

文章编号: 1004-0609(2004)04-0702-04

稀土气态配合物 $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ 的热力学性质^①

于 锦, 杨冬梅, 蒋军辉, 王之昌

(东北大学 理学院, 沈阳 110004)

摘 要: 溴化稀土在 948 K 以下时蒸气压极小, 以至于无法测出。研究显示, 可能是由于生成气态配合物 $\text{Nd}_y\text{Al}_x\text{Br}_{3(x+y)}$, 溴化钕与溴化铝在 600 K 以上共热时, 溴化钕的表观蒸气压大幅度提高。平衡实验结果表明, 在温度为 629~805 K 和压力为 0.015~0.19 MPa 时, $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ 是惟一的稳定气态配合物。反应式 $\text{NdBr}_{3(s)} + (3/2) \text{Al}_2\text{Br}_{6(g)} = \text{NdAl}_3\text{Br}_{12(g)}$ 的平衡常数由骤冷实验结果计算。假设 $\Delta C_p^\ominus = 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 该反应的焓变和熵变分别为 $\Delta H_{298}^\ominus = 25.5 \pm 2.0 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta S_{298}^\ominus = -2.6 \pm 3.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

关键词: 稀土; $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$; 气态配合物; 骤冷法; 热力学性质

中图分类号: O 642

文献标识码: A

Thermodynamics properties of rare earth vapor complex $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$

YU Jin, YANG Dong-mei, JIANG Jun-hui, WANG Zhi-chang

(School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: When temperature is below 948 K, the vapour pressure of rare earth bromides is immeasurably small. But experiments show that, when it heat together with aluminum bromide at above 600 K, the apparent vapour pressure of neodymium bromide may obviously increase. That may be caused by the formation of vapour complexes $\text{Nd}_y\text{Al}_x\text{Br}_{3(x+y)}$. Equilibrated quenching experimental results for the ($\text{NdBr}_3 + \text{AlBr}_3$) system show that the $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ complex is the sole predominant vapour complex roughly at the temperature of 629~805 K and under pressure of 0.015~0.19 MPa. Changes in thermodynamic properties of the reaction were calculated from the reaction equilibrium constants. The results show that $\Delta H_{298}^\ominus$ is $25.5 \pm 2.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta S_{298}^\ominus$ is $-2.6 \pm 3.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ with the assumption of $\Delta C_p^\ominus$ is $0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Key words: rare earth; $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$; vapor complex; quenching; thermodynamics

稀土气态卤化物的研究和应用范围已涉及到激光材料领域和用于制备高纯无水氯化稀土, 如: $\text{SmCl}_3^{[1]}$, $\text{NdCl}_3^{[1]}$, $\text{PrCl}_3^{[1, 2]}$, $\text{ErCl}_3^{[1]}$, $\text{DyCl}_3^{[3]}$, $\text{YbCl}_3^{[4]}$, $\text{EuCl}_3^{[5]}$, 稀土与氯化铝形成气态配合物 $\text{RE-Al}_x\text{Cl}_{3x+3}^{[2-5, 12]}$ 的热力学研究, 稀土分离^[6-11], 稀土与溴化铝形成气态配合物 $\text{REAl}_3\text{Br}_{12}$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)^[13] 的结构研究等。通过资料提供的数据计算可知, 溴化稀土在 948 K 以下时, 蒸气压极小, 以至于无法测出^[14]。而我们的研究显

示, 如果将 NdBr_3 和固态的 AlBr_3 在 AlBr_3 的气化温度以上共热, NdBr_3 的表观蒸气压将大幅提高, 这很可能是由于生成气态的 $\text{Nd}_y\text{Al}_x\text{Br}_{3(x+y)}$ 。因而, 对溴化钕与溴化铝生成气态配合物 $\text{Nd}_y\text{Al}_x\text{Br}_{3(x+y)}$ 的热力学性质进行研究是很有必要的。本文作者利用王之昌等采用的骤冷法^[2, 3, 5, 12], 研究溴化钕与溴化铝在温度为 629~805 K 和压力为 0.015~0.19 MPa 情况下生成气态配合物 $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ 的热力学性质。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274027)

收稿日期: 2003-08-21; 修订日期: 2003-11-25

作者简介: 于 锦(1964-), 女, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 于 锦, 副教授; 电话: 024-62145476; E-mail: yu-xiaojin@163.com

1 实验

1.1 实验材料

Nd₂O₃ 纯度大于 99.99% (上海跃龙化工厂), 无水 NdBr₃ 利用 Nd₂O₃ 与 AlBr₃ 通过化学气相传输反应制得, 见反应 (1)。无水 AlBr₃ 由纯度为 99.999% 的铝屑与液溴反应, 并经二次蒸馏制备。



1.2 骤冷实验

实验用反应瓶由 Pyrex 玻璃制作, 如图 1 所示, 体积为 51~61 mL。在手套箱内向反应瓶 A 端内加入 NdBr₃ (过量) 和 AlBr₃; 经反复抽真空和纯氩气洗净后, 将反应瓶抽空密封。将反应瓶置于反应炉恒温区的石墨容器内, 每一个反应温度有 4 个反应瓶, 见图 2。反应平衡过程中, 保持温差不超过 ±2 K; 反应平衡时间为 6 h。达平衡后, 迅速将石墨容器取出放平, 去掉石墨套, 并立即在反应瓶 B 端上盖上潮湿的石棉布, 用冷水淋洗。由于反应瓶 A 端一直处于石墨座的保温层内, 故全部气相平

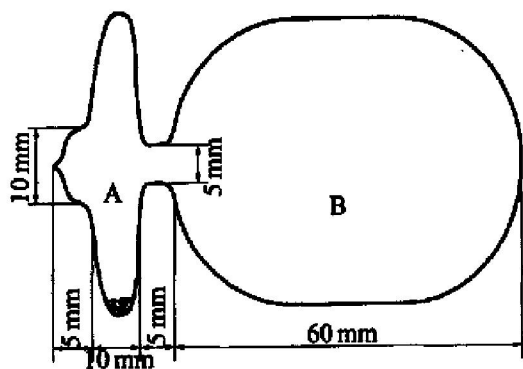


图 1 反应瓶示意图

Fig. 1 Schematic of ampoule

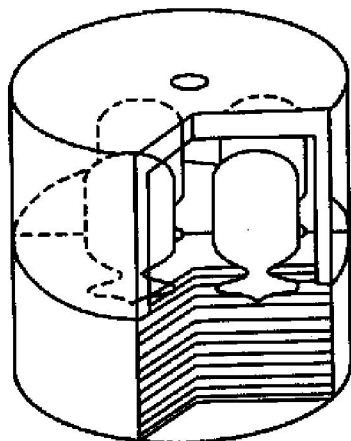
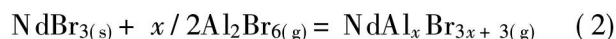


图 2 石墨容器示意图

Fig. 2 Schematic of graphite container

衡物都沉淀在冷却端 (B 端) 内壁上。

经实验验证, 当温度高于 833 K 时, 反应瓶软化变形; 当温度低于 573 K 时, 反应瓶内气相、液相、固相同时存在, 而 NdBr₃ 的活度却无法知道。因此, 我们的实验在 629~805 K 温度范围内进行, 此时 AlBr₃ 全部为气态, NdBr₃ 为纯固态, 活度为 1。由于国内外学者都假定 RE_yAl_xCl_{3(x+y)} 和 RE_yAl_xBr_{3(x+y)} 中 $y = 1^{[2, 3, 5, 12, 14]}$, 故本文研究的气态化合物 NdAl₃Br₁₂ 的形成按反应 (2) 进行^[14]。此外, 当反应瓶内压力大于 0.25 MPa 时, 反应瓶变形甚至爆裂, 故本实验的压力范围为 0.015~0.19 MPa。



1.3 分析

沉积物中 Nd³⁺ 的含量用偶氮胂 III 分光光度法测定, Br⁻ 的含量用 Volhard 滴定法分析; 反应瓶体积用蒸馏水通过滴定测得。

2 结果与讨论

2.1 平衡分压与计量系数

以 p_c , p_s 和 p_d 分别表示 NdAl₃Br_{12(g)}, AlBr_{3(g)} 和 Al₂Br_{6(g)} 的平衡分压, 分别以 n_c , n_s 和 n_d 表示 NdAl₃Br_{12(g)}, AlBr_{3(g)} 和 Al₂Br_{6(g)} 的物质的量, 以 x 表示计量系数。

已发表的研究结果表明, 在 REBr₃-AlBr₃ 平衡体系中只生成单稀土原子配合物^[13, 14], 本文作者也假定只生成单稀土原子配合物, 平衡反应同反应 (2)。

其平衡常数为:

$$k_p = \frac{(p/p^\ominus)}{(p/p^\ominus)^{x/2}} \quad (3)$$

或

$$\ln(p/p^\ominus) = \ln(k_p) + (x/2) \ln(p/p^\ominus) \quad (4)$$

‘中 $p^\ominus = 0.1 \text{ MPa}$ 。

反应瓶中还存在溴化铝单体和二聚体的离解平衡反应 (5)。



$$K_D = \frac{(p/p^\ominus)^2}{(p/p^\ominus)} \quad (6)$$

或

$$\lg K_D = -2.6496 - 551.5/T + 4.1493 \lg T - 375.17/T^2 - 3.7466 \times 10^{-3} T + 9.0938 \times 10^{-7} T^2 \quad (7)$$

式 (7) 是通过文献数据计算得到的^[15]。

在本研究的实验温度范围内, 纯 NdBr_3 的蒸气压力极小^[14], 其值近似为零, 因此可以认为, 沉积物中的 Nd^{3+} 全部来源于气态配合物 $\text{NdAl}_x\text{Br}_{3x+3}$, 所以有

$$n_c = n_{\text{Nd}} \quad (8)$$

故, 气态配合物 $\text{NdAl}_x\text{Br}_{3x+3}$ 的平衡分压可由 (9) 式计算。

$$p_c = n_{\text{Nd}} \cdot R \cdot T / V \quad (9)$$

式中 V 是整个反应瓶的体积。如果将物料平衡方程式 (10), 理想气体状态方程 (11)、(12) 和 $\text{Al}_2\text{Br}_6(\text{g})$ 离解方程式 (6) 联立, 则可得到式 (13)。

$$n_{\text{Br}} = 3n_s + 6n_d + (3x + 3)n_{\text{Nd}} \quad (10)$$

$$p_d = n_d \cdot R \cdot T / V \quad (11)$$

$$p_s = n_s \cdot R \cdot T / V \quad (12)$$

$$p_c / p^\ominus = - \left(\frac{K_D}{4} \right) + \left\{ \left(\frac{K_D}{4} \right)^2 + [n_{\text{Br}} - (3x + 3)n_{\text{Nd}}] \times \frac{R \cdot T \cdot K_D}{6 \cdot V \cdot p^\ominus} \right\}^{1/2} \quad (13)$$

反应器内的总压 p_{tot} 由式 (14) 求得, 结果列于表 1。

$$p_{\text{tot}} = p_d + p_c + p_s \quad (14)$$

在式 (13) 中 x 是未知数, 由已发表的论文表明, 在 $\text{REBr}_3\text{-AlBr}_3$ 平衡体系中, 配合物主要是 $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ (即 $x = 3$)^[13, 14]。因而我们假设 $x = 3$, 由式 (6), (7) 和 (13), 求得 p_d 。每一个实验温度可计算得到 4 组 p_c 和 p_d 值, 这 4 组数值按式 (4) 进行最小二乘法回归分析, 则可得到该温度下的计量系数 x 值。其值列于表 1, 由表可见, x 为 3~3.01, 与理论值 $x = 3$ 非常接近。以 $\ln(p_c / p^\ominus)$ 对 $\ln(p_d / p^\ominus)$ 作图, 得到斜率相同的直线, 见图 3。从而可以认为, 在本实验的条件下, 气态配合物 $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ 是惟一的反应产物。

2.2 热力学性质

利用关系式 (3) 和 (4) 计算实验温度下每一个样

品的反应平衡常数以及平均值, 即反应式 (2) 在这一温度下的 k_p , 结果列于表 1。以 $R \ln k_p$ 对 $1/T$ 作图, 得一直线, 如图 4 所示。 k_p 和 $1/T$ 按式 (15) 进行最小二乘法回归分析, 得到反应 (2) 在平均实验温度 $T_m = 716.16 \text{ K}$ 时的焓变和熵变, 分别为 $\Delta H_{T_m}^\ominus = 25.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta S_{T_m}^\ominus = -2.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$R \ln k_p = \Delta S_{T_m}^\ominus - \Delta H_{T_m}^\ominus / T \quad (15)$$

在 298 K 时平衡反应 (2) 的焓变和熵变可通过式 (16) 和 (17) 计算得到。

$$\Delta H_{T_m}^\ominus - \Delta H_{298}^\ominus = \int_{298}^{T_m} \Delta C_p^\ominus dT \quad (16)$$

$$\Delta S_{T_m}^\ominus - \Delta S_{298}^\ominus = \int_{298}^{T_m} \Delta C_p^\ominus d \ln T \quad (17)$$

要计算平衡反应 (2) 在 298.15 K 时的焓变和熵变, 则必须知道反应 (2) 的 $\Delta C_p^\ominus$, 然而迄今为止没有这方面的报道。依据从事相关研究的学者报道方法^[1-5, 12, 16], 对于 $x = 3$ 的稀土气态配合物, 假设 $\Delta C_p^\ominus = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 将这一假设应用到 $\text{REBr}_3\text{-AlBr}_3$ 体系, 则可得到平衡反应 (2) 的 $\Delta H_{298}^\ominus = 25.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta S_{298}^\ominus = -2.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$\Delta H_{298}^\ominus$ 和 $\Delta S_{298}^\ominus$ 的误差分别来源于统计误差和

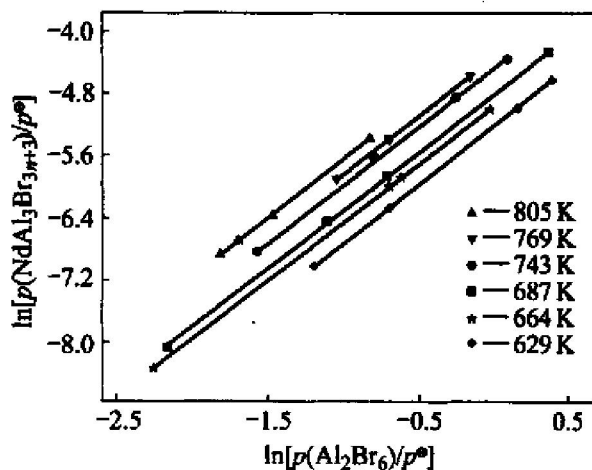


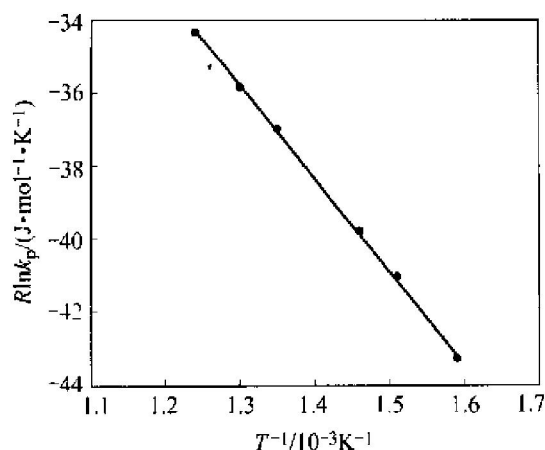
图 3 $\ln(p_c / p^\ominus)$ 与 $\ln(p_d / p^\ominus)$ 的关系

Fig. 3 Plots of $\ln(p_c / p^\ominus)$ vs. $\ln(p_d / p^\ominus)$

表 1 稀土气态配合 $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$ 的骤冷实验结果

Table 1 Results of quenching experiments for $\text{NdAl}_3\text{Br}_{12}$

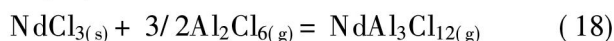
Sample	T / K	V / cm^3	$p_{\text{tot}} / \text{MPa}$	x	$k_p \times 10^{-3}$
1	629	54.4~59.1	0.036 31~0.161 80	3.01 ± 0.02	5.55 ± 0.09
2	664	53.0~57.0	0.016 82~0.116 80	3.01 ± 0.02	7.21 ± 0.16
3	687	55.1~57.1	0.020 64~0.178 60	3.01 ± 0.01	8.36 ± 0.14
4	743	51.8~61.0	0.046 31~0.168 30	3.00 ± 0.07	11.80 ± 0.91
5	769	53.9~60.8	0.080 13~0.155 10	3.00 ± 0.03	13.40 ± 0.02
6	805	52.2~56.7	0.059 98~0.115 60	3.01 ± 0.02	16.10 ± 0.17

图 4 $R \ln K_p$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 4 Plot of $R \ln K_p$ vs. $1/T$

测定误差^[2, 3, 5, 12]。由平衡常数回归计算 $\Delta H_{T_m}^\ominus$ 和 $\Delta S_{T_m}^\ominus$ 的误差分别为 $\pm 0.110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\pm 0.082 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Nd³⁺、Br⁻ 含量和 V 的分析误差各为 $\pm 0.5\%$; 温度误差 $\pm 2 \text{ K}$; 这些误差和由 (7) 式带来的误差对 $\Delta H_{T_m}^\ominus$ 和 $\Delta S_{T_m}^\ominus$ 的影响分别是 $\pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\pm 1.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。假设 $\Delta C_p^\ominus = 0 \pm 1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[2, 3, 12], 则 $\Delta H_{298}^\ominus$ 和 $\Delta S_{298}^\ominus$ 的总体误差不会大于 $\pm 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\pm 3.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

3 结论

在 629~805 K 温度范围和 0.015~0.19 MPa 的压力范围内, 平衡反应 (2) 可以发生, 反应生成气态配合物的计量系数 $x = 3$, NdAl₃Br₁₂ 是这个实验条件下所生成的惟一产物。与文献 [13] 的结果相吻合, 这与相近条件下生成气态配合物 NdAl₃Cl₁₂ 的反应 (18) 雷同^[12]。



生成气态配合物 NdAl₃Br₁₂ 反应 (2) 的 $\Delta H_{298}^\ominus = 25.5 \pm 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相对于生成气态配合物 NdAl₃Cl₁₂ 的反应 (18) 的 $\Delta H_{298}^\ominus = 34.6 \pm 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 要低^[12]。这是否与 AlBr₃ 和 AlCl₃ 本身的热力学性质不同有关, 有待于进一步研究。

REFERENCES

[1] Papatheodorou G N, Kucera G H. Vapor complexes of samarium (III) and samarium (II) chlorides with aluminum (III) chlorides [J]. Inorg Chem, 1979, 18(2): 385 - 389.
[2] Wang L S, Gao R J, Su Y, et al. Thermodynamics study on rare earth vapor complex PrAl₃Cl₁₂ [J]. J Rare Earth, 1997, 15(2): 107 - 112.

[3] Wang L S, Gao R J, Su Y, et al. Formation thermodynamics of the rare earth vapor complexes: DyAl₃Cl₁₂ and DyAl₂Cl₉ [J]. J Chem Thermodynamics, 1996, 28(10): 1093 - 1102.
[4] Steidl G, Dienstbach F, Baechmann K. A radiochemical investigation of YbCl₃-(AlCl₃)_n complexes in the gas phase [J]. Polyhedron, 1983, 2(8): 727 - 733.
[5] Wang L S, Su Y, Gao R J, et al. Thermodynamic study on rare earth vapor complex: EuAl₃Cl₁₂ [J]. Rare Metals, 1996, 15(4): 301 - 306.
[6] Gunsilius H, Urland W, Kremer R. Darstellung von seltenerdtrichloriden über chemischen transport mit aluminiumtrichlorid [J]. Z Anorg Allg Chem, 1987, 550(1): 35 - 40.
[7] Adachi G, Shinozaki K, Hirashima Y, et al. Rare earth separation using chemical vapor transport process with LnCl₃-AlCl₃ gas phase complexes [J]. J Less-Common Metal, 1991, 169(1): L1 - L4.
[8] Murase K, Shinozaki K Y, Machida K, et al. Rare earth separation using a chemical vapor transport process mediated by vapor complexes of the LnCl₃-AlCl₃ system [J]. J Alloy Comp, 1993, 198(1): 31 - 38.
[9] Wang Z C, Yu J, Yu Y L. Comparative study of the mutual separation characteristics and mechanism for neighboring rare earth elements from binary chloride mixtures and oxide mixtures via vapor complexes [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1996, 69(8): 2369 - 2374.
[10] Wang Z C, Yu J, Yu Y L, et al. Comparative study of the mutual separation characteristics for neighboring rare earth element from quaternary systems LaCl₃-NdCl₃-PrCl₃-NdCl₃ and La₂O₃-CeO₂-Pr₆O₁₁-Nd₂O₃ via vapor complexes LnAl_nCl_{3n+3} [J]. J Alloy Comp, 1998, 264(1-2): 147 - 150.
[11] Uda T, Jacob k, Hirasawa M. Technique for enhanced rare earth separation [J]. Science, 2000, 289: 2326 - 2330.
[12] Wang Z C, Wang L S. Thermodynamic properties of the rare earth element vapor complexes LnAl₃Cl₁₂ from Ln= La to Ln= Lu [J]. Inorg Chem, 1997, 36(8): 1536 - 1540.
[13] Hake D, Urland W. Preparation and crystal structure of LnAl₃Br₁₂ (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) and thermal decomposition to LnBr₃ [J]. Z Anorg Allg Chem, 1992, 613(1): 45 - 48.
[14] Gschneidner K A, Eyring L. Handbook of the Physics Chemistry of Rare Earths [M]. Elsevier Amsterdam: Science B V, 1996. 435 - 496.
[15] Barin I, Knacke O, Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances (Supplement) [M]. Germany: Springer Verlag, Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf, 1977. 20 - 21.
[16] Cosandey M, Emmenegger F P. Gaseous complexes of gadolinium chloride with aluminum and iron chlorides [J]. J Electrochem Soc, 1979, 126(9): 1601 - 1603.

(编辑 李艳红)