

文章编号: 1004-0609(2006)06-1120-05

淬冷法研究 $\text{NbCl}_5\text{-NaCl}$ 和 $\text{NbCl}_5\text{-KCl}$ 二元系的热力学性质^①

李军丽, 杨冬梅, 曾繁武, 王之昌
(东北大学 理学院, 沈阳 110004)

摘 要: 用高温平衡-淬冷方法, 研究了 NaCl-NbCl_5 和 KCl-NbCl_5 二元系的热力学性质。结果表明: 在 580~680 K 和 0.06~0.12 MPa 范围内, $\text{NaNbCl}_6(\text{g})$ 和 $\text{KNbCl}_6(\text{g})$ 分别是惟一产物, 且 $\text{NaNbCl}_6(\text{g})$ 比 $\text{KNbCl}_6(\text{g})$ 稳定。反应 $\text{NbCl}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) = \text{NaNbCl}_6(\text{g})$ 的热力学函数是 $\Delta H_m^\ominus = (-28.3 \pm 1.5) \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta S_m^\ominus = (-73.0 \pm 2.0) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; 反应 $\text{NbCl}_5(\text{g}) + \text{KCl}(\text{s}) = \text{KNbCl}_6(\text{g})$ 的热力学函数是 $\Delta H_m^\ominus = (-37.6 \pm 1.5) \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta S_m^\ominus = (-93.7 \pm 2.0) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

关键词: NaNbCl_6 ; KNbCl_6 ; NbCl_5 ; NaCl ; KCl ; 气态配合物; 淬冷法

中图分类号: O 642

文献标识码: A

Thermodynamic properties of $\text{NbCl}_5\text{-NaCl}$ and $\text{NbCl}_5\text{-KCl}$ binary systems by quenching experiments

LI Jun-li, YANG Dong-mei, ZENG Fan-wu, WANG Zhi-chang
(School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Thermodynamic properties of NaCl-NbCl_5 and KCl-NbCl_5 binary systems were studied by high temperature equilibrated quenching experiments. The results show that $\text{NaNbCl}_6(\text{g})$ and $\text{KNbCl}_6(\text{g})$ complexes are respectively their sole predominant vapour complexes roughly in the ranges of 580~680 K and 0.06~0.12 MPa, and that $\text{NaNbCl}_6(\text{g})$ is more stable than $\text{KNbCl}_6(\text{g})$. The thermodynamic properties are $\Delta H_m^\ominus = (-28.3 \pm 1.5) \text{ kJ/mol}$ and $\Delta S_m^\ominus = (-73.0 \pm 2.0) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ for the reaction $\text{NbCl}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) = \text{NaNbCl}_6(\text{g})$, and $\Delta H_m^\ominus = (-37.6 \pm 1.5) \text{ kJ/mol}$ and $\Delta S_m^\ominus = (-93.7 \pm 2.0) \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ for the reaction $\text{NbCl}_5(\text{g}) + \text{KCl}(\text{s}) = \text{KNbCl}_6(\text{g})$.

Key words: NaNbCl_6 ; KNbCl_6 ; NbCl_5 ; NaCl ; KCl ; vapour complex; quenching method

在自然界中, 铌总是和其它金属元素在矿物中共生, 其中, 具有工业价值的矿物有铌铁矿等。我国的白云鄂博特大型共生矿中, 不仅富含铁和稀土元素, 也有大量铌。氯化法是从矿物中提取和分离铌的重要方法之一^[1-4]。在氯化反应中, 矿物中的铌、铁等元素都生成气态产物, 随后的铌-铁和铌-钽等分离工作通常在盐浴中进行。因此, $\text{NbCl}_5\text{-NaCl}$ 和 $\text{NbCl}_5\text{-KCl}$ 二元系的热力学性质十分重要。

Sadoway 和 Flengas 等^[5, 6]曾经用蒸气压等方法研究 $\text{NbCl}_5\text{-NaCl}$ 和 $\text{NbCl}_5\text{-KCl}$ 二元系中固态和液态配合物 $\text{NaNbCl}_6(\text{s}, \text{l})$ 和 $\text{KNbCl}_6(\text{s}, \text{l})$ 的热力学性质; 另一方面, Schäfer^[7]曾经指出 $\text{NbCl}_5\text{-NaCl}$ 二元系中生成气态配合物的可能性; 但是, 文献中没有 $\text{NbCl}_5\text{-NaCl}$ 和 $\text{NbCl}_5\text{-KCl}$ 二元系中气态配合物的热力学性质的报道。

本文作者^[8-15]曾经用高温平衡-淬冷法研究 $\text{LnCl}_3\text{-AlCl}_3$ (Ln = 稀土元素) 等二元系的热力学性

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274027)

收稿日期: 2005-11-10; 修订日期: 2006-03-06

通讯作者: 李军丽; 电话: 13504051630; E-mail: lijunli78@163.com

质。本文报道 $\text{NbCl}_5\text{-NaCl}$ 和 $\text{NbCl}_5\text{-KCl}$ 二元系的热力学性质的高温平衡-淬冷法实验研究结果。

1 实验

1.1 实验材料

NbCl_5 纯度是 99.9% (质量分数) (美国 Aldrich 公司)。 NaCl 、 KCl 为分析纯试剂, 用二次蒸馏水两次重结晶以后, 经加热真空干燥处理。实验用反应瓶由 Pyrex 玻璃制作, 如图 1 所示, 体积为 50~60 mL。

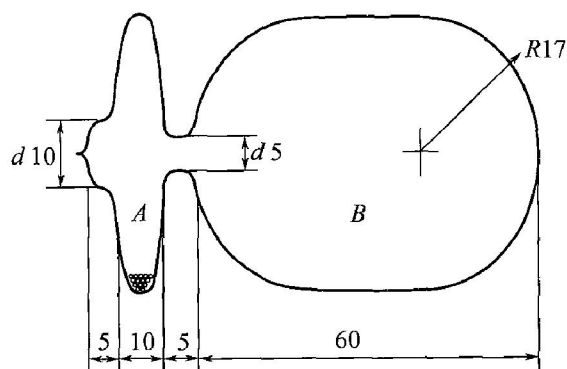


图 1 反应瓶示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ampoule (mm)

1.2 淬冷实验

采用类似于文献[8-15]中的高温平衡-淬冷实验方法。首先, 在氩气手套箱内, 称取适量的 NaCl 和 NbCl_5 或 KCl 和 NbCl_5 , 在玛瑙研钵中混匀研磨, 加入反应瓶 A 端(图 1); 经反复抽真空和纯氩气洗净后, 将反应瓶抽空密封。然后, 将 4 个装有不同数量的 NbCl_5 和 NaCl (或 NbCl_5 和 KCl) 的反应瓶, 置于反应炉恒温区的石墨容器(图 2)内, 因此, 每一个二元系在同一个反应温度有 4 个平衡压力不同的试样。通过预备实验, 考察了反应时间对反应平衡常数的影响。结果表明: 反应在 5 h 内达到平衡(反应 5 h 后, 平衡常数不随时间的增加而改变), 因此, 每一个反应的实际平衡时间取为 6 h。每次反应温度恒定范围不超过 $\pm 2\text{ K}$ 。达到平衡后, 迅速将石墨容器从反应炉中取出, 并立即在每个反应瓶上盖上潮湿的石棉布, 并用冷水淋洗, 使气相平衡物迅速、均匀地沉积在反应瓶内壁。最后, 用化学分析方法测定反应瓶 B 端(图 1)沉积物中的离子 Nb^{5+} 和 Na^+ 或离子 Nb^{5+} 和 K^+ 的摩尔数, 并用蒸馏水滴定的方法测得反应瓶 B 端的体积。

相图^[16]显示: NaCl-NbCl_5 二元系在温度 $T \gg$

703 K 时和 KCl-NbCl_5 二元系在温度 $T \geq 638\text{ K}$ 时, 液、固相有可能同时存在, 使组元活度无法确定。此外, 据文献[6]报道, 固态配合物 NaNbCl_6 在 518 K 和 572 K 时分别有 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变和 $\beta \rightarrow \gamma$ 相变, 固态配合物 KNbCl_6 在 572 K 有 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变。因此, 本文选择 NaCl-NbCl_5 二元系的实验在 588~673 K 范围内进行, KCl-NbCl_5 二元系的实验在 583~628 K 范围内进行, 此时 NbCl_5 全部为气态, NaCl 、 KCl 为纯固态, 活度都等于 1; 此外, 固态配合物 NaNbCl_6 和 KNbCl_6 没有相变(尽管后者对于本实验并非决定性因素)。此外, 当平衡压力大于 0.25 MPa 时, 反应瓶淬冷时易爆裂; 故选择本实验的压力范围为 0.06~0.12 MPa。

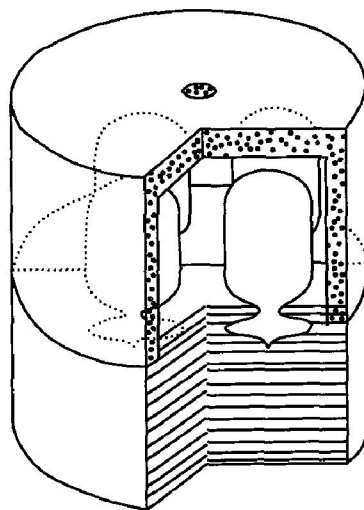


图 2 石墨容器示意图

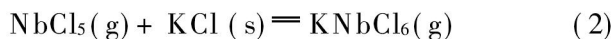
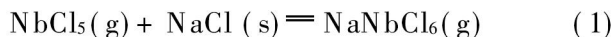
Fig. 2 Schematic diagram of graphite container

1.3 化学分析

反应瓶 B 端沉积物中 Nb^{5+} 的含量用氯代磺酚 S 分光光度法测定, Na^+ 和 K^+ 的含量用原子吸收分光光度法测得。

2 结果与讨论

在本实验温度范围内, NaCl 和 KCl 为不挥发的固态。但是, 本实验发现在反应瓶 B 端沉积物中存在 Na^+ 和 K^+ , 因此, 类似于文献[7], 可以确定有气态配合物 $\text{Na}_v\text{NbCl}_{v+5}(\text{g})$ 和 $\text{K}_v\text{NbCl}_{v+5}(\text{g})$ 的生成。由于文献[5, 6]中只报道 1:1 型固态和液态配合物的存在, 于是可以合理地假定, 本实验中存在反应瓶 B 端沉积物中的 Na^+ 和 K^+ , 全部来源于下述反应生成的气态配合物 NaNbCl_6 和 KNbCl_6 :



反应平衡常数为

$$K_p = \frac{p_c/p^\ominus}{p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus} \quad (3)$$

因此

$$\ln(p_c/p^\ominus) = \ln K_p + \ln[p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus] \quad (4)$$

式中 p_c 和 $p(\text{NbCl}_5)$ 分别表示气态配合物 $\text{MNbCl}_6(\text{g})$ ($M = \text{Na}, \text{K}$) 和 $\text{NbCl}_5(\text{g})$ 的平衡分压, $p^\ominus = 0.100 \text{ MPa}$ 。

令 x_c 和 $x(\text{NbCl}_5)$ 分别表示反应瓶 B 端沉积物中 $\text{MNbCl}_6(\text{g})$ 和 $\text{NbCl}_5(\text{g})$ 的摩尔分数, $x(\text{Nb}^{5+})$ 表示沉积物中 Nb^{5+} 的总量, V 为反应瓶 B 端的体积。有

$$p_c = x_c RT/V \quad (5)$$

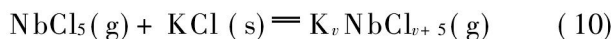
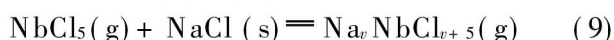
$$p(\text{NbCl}_5) = x(\text{NbCl}_5) RT/V \quad (6)$$

$$x(\text{Nb}^{5+}) = x(\text{NbCl}_5) + x_c \quad (7)$$

$$x_M = x_c \quad (8)$$

于是, 由 Na^+ 、 K^+ 和 Nb^{5+} 的化学分析结果, 通过上述各关系式, 可以求得每一温度下各样品的 p_c 、 $p(\text{NbCl}_5)$ 和 K_p 值。在此情况下, 由式(3)~(8) 计算出的同一体系的 $\ln(p_c/p^\ominus) - \ln[p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus]$ 关系和 $\ln K_p - 1/T$ 关系都应是直线。

其次, 令 $c(v)$ 表示气态配合物 $\text{M}_v\text{NbCl}_{v+5}$, 如果不仅有 MNbCl_6 而且有 M_2NbCl_7 , M_3NbCl_8 ,存在, 反应(1)和(2)应改写成



因此式(7)和(8)可分别改成:

$$x(\text{Nb}^{5+}) = x(\text{NbCl}_5) + x_{c(1)} + x_{c(2)} + x_{c(3)} + \dots \quad (11)$$

$$x_M = x_{c(1)} + \frac{1}{2}x_{c(2)} + \frac{1}{3}x_{c(3)} + \dots \quad (12)$$

在此情况下, 类似于文献[9~11]中 $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$ 和 $\text{LnAl}_4\text{Cl}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 和 Ce) 之间以及 $\text{Ln}'\text{Al}_2\text{Cl}_9$ 和 $\text{Ln}'\text{Al}_3\text{Cl}_{12}$ ($\text{Ln}' = \text{Dy}$ 和 Ho) 之间不同的 K_p 值和 $\ln K_p - 1/T$ 关系, MNbCl_6 、 M_2NbCl_7 、 M_3NbCl_8 、.....之间也应有不同的 $\ln K_p - 1/T$ 关系, 于是, 由 M^+ 和 Nb^{5+} 的化学分析结果, 代入式(3)~(8), 计算出表观的 $\ln K_p - 1/T$ 关系将呈现非线性。

图 3 和图 4 分别为 NbCl_5 - NaCl 和 NbCl_5 - KCl 二元系在 4 个反应温度下的 $\ln(p_c/p^\ominus) - \ln[p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus]$ 关系, 均得到斜率相同的直线。图 5 和图 6 分别显示了这两个二元系的 $R \ln K_p - 1/T$ 也呈现线性关系, 从而进一步证实, 在本实验

条件下, 气态配合物 NaNbCl_6 和 KNbCl_6 确实分别是 NaCl 与 NbCl_5 之间和 KCl 与 NbCl_5 之间的惟一反应产物。图 5 和图 6 还显示, 同一温度下反应(1)的热力学平衡常数大于反应(2), 即气态配合物 NaNbCl_6 比 KNbCl_6 稳定。

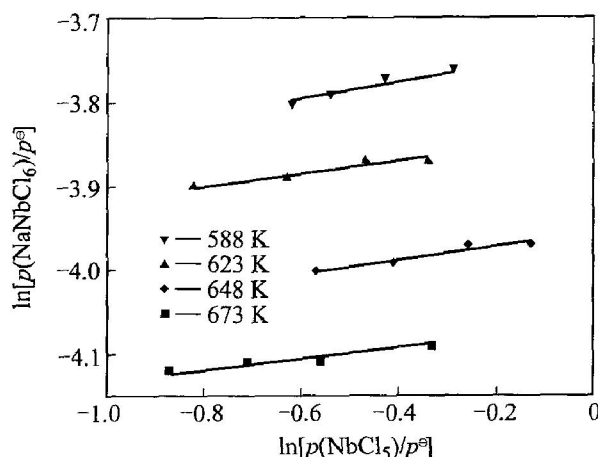


图 3 NaCl - NbCl_5 二元系 $\ln(p_c/p^\ominus)$ 与 $\ln[p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus]$ 的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln(p_c/p^\ominus)$ and $\ln[p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus]$ for NaCl - NbCl_5 binary system

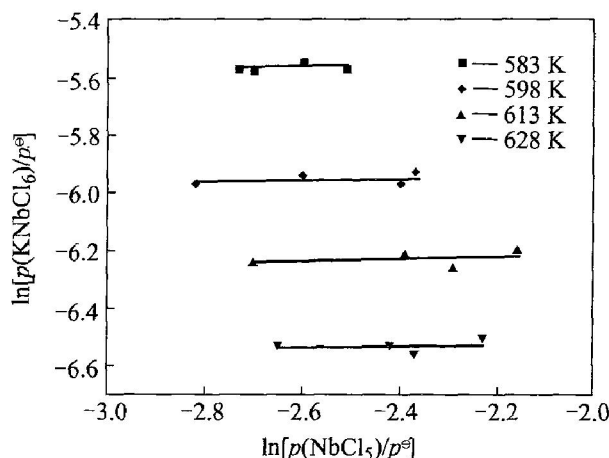


图 4 KCl - NbCl_5 二元系 $\ln(p_c/p^\ominus)$ 与 $\ln[p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus]$ 的关系

Fig. 4 Relation between $\ln(p_c/p^\ominus)$ and $\ln[p(\text{NbCl}_5)/p^\ominus]$ for KCl - NbCl_5 binary system

这两个体系的 $\ln K_p$ 和 $1/T$ 按式(13)进行最小二乘法回归分析, 得到平均反应温度 $T_m = 633 \text{ K}$ 时反应(1)和 $T_m = 606 \text{ K}$ 时反应(2)的焓变与熵变:

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta H^\ominus}{T} + \Delta S^\ominus \quad (13)$$

平衡反应(1)的焓变与熵变分别为 $\Delta H_m^\ominus = -28.3 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta S_m^\ominus = -73.0 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; 平衡反应(2)的焓变与熵变分别为 $\Delta H_m^\ominus = -37.6 \text{ kJ/mol}$

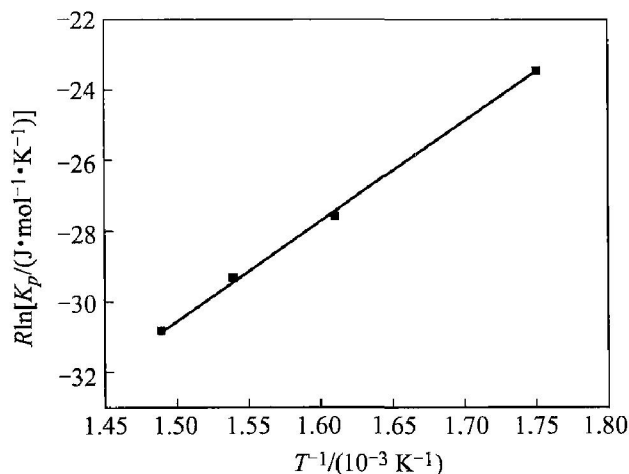


图 5 NaCl-NbCl₅ 二元系 $R\ln K_p$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $R\ln K_p$ and $1/T$ for NaCl-NbCl₅ binary system

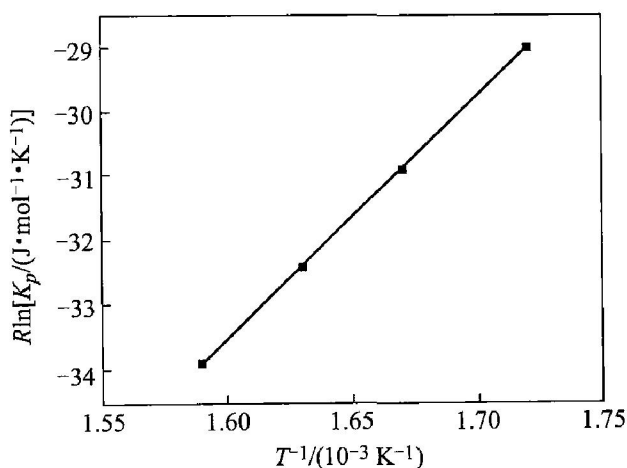


图 6 KCl-NbCl₅ 二元系 $R\ln K_p$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 6 Relationship between $R\ln K_p$ and $1/T$ for KCl-NbCl₅ binary system

和 $\Delta S_m^\ominus = -93.7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。 $\Delta H_m^\ominus$ 和 $\Delta S_m^\ominus$ 的误差分别来源于统计误差和测定误差^[8-15], 其中, 后者包括反应温度误差(不大于 $\pm 2 \text{ K}$)、反应瓶 B 端体积的分析误差(不大于 $\pm 0.5\%$)、反应瓶 B 端沉积物中离子 Nb⁵⁺、Na⁺ 和 K⁺ 的化学分析误差(不大于 $\pm 5\%$)等。所有这些因素加起来, 对 $\Delta S_m^\ominus$ 产生的总误差不会超过 $\pm 2.0 \text{ kJ}/\text{mol}$, 对 $\Delta H_m^\ominus$ 产生的总误差不会超过 $\pm 1.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

3 结论

在温度 588~ 673 K 和压力 0.06~ 0.12 MPa 范围内, 反应 $\text{NbCl}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) = \text{NaNbCl}_6(\text{g})$ 的产物是 $\text{NaNbCl}_6(\text{g})$, 反应的热力学函数是 $\Delta H_m^\ominus(T_m, \text{NaNbCl}_6(\text{g})) = (-28.3 \pm 1.5) \text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $\Delta S_m^\ominus(T_m,$

$\text{NaNbCl}_6(\text{g})) = (-73.0 \pm 2.0) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。在温度 583~ 628 K 和压力 0.06~ 0.12 MPa 范围内, 反应 $\text{NbCl}_5(\text{g}) + \text{KCl}(\text{s}) = \text{KNbCl}_6(\text{g})$ 的惟一产物是 $\text{KNbCl}_6(\text{g})$, 反应的热力学函数是 $\Delta H_m^\ominus(T_m, \text{KNbCl}_6(\text{g})) = (-37.6 \pm 1.5) \text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $\Delta S_m^\ominus(T_m, \text{KNbCl}_6(\text{g})) = (-93.7 \pm 2.0) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

REFERENCES

- [1] Gaballah J, Allain E, Djona M. Extraction of tantalum and niobium from tin slags by chlorination and carbochlorination[J]. Metall Mater Trans B, 1997, 28B: 359 - 369.
- [2] Sadoway D R, Flengas S N. A new process for the separation of tantalum from niobium[J]. Metall Trans B, 1980, 8B: 57 - 62.
- [3] Sato N, Nanjo M. Separation of niobium from ferroniobium by chlorination[J]. Metall Trans B, 1985, 16B: 639 - 644.
- [4] 有色金属提取冶金手册编辑委员会. 有色金属提取冶金手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 211. Editorial Board for the Handbook of Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals. A Handbook for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 211.
- [5] Sadoway D R, Flengas S N. The synthesis and properties of the hexachloroniobates and hexachlorotantalates of Na, K, Rb, and Cs[J]. Can J Chem, 1978, 56: 2013 - 2018.
- [6] Sadoway D R, Flengas S N. Thermal properties of the alkali metal hexachloroniobate and hexachlorotantalate compounds by vapour measurements[J]. Can J Chem, 1978, 56: 2538 - 2545.
- [7] Schäfer H. Gaseous chloride complexes with halogen bridges —homor-complexes and heteror-complexes[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1976, 15: 713 - 727.
- [8] Wang Z C, Wang L S, Gao R J, et al. Thermodynamic study of the rare earth vapour complexes: ScAl_2Cl_9 and YAl_2Cl_9 [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92(11): 1887 - 1890.
- [9] Wang L S, Gao R J, Su Y, et al. Formation thermodynamics of the rare earth vapour complexes: $\text{DyAl}_3\text{Cl}_{12}$ and DyAl_2Cl_9 [J]. J Chem Thermody, 1996, 28: 1093 - 1102.
- [10] Wang Z C, Wang L S. Thermodynamic properties of the rare earth element vapor complexes $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$ from $\text{Ln} = \text{La}$ to $\text{Ln} = \text{Lu}$ [J]. Inorg Chem, 1997, 36(8): 1536 - 1540.

- [11] Wang Z C, Wang L S. Thermodynamic properties of the rare earth element vapor complexes $\text{LaAl}_4\text{Cl}_{15}$, $\text{CeAl}_4\text{Cl}_{15}$ and HoAl_2Cl_9 [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 265: 153 - 159.
- [12] 于 锦, 杨冬梅, 蒋军辉, 等. 稀土气态配合物 $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ 的热力学性质 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(4): 702 - 705.
YU Jin, YANG Dong-mei, JIANG Jun-hui, et al. Thermodynamic properties of the rare earth vapour complex $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ [J]. *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals*, 2004, 14(4): 702 - 705.
- [13] 于 锦, 李军丽, 杨冬梅, 等. FeCl_3 和 Fe_2Cl_6 与 KCl 反应的热力学研究 [J]. *科学技术与工程*, 2004, 4(12): 1003 - 1006.
YU Jin, LI Jun-li, YANG Dong-mei, et al. Thermodynamic study on the reactions of FeCl_3 and Fe_2Cl_6 with KCl [J]. *Scientific Technology and Engineering*, 2004, 4(12): 1003 - 1006.
- [14] 于 锦, 王林山, 杨冬梅, 等. 稀土气态配合物 $\text{GdAl}_3\text{Br}_{12}$ 的热力学研究 [J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(3): 326 - 330.
YU Jin, WANG Lin-shan, YANG Dong-mei, et al. Thermodynamic study on the rare earth vapour complex $\text{GdAl}_3\text{Br}_{12}$ [J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2004, 22(3): 326 - 330.
- [15] 于 锦, 杨冬梅, 王之昌. 稀土气态配合物 $\text{PrAl}_3\text{Br}_{12}$ 的热力学性质 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2005, 26(2): 201 - 204.
YU Jin, YANG Dong-mei, WANG Zhi-chang. Thermodynamic properties of the rare earth vapour complex $\text{PrAl}_3\text{Br}_{12}$ [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2005, 26(2): 201 - 204.
- [16] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. *Phase Diagrams for Ceramists* [M]. Columbus: The American Ceramic Society, 1969. 342.

(编辑 陈爱华)