验证实两种方法所得的实验结果是一致的。

2 实验结果

2.1 TbCl_3 - LiCl 体系

TbCl_3 - LiCl 体系相图测定结果见图 1。由图 1 可见, 本体系属低共熔型相图, 低共熔点为 50.1 mol.-% TbCl_3 (445 °C)。其低共熔反应为



在固相下有一不稳定化合物 LiTb_2Cl_7 生成, 在 388 °C 分解且在 352 °C 有一相转变, 其反应为

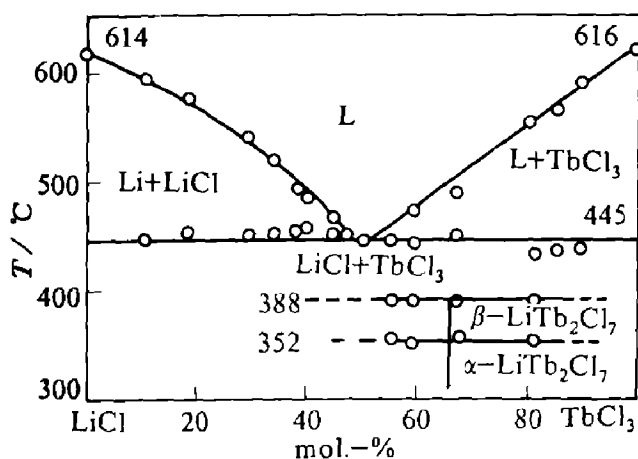
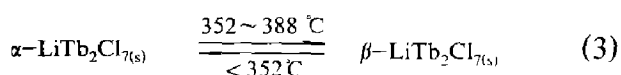
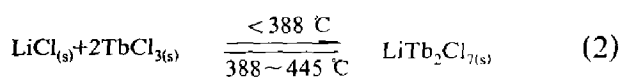
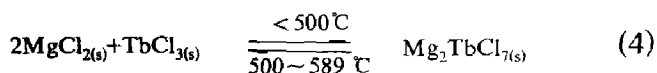


图 1 TbCl_3 - LiCl 体系相图

2.2 TbCl_3 - MgCl_2 体系

TbCl_3 - MgCl_2 体系测定结果见图 2。由图可见: 该体系相图属简单低共熔型相图, 低共熔点为 67.5 mol.-% TbCl_3 (589 °C), 在固相下有一不稳定的化合物 Mg_2TbCl_7 生成, 在 500 °C 时分解, 其反应为:



2.3 TbCl_3 - CaCl_2 体系

TbCl_3 - CaCl_2 体系测定结果见图 3。由图 3 可见: 本体系有一个低共熔点为 65.9 mol.-%

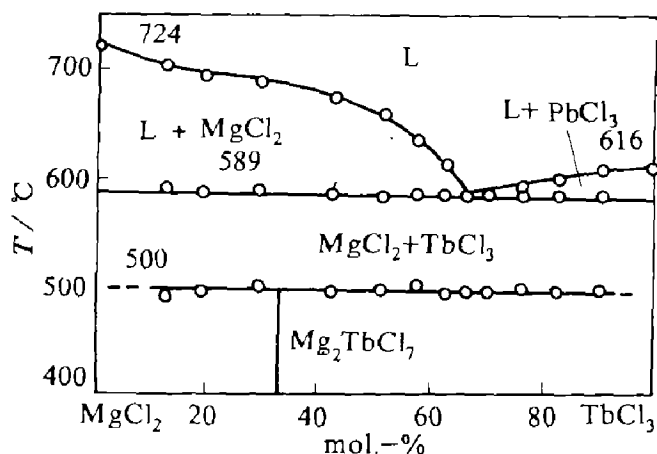


图 2 TbCl_3 - MgCl_2 体系相图

TbCl_3 (563 °C)。在固相下生成的不稳定化合物 CaTb_2Cl_8 在 521 °C 时分解, 在 483 °C 有一晶型转变。其反应为:

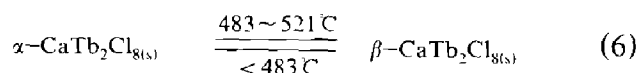
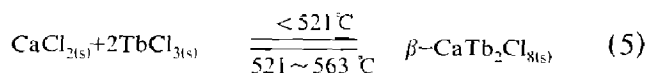
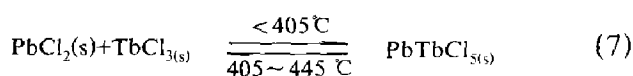


图 3 中在 $(\text{L} + \text{CaCl}_2)$ 相区内, 625 °C 处有一尚不清楚其反应性质的热效应, 它似乎类似于 GdCl_3 - MgCl_2 ^[2]、 GdCl_3 - CaCl_2 ^[3]、 YbCl_3 - SrCl_2 ^[4] 等体系有一类化合物分解的转熔线, 有待继续研究。

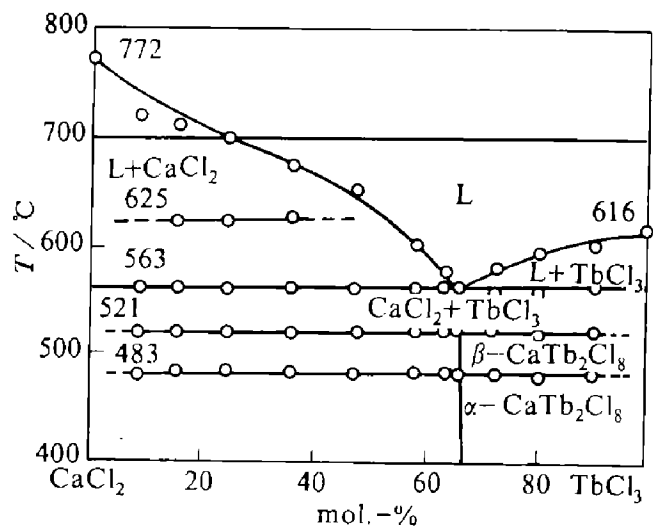
2.4 TbCl_3 - PbCl_2 体系

TbCl_3 - PbCl_2 体系相图见图 4。由图可见: 该体系属简单低共熔型相图, 其低共熔点为: 35.6 mol.-% TbCl_3 (445 °C), 同时在该体系固相下发现有一不稳定化合物 PbTbCl_5 , 它在 405 °C 分解, 其反应式为:



3 反极化作用对相图类型的影响

1987 年郑一叶^[5]提出精确测定含稀土三元体系应设计精密的实验并构筑立体相图, 从而获得较准确的相图数据, 为提取热力学数据和判断计算相图的可靠性提供依据。1988 年^[6]又

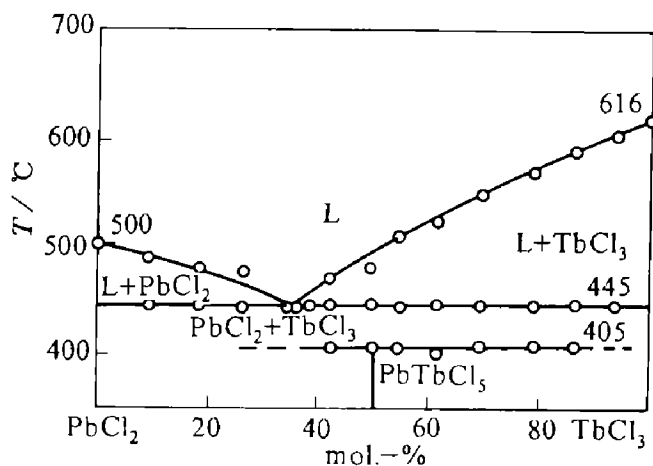
图3 $\text{TbCl}_3\text{-CaCl}_2$ 体系相图

提出用极化与反极化概念探讨相图、化合物生成与稳定性变化规律。尔后测定了 $\text{RECl}_3\text{-MgCl}_2\text{-LiCl}^{[7]}$ 与 $\text{RECl}_3\text{-SrCl}_2\text{-CaCl}_2^{[8]}$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Na}$) 系列体系, 以探讨它们的某些规律。本文拟从 $\text{RECl}_3\text{-SrCl}_2$ 与 $\text{RECl}_3\text{-PbCl}_2$ 系列相图的比较探讨反极化作用对相图类型变化规律的影响。

由表1可见: $\text{RECl}_3\text{-SrCl}_2$ 系列体系除 $\text{RE} = \text{La-5Ce}$ (该二元体系属简单低共熔) 外, 其他体系均属固液异组成(或更复杂)型相图, 且随稀土原子序数增加, 固液异组成的化合物数目增加, 到 $\text{RE} = \text{Gd, Yb}$ 时, 体系内生成

化合物数目分别增至2与3个; 而 $\text{RECl}_3\text{-PbCl}_2$ 系列体系, 均属简单低共熔型相图, 只是在固相下有不稳定化合物 REPbCl_5 生成, 且在 400°C 左右分解。

Sr^{2+} 与 Pb^{2+} 有效离子半径(配位数为6)分别为 0.118 nm 与 0.119 nm , 几乎相同, 但相图类型差别甚大。这是由于 Sr 属周期表 s 区元素, 其离子类型属8电子组态, 而 Pb^{2+} 是属惰性电子对组态。极化概念认为周期表中2电子组态、18电子组态和惰性电子对组态的离子有反常的强极化作用。在 $\text{M}_n[\text{RECl}_m]$ 配合物分子中, RE^{3+} 对 Cl^- 吸引力称之为 RE^{3+} 对 Cl^- 极化作用, 而处于配合物外界的 M^{2+} 对 Cl^- 也有吸引力称之为反极化作用。随 $\text{M}^{2+}(\text{Pb}^{2+})$ 反极化

图4 $\text{TbCl}_3\text{-PbCl}_2$ 体系相图表1 $\text{RECl}_3\text{-SrCl}_2$ 与 $\text{RECl}_3\text{-PbCl}_2$ 体系相图类型的比较

RE	$R_{\text{RE}^{3+}} / \text{nm}$	$\text{RECl}_3\text{-SrCl}_2^{[8]}$		$\text{RECl}_3\text{-PbCl}_2$	
		相图类型	化合物	相图类型	化合物
La	0.1031	简单低共熔	固相下生成 Sr_2LaCl_7	简单低共熔	固相下生成 LaPbCl_5
Ce	0.101	简单低共熔	固相下生成 $x\text{CeCl}_3 \cdot y\text{SrCl}_2$	简单低共熔	固相下生成 CePbCl_5
Pr	0.099	固液异组成	Sr_3PrCl_9	简单低共熔	固相下生成不稳定 PrPbCl_5
Nd	0.0983	固液异组成	Sr_3NdCl_9	简单低共熔	固相下生成不稳定 NdPbCl_5
Gd	0.0938	复杂相图	Sr_2GdCl_7 , $\text{Sr}_4\text{GdCl}_{11}$	简单低共熔	固相下生成不稳定 GdPbCl_5
Tb	0.0923			简单低共熔	固相下生成不稳定 TbPbCl_5
Yb	0.0868	复杂相图	三个化合物	简单低共熔	固相下生成不稳定 YbPbCl_5

作用的增强, M^{2+} 有与 Cl^- 离子结合成稳定分子的趋势, 从而破坏了 $[RECl_m]^{(m-3)-}$ 络离子的稳定性, 则 $M_n[RECl_m]$ 配合物稳定度降低, 生成的化合物数目减少, 以至于不生成配合物, 或仅生成极不稳定的固相下化合物。相图类型趋于简单低共熔型。说明反极化作用也是影响相图类型的重要因素。

参考文献

- 1 苏勉曾, 李根培. 化学通报, 1979, (4): 22.
- 2 Vogel V G, Schneider A. Inorg Nucl Chem Lett, 1972, (8): 513.

- 3 Hattori T, Iwadate Y, Igarashi K, Mochinaga J. Denki Kagaku, 1988, 56(9): 783.
- 4 Blachnik R, Alberts G, Enninga E Z. Anorg Allg Chem, 1985, 522: 207.
- 5 郑朝贵, 叶于浦. 高等学校化学学报, 1988, 9(5): 423.
- 6 郑朝贵, 叶于浦. 见: 第五届全国相图学术会议论文集, 武汉, 1988.
- 7 郑朝贵, 刘红平, 乔芝郁, 叶于浦. 金属学报, 1992, 28(5): B204.
- 8 郑朝贵, 包成林, 乔芝郁, 叶于浦. 金属学报, 1992, 28(8): B333.

(上接第12页)

可以直径为 d_{hm} 的颗粒运动规律来讨论, 并假设该颗粒及反冲流达到最高点前不存在相对运动。其曲线^[6]示于图8。

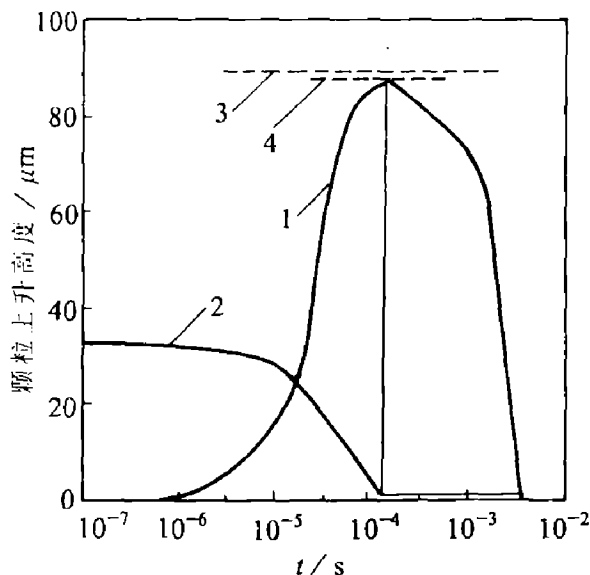


图8 d_{hm} 颗粒运动曲线

1— h_d-t 曲线 2— v_d-t 曲线 3—水力堰 4—掠带层

显然, 高度与时间的 h_d-t 曲线是一种典型的微型锯齿波脉动曲线, 其脉动周期前半期极短, 而后半期较长(后半期比前半期长约 50~100 倍)。这种曲线特性使射流流膜拥有对超细矿粒的良好分层作用。因此, 这两种不同 IFFC 过程使流膜跳汰及流膜分选功能相结

合, 在离心力场中, 使沉积在鼓内表面的矿粒层结自然起着自生床石作用。

5 结论

高压水射流作为一种有效的分选力首次用于流膜离心分选, 并产生一种新的 IFFC 连续分选过程。IFFC 所特有的脉动流膜的跳汰功能可有效地改善超细 (1~10 μm) 矿粒的回收指标, 这已为实验所证实。

参考文献

- 1 Burt R O. Gravity Concentration Technology. Elsevier Science Publishers B V, 1984: 89-98.
- 2 Burt R O, Ottley D J. In: Proc Ann Meet, Canadian Mineral Processing 5th, Ottawa, 1973. 29.
- 3 Burt R O. Inter J of Mineral Processing, 1975, (2): 19-234.
- 4 Chin P C, Wang Y T, Sun Y P. In: Laskewskil J(Ed), 13th Mineral Processing Congress, Warsaw, Elsevier, 1980. 1398-1423.
- 5 吕永信. CN85 102837. 1987.
- 6 吕永信. 有色金属(季刊), 1989, 41(1): 35-41.
- 7 Lu Yongxin, Luo Xingmin, Du Maode. In: IAP. Proceedings of the First Inter Conference on Modern Process Mineralogy and Mineral Processing. Beijing, Inter Acad Publishers, 1992. 316-321.