

熔盐相图智能数据库研究

陈念贻, 阎立诚, 陆文聪, 包新华, 张良苗

(上海大学化学系 计算机化学研究室, 上海 200436)

摘要: 建立了包括三千多个测定的二元、三元熔盐系相图的熔盐相图智能数据库。在建库过程中, 运用原子参数—模式识别方法总结已知相图几何特征与其组分元素的原子参数(离子半径和电负性)关系的半经验规律, 并将其用于未知相图几何特征的预报。还将若干不符合上述规律的已测相图列为可疑对象, 对其重新作实验测定。通过这一做法, 纠正了前人报道的忽略了某些中间化合物的相图, 证明这些相图存在 CsCaBr_3 , Cs_2CaF_4 等中间化合物。另一方面, 还通过实验否定了前人声称发现的 KNO_3 — KI 等相图的中间化合物。这说明: 原子参数—模式识别算法和实验验证相结合, 是一种对有疑问的相图评估的有效方法。熔盐相图智能数据库还具有根据原子参数—模式识别方法对部分未知相图的若干特征的预报功能。初步研究结果表明: 这类智能数据库的研究方法对水—盐系等相图研究也有应用价值。

关键词: 熔盐相图; 智能数据库; 原子参数—模式识别方法; 相图预报与评估

中图分类号: O642.42 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2003)01—0021—05

无机物系相图(包括熔盐相图, 水—盐系相图, 氧化物系相图与合金相图)是了解各种无机物系在自然界和生产过程中物理化学变化的重要基础资料。虽然文献中已经发表了许多各类物系的相图, 但因包括三元系在内的物系数目庞大, 迄今已测的相图只占其中一小部分, 仍远不能满足实际需要。另一方面, 在已发表的相图中, 也有一小部分相图因种种原因有错误, 有必要对已发表的相图评估其可靠性。因相平衡归根到底是有关物相热力学行为的表现, 近数十年来, 相图的热力学评估和预报已有大批论文发表, 取得了很多成果。但热力学方法也有其局限性, 例如: 它无法预报未知中间相(如中间化合物或固溶体)是否形成。更无法预报与这些中间相平衡的液相线(面), 共晶点(线)等。在这些方面要解决问题, 最好是能用已知相图总结规律预报未知相图, 我们研究多年的原子参数—模式识别方法恰能在这方面发挥作

用^{[1][2]}。因此, 应用这一方法总结各类相图的规律性, 建立数学模型。一方面可以试用于未知相图的预报, 另一方面可将总结规律时发现的少数“例外”(离群点)作为怀疑对象, 用可靠的实验重新测定以最终判定相图真实性, 就能实现一种新的相图评估方法。用这一新的评估方法评估全部溶盐相图尚需长期工作才能完成。本文仅报道我们在熔盐相图数据库的建立过程中, 沿上述方向的若干进展。并在此基础上探讨类似方法扩大应用于其他无机物系相图研究的可能性。

1 原子参数和熔盐相图几何形状的关系

熔盐相图主要描述熔盐溶液与各种固相(纯盐, 固溶体, 中间化合物等)之间的平衡条件, 即各相热力学行为相等的条件。若将熔

收稿日期: 2002—10—21

作者简介: 陈念贻(1931—), 教授, 专业: 计算机化学。

联系人: 陈念贻, E-mail: chen_nianyi@tsinghua.org.cn

盐溶液和固溶体都近似地看成正规溶液, 则其热力学位主要由其中的离子相互作用能决定。因离子相互作用与离子的电荷数、半径、以及元素的电负性有关, 故相图的几何形状也和组分元素的原子参数有某种近似对应关系。早在 1949 年, Thilo 就注意到 $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 系和 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 相图的几何相似性, 并指出这是因为相应的离子半径相近而电荷数相差一倍所致^[3]。在我们的早期工作中, 也曾用若干半经验参数估计熔盐相图的液相线^[4]。近年来, 我们运用原子参数—模式识别方法, 总结离子半径, 电负性, 过渡元素原子的次内层的 d 电子数, 以及表征配位场效应(四面体配位和正八面体配位的能量差值)的参数等原子参数和熔盐相图的中间化合物形成, 中间化合物化学配比, 熔点, 熔化类型(同分或异分熔化), 结晶类型, 以及液相线(面), 共晶点(线), 液相分层等几何特征关系的数学模型。并将这些数学模型存入智能数据库, 供对未知熔盐相图的计算机预报和已发表的熔盐相图的评估之用。

2 若干相图中间化合物形成与否的预报—评估实例

三元化合物的形成与否是未知的三元熔盐相图预报和评估的一个关键问题。我们用模式识别—原子参数方法寻找三元化合物的形成规律。图 1 为已知形成和不形成三元中间化合物的 $\text{AX}_3-\text{BX}-\text{CX}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 型三元系代表点的分类投影图(以组分元素的离子半径和电负性为坐标组成多维空间作最佳投影^[1])。可以

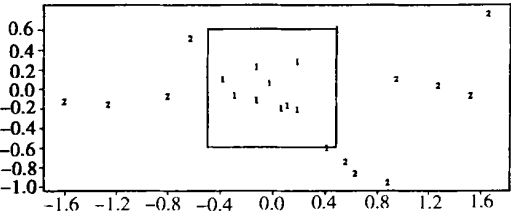


图 1 三元熔盐系中三元化合物的形成条件
1. 形成三元化合物 2. 不形成三元化合物

Fig. 1 Regularity of formation of ternary intermediate compounds in molten salt systems

看出: 形成三元化合物的三元熔盐系分布在特定区域, 和其他三元熔盐系的分布区有明显的分界。

若干二元熔盐相图是否存在中间相有争论。较常见的情况是: 有些作者仅凭热分析液相线不明显的折点, 就判断此处有异分熔化的化合物。其实这是很不可靠的。针对这种情况, 我们选择了一批相图对平衡固相作 X 射线衍射分析, 用此种方法否定 KNO_3-KI , KNO_3-KBr , KNO_3-KCl 等熔盐系中间化合物的存在。另外, 根据各种价型的熔盐系二元中间化合物形成情况总结的规律, 也能找出一些不符合规律的异常样本, 可据以怀疑前人在工作中忽略了一些中间化合物或误报了一些中间化合物。以此为线索, 我们找到了前人测相图时忽略了 CsCaBr_3 , Cs_2CaF_4 等中间化合物。图 2 显示对 $\text{CsBr}-\text{CaBr}_2$ 系评估时作图一例(用组分元素的离子半径和电负性为坐标组成多维空间作最佳投影^[1])。可以看出: 各种 $\text{ABr}-\text{BBr}_2$ 型盐系是否形成中间化合物有明显规律: 两类样本分布在不同区域。而 $\text{CsBr}-\text{CaBr}_2$ 系的代表点显然位于能形成中间化合物的二元系区域中。为此我们对该系重新作实验测定, 发现了中间化合物 CsCaBr_3 , 从而否定了前人关于该系为简单共晶系的说法^[5]。

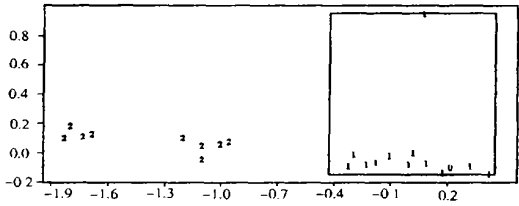


图 2 $\text{ABr}-\text{BBr}_2$ 系形成中间化合物的条件
1. 形成化合物 2. 无化合物 0. $\text{CsBr}-\text{CaBr}_2$ 系代表点

Fig. 2 Regularity of formation of intermediate compounds in $\text{ABr}-\text{BBr}_2$ systems

3 若干相图固溶体形成与否的评估、预报、实例

熔盐相图是否存在显著的有限固溶度也是一个常有争议的问题。用液相线极限斜率判别

是一个较为可靠的办法。也可用原子参数方法作估计。对于液相的热力学函数有准确数据时, 还可通过实测热力学函数值和从相图的估算值对比, 以考察相图估算时对固溶体存在的依据是否合理。Sangster 评估的 70 个碱金属卤化物二元系相图中^[9], 有 14 个相图评估所得的混合焓值与 Kleppa 用精密量热法测得的不一致。其中 KF-KCl 系, RbF-RbCl 系, CsF-CsCl 系在氯化物一侧数据出入尤大^[7]。如表 1 所示。

表 1 MF-MCl(M=K, Rb, Cs) 系
MCl 一侧无限稀释混合焓(J/mol)

Table 1 Enthalpy of mixing in solutions of infinite dilution of MF-MCl(M=K, Rb, Cs) systems on the MCl side		
熔盐系	Sangster 的评估值	Kleppa 的实验值
KF-KCl	3 066	-420
RbF-RbCl	5 207	-840
CsF-CsCl	2 700	-2 549

值得注意的是: Sangster 的评估值意味着熔盐混合为强吸热过程, 而实际上却是放热过程。我们估计: Sangster 评估时假定无显著固溶度, 而实际上这些系有相当大的固溶度, 可能是 Sangster 评估失误的原因。为此, 我们对 KF-KCl 系相图作了重新测定, 证实了我们上述想法: 该系 KF 在 KCl 中确有显著固溶度, 忽略这一固溶度是 Sangster 评估时混合焓估计失误的重要原因。

4 熔盐相图有关热力学性质的估算示例

图 3 表示碱金属卤化物同阳离子系熔盐混合热和离子半径的关系。“1”类样本点为混合时放热系, “2”类样本点为混合时吸热系。两类样本在由各种离子的半径张成的空间的最佳投影图^[1]中分布在不同区域, 并有明显分界。

熔盐相图的中间化合物熔点的估算, 对于未知相图的计算机预报十分重要。我们通过已知相图中间化合物熔点规律的总结, 得出近似估算未知中间化合物熔点的经验公式。例如: 对于 AX-BX₃ 系形成的 ABX₄ 型化合物, 其熔点可用下式近似计算:

$$T_{M.P.} = 1301 + 162.2R_A + 214.7R_B - 278.8R_X -$$

$$170.9X_A - 274.3X_B - 0.4473T_{M.P.AX} + 0.2640T_{M.P.BX_3}$$

此处 R 为离子半径, X 为电负性, T_{M.P.} 为熔点。

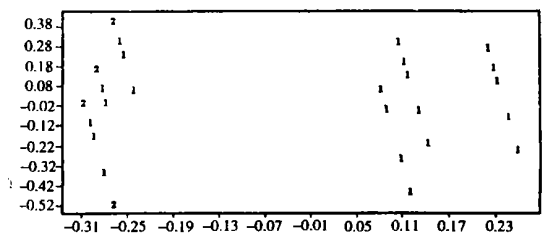


图 3 离子半径与熔盐混合热的关系(最佳投影图^[1])
1. 混合时放热 2. 混合时吸热

Fig. 3 Relationship between ionic radius and the enthalpy of mixing of molten salt systems (best projection by MREC method^[1])
1. exothermic 2. endothermic

5 讨论: 类似算法用于水-盐系相图研究的可能性

在以前的工作中, 我们用类似方法研究合金系相图的规律^[2], 并建立了能预报三元合金相的专家系统。在建立熔盐相图智能数据库的同时, 我们也将一些类似算法试用于水-盐系的相图研究。电解质水溶液的活度系数是计算水-盐相图的重要依据^[8], 而电解质浓水溶液的活度系数可用 Pitzer 的半经验参数 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 计算。我们试图寻求 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ 与电解质组分的原子参数的关系。图 4, 图 5 为以离子电荷一半径比和阴阳离子半径比及元素电负性为坐标的空间中 β 较大的和 β 较小的电解质代表点分布的最佳投影图^[1]的实例, 可以看出: $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 确实和离子半径的函数相关。

由此求得的部分经验式如下:

碱金属卤化物 AX 的经验式

$$\begin{aligned} \beta^{(0)} = & -0.5462(1/R_+) + 0.8606(1/R_-) \\ & + 0.3433(R_-/R_+) - 0.4815 \\ \beta^{(1)} = & 2.3795(1/R_+) - 0.4792(1/R_+)^2 \\ & + 1.3465(1/R_-)^2 - 2.1124(1/R_+) \\ & (1/R_-) - 0.9300 \end{aligned}$$

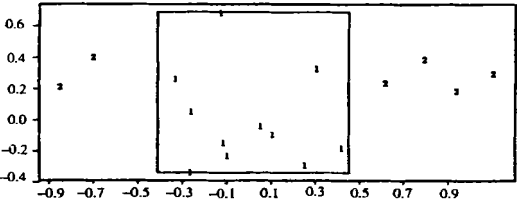


图 4 $\beta^{(0)}$ 和离子半径的关系

1. $\beta^{(0)} < 0.1$ 2. $\beta^{(0)} > 0.1$

Fig 4 Relationship between ionic radius and $\beta^{(0)}$

1. $\beta^{(0)} < 0.1$ 2. $\beta^{(0)} > 0.1$

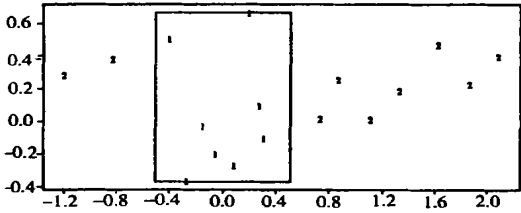


图 5 $\beta^{(1)}$ 和离子半径的关系

1. $\beta^{(1)} < 0.25$ 2. $\beta^{(1)} > 0.25$

Fig. 5 Relationship between ionic radius and $\beta^{(1)}$

1. $\beta^{(1)} < 0.25$ 2. $\beta^{(1)} > 0.25$

碱金属含氧酸盐 ABO_n 的经验式

$$\beta^{(0)} = 0.4228(1/R_+) + 1.4174(1/R_-) + 0.3349(R_-/R_+) - 0.0169N_- - 0.9214$$

$$\beta^{(1)} = -0.06773(N_-/R_+^2) - 1.4735(N_-/R_-^2) + 0.4372N_-(1/R_+)(1/R_-) + 0.9047$$

二价金属卤化物 AX_2 的经验式

$$\beta^{(0)} = 0.1159(1/R_+) - 2.0423(1/R_-) + 0.00316(R_-/R_+) + 1.3510$$

$$\beta^{(1)} = -7.5986(1/R_-) + 2.2641(X_+) - 0.8598(X_+)^2 + 0.7889(X_-/R_-) + 3.5717$$

二价金属含氧酸盐 $A(BO_3)_2$ 的经验式

$$\beta^{(0)} = 0.3977(1/R_+) - 0.1589(1/R_-) + 0.3341N_- - 1.1065$$

$$\beta^{(1)} = -1.8952(1/R_+)^2 + 7.1469(1/R_+)(1/R_-) + 0.5512(N_-/R_+) + 9.7268(N_-/R_-) - 17.2035$$

三价金属氯化物 AX_3 的经验式

$$\beta^{(0)} = -0.9504(1/R_+) - 0.3660(1/R_+)^2 + 0.8351(X_+/R_+) + 1.4519$$

$$\beta^{(1)} = -1.6132(1/R_+) + 16.6542(1/X_+) + 0.6614(1/R_+)^2 - 6.7511(X_+) + 0.2635(1/R_+)(1/X_+) - 1.2341$$

此处 R_+ 和 R_- 分别代表阳、阴离子的半径(对非球形离子为热化学半径), N_- 为氧原子数, X_+ 和 X_- 分别代表阳、阴离子的元素电负性。

参考文献:

[1] 陈念贻, 钦佩, 陈瑞亮, 陆文聪. 模式识别在化学化工中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[2] Chen Nianyi, Lu Wencong, Chen Ruiliang, Qin Pei and Villars, P. Regularities of formation of ternary intermetallic compounds [J]. J. Alloy and Compds, 1999, (289): 120.

[3] Thilo, E. and Lehmann, H. A. Chemical investigation of silicates, Part 12, The system lithium fluoride—beryllium fluoride and its relation to system magnesite—silica [J]. Zeits Anorg. Chem., 1949, (258): 332.

[4] 陈念贻, 张桂成. 熔盐溶液静电理论研究[J]. 金属学报, 1964, (7): 111.

[5] Chikanov, V. N. and Chikanov, N. D. Interactions in binary bromide systems[J]. J. of Inorganic Chemistry (Russia), 2000, 45 (7): 1221.

[6] Sangster, J. and Pelton, A. D. Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions[J]. J. Phys And Chem Ref Data, 1987, 16(3): 509.

[7] Kleppa, O. J. and Melnichak, M. E. Thermochemistry of anion mixtures in binary fused salt systems[A]. 4th. International Conference on Chemical Thermodynamics[C]. France: Montpellier, 1975.

[8] Pitzer K. S. Activity coefficients in electrolyte solutions[M]. New York: CRC Press, 1991.

Intelligent Data Base of Phase Diagrams of Molten Salt Systems

CHEN Nian-yi, YAN Li-cheng, LU Wen-cong, BAO Xin-hua, ZHANG Liang-miao

(*Laboratory of Chemical Data Mining, Department of Chemistry, Shanghai University, 200436, China*)

Abstract: An intelligent data base of the phase diagrams of molten salt systems has been built in our laboratory. It includes more than 3000 known phase diagrams of binary and ternary molten salt systems for retrieval. In the course of building of this data base, atomic parameter-pattern recognition method has been used to extract the semi-empirical rules about the relationships between the geometrical features of phase diagrams and the atomic parameters (ionic radius and electronegativity) of the constituent elements of salts. Based on these semi-empirical rules found, the geometrical features of unknown phase diagrams can be predicted. Besides, some published phase diagrams are found to be the “exceptions” (outliers) of these semiempirical rules can be considered to be suspectable and should be re-measured by experimental work. By this way, a series of published phase diagrams has been corrected in our laboratory. Some phase diagrams have been found to include more intermediate compounds, such as CsCaBr₃ and Cs₂CaF₄; while some intermediate compounds in KNO₃-KI, KNO₃-KBr, KNO₃-KCl systems claimed by some authors have been disproved in our work. So it is reasonable to consider that atomic parameter-pattern recognition method together with experimental re-determination is an effective way for the assessment of phase diagrams.

Key words: Phase diagrams of molten salt systems; Intelligent data base; Atomic Parameter-pattern recognition method; Prediction and assessment of phase diagrams