

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

CsF-RbF 二元系相图

丁益民* 张婷婷 刘旭 陈念贻

(上海大学理学院化学系, 上海 200444)

摘要: 采用支持向量机(SVM)-原子参数模式识别法, 对 75 个一价金属同阴离子卤化物二元体系固溶体形成规律进行了研究, 根据研究结果, 预测CsF-RbF体系应形成固溶体. 用差热分析法重新测定了该体系的相图, 结果表明, 该体系为液固相连续互溶, 没有最低点和最高点的固溶体体系, 与文献中的热力学计算结果一致.

关键词: 相图; DTA; CsF-RbF; 连续固溶体

中图分类号: O642

Phase Diagram of CsF-RbF System

DING Yi-Min* ZHANG Ting-Ting LIU Xu CHEN Nian-Yi

(Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China)

Abstract: The data from 75 known phase diagrams of $MX-M'X$ ($X=F, Cl, Br, I$; M and M' are monovalent metals) systems were processed by using the support vector machine-atomic parameter pattern recognition method. The regularity of the formation of solid solution in these systems was found. The mathematical model obtained predicted that the CsF-RbF system should form solid solution. The phase diagram of the CsF-RbF system was determined using differential thermal analysis. The results indicated that there was no temperature minimum either in the solidus or in the liquidus and confirmed that the phase diagram was belonged to the continuous solid solubility system, which was in agreement with the computerized results of thermodynamics in the reference.

Key Words: Phase diagram; DTA; CsF-RbF; Solid solubility

有关 CsF-RbF 二元系相图只有过一次报导^[1], 在该报导的相图中可见 CsF 与 RbF 形成了连续固溶体, 并且在固相线上有一最低点, 但在液相线上却没有最低点, 这显然有违相律. Sangster 等^[2]应用热力学数据曾计算了该体系相图, 其计算结果表明, 该体系应形成连续固溶体. 近几年, 我们研究了一种新的相图评估方法——支持向量机(SVM)-原子参数模式识别方法. 该方法应用于预报评估一些有争议的相图, 并结合实验验证取得了比较好的结果^[3,4]. 本文用支持向量机-原子参数方法研究了一价金属同阴离子卤化物二元体系固溶体的形成规律, 预测到 CsF-RbF 体系符合形成固溶体的条件, 同时用差热分析(DTA)方法对 CsF-RbF 体系的相图进行了实验测定.

1 计算方法与结果

应用影响熔盐体系热力学函数的化学键参数, 如组分元素的离子半径、电负性等, 可以进行模式识别来分析总结和预报熔盐相图的特征规律^[5]. 用 SVM 法研究了一价金属同阴离子卤化物 $MX-M'X$ ($X=F, Cl, Br, I$, M 和 M' 是金属元素)二元体系固溶体的形成规律性. 取若干熔盐系相图手册中已知的一价金属同阴离子卤化物二元系相平衡实测数据作为训练样本^[6,7], 所取的 75 个已知相图分别为, 作为“1”类样本的形成固溶体的体系 AgBr-CuBr, AgBr-LiBr, AgBr-NaBr, AgCl-CuCl, AgCl-LiCl, AgCl-NaCl, AgI-LiI, CsBr-KBr, CsBr-RbBr, CsBr-TlBr, CsCl-KCl, CsCl-RbCl, CsCl-TlCl, CsF-KF, CsI-KI, CsI-RbI, CuCl-LiCl, CuCl-NaCl, KBr-NaBr, KCl-NaCl, KF-NaF, KI-NaI,

Received: September 13, 2006; Revised: November 30, 2006; Published on Web: March 14, 2007.

*Corresponding author. Email: dingym@staff.shu.edu.cn; Tel: +8621-66135155; +8621-66134076.

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

NaBr-LiBr、NaCl-LiCl、NaF-LiF、NaI-LiI、RbBr-KBr、RbBr-NaBr、RbCl-KCl、RbCl-NaCl、RbCl-TlCl、RbF-KF、RbI-KI、RbI-NaI、TlCl-KCl、TlCl-NaCl、TlI-KI；作为“2”类样本的不形成固溶体的体系有 CsBr-LiBr、CsBr-NaBr、CsCl-AgCl、CsCl-CuCl、CsCl-LiCl、CsCl-NaCl、CsF-LiF、CsF-NaF、CsI-LiI、CsI-NaI、HgCl-CuCl、KBr-AgBr、KBr-CuBr、KBr-LiBr、KCl-AgCl、KCl-CuCl、KCl-LiCl、KF-LiF、KI-AgI、KI-LiI、NH₄Cl-AgCl、NH₄Cl-CuCl、NH₄Cl-HgCl、NH₄Cl-LiCl、RbBr-AgBr、RbBr-LiBr、RbCl-AgCl、RbCl-CuCl、RbCl-LiCl、RbF-LiF、RbF-NaF、RbI-AgI、RbI-LiI、TlBr-AgBr、TlCl-AgCl、TlCl-CuCl、TlCl-LiCl、TlI-AgI。CsF-RbF 作为“0”类，即预报样本。

取阴离子半径 R_X ，大的阳离子半径 R_M ，小的阳离子半径 R'_M ，相应元素的电负性 X_X, X_M, X'_M 为模式识别的特征量。用 SVM 方法建立分类模型^[8]，选择线性核函数，参数 C 取 10，最大训练次数为 10000，计算得到 SVM 分类结果见图 1，Margin 代表两类样本的分类空隙的间隔大小，Kernel[X] 为核函数。为了验证模型的准确性，作留一法交叉验证，取同样的核函数和参数 C，正确率为 99%，说明结果可信。其分类器方程为

$$y = \text{sgn}(-654.660631[R_X] - 6256.441851[R_M] + 8108.025546[R'_M] - 608.264555[X_X] + 578.501848[X_M] - 3341.566143[X'_M] + 7455.025319)$$

sgn() 为符号函数。y>0 则形成固溶体，y<0 则不形成固溶体。

根据分类器方程可以计算预报 CsF-RbF 体系属“1”类样本，即形成固溶体。此结果与 Fisher 法^[9]计算所得预报结果一致。

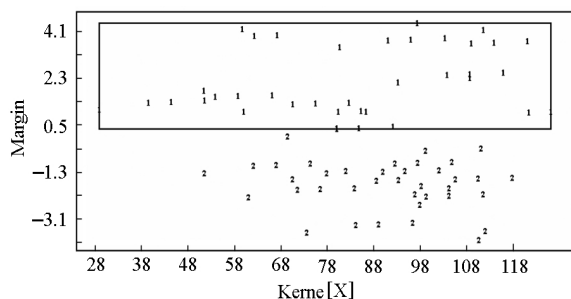


图 1 SVM 分类结果图

Fig.1 The classification map by SVM

- 1) the systems with solid solutions;
- 2) the systems without solid solution

表 1 CsF-RbF 系 DTA 数据

Table 1 Transition temperature data obtained by DTA in CsF-RbF system

x_{RbF}	$T(\text{solidus curve})/^\circ\text{C}$	$T(\text{liquidus curve})/^\circ\text{C}$
0	-	697
0.10	-	700
0.20	-	704
0.25	-	705
0.30	705	712
0.40	708	717
0.55	722	733
0.65	731	744
0.75	742	755
0.85	756	769
0.92	770	779
1.00	-	790

2 实验方法与结果

2.1 DTA 实验测定

所用试剂为分析纯的 CsF 和 RbF (Acros Organics, New Jersey, USA)。由于常温下 CsF 和 RbF 都极易吸水，故实验前所用试剂都先置于 200 °C 的电热恒温干燥箱中干燥备用。一定摩尔比的 CsF-RbF 的实验样品的称量和研磨都在充有高纯氩气的手套箱中完成，为了得到平衡样品，首先将称量混合后的样品置于氩气氛的高温炉中进行退火处理，退火温度参照原文献已报道的相图数据^[1]，控制在固相线下 50 °C 左右，退火时间为两天。退火后再将样品在手套箱中研细待测。

用 DTA 法测定相图，采用的是北京光学仪器厂生产的 WCT-1A 型微机差热分析天平。将制备好的样品置于有盖的铂金坩埚中，在氩气保护下进行 DTA 测试。以分析纯的 SiO₂ 和 SrCO₃ 为标准物进行温度校准，以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物，设置升温速率为 5 °C·min⁻¹，降温速率为 5 °C·min⁻¹，选择 DTA 量程

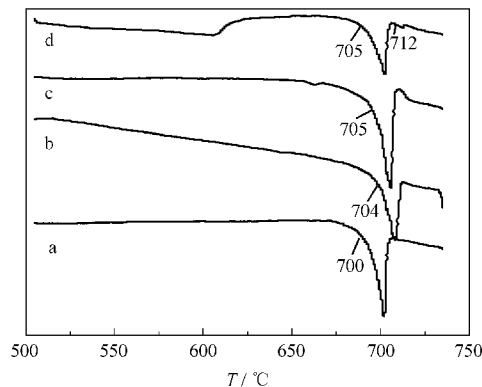


图 2 CsF-RbF 系部分样品的 DTA 曲线

Fig.2 Some DTA curves of CsF-RbF system

x_{RbF} : (a) 10%; (b) 20%; (c) 25%; (d) 30%

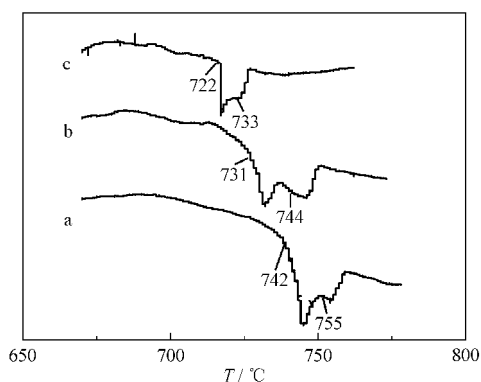


图3 CsF-RbF系部分样品的DTA曲线

Fig.3 Some DTA curves of CsF-RbF system

x_{RbF} : (a) 75%; (b) 65%; (c) 55%

为 $\pm 25 \mu\text{V}$, 采样间隔为 1000 ms, 由微机自动记录 DTA 的升温与降温曲线。

2.2 DTA 实验结果

由 DTA 的升温曲线分析得到固相线和液相线的温度如表 1 所示, 部分样品的 DTA 曲线如图 2 和图 3 所示. 所测得的纯 CsF 和 RbF 的熔点分别为 $697 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $790 \text{ }^\circ\text{C}$, 与 Barin^[10]和 Dean^[11]报导的纯物质热化学数据几乎一致. 含 RbF 摩尔比为 30%–92% 的样品在 DTA 曲线上都有两个吸热峰出现, 第一个吸热峰的温度对应是各样品的固相线的温度, 第二个吸热峰的温度则是各自所对应的液相线的温度; 含 RbF 摩尔比为 10%–25% 的样品在 DTA 曲线上都只有一个吸热峰出现, 这是因为这些组分样品的固相线和液相线的温度极为接近, 两个峰几乎重

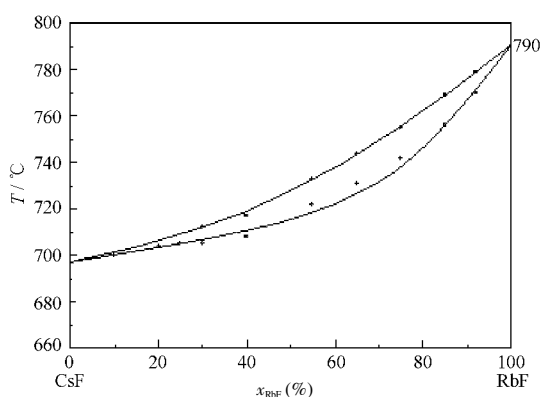


图4 CsF-RbF体系相图

Fig.4 Phase diagram of CsF-RbF system

叠. 根据 DTA 所得的结果绘制的 CsF-RbF 体系的相图如图 4 所示.

3 结论

差热分析的实验结果表明, CsF-RbF 二元系为液固相连续互溶, 没有最低点和最高点的固溶体体系, 该实验结果与支持向量机-原子参数预报的结果和 Sangster 的热力学计算结果相一致.

References

- Samuseva, R. G.; Plyushchev, V. E. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1965**, *10*(688): 1270 [Самусева, Р. Г., Плющев, В. Е. *Ж. неорганической химии*, **1965**, *10*(688): 1270]
- Sangster, J.; Pelton, A. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1987**, *16*(3): 518
- Chen, N. Y.; Lu, W. C.; Yang, J.; Li, G. Z. *Support vector machine in chemistry*. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2004: 106–144
- Chen, N. Y.; Ding, Y. M.; Bao, X. H.; Liu, X. *J. Rare Earths*, **2005**, *23*: 30
- Chen, N. Y.; Yan, L. C.; Lu, W. C.; Bao, X. H.; Fang, J. H.; Ding, Y. M. *Computerized prediction of thermodynamic properties and intelligent data base for phase diagrams of molten salt systems*. In: Chen, N. Y.; Qiao, Z. Y. Ed. *Proc. of 6th international symposium on molten salt chemistry and technology. The 6th international conference on molten salt chemistry and technology*, Shanghai: 2001, Shanghai: Shanghai University Press, 2001: 1–8
- Vokresinskaya, N. K. *Handbook for fusibility of anhydrous inorganic salt systems*. Moscow: Publisher of Sciences of Soviet Union, 1961: 317, 361, 367
- Pasipenko, F. E.; Alexivoi, E. A. *Phase diagrams of salt systems*. Moscow: Metallurgy, 1977: 5–258
- Lu, W. C.; Chen, N. Y.; Ye, C. Z.; Li, G. Z. *Computers and Applied Chemistry*, **2002**, *19*(6): 697 [陆文聪, 陈念贻, 叶晨州, 李国正. *计算机与应用化学*, **2002**, *19*(6): 697]
- Fang, J. H.; Ding, W. Z.; Shen, X.; Shi, Y. Y.; Chen, N. Y. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **2004**, *28*: 9
- Barin, I. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. Trans. Cheng, N. L.; Niu, S. T.; Xu, G. Y.; et al. Beijing: Science Press, 2003: 591, 1368 [纯物质热化学数据手册. 第三版. 程乃良, 牛四通, 徐桂英等译. 北京: 科学出版社, 2003: 591, 1368]
- Dean, J. A. *Lange's handbook of chemistry*. 15th ed. Trans. Wei, J. F.; et al. Beijing: Science Press, 2003: 3.51, 3.52 [兰氏化学手册. 第 15 版. 魏俊发等译. 北京: 科学出版社, 2003: 3.51, 3.52]