

## $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 赝二元系相图\*

梁敬魁 刘宏斌 张孙民<sup>1)</sup> 许德宗<sup>2)</sup>

(中国科学院物理研究所)

### 提 要

本文用粉末固态烧结法、水溶液蒸发法和熔融法对  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  系统可能存在的二元化合物进行合成。二元化合物  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  属单斜晶系;简单单斜布喇菲点阵。  $a = 11.127 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.092 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.243 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110^\circ 30'$ ,  $z = 4$ , 并确定其存在的成份范围和条件。同时测定了  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  系统平衡态与降温时亚稳态的相图。

### 一、引 言

$\text{LiIO}_3$  有四个相<sup>[1-5]</sup>, 其中  $\alpha\text{-LiIO}_3$  的空间群为  $P6_3$ <sup>[6,7]</sup>, 具有优良的非线性光学和压电性能, 是良好的激光倍频材料和高效的超声换能探头材料<sup>[3,8,9]</sup>, 目前能够用水溶液法生长出大块光学品位高的优质单晶体<sup>[10,11]</sup>。  $\text{KIO}_3$  至少存在五个相, 室温下的空间群为  $P1$ , 它除了具有良好的非线性光学性能外, 还表现出很强的压电效应和电光效应<sup>[12-15]</sup>; 但目前还不能生长出大块的优质单晶体。  $\text{LiIO}_3$  与  $\text{KIO}_3$  所有相的点群都不相同, 同时  $\text{Li}^+$  与  $\text{K}^+$  的离子半径相差很大, 因而形成固溶体显然是很困难的。文献[16]与[17]分别对  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3\text{-H}_2\text{O}$  系统在  $25^\circ\text{C}$  与  $50^\circ\text{C}$  的溶解度进行了测量, 但他们关于化合物  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  衍射数据的报道是相互矛盾的。同时,  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系的相图和二元化合物的相变及其性能, 还未见有人探讨过。因而我们对  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系进行了进一步的研究。

本文用粉末烧结、水溶液蒸发、高温熔融等方法合成了  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系所可能存在的二元化合物, 用X射线衍射进行物相分析, 用微差热分析法和高温衍射研究其相图和相变。

### 二、样品的制备及X射线物相分析

为了探索  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  系统可能存在新相的合成条件, 我们分别用固态粉末烧结法、水溶液蒸发法及熔融法合成试样。

**1. 固态烧结法** 我们将  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$  分别研细, 用300目筛网过筛, 按不同成份配比经均匀混合后, 分别把试样压成圆饼。考虑到在  $230^\circ\text{C}$  与  $210^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiIO}_3$  与  $\text{KIO}_3$  要发生

\* 1977年10月10日收到; 1978年12月25日收到修改稿。

1) 2) 四川大学物理系学生, 1976年毕业实践参加过此项工作。

相变, 为了比较  $\text{LiIO}_3$  与  $\text{KIO}_3$  的不同物相对合成二元化合物的影响, 将试样置于高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 分别于  $380 \pm 5^\circ\text{C}$  烧结 60 小时和 240 小时, 及  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  烧结 800 小时。

考虑到碘酸盐容易分解和挥发, 我们还分别将试样在敞口和密封在未抽真空的玻璃管中加以比较。烧结前后的称量结果表明: 无论是封口还是敞口烧结, 在上述烧结温度 and 时间的条件下, 试样的失重均不超过 1%, 烧结后的样品用 X 射线物相分析也无差异。试样表面略呈咖啡色, 它表明可能有微量碘的析出, 但在 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照片上没有观察到。

**2. 水溶液蒸发法** 为了探讨新相用水溶液法生长的可能性, 我们将在  $380^\circ\text{C}$  烧结的试样和按相同配比成份的  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$  分别溶于去离子的蒸馏水中, 在  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  的烘箱中, 慢蒸发烘干, 在  $30\text{--}36 \text{ mol \% KIO}_3$  的成份范围内所得到的样品为无色透明小晶体的丛生。

**3. 熔融合成法** 为了探明在熔态  $\text{KIO}_3$  与  $\text{LiIO}_3$  相互作用的情况, 将二者按不同配比混料压饼后密封在未抽真空的玻璃管中, 加热至熔化, 其熔化温度随  $\text{KIO}_3$  含量的增加而升高。在样品熔化 5—10 分钟后, 由空气淬火而获得试样。用这种方法获得的试样呈深黄色, 同时其表层气孔多, 这可能由于熔化所需的温度高, 致使出现化学分解, 因而产生气泡所致。

用上述三种方法所获得的试样, 用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机进行物相分析,  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, 样品厚度约为线吸收系数的倒数, 所得结果列于表 1 中。

表 1  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  赓二元系不同合成条件所形成的相组分

成 份 mol%KIO <sub>3</sub>	固态粉末烧结			水溶液蒸发		熔 融 法
	粉末压饼 380℃ 烧结		粉末压饼 200℃ 烧结 800 小时	380℃ 烧结合 成好的样品	按不同配比的 原料溶于水	
	60 小时	240 小时				
0	β	β	α	α	α	α
5	β + X	β + X	α + X	α + X	α + X	
12	β + X	β + X		α + X	α + X	
15	X + β	X + β	α + X + K	X + α	X + α	α + X + K
22	X + β	X + β		X + α	X + α	
29	X + β	X + β		X + α	X + α	
30	X	X	X + α + K	X	X	α + K + X
33	X	X		X	X	
36	X	X		X	X	
40	X + K	X + K	X + K + α	X + K	X + K	α + K + X
41	X + K	X + K		X + K	X + K	
50	X + K	X + K	K + α + X	X + K	X + K	K + α + X
60	X + K	X + K	K + α + X	X + K	X + K	K + α + X
70	K + X	K + X	K + α + X	K + X	K + X	K + α
85	K + X	K + X	K + α + X	K + X	K + X	K + α
95	K	K	K	K	K	
100	K	K	K	K	K	K

注:  $\alpha$  表示  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , 空间群  $P6_3$ ;  $\beta$  表示  $\beta\text{-LiIO}_3$ , 空间群  $P4_2/n$ ;  $\text{X}$  表示这个系统所形成的新相, 按其存在的成份范围, 可用化学式  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  来表示;  $\text{K}$  表示  $\text{KIO}_3$ , 属畸变的钙钛矿型结构。

从表 1 可以得出如下结论:

1. 用固态粉末混匀压饼烧结时,从不同温度、不同时间的烧结中可以看出: 380℃ 烧结 60 小时,其反应已足达到平衡;而 200℃ 烧结 800 小时,其反应并未达到平衡,只部分形成新相  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ . 这足以说明: 无论是  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , 还是  $\beta\text{-LiIO}_3$  与  $\text{KIO}_3$  的高温三角相或是单斜相烧结时都生成同一新相  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ . 根据 X 射线相消失法观察结果,  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  单相范围的成份约为 30—36 mol %. 根据不同成份的  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的面间距  $d$  值相差极小的情况来判断,  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  只存在于理想成份附近的窄小区域内. 同时,实验表明:  $\text{LiIO}_3$  含量偏多,则较容易形成新相.

2. 水溶液蒸发烘干后的试样进行物相分析,从所得结果中可以看出: 无论是用所形成的二元化合物  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  溶于水,还是用  $\text{LiIO}_3$  和  $\text{KIO}_3$  按相同的化学配比溶于水中,二者蒸发烘干后,同一成份所得结果相同. 这表明新相在水溶液中的状态与  $\text{LiIO}_3$  和  $\text{KIO}_3$  在水溶液中的状态相同,即同样是以  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{IO}_3^-$  离子形式存在于水中的. 所以也可以把  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  看成是离子晶体. 预计在水溶液体系中  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的溶解度最小,结合力最强. 因而可以采用水溶液法生长  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  单晶体.

3. 熔融急速冷却的样品,经 X 射线分析结果表明: 在这种情况下只能获得少量的  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  相或根本得不到  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  化合物. 与固态烧结情况相同,  $\text{KIO}_3$  含量偏少,则较容易形成  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ . 从这一结果可以认为: 从熔态用提拉法生长  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  晶体是存在困难的.

4. 无论是封管固态烧结,还是敞口在 380℃ 或 200℃ 的固态烧结,其失重都不超过 1%,同时从它与水溶液蒸发法所得结果相同这一情况来看,  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  体系在熔点以下长时间烧结,并未发生分解现象.

### 三、 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 赝二元系相图

$\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系相图用国产 CR-G 型微差热分析仪测量. Pt-PtRh 电偶, Pt 坩埚,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为中性体,升降温速度分别采用过 20℃/分, 10℃/分, 5℃/分, 2℃/分. 结果表明: 升温速度对所得结果影响不大. 当降温速度慢于 2℃/分,第二次升温所得结果可基本上重复第一次的结果. 但如果降温速度快于 5℃/分时,则第一次升温所得结果与以后各次所得结果不同,同时相变点温度比以后各次都高,而以后各次升降温所得结果则基本上相同. 差热分析后的样品经 X 射线物相分析表明: 降温速度快于 5℃/分时,大部分样品都包含有  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  三个相或  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$  两个相,这说明它们未达到平衡状态. 同时各个相的含量与降温速度和样品成份有关. 降温愈快,试样中  $\text{KIO}_3$  含量愈多时,形成二元化合物  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  愈困难,愈不容易达到平衡.

图 1 是  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系相图,是用固态烧结法和水溶液蒸发法所得样品第一次升温时的结果. 每一成份取三次以上测量结果的平均值,其准确度为  $\pm 2^\circ\text{C}$ . 我们认为: 第一次升温所得的结果可表示  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系接近平衡态的相图. 考虑到升温过程可能存在过热现象,因而所测得的相变点可能略为偏高.

还必须指出: 对于用水溶液蒸发法所得的含  $\text{KIO}_3$  超过 30 mol % 的试样,当第一次升

升温时,在  $385^\circ\text{C}$  上下有一微小的先收热后放热的热效应,用固态烧结法所得试样则没有这种现象。估计这可能是由于水溶液蒸发法所得样品中残存有微量的  $\text{LiIO}_3$  与  $\text{KIO}_3$  (也许是量微,在 X 射线物相分析中没有发现),升温到  $385^\circ\text{C}$  上下起反应所致。这个热效应并不意味着是  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的相变,因而在相图中没有标出。

从图 1 可见:这个系统所形成的二元化合物  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  是包晶反应的产物。液相与  $\text{KIO}_3$  形成包晶反应,包晶反应的温度为  $405^\circ\text{C}$ 。 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  与  $\text{KIO}_3$  形成共晶反应,共晶线温度为  $395^\circ\text{C}$ 。我们用 Guinier-Lenné 高温透射单色聚焦照相机对  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的相变问题进行了研究,其升温速度约为  $1.5^\circ\text{C}/\text{分}$ ,照相底片的走速为  $10-15\text{mm}/\text{小时}$ 。光源用 RU-1000 转动靶 X 射线机,管压  $50\text{ kV}$ ,管流  $800\text{ mA}$ , $\text{CuK}_\alpha$  辐射。所得结果表明:在固态不发生任何相变,它一直稳定存在于包晶反应温度  $405^\circ\text{C}$  以下。如试样熔化后再降温凝固,如同  $\text{LiIO}_3$ <sup>[1]</sup>,则所得结果十分复杂,它与降温速度以及溶解温度等热经历有关。

我们还用 DT-2A 型热分析仪的热天平测量了  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的热失重。结果表明,在包晶反应温度以下观察不到热失重现象,在包晶反应温度才观察到微量损失,并随温度的升高而失重逐渐增加,当温度升至  $500^\circ\text{C}$  时,其重量损失可达到  $5\%$ 。

二元化合物  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的面间距  $d$  值,文献 [16] 与 [17] 所报道的结果存在明显的矛盾。由于  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  从水溶液中自发结晶所得的多系孪生晶体,我们用半径为  $335\text{mm}$  的 SG-9R 测角仪对  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  晶体进行 X 射线粉末衍射分析, $\text{CuK}_\alpha$  辐射, Ni 滤波片,光源是 RU-1000 转靶 X 射线机,输出功率为:  $50\text{ kV}$ ,  $800\text{ mA}$ 。狭缝系统为:当  $2\theta$  在  $90-139^\circ$  时使用  $(1/2)^\circ$ ,  $(1/2)^\circ$ ,  $0.15\text{mm}$ ;  $2\theta$  为  $8-90^\circ$  时,使用  $(1/6)^\circ$ ,  $(1/6)^\circ$ ,  $0.15\text{mm}$ ;因而具有较高的分辨率和灵敏度。用 Guinier-de Wolff 单色聚焦相机照相,在所观察到的衍射角范围内,所得的结果与衍射仪所得的结果相同。图 2 是  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  用 Guinier-de Wolff 相机所摄的室温照片。用点阵常数<sup>D</sup>  $a = 11.127\text{ \AA}$ ,  $b = 11.092\text{ \AA}$ ,  $c = 8.243\text{ \AA}$ ,  $\beta =$

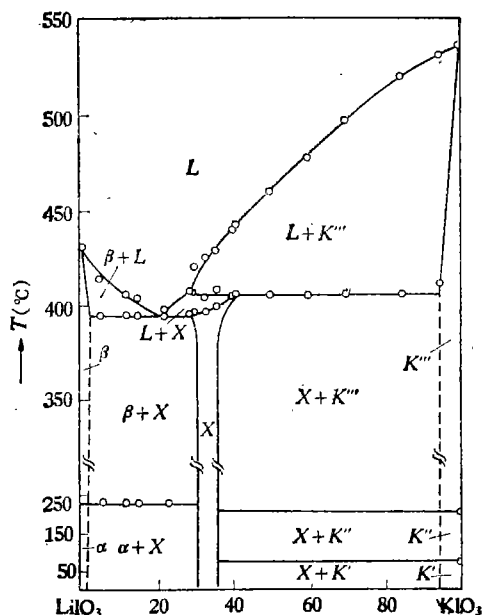


图 1  $\text{LiIO}_3$ - $\text{KIO}_3$  赝二元系平衡态相图

$K'$ —— $\text{KIO}_3$ ,  $74-15^\circ\text{C}$ ;  $P1$  三斜;  $K''$ —— $\text{KIO}_3$ ,  $209-74^\circ\text{C}$   $Cm$  单斜;  $K'''$ —— $\text{KIO}_3$ , 熔点—— $209^\circ\text{C}$   $R3m$  三角

图 2  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的室温 Guinier de Wolff 衍射照片

1) 傅正民同志曾提供过用单晶测得的点阵常数。

$110^\circ 30'$ , 可以指标化全部衍射线, 与  $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$  的点阵常数相近<sup>[9]</sup>. 对于大部分衍射线  $\sin^2 \theta$  的计算值与实验观察值的差异不超过 0.0005, 对于个别衍射线也没超过 0.0010, 可以认为衍射线的计算值与观察值是符合得很好的. 因此  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  晶体属单斜晶系. 由于衍射线的重叠, 难以确定其空间群. 从衍射线的消光规律来看, 它是简单单斜布喇菲点阵. 用比重瓶测得  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的密度为  $4.15 \text{ g/cm}^3$ , 所以每个单胞含有四个化合式量.

根据我们所得的结果, 文献[17]所列的面间距  $d$  值显然是错误的. 文献[16]所报道的

$\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  的面间距数据也是不正确的, 它不但分辨率与灵敏度差, 同时其所分析的试样, 我们认为可能是二相的混合物. 特别是  $d = 8.89 \text{ \AA}$  的那条衍射线, 显然不是  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  所应有的衍射线.

关于  $\text{LiIO}_3$  的相变, 我们已进行过研究<sup>[1]</sup>. 虽然升温过程在固态有两个相变热效应, 即  $\alpha \xrightarrow[250^\circ\text{C}]{\text{收热}} \gamma \xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{放热}} \beta$ , 但由于  $\gamma$  相是亚稳相, 因而在图 1,  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系平衡态相图上虽有热效应而没有标出.

我们用微差热分析和高温衍射研究了  $\text{KIO}_3$  的相变, 在差热分析曲线上发现在  $74^\circ\text{C}$  与  $209^\circ\text{C}$  有两个可逆的一级相变点,  $209^\circ\text{C}$  的相变

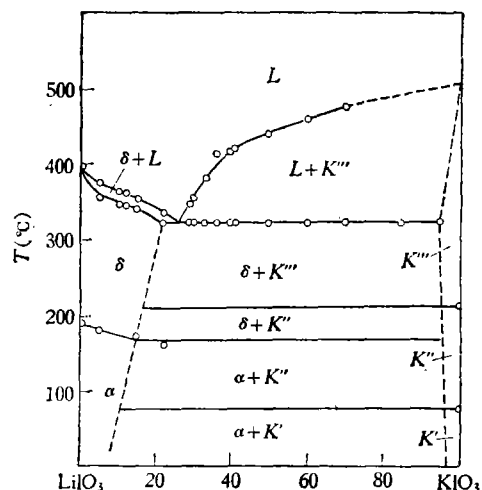


图 3  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系冷却过程的亚稳相图

点是以前用热学分析法所没有发现的<sup>[12-15,18]</sup>. 在 Guinier-Lenné 高温单色透射聚焦照片上也能观察到部分衍射线——由畸变的钙钛矿型结构而产生的劈裂线, 当温度超过  $74^\circ\text{C}$  时, 特别是高角度劈裂线变得明锐而清晰. 当温度超过  $210^\circ\text{C}$  时, 有部分劈裂双线又合为一条. 这都表明  $\text{KIO}_3$  的结构随温度而变化. 即  $P1 \xrightleftharpoons[74^\circ\text{C}]{\text{}} Cm \xrightleftharpoons[209^\circ\text{C}]{\text{}} R3m$ .

图 3 是降温冷却时所得的结果, 它表示  $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$  二元系从熔态冷却时的亚稳态相图, 属共晶体系. 亚稳态的液相线、固相线和共晶线远比平衡态的低. 亚稳态共晶线温度为  $322^\circ\text{C}$ . 图中的  $\delta$  相是  $\text{LiIO}_3$  从熔态凝固时所形成的一组不同于  $\alpha, \beta, \gamma$  相的亚稳态新相<sup>[1]</sup>. 在相同的情况下, 生成含  $\text{KIO}_3$  的  $\text{LiIO}_3$  亚稳固溶体, 比生成含  $\text{LiIO}_3$  的  $\text{KIO}_3$  亚稳固溶体容易. 对于含  $\text{KIO}_3$  超过 70 mol% 的所有试样, 升温熔化温度超过  $500^\circ\text{C}$ , 熔化后冷却均在  $456^\circ\text{C}$  观察到有一放热峰, 同时冷却至室温没有其他任何热效应. 我们认为在这种情况下试样发生分解, 这一点已被熔化后残留物的 X 射线物相分析所证实. 因而无法测定含  $\text{KIO}_3$  量超过 70 mol% 试样降温时的亚稳凝固点, 在图 3 中用虚线延伸以示之. 但如果升温超过包晶反应温度  $405^\circ\text{C}$ , 低于  $500^\circ\text{C}$  即行降温, 则包括 95 mol%  $\text{KIO}_3$  试样, 都可以观察到亚稳态共晶反应温度  $322^\circ\text{C}$  的热效应.

后记 最近我们读到关于  $\text{RbIO}_3 \cdot 2\text{LiIO}_3$  晶体结构的报道<sup>[19]</sup>,  $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$  属单斜晶系,  $a = 8.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.09 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 112 \pm 1^\circ$ , 每单胞含四个化合式量, 其空间群为  $P2_1/b$ , 作者用单晶, 根据 890 个非零的衍射数据, 测定了

全部的原子位置,  $R = 0.085$ .

$\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  与  $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$  的 Guinier-de Wolff 单色聚焦粉末衍射照片衍射线一一对应, 点阵常数相近, 足见它们是属于同晶型的结构;  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  必然也是  $P2_1/a$ , 具有对称中心.

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所晶体学室相图与相变研究组, 物理学报, **26** (1977), 199.
- [2] F. Herlach, *Helv. Phys. Acta.*, **34** (1961), 305.
- [3] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [4] T. Umezawa *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 417.
- [5] S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 469.
- [6] A. Rosenzweig *et al.*, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [7] A. Эмиралиев *и др.*, *Кристаллография*, **18** (1973), 1177.
- [8] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **47** (1970), 791.
- [9] 北京钢铁研究院探伤组, 物理学报, **25** (1976), 82.
- [10] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理, **1** (1972), 28.
- [11] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理学报, **24** (1975), 91.
- [12] S. A. Hamid, *Z. Krist.*, **137** (1973), 412.
- [13] U. Helg, *Z. Krist.*, **131** (1970), 241.
- [14] G. R. Crane, *J. Appl. Cryst.*, **5** (1972), 360.
- [15] E. Salje, *Z. Krist.*, **136** (1972), 135.
- [16] Р. М. Шкловская *и др.*, *Ж. неор. хим.*, **20** (1975), 783.
- [17] Л. А. Азарова *и др.*, *Ж. неор. хим.*, **18** (1973), 2559.
- [18] Náray-Szabo *et al.*, *Acta Cryst.*, **14** (1961), 791.
- [19] В. Р. Калинин *и др.*, *Координ. хим.*, **4** (1978), 444.

## THE PHASE DIAGRAM OF THE PSEUDO-BINARY SYSTEM $\text{LiIO}_3$ - $\text{KIO}_3$

LIANG JING-KUI      LIU HONG-BIN

ZHANG SUN-MIN      XU DE-ZONG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The compound  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  in the system  $\text{LiIO}_3$ - $\text{KIO}_3$  has been synthesized by means of the solid state sintering and evaporation from aqueous solution. Crystal  $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$  belongs to the monoclinic system, the lattice parameter being  $a = 11.127 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.092 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.243 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110^\circ 30'$ . There are four formula units per unit cell.

The possible equilibrium phase diagram and metastable phase diagram of the  $\text{LiIO}_3$ - $\text{KIO}_3$  system have been determined by X-ray diffraction analysis and micro-differential thermal analysis.