

§ 研究简报 §
§ §
§ §

CeCl₃-MgCl₂-LiCl 三元体系液相限的研究

郑朝贵 张荔红 乔芝郁* 叶于浦

(北京大学化学系, 北京 100871)

(* 北京科技大学理化系, 北京 100083)

关键词: CeCl₃-MgCl₂-LiCl 三元熔盐体系 相图测定 液相限

CeCl₃-MgCl₂-LiCl 三元体系中的三个二元体系相图均已文献报导。其中 CeCl₃-LiCl 及 CeCl₃-MgCl₂⁽¹⁾ 都是简单低共熔型的。低共熔点的组成和温度分别为 67.0wt% CeCl₃(466℃) 和 54.0wt% CeCl₃(660℃)。MgCl₂ 则是有最低点 M 的连续固溶体型, M 的组成和温度为 59.9wt% MgCl₂(570℃)⁽²⁾。本文中的二元体系, 经验证后直接引用文献数据。据此测定了该三元体系的液相限。共测定七个多温截面。各截面端点组成见表 1 (Table 1)。

表 1 七个截面液相线转折点的组成与温度

Table 1 Compositions and Temperatures of Deflection Points on Liquidus

section	terminal compositions wt. %	deflection points	
		compn. (wt. %)	temp. C
I	14.2 MgCl ₂ CeCl ₃ —85.8 LiCl	61.2	475
II	28.9 MgCl ₂ CeCl ₃ —71.1 LiCl	57.0	490
III	45.7 MgCl ₂ CeCl ₃ —54.3 LiCl	51.0	513
IV	59.7 MgCl ₂ CeCl ₃ —40.3 LiCl	48.0	535
V	73.4 MgCl ₂ CeCl ₃ —26.6 LiCl	46.0	550
VI	40.1 CeCl ₃ LiCl—59.9 MgCl ₂	37.5(LiCl)	548
VII	67.1 CeCl ₃ 73.4 MgCl ₂ 32.9 LiCl—26.6 LiCl	2.2(MgCl ₂)	463

实验方法

试剂 除 CeCl₃ 为 99.7% 外, 其他均为分析纯。CeCl₃ · 6H₂O 及 MgCl₂ · 6H₂O 均在干燥 HCl 气氛中分阶段逐级脱水^[3]。无水 LiCl, MgCl₂ 及 CeCl₃ 的熔点分别为 612, 713, 810℃。

样品制备及差热分析 方法同文献[4]。样品量约为 150mg。样品熔化摇匀后, 在 400℃ 退火 4 小时, 然后用于差热分析。

多温截面中液相限上转折点温度与组成的确定: 由于截面 I-V 中近 CeCl₃ 端的部分析出的初晶是纯 CeCl₃, 根据相平衡原理, 处于 CeCl₃ 与二次结晶线间的所有复体, 其二次结晶的温度相同。因此这些截面中液相限的转折点可由三条线 (两支液相线和一条水平等温线) 的交点确定, 从而可提高相图测定的准确性。

结果与讨论

七个截面的差热分析结果示于图 1。各截面上液相限转折点的组成与温度见表。图 1 中截面 VII 靠 CeCl₃-LiCl 边的一端 (组成 0-15% MgCl₂ 之间), DTA 结果表明, 它由两支曲线构成: 温度高的是 CeCl₃ (或 α-固溶体) 析出的液相线, 转折点在 ~11.0wt% MgCl₂ 处; 温度低者为二次结晶线 (见图 1 中放大部分), 其上有一最低点, 组成约为 2.2wt% MgCl₂。从以上结果可得到本体系的正交投影图和等温线图 (图 2)。

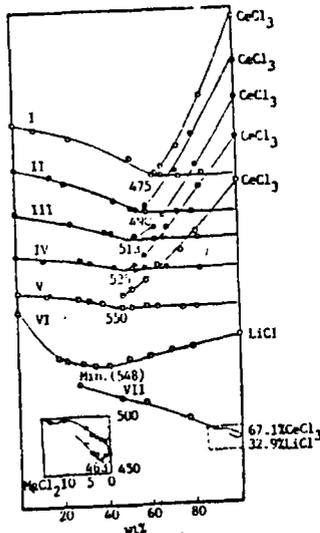


图 1 多温截面中的液相限
Fig.1 liquidus of 7 vertical sections

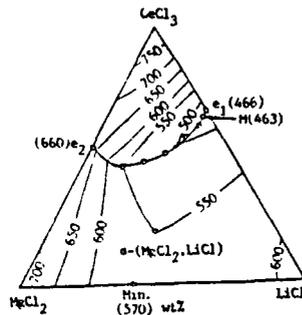
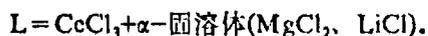


图 2 CeCl₃-MgCl₂-LiCl 体系的
正交投影与等温截面图
Fig.2 Orthogonal projection and isotherms
of CeCl₃-MgCl₂-LiCl system

由图 2 可知, 本体系有两个分别对应于 CeCl₃ 和 α-固溶体 (MgCl₂, LiCl) 的液相面, 以及

一条有最低点 M 的二次结晶线。M 点的组成与温度为：63.5wt% CeCl₃，2.2wt% MgCl₂；463℃。在三次结晶线上将进行以下相反应：



参 考 文 献

- (1) Сун Инъ-Чжу, Морозов, Н.С., *Журн. Неорг. Хим.*, 3(8), 1914 (1958).
- (2) 郑朝贵, 靳军, 叶于浦, *金属学报*, 25(1), B67 (1989).
- (3) 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).
- (4) 郑朝贵, 叶于浦, *中国稀土学报*, 5(4), 27 (1987).

STUDY ON LIQUIDUS OF TERNARY SYSTEM CeCl₃-MgCl₂-LiCl

Zheng Chaogui Zhang Lihong * Qiao Zhiyu Ye Yupu

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(* University Science and Technology, Beijing 100083)

The liquidus of ternary system CeCl₃-MgCl₂-LiCl has been investigated by means of DTA. It was found that there are 2 surfaces corresponding to the primary crystallization of CeCl₃ and phase (solid solution of MgCl₂ and LiCl) respectively, and a univariant curve with a minimum M (63.5 wt% CeCl₃, 2.2 wt% MgCl₂; 463℃). related to the secondary crystallization in this system.

Keywords: CeCl₃-MgCl₂-LiCl ternary system of molten salt phase diagram determination
liquidus