

研究简报

# PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl三元体系相图的研究

郑朝贵 徐征 黄竹山 乔芝郁\* 叶于浦

(北京大学化学系)

关键词: 相图 PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl三元体系

众所周知, 希土氯化物熔盐体系相图对于熔盐电解制备希土金属具有重要意义。PrCl<sub>3</sub>-NaCl<sup>[1,2]</sup>与BaCl<sub>2</sub>-NaCl<sup>[3]</sup>体系均属简单低共熔体系; PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub><sup>[4]</sup>体系属于有一化合物Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>6</sub>分解的相图类型。而PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl三元体系尚未见文献报道。本文在重新考察各相关二元体系相图的基础上测定了本体系相图, 共测定五个多温截面, 其分布见图1。

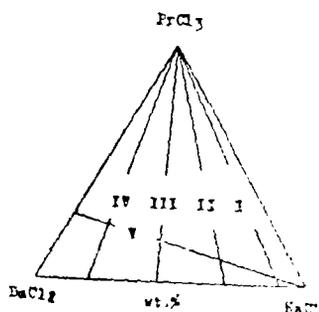


图1 五个多温截面在三元体系组成图上的分布

Fig. 1 Distribution of 5 vertical sections projected on composition diagram of the ternary system

## 实验方法

NaCl, 基准试剂。在400℃烘四小时, 然后升温融熔, 研细熔封备用。熔点800℃。

BaCl<sub>2</sub>, 分析纯BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O试剂, 在110℃与170℃各脱去一个结晶水后, 升温至700℃, 保温四小时。熔点为960℃。

PrCl<sub>3</sub>, 用分析纯盐酸转化Pr<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(纯度99.7%), 制成PrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O。在干燥

本文于1987年8月24日收到。

\* 北京钢铁学院理化系

HCl气氛中,减压逐级脱水制得。熔点为780℃。

样品配制,用减重法(或增重法)在天平上准确称取定量的无水盐,装入石英安瓿,重约150mg(操作在P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>干燥箱中进行),在抽真空后熔封。样品加热融熔,摇匀,在400℃保温四小时。

差热分析,安瓿底部有一凹坑,放置NiCr-NiSi热电偶。差热仪采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),温度误差±3℃。加热速度10℃/分,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为参比物。除液相线的热效应是用冷却曲线(相应用冷却校正曲线)确定外,其他均由加热曲线确定,采用峰的外推始偏点温度为热效应的温度。

物相分析,是在日本岛津X射线粉末衍射仪上进行。CuK<sub>α</sub>, Ni滤波。样品安置在特制的密封罩(带有薄膜窗口)中进行衍射分析。

## 结果与讨论

### 一、二元体系

二元体系的测定结果见表1。

表1 二元体系无变点的组成与温度

Table 1 Composition and Temperature of Invariant Point Related Binary System

system	e				p				remark
	composition, wt.%			temp. ℃	composition, wt.%			temp. ℃	
	PrCl <sub>3</sub>	NaCl	BaCl <sub>2</sub>		PrCl <sub>3</sub>	NaCl	BaCl <sub>2</sub>		
PrCl <sub>3</sub> -BaCl <sub>2</sub>	68.8	—	31.2	664	49.3	—	50.7	766	found [4]
PrCl <sub>3</sub> -NaCl	71.3	28.7	—	468					found [2]
	73.0	27.0	—	482					[1]
BaCl <sub>2</sub> -NaCl	—	30.0	70.0	645					found
		29.6	70.4	650					[3]

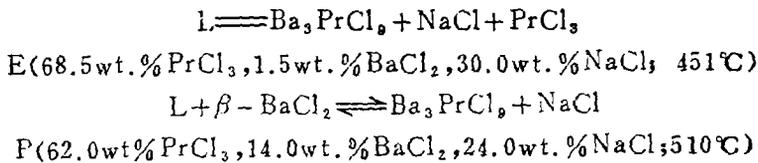
由表1可见,三个二元体系的相图类型与文献结果相同,但其无变点的组成与温度稍有差别,本文选用自己测定的结果。

### 二、PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl三元体系相图

五个多温截面相图测定结果见图2—6,图中L表示液相,X代表Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>9</sub>。

其液相线转折点的组成与温度见表2。

把上述五个截面液相线转折点的组成与温度正交投影于底面三角形上,连接起来就成为二次结晶线,延长相交得到二个三元无变点及其三元反应:



最后得到该三元体系液相面的多温投影图(见图7)。由图可见: 本体系内有对应于PrCl<sub>3</sub>、 $\alpha$ -BaCl<sub>2</sub>、 $\beta$ -BaCl<sub>2</sub>、NaCl和Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>9</sub>的五个液相面, 六条二次结晶线。

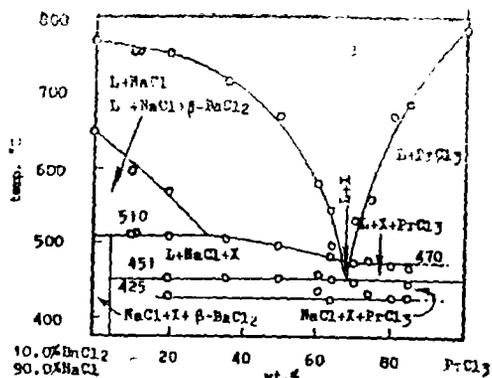


图2 截面 I  
Fig.2 Section I

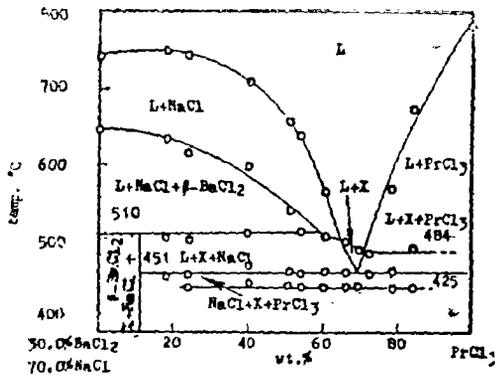


图3 截面 I  
Fig.3 Section I

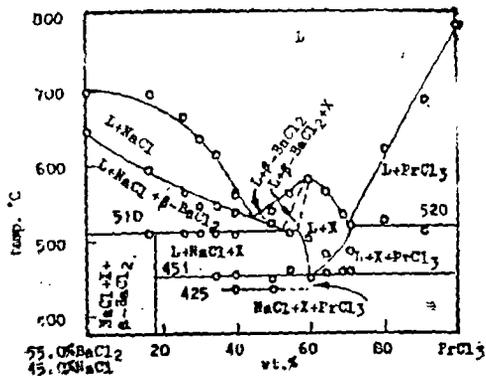


图4 截面 II  
Fig.4 Section II

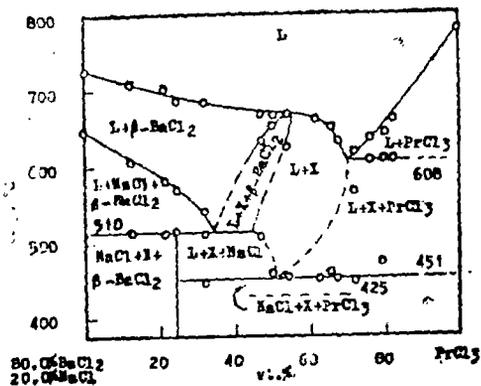


图5 截面 II  
Fig.5 Section II

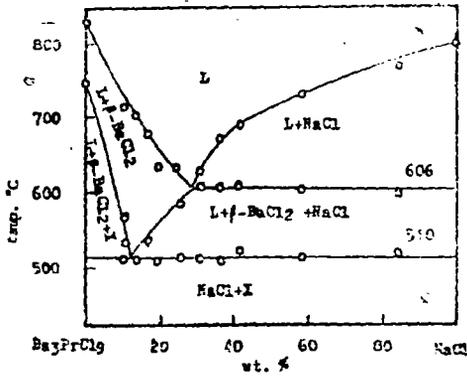


图6 截面V  
Fig.6 Section V

表2 五个截面液相线转折点的组成与温度

Table 2 Compositions and Temperatures of Points of Deflection on Liquidus

section	first point		second point		third point	
	comp. wt.% PrCl <sub>3</sub>	temp. °C	comp. wt.% PrCl <sub>3</sub>	temp. °C	comp. wt.% PrCl <sub>3</sub>	temp. °C
I 10.0% BaCl <sub>2</sub> -PrCl <sub>3</sub> 90.0% NaCl	67.0	480	69.5	470		
II 30.0% BaCl <sub>2</sub> -PrCl <sub>3</sub> 70.0% NaCl	62.5	490	70.0	484		
III 55.0% BaCl <sub>2</sub> -PrCl <sub>3</sub> 45.0% NaCl	44.0	530	59.0	570	70.0	520
IV 80.0% BaCl <sub>2</sub> -PrCl <sub>3</sub> 20.0% NaCl	56.0	667	69.0	608		
V Ba <sub>3</sub> PrCl <sub>9</sub> -NaCl	29.0% NaCl	606				

Морозов<sup>(5)</sup>曾报道YCl<sub>3</sub>-MCl<sub>2</sub> (M = Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>)二元体系有固相下生成的化合物存在。本文也发现在三元低共熔线下有一固相中生成的化合物Y,反映在425°C时有一甚小但是明确的热效应,这一差热峰在许多样品中重复出现,它存在于PrCl<sub>3</sub>-Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>9</sub>-NaCl组成三角形内。本文考察了组元PrCl<sub>3</sub>、NaCl、β-BaCl<sub>2</sub>和Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>9</sub>的差热曲线,排除了多晶转变的可能性。在同样条件下,拍摄了PrCl<sub>3</sub>、BaPrCl<sub>6</sub>、NaCl、β-BaCl<sub>2</sub>和N样品(N的组成位于PrCl<sub>3</sub>-Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>9</sub>-NaCl三角形内)的X射线衍射图,发现:N样品除出现了PrCl<sub>3</sub>、NaCl、Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>9</sub>的物相外,还确证存在微弱的新相的衍射条纹。因此,我们认为该化合物是类似于NdCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl<sup>\*</sup>、NdCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-LiCl<sup>\*</sup>、NdCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>-NaCl<sup>(6)</sup>和NdCl<sub>3</sub>-SrCl<sub>2</sub>-LiCl<sup>(7)</sup>的三元固相下生成的化合

\* 待发表论文。

物。该化合物是靠固相下扩散形成的，而这个过程是很难达到平衡，同时它又不稳定，还存在着新相分解的逆过程，虽采取多种措施仍难以得到纯相，因而该固相下生成的三元新相Y的组成与结构有待进一步研究。

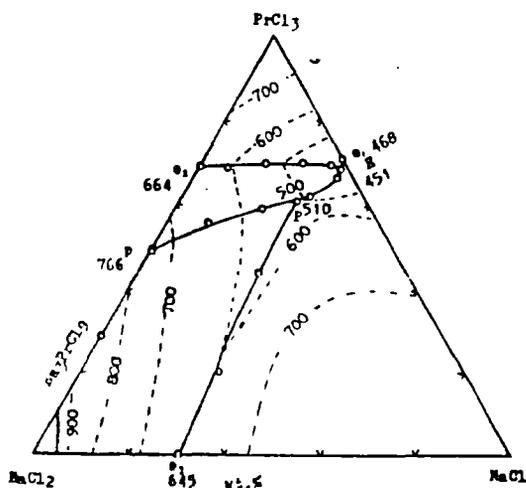


图7  $\text{PrCl}_3$ - $\text{BaCl}_2$ - $\text{NaCl}$  三元体系液相面的多温投影图

Fig.7 Polythermal projection of liquidus surface of the  $\text{PrCl}_3$ - $\text{BaCl}_2$ - $\text{NaCl}$  system

### 参 考 文 献

- [1] Новиков, Г.И., Басв, А.К., «Вестн. ЛГУ», Сер.Физ.и Хим., 22(4), 116, (1961).
- [2] Шевцова, З.Н., Корзина, Е.Н., Коршунов, Б.Г., Ж.Н.Х., 7(11), 2596, (1962).
- [3] Voktisch, E., Jahrb, N., *Mineral.Geol.*, 38, 204(1914).
- [4] Фам Нгек Тьен, Морозов, И.С., Ж.Н.Х., 16(8), 2279(1971).
- [5] Морозов И.С., Шевцова, З.Н., Ли Чи-Фа, Ж.Н.Х., 9(11), 2606(1964).
- [6] 郑朝贵, 张亚钢, 陈集林, 叶于浦, 北京大学学报(自然科学版)(6), 72(1987).
- [7] 郑朝贵, 叶于浦, 中国稀土学报, 5(4), 24(1987).

## INVESTIGATION ON PHASE DIAGRAM OF PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl TERNARY SYSTEM

Zheng Chaogui Xu Zheng Huang Zhushan

Qiao Zhiyu Ye Yupu

(*Department of Chemistry, Beijing University*)

The phase diagram of PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl ternary system has been investigated by means of DTA and X-ray diffraction analysis. It was found that there are five surfaces corresponding to the primary crystallization of PrCl<sub>3</sub>,  $\alpha$ -BaCl<sub>2</sub>,  $\beta$ -BaCl<sub>2</sub>, NaCl and Ba<sub>3</sub>PrCl<sub>9</sub>, respectively, and six univariant lines related to the secondary crystallization in this system. The temperature of the ternary eutectic, composed of 68.5wt.% PrCl<sub>3</sub>, 1.5wt.% BaCl<sub>2</sub>, 30.0wt.% NaCl, was determined to be 451°C. The temperature of the ternary peritectic, composed of 62.0 wt.% PrCl<sub>3</sub>, 24.0 wt.% NaCl, 14.0 wt. % BaCl<sub>2</sub>, was observed to be 510°C. A compound, formed in the solid state, was found. The temperature of decomposition occurs at 425°C.

**Keywords** phase diagram praseodymium chloride PrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>-NaCl  
ternary system