

若干熔盐相图三元中间化合物的 形成规律及其实验验证^①

康德山 王学业 詹千宝 姚树文 陈念貽

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要 运用化学键参数与模式识别或人工神经网络相结合, 研究若干熔盐相图中三元化合物的形成规律和形成判据。在此基础上, 预报若干未知熔盐相图, 结果表明 CsCl 和 MnSO_4 间有 1:1 化合物, 经合成、X 射线分析和相图测量, 证实 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ 存在。

关键词 熔盐相图 三元化合物 形成规律 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$

运用热力学方法可根据二元熔盐相图估算三元熔盐相图。但当三元系形成二元系中不存在的三元化合物时, 对未知三元相图或三元互作用系相图的热力学计算将遇到困难。已知有若干三元熔盐系或三元互作用熔盐系有三元化合物形成, 我们用化学键参数方法和模式识别、人工神经网络^[1-3]总结这类三元化合物的形成规律和形成判据, 并在此基础上预报合成了 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ 三元化合物。

1 原理和计算方法

熔盐系中三元化合物的化学键主要是离子键, 其中有的为部分共价键。这类化合物的晶格能应是下列化学键参数的函数: 各离子的价数 Z_i , 各离子的半径 r_i , 各阳离子的电荷-半径比 Z/r_i 和各元素的电负性 x_i 。我们用上述键参数总结三元化合物的形成规律, 即用以构筑多维键参数空间进行模式识别分析, 或作为人工神经网络输入参数, 以寻求三元化合物的形成判据。

模式识别方法采用我们自编的程序, 主要采用主成分分析(PCA)方法^[4], 即将键参数构

筑的多维空间经过重组降维得到尽可能反映原来空间统计特性的两个主成分 PCA1 和 PCA2, 依此构成二维图形, 则在形成与不形成三元化合物的代表点之间有一明显的分界线, 由此可得出三元化合物的形成规律。

人工神经网络采用三层网络^[5], 输入层为诸元素的化学键参数, 输出层为三元化合物形成与否的数字编码, 即若形成三元化合物则输出值为“1”, 不形成则输出值为“0”。应用误差反向传播算法, 传递函数为 $\tanh x$, 使用 Neuralware Inc 的人工神经网络程序计算, 在 486 型微机上实现。

2 结果和讨论

熔盐三元系包括同离子系 $\text{Me}, \text{Me}', \text{Me}'' | \text{X}$ 或 $\text{Me} | \text{X}, \text{X}', \text{X}''$ (此处 Me 代表金属元素, 形成阳离子; X 代表非金属元素或酸根, 形成阴离子) 以及三元互作用系 $\text{Me}, \text{Me}' | \text{X}, \text{X}'$ 。我们取 Посыпайко 著的“熔盐相图-三元系手册”^[6]和 Воскресенская 著的熔盐相图手册^[7]的三元系相图数据为训练点, 对同离子三元熔盐系和互作用三元熔盐系形成三元化合物的规律

① 国家自然科学基金和 863 基金资助项目 收稿日期: 1995-04-03; 修回日期: 1995-10-23

作出如下总结。

2.1 同离子三元系

从 299 个三元同离子系数据中总结得知: Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}^{n+} | \text{X}^-$ (此处 Me^+ , Me'^+ , Me^{n+} 为三种一价阳离子, X^- 为一价阴离子) 型三元系无化合物形成记录; Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}^{2+} | \text{X}^-$ 型三元系除个别系外均不形成三元化合物。已知三元化合物多分布在 Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}^{n+} | \text{X}^-$ 和 Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}^{2+} | \text{X}^{2-}$ 两种价型的三元系中。 Me^+ , X^- , X^{2-} 等类型的同阳离子三元系也没有形成三元中间化合物的记录。

Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}^{n+} | \text{X}^-$ (此处 $n = 2, 3, 4$ 等) 常形成三元化合物, 如 $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, $\text{NaAlCl}_4 \cdot 3\text{CsAlCl}_4$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, $7\text{LiBiCl}_4 \cdot 3\text{NaBiCl}_4$ 等。我们取已知形成三元化合物的 Li, Cs, Al|F 系、Na, K, Al|F 系、Li, Rb, Al|F 系、Li, Na, Be|F 系、Na, Rb, Be|F 系、Na, K, Cr|Cl 系、Na, Rb, Cr|Cl 系、Na, K, Sm|Cl 系、Na, K, Y|Cl 系、Na, K, Zr|F 系、Na, Cs, Al|Cl 系、Li, Cs, U|F 系、Na, Cs, V|F 系、Li, Na, Bi|Cl 系以及不形成三元化合物的 Na, K, Cd|Cl 等 64 个三元系^[6, 7]为训练集, 以各离子的化学键参数即 Me^+ 、 Me'^+ 、 Me^{n+} 、 X^- 的离子半径和它们各自的电负性以及 Me^{n+} 离子的电荷和它的电荷半径比等作为人工神经网络输入层节点, 以“0”、“1”为输出层的值, 若形成三元化合物则输出为“1”、不形成则输出为“0”, 取隐节点数为 5, 对此网络进行适当训练, 拟合结果良好。

利用此网络对未参加训练的 Na, K, Be|F 系和 Li, Na, Ti|F 系、Li, Na, Cd|Cl 系、Na, Tl, Cd|Cl 系、K, Cs, Mg|F 系、Li, Cs, Sr|Cl 系和 Li, Na, Ba|Cl 系等 7 个系形成三元化合物的情况进行预报。结果表明 Na, K, Be|F 系和 Li, Na, Ti|F 系形成三元化合物, 其余 5 个系没有三元化合物形成, 这与实验结果均符合。

用同样训练集作主成分分析, 结果如图 1

所示。形成三元化合物的三元系和不形成三元化合物的三元系代表点分布在不同区域。用主成分分析法对未输入计算机的上述 7 个三元系形成化合物的情况作计算机预报, 结果亦与实验结果符合。

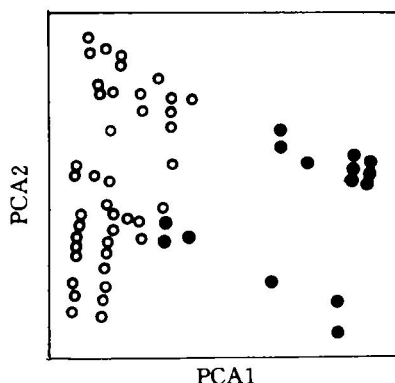


图1 Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}^{n+} | \text{X}^-$ 系形成三元化合物的规律(主成分分析)

●—形成三元化合物; ○—不形成三元化合物

主成分分析结果表明: Me^{n+} 离子的 Z/r_k 愈大, X^- 离子的半径愈小, 则愈易形成三元化合物。对此似可作如下解释: Me^{n+} 的 Z/r_k 大, X^- 的半径小, 则易形成稳定的多价络阴离子。此时可将三元化合物视为 Me^+ , Me'^+ 两种一价离子与络阴离子 $[\text{Me}^{n+} \text{X}_m]^{[m-n]-}$ 组成的二元复盐。许多二价或多价络阴离子如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等都能形成这类复盐(如 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 等)。 Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}^{2+} | \text{X}^{2-}$ 系亦常形成三元化合物(此处 Me^+ , Me'^+ 为两种一价阳离子, Me^{2+} 为二价阳离子, X^{2-} 为二价阴离子)。我们取形成三元化合物的 K, Na, Zn| SO_4 系、Li, Na, Cd| SO_4 系、K, Na, Cd| SO_4 系、Li, K, Cd| SO_4 系以及不形成三元化合物的 K, Tl, Sr| SO_4 等共 13 个三元系为训练集, 用主成分分析寻求规律性, 结果如图 2 所示。

2.2 互作用三元系

由两种阳离子和两种阴离子组成的熔盐系 $\text{Me}, \text{Me}' | \text{X}, \text{X}'$ 称为互作用三元系(reciprocal ternary system); 由 4 种离子组成的中间化合物通常亦称为三元化合物^[8]。我们取 132 个已

知相互作用三元系相图为训练集。其中 Me^+ , $\text{Me}'^+|\text{X}^-$, X'^- 型系和 Me^+ , $\text{Me}'^+|\text{X}^-$, X'^{2-} 型系无三元化合物形成的记录。最常见的三元化合物分布在 Me^+ , $\text{Me}'^{2+}|\text{X}^-$, X'^{2-} 系和 Me^+ , $\text{Me}'^{3+}|\text{X}^-$, X'^- 系中。

图 3 为 Me^+ , $\text{Me}'^{2+}|\text{X}^-$, SO_4^{2-} 系形成化合物(其通式为 $\text{MeX} \cdot \text{Me}'\text{SO}_4$)规律的主成分分析结果。

从主成分分析结果得知, $\text{MeX} \cdot \text{Me}'\text{SO}_4$ 型三元化合物的形成条件主要取决于各离子半径。 Me^+ 离子和 X^- 离子的半径过小, Me'^{2+} 离

子半径过大, 则不利于形成该类化合物。

3 熔盐相图中间相 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ 的预报与合成

据 2.2 节 Me^+ , $\text{Me}'^{2+}|\text{X}^-$, SO_4^{2-} 系三元化合物形成规律, 我们预报了 CsCl 与 MnSO_4 间应有 1:1 的中间化合物形成, 并对此作实验验证。取化学纯 CsCl 和 MnSO_4 按 2:1、3:2、1:1、2:3、1:2 比例混合, 加热至熔化, 冷却后作 X 射线衍射分析。1:1 配比的样品 X 射线衍射谱全为与 CsCl 、 MnSO_4 不同的新衍射谱, 显然系形成新相。其余配比样品的 X 射线衍射谱表现为 1:1 新化合物与 CsCl 或者 MnSO_4 衍射线条的叠加。 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ 的衍射谱 d 值列于附表。

用多温目测法测量 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ 系液相线温度, 发现 1:1 处有极大值, 冷却后固相 X 射线衍射谱未发现显著固溶体区。 CsCl 一侧相图如图 4 所示。

附表 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ 的 X 射线衍射数据

d	强度	d	强度	d	强度
7.330	弱	2.987	次强	2.069	弱
4.192	次强	2.903	强	2.049	弱
4.092	次强	2.825	强	1.726	弱
3.981	弱	2.714	弱	1.689	弱
3.881	强	2.496	弱	1.618	弱
3.570	弱	2.265	弱	1.457	弱
3.089	次强	2.100	弱	1.413	弱

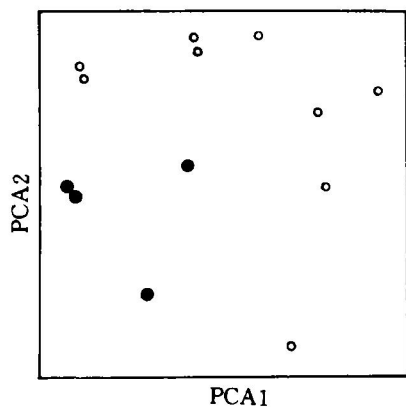


图 2 Me^+ , Me'^+ , $\text{Me}'^{2+}|\text{X}^{2-}$ 系形成三元化合物的规律(主成分分析)

●—形成三元化合物; ○—不形成三元化合物

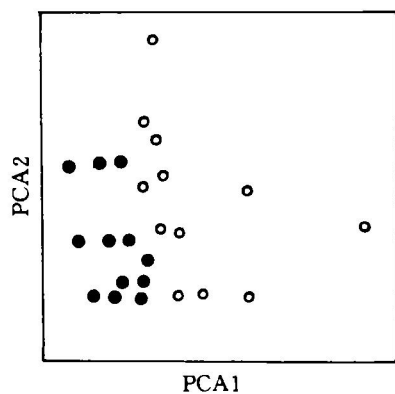


图 3 Me^+ , $\text{Me}'^{2+}|\text{X}^-$, SO_4^{2-} 系形成化合物的规律(主成分分析)

●—形成三元化合物; ○—不形成三元化合物

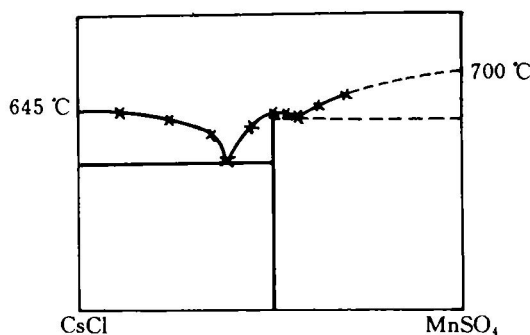


图 4 $\text{CsCl}-\text{MnSO}_4$ 系相图的液相线

据此, $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ 为一新化合物, 为同分熔化, 其熔点为 634°C , 与计算机预报一致。

参考文献

- 1 陈念贻. 键参数函数及其应用. 北京: 科学出版社, 1976.
- 2 陈念贻, 谢雷鸣, 施天生等. 中国科学, 1981, 7: 836—841.
- 3 唐波, 钦佩, 柳妙修等. 金属学报, 1994, 30: B22—B26.
- 4 陈念贻, 许志宏, 刘洪霖等. 计算化学及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- 5 靳 蕃, 范俊波, 谭永东. 神经网络与神经计算机. 西安: 西南交通大学出版社, 1991.
- 6 Посыпайко В И, Алексеевой Е А. Диаграммы Плавкости Солевых Систем— Тройные Системы. Москва: Издательство Химия, 1977.
- 7 Воскресенская И К. Справочник по Плавкости Систем из Безводных Неорганических Солей. Том I. Москва: Издательство АН СССР, 1961.
- 8 Blander M. Molten Salt Chemistry. New York: Interscience Publishers, 1964: 325.

FORMABILITY AND EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF INTERMEDIATE COMPOUNDS IN SOME MOLTEN SALT PHASE DIAGRAMS

Kang Deshan, Wang Xueye, Zhan Qianbao, Chen Nianyi

Shanghai Institute of Metallurgy,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

ABSTRACT By chemical bond parameters and pattern recognition or artificial neural network method, the regularity and criterion of formability of ternary intermediate compounds in some molten salt phase diagrams have been studied. Predicted results indicated that the Cs, Mn|Cl, SO_4 system could form a new ternary compound $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$, which was confirmed by X-ray diffraction and the experimental liquidus measure of a cross section of phase diagram in CsCl-MnSO₄ system.

Key words molten salt phase diagram ternary compounds forming criterion $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$

(编辑 李 军)