

CsCl—BaCl₂ 二元系相图的研究

侯 娜, 孟民^{*}, 陈念贻

(上海大学理学院, 上海 200444)

摘 要: 用差热分析法及 X—射线衍射法重新测定了 CsCl—BaCl₂ 二元系相图, 结果表明该体系同时有 1:1 和 2:1 (CsCl·BaCl₂) 的中间化合物生成, 同时纠正了不同作者对该体系研究所得出的不同结论, 并重新绘制了该二元体系的相图。

关键词: DTA; CsCl; BaCl₂; 相图; 固溶体

中图分类号: O642.4

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2006)02—0049—03

CsCl—BaCl₂ 系二元相图在很早以前就被前人测定过, 但是不同作者所得出的结论存在着分歧。Mateiko 和 Lisor 等认为该体系中同时有 CsCl·BaCl₂ 和 2CsCl·BaCl₂ 的中间化合物生成^[1,2], 而 Beiyar 则认为该体系只有 2CsCl·BaCl₂ 中间化合物生成^[3], 而且三种测定结果中的共晶点的温度也存在着明显的差别。鉴于上述疑问, 我们利用 DTA 和 X—射线衍射法重新进行了研究与测定, 并重新绘制了相图。

1 实 验

1.1 DTA 测定

所使用的试剂为分析纯的 CsCl (Acros Organics, New Jersey) 和 BaCl₂·2H₂O (上海化工高等专科学校实验工厂), 其熔点分别为 645 ± 1 °C 和 962 ± 1 °C^[3-6]。将分析纯的 CsCl 和 BaCl₂·2H₂O 在 200 °C 完全脱水后置于电热恒温鼓风干燥箱中干燥备用。用差热分析法 (DTA) 测定相图, 差热分析仪采用的是北京光学仪器厂生产的 WCT—1A 型微机差热天平。考虑到药品的

吸水性, 在手套箱中进行 CsCl 和 BaCl₂ 一定摩尔分数组成的称量及混和研磨的操作。混合后的样品在高温炉中熔融, 冷却后再进行研磨烘干后置于 Al₂O₃ 坩锅中, 用微机差热天平测定样品的 DTA 曲线。测定前以标准物分析纯的 SiO₂、SiCO₃ 对微机差热天平进行温度校准, 以 Al₂O₃ 作参比物, 设置升温速度为 5 °C/min, 降温速度为 5 °C/min, DTA 的量程为 ± 25 μV, 采样间隔为 1 000 ms, 由微机自动采集数据。

1.2 X—射线衍射

在手套箱中配制摩尔比分别为 1:1 和 2:1 (CsCl·BaCl₂) 的试样, 将其放入高温炉中加热至熔融, 再缓慢降温, 冷却到室温后, 充分研磨, 分别在 D/max—2550 (Rigaku, Japan) X—射线衍射仪上以 Cu—ka 射线作 X—射线衍射平衡固相分析。

2 结果讨论与结论

2.1 DTA 及 X—射线衍射测定结果

收稿日期: 2005—07—31; 修回日期: 2006—03—20

作者简介: 侯 娜 (1981—), 女, 硕士研究生, 熔盐物理化学。

联系人: 丁益民, E-mail: dingym@staff.shu.edu.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

对组成 ($\text{BaCl}_2\%$) 分别为: 0, 10, 20, 25, 32, 40, 50, 55, 57, 60, 66. 7, 75, 85, 90, 100的样品进行 DTA 测定, 测定结果见表 1。部分样品的 DTA 曲线如图 1 所示。根据测定的 DTA 的相变温度, 我们重新绘制了相图, 如图 2 所示。1:1和 2:1($\text{CsCl}:\text{BaCl}_2$) 试样的 X-射线衍射如图 3、4 所示, 并分别与纯物质的 X-射线衍射图进行了比较。

表 1 $\text{CsCl}-\text{BaCl}_2$ 系 DTA 实验数据
Table 1 The system $\text{CsCl}-\text{BaCl}_2$ phase change temperature obtained by DTA

$\text{BaCl}_2/\%$	峰 1/ $^{\circ}\text{C}$	峰 2/ $^{\circ}\text{C}$	峰 3/ $^{\circ}\text{C}$
0	470	641	
10	475	556	624
20	476	558	589
25	477	559	
32	479	560	
40	558	580	
50	586		
55	584		
57	586	627	
60	586	621	
66.7	585	623	729
75	621	770	
85	619	877	
90	621	909	
100	923	962 ^[4]	

*表示该值为文献值

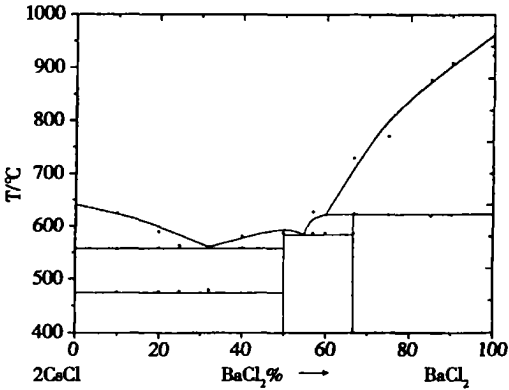


图 2 重新绘制的 $\text{CsCl}-\text{BaCl}_2$ 系相图
Fig. 2 Phase diagram of $\text{CsCl}-\text{BaCl}_2$ system

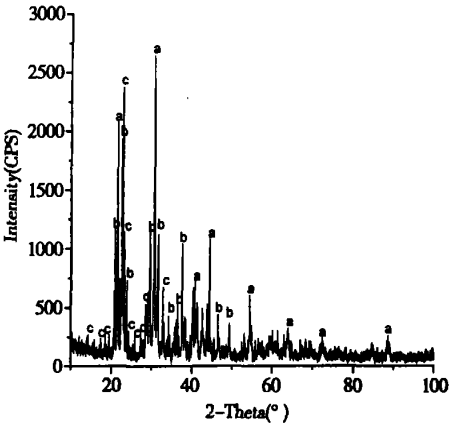


图 3 1:1($\text{CsCl}:\text{BaCl}_2$) 试样的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of the 1:1 sample
a- CsCl , b- BaCl_2 , c- $\text{CsCl}+\text{BaCl}_2$, d- $2\text{CsCl}+\text{BaCl}_2$

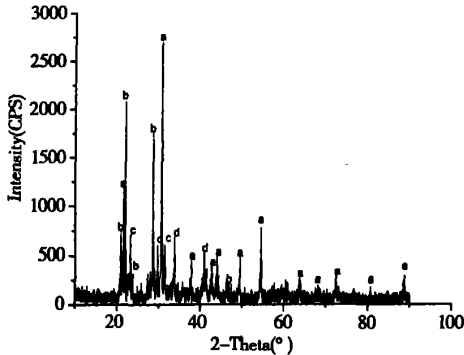


图 4 2:1($\text{CsCl}:\text{BaCl}_2$) 试样的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD pattern of the 2:1 sample

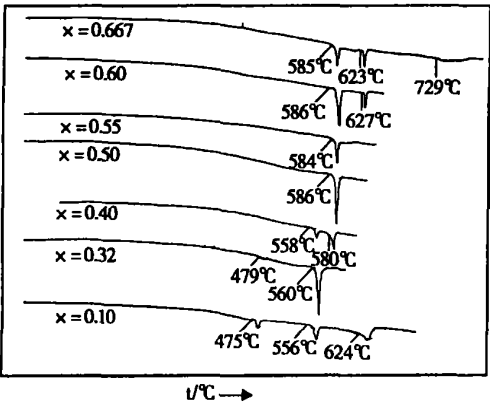


图 1 部分样品的 DTA 曲线
Fig. 1 DTA curves for the $\text{CsCl}-\text{BaCl}_2$ system

2.2 结果讨论

将样品的 X—射线衍射图与纯物质图谱相比较, 由图 3 可知, 1:1 (CsCl·BaCl₂) 的 X—射线衍射图谱不是纯 CsCl 和 BaCl₂ 的图谱的简单叠加, 而有 d 值为 2.8764、2.7235 等特征峰的生成, 即 CsCl·BaCl₂ 的衍射特征峰, 同时 d 值为 2.0620 的 CsCl 的特征峰消失, 由此可以断定该体系中有 CsCl·BaCl₂ 中间化合物的生成。由图 4 可知, 2:1 (CsCl·BaCl₂) 的 X—射线衍射图谱不是 1:1 (CsCl·BaCl₂) 和 CsCl 的图谱的简单叠加, 有 d 值为 3.0115 和 2.6566 的衍射特征峰生成, 即 2CsCl·BaCl₂ 的衍射特征峰, 同时 d 值为 3.9277、2.6115、2.3564、2.0192 和 1.6432 的 BaCl₂ 的部分衍射特征峰消失, 由此可以断定体系中有 2CsCl·BaCl₂ 中间化合物的生成。由此我们得出结论, CsCl—BaCl₂ 体系中同时有 CsCl·BaCl₂ 和 2CsCl·BaCl₂ 两种中间化合物的存在, 而不是某些作者得出的只有 2CsCl·BaCl₂ 中间化合物的结论。同时, 2CsCl·BaCl₂ 是稳定化合物, 此二元相图存在着两个共晶点, 共晶温度分别为 560℃ 和 584℃, 而 CsCl·BaCl₂ 中间化合物的转熔温度为 623℃。Mateiko 测定的共晶温度为 543℃ 和 582℃, 转熔温度为 600℃。Lisor 测定的共晶温度则为 556℃ 和 582℃, 转熔温度为 598℃。Beiyaer 测定的结果是只有 2CsCl·BaCl₂

中间化合物, 而且该化合物是稳定化合物, 测定的共晶温度为 540℃ 和 546℃。该温度测定的结果与前人测定的结果有一定的差别, 可能是由于试验方法及试验条件的差别所导致。

3 结 论

我们利用 DTA 和 X—射线衍射平衡固相成分分析等实验手段, 结合相图理论论证得出: 在 CsCl—BaCl₂ 二元系相图中同时有 CsCl·BaCl₂ 和 2CsCl·BaCl₂ 两种中间化合物生成, 共晶温度分别为 560℃ 和 584℃, CsCl·BaCl₂ 的转熔温度为 623℃。

参考文献:

[1] Z. A. Mateiko, E. S. Yaguviyang, G. A. Bukhanova. System of Na, Cs, Ba/Cl[J]. Journal of Organic Chemistry, 1966, (11): 2405.
[2] V. E. Pasipaiko, et al. Handbook of phase diagrams of salt systems [M]. Moscow: Metallurgy (in Russian), 1979. 72.
[3] 伊赫桑·巴伦, 陈乃良译. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 135, 588.
[4] 夏玉宇. 化学实验室手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 20, 24.
[5] 迪安·兰氏化学手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 316, 352.
[6] 刘启光, 马连湘, 刘杰. 化学物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 453, 455.

Phase Diagram of CsCl—BaCl₂ System

HOU Na, DING Yi-min, CHEN Nian-yi

(College of Science, Shanghai University, Shanghai, 200444 China)

Abstract: The phase diagram of CsCl—BaCl₂ system has been re-determined using differential thermal analysis and X—ray diffraction analysis. The results confirmed the existence of the intermediate compound CsCl·BaCl₂ and 2CsCl·BaCl₂, and corrected the different conclusion by different authors. The phase diagram of this system was redrawn.

Key words: DTA; CsCl; BaCl₂; Phase diagram; Solid solubility