

$2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的晶体结构与相变

梁敬魁 俞育德

(中国科学院物理研究所)

1979 年 9 月 21 日收到

提 要

本文用差热分析、热失重以及 X 射线衍射等方法,对 $\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 二元系的相平衡进行了研究,观察了以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基的固溶体和以 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基的固溶体的热学性质和晶体结构. $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 属六方晶系,空间群为 $P6_3$, 是 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的同晶型结构. 20°C 的点阵常数为: $a = 5.555 \text{ \AA}$, $c = 4.953 \text{ \AA}$. 随 HIO_3 含量的增加, c 缩小, a 加大. 与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 相比, IO_3^- 根沿 x - y 平面展大, 沿 z 轴方向缩短, 即 $\text{O}-\text{I}-\text{O}$ 键角变大. $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 是 LiIO_3 - HIO_3 体系中的一个新化合物, 它具有与 LiIO_3 不同的物理化学性能. $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 与 LiIO_3 不形成连续固溶体.

一、引 言

文献 [1] 和 [2] 分别对 LiIO_3 - HIO_3 - H_2O 水盐系统, 用等温法研究了 25°C 与 50°C 的溶解度曲线. 文献 [1] 认为: 含 LiIO_3 在 65.0 — 78.7% 范围存在一化合物固溶体, 对于这个化合物的晶体结构和性质未作研究. 文献 [2] 认为固溶体 $m\text{LiIO}_3 \cdot n\text{HIO}_3$ 是以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为其结构基础, 但从其所发表的 X 射线衍射示意图来看, 它有别于 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的衍射线, 特别是在 $\theta = 10^\circ$ 附近. 近来 Hamid 等^[3,4] 用水溶液法生长了 LiIO_3 - HIO_3 系统一系列不同成分的单晶体, 研究了其晶体结构以及电学、Raman 光谱等性质. 从晶体点阵常数随成分的变化关系中, 得出了这个体系存在着以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基固溶体的结论, 固溶体一直延伸到含 HIO_3 为 $35 \text{ mol}\%$, 可见对这一系统的认识仍存在着矛盾.

为了弄清楚这一系统所存在的相的性质, 我们用 X 射线衍射和热学分析方法对 LiIO_3 - HIO_3 体系进行了研究.

二、实 验 部 分

1. 试样的制备

用 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体^[5] 和北京化工厂分析纯的 I_2O_5 作为原料, 用去离子水分别配制了当量浓度的溶液. 两溶液按比例均匀混和, 所制备的成分见表 1. 在烘箱中 95°C 烘干, 烘干后的试样研细(通过 325 目), 压饼 ($1\text{T}/\text{cm}^2$), 在 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 烧结 45 天.

2. X 射线衍射与热学分析

用 Guinier-de Wolff 照相机进行物相分析和加 Si 内标或用 Philips 衍射仪, 测量点阵常数, 高温衍射用 Guinier-Lenne 相机, 所用辐射是 $\text{CuK}\alpha$ 。差热分析用国产 CR-G 型微差热分析仪, 热失重实验用日本岛津 DT-2A 综合热分析仪的热天平部分。个别试样并用差热分析、差重分析与热失重分析同时进行加以校验。X 射线衍射与热学分析的实验方法同文献[10]。

三、结 果

1. $\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 二元系的相分布

$\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 二元系不同成分在不同热处理条件下所得到的相组分见表 1。

表 1 $\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 二元系的相组份

成 份 mol% HIO_3	水 溶 液 70℃ 烘 干	压 饼 后 95±5℃ 烧 结 15 天	压 饼 后 95±5℃ 烧 结 45 天
1	α_1	α_1	α_1
2	α_1	α_1	α_1
3	α_1	α_1	α_1
4	α_1	α_1	α_1
5	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$
10	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$
15	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$
20	$\alpha_2 + \alpha_1$	$\alpha_2 + \alpha_1$	$\alpha_2 + \alpha_1$
25	$\alpha_2 + \alpha_1$	$\alpha_2 + \alpha_1$	$\alpha_2 + \alpha_1$
30	α_2	α_2	α_2
33.3	α_2	α_2	α_2
35	α_2	α_2	α_2
40	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$
50	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$
60	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$
80	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$	$\alpha_2 + \text{H}$

α_1 ——以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基的固溶体, 空间群为 P6_3 ;

α_2 ——以 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基的固溶体, 空间群为 P6_3 ;

H—— HIO_3 ;

含 HIO_3 量为 5—25mol% 的成分范围, 所观察到的是两组 P6_3 结构共存的衍射线。衍射线随热处理时间的增加而稍明锐, 但相对强度不变。同时两相衍射线的相对强度随成分而异。在两相区内 α_1 相的点阵常数不随成分而异, 但 α_2 相的 c 则随 HIO_3 含量增加略有减小, 且衍射线十分弥散。这可能是由于不同成分的 α_2 相晶体的完整性差异给点阵常数带来的影响。

2. 以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基的固溶体

含 1—4mol% HIO_3 的固溶体试样的差热分析和热失重曲线形状相似(见图 1)。

以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基固溶体的相变过程与 LiIO_3 的相同, 从热失重曲线可见, 固溶体试

表 2 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基固溶体的相变温度

成份 mol% HIO_3	0	1	2	3	4
$\alpha \rightarrow \gamma$ ($^{\circ}\text{C}$)	245	255	258	258	260
$\gamma \rightarrow \beta^*$ ($^{\circ}\text{C}$)	330	273	276	276	274
$\beta \rightarrow \text{L}$, 失重 ($^{\circ}\text{C}$)	438	437	437	436	432

* 固溶体有时观察不到 $\gamma \rightarrow \beta$ 的相变。

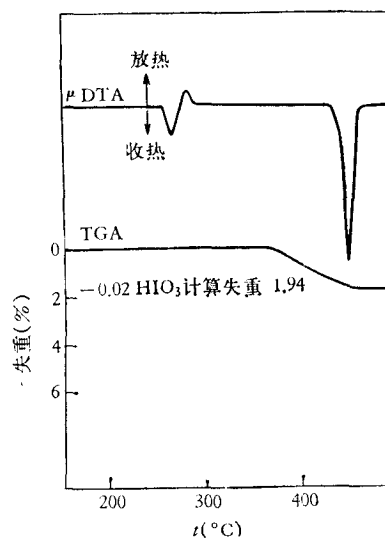
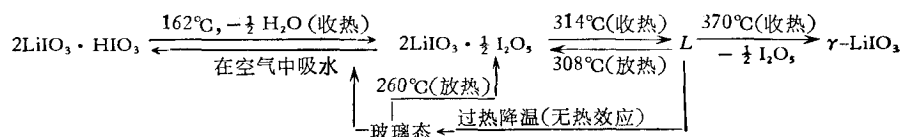
样在接近熔化温度时,发生分解,析出 HIO_3 , 试样转化为 LiIO_3 , 继续升降温也证明是 LiIO_3 的热行为^[6]。

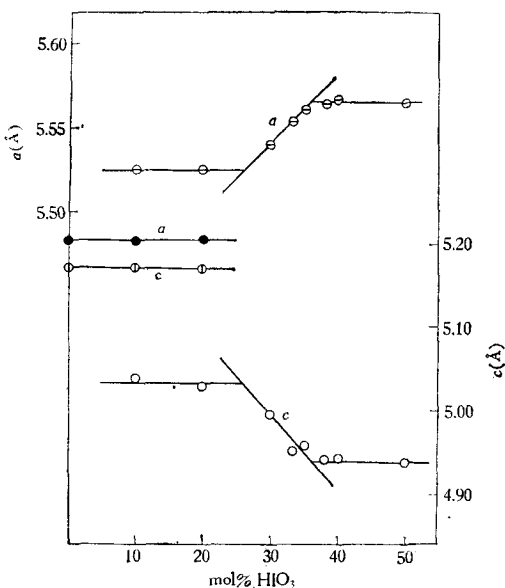
从表 2 可见,固溶体 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的相变温度升高;而 $\gamma \rightarrow \beta$ 的相变温度降低或消失,同时难以准确测定。由于 $\alpha \rightarrow \gamma$ 与 $\gamma \rightarrow \beta$ 的相变温度靠近,在实验中实际上观察不到 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的可逆相变过程。固溶体的相变热比纯 LiIO_3 小,这可能是由于在 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的同时,已有部分转变为 β 相,热效应部分抵消所致。这点为以下的实验事实所证明:在差热分析曲线上,刚刚出现 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的相变时,马上在空气中骤冷,试样经 X 射线物相分析为 $\alpha + \beta$ 两相共存。Arend 等人^[7] 观察到用过量 HIO_3 溶液生长的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 试样,便在 250°C 附近出现 $\alpha \rightarrow \beta$ 的不可逆相变。我们认为:在这种情况下,他们所用的试样实际上是含 HIO_3 的固溶体,因而大大降低 $\gamma \rightarrow \beta$ 的相变温度所致,其相变的机制仍然是 $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ 。

用 Guinier-de Wolff 相机观察不出固溶体点阵常数随成分的变化。 $\text{Li}_{0.98}\text{H}_{0.02}\text{IO}_3$ 与 LiIO_3 的混合照相与单一成分所得照相的相应衍射线的宽度相同,表明它们的点阵常数基本上是相同的。因而其溶解度只能靠相消失法和热学性质进行估计。

3. 以 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基的固溶体

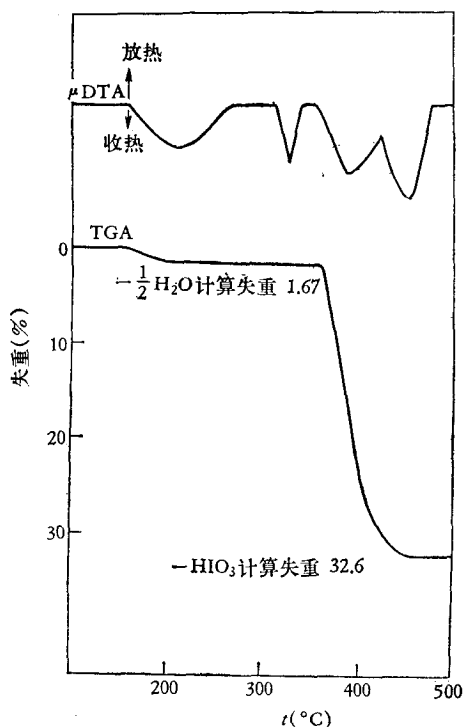
成分在 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 附近仍然存在一个可以用 P6_3 指标化所有衍射线的均匀区域,是 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的同晶型结构。点阵常数随成分的变化见图 2。根据二相区的点阵常数确定了以 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基固溶体的均匀范围为 26—36 mol% HIO_3 。单相区内,随 HIO_3 含量的增加,点阵常数 c 减小, a 增大,单胞体积稍略减小。从差热分析与热失重的曲线(见图 3)以及高温衍射可以看出: $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 在升降温过程的相变为

图 1 $\text{Li}_{0.98}\text{H}_{0.02}\text{IO}_3$ 差热分析及热失重曲线

图2 $\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 二元系点阵常数随成分的变化

○与○分别表示 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 固溶体的点阵常数 a 与 c ;

●与○分别表示 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 固溶体的点阵常数 a 与 c

图3 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 差热分析及热失重曲线

$2\text{LiIO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{I}_2\text{O}_5$ 在空气中十分容易吸收水分,它是以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 结构为基的复杂结构,在 314°C 熔化,在超过 350°C 的情况下降温,形成玻璃态。试样在 300°C 长时间热处理,降温到室温照相,或 300°C 高温照相,都没有观察到文献[3]所报道的转变为 β 相的现象。 330°C (持续 8 小时) 高温照相为 γ 相,降温转变为 α 相, (高温持续时间长,可能已脱去 I_2O_5 ; 从点阵常数可判断此时试样是 LiIO_3)。因此可以认为: $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温在 370°C 脱去 HIO_3 后,所得的 LiIO_3 是 γ 相 (以后的相变如同 LiIO_3 [6]), 此时 γ 相的稳定性很高,它在 400°C 恒温 15 分钟,降到室温照相为 $\alpha + \beta$, 即只有小部分转变为 β 相,大部分仍为 γ 相 [6]。在 400°C 恒温处理 2 小时,可全部转变为 β 相。也就是说,以 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基固溶体已失去 LiIO_3 相的性质,同时平衡态下存在两相共存区。根据热力学, $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 应该是 $\text{LiIO}_3\text{-HIO}_3$ 体系中的一个独立的化合物。

4. $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的晶体结构

为了阐明两个结构完全相同,同时大部分离子相同,为什么不能形成连续固溶体,为什么当 HIO_3 溶入 LiIO_3 形成固溶体时,其点阵常数基本不变。而同样是 HIO_3 , 当溶入以 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基的固溶体时, HIO_3 对点阵常数的影响则十分明显。所以有必要从原子在空间的位置加以探讨。

结构分析的数据用 Philips 衍射仪收集, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波片,为减少试样择优取

表 3

序 号	hkl	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	l_{calc}	l_{obs}	d_{obs}
1	100	0.02568	0.02707	25.6	26	4.685
2	101	0.04990	0.04984	99.4	100	3.453
3	110	0.07703	0.07704	22.7	21	2.777
4	002	0.09690	0.09698	7.7	8	2.475
5	111	0.10125	0.10253	3.0	10.7	2.408
6	200	0.10271		6.7		
7	102	0.12258	0.12247	7.1	6.3	2.203
8	201	0.12693	0.12697	16.4	20	2.163
9	112	0.17393	0.17394	18.8	19	1.848
10	210	0.17974	0.17994	3.3	3.3	1.817
11	202	0.19961	0.19964	2.9	2	1.725
12	211	0.20396	0.20414	18.9	22	1.706
13	300	0.23110	0.23127	7.7	7	1.603
14	103	0.24370	0.24363	5.8	6	1.562
15	301	0.25532	—	0	—	—
16	212	0.27664	0.27659	3.5	4	1.466
17	113	0.29505	—	0	—	—
18	220	0.30813	0.30776	2.9	3	1.3896
19	203	0.32073	0.32040	5.2	4	1.3619
20	302	0.32800	0.32802	5.0	6	1.3460
21	221	0.33235	—	0	—	—
22	310	0.33381	0.33474	1.0	0.8	1.3324
23	311	0.35803	0.35822	7.6	7	1.2880
24	004	0.38759	—	0.3	—	—
25	213	0.39776	0.39770	5.1	4.3	1.2224
26	222	0.40503	0.40509	3.5	3.3	1.2112
27	400	0.41084	0.41125	0.4	2	1.2021
28	104	0.41327		0.9		
29	312	0.43071	0.43022	1.6	1.5	1.1753
30	401	0.43506	0.43472	2.4	3.7	1.1692
31	303	0.44912	—	0	—	—
32	114	0.46462	0.46367	3.3	2	1.1321
33	320	0.48788	0.48820	0.8	1	1.1033
34	204	0.49030	—	0.4	—	—
35	402	0.50774	—	0.5	—	—
36	321	0.51210	0.51186	2.9	3.3	1.0775
37	223	0.52615	—	0	—	—
38	410	0.53920	0.53871	2.0	2.7	1.0503
39	313	0.55183	0.55113	2.5	2	1.0384
40	411	0.56342	—	0	—	—
41	214	0.56733	0.56652	1.1	1	1.0242
42	322	0.58478	0.58493	0.9	1	1.0080
43	304	0.61869	0.61910	1.5	1.2	0.9797
44	403	0.62886	0.62798	1.2	1	0.9728
45	105	0.63128	0.63194	1.3	1	0.9697
46	412	0.63610	0.63597	3.9	4	0.9667

表 3 (续)

序 号	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	I_{calc}	I_{obs}	d_{obs}
47	500	0.64194	—	0.3	—	—
48	501	0.66616	0.66508	1	1.3	0.9453
49	115	0.68263	—	0	—	—
50	330	0.69330	—	0.9	—	—
51	224	0.69572	0.69416	1.8	3	0.9253
52	323	0.70590	—	3.3	—	—
53	205	0.70831	0.70694	1.5	4	0.9169
54	331	0.71752	—	0.2	—	—
55	420	0.71897	—	0.3	—	—
56	314	0.72140	0.72000	1.1	1	0.9085
57	502	0.73884	—	0.4	—	—
58	421	0.74319	0.74200	3.0	3	0.8949
59	413	0.75722	—	0	—	—
60	215	0.78534	0.78843	2.7	2	0.8682
61	332	0.79020	0.79266	1.9	1	0.8659
62	510	0.79601	—	0.3	—	—
63	404	0.79843	—	0.4	—	—
64	422	0.81587	—	1.0	—	—
65	511	0.82023	0.81804	3.1	5	0.8523
66	305	0.83670	—	0	—	—
67	503	0.85996	0.85961	2.3	1.8	0.8315
68	006	0.87207	—	0.5	—	—
69	324	0.87547	0.87511	0.8	0.8	0.8241
70	512	0.89291	0.89353	1.2	1	0.8155
71	106	0.89775	0.89954	0.6	0.6	0.8128
72	333	0.91132	—	0	—	—
73	225	0.91373	—	0	—	—
74	600	0.92440	—	1.3	—	—
75	414	0.92679	0.92641	6.0	4.4	0.8009
76	423	0.93709	0.93644	3.9	3.6	0.7966
77	315	0.93941	0.94103	4.3	3.6	0.7947
78	601	0.94864	—	0	—	—
79	116	0.94910	0.95065	2.8	1.5	0.7906

向的影响,试样经多次研磨,轻易通过 325 目筛网,并经三次实验(每次都重新制作试样)取平均值。

从 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ ($\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$) 低角度的衍射线强度与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 相比来看, (100), (002) 相对强度增加, 而 (110) 减弱。同时考虑到 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的点阵常数 a 比 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 大, c 比 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 小的特点, 如果是 IO_3^- 根的键角起变化, 则必然是 IO_3^- 根的键角加大, 即 IO_3^- 根沿 z 轴方向变短, 而沿 $x-y$ 平面展大。根据这个设想, 我们用电子计算机尝试了不同的原子位置组合, 其中衍射强度计算值与实验值符合较好的是:

$\frac{4}{3}\text{Li}^+$ 和 $\frac{2}{3}\text{H}^+$ 无序地分布在 P6_3 空间群的 2(a) 等效位置: $(00z)$, $(00\frac{1}{2} + z)$, $z_a = 0.946$ (根据 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的参数^[8]);

2 I^{V} 分布在 2(b) 等效位置: $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z\right), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z\right), z_b = 0;$

6 O^{II} 分布在 6(c) 等效位置: $(xyz), (\bar{y}, x - y, z), (y - x, \bar{x}, z), \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z\right), \left(y, y - x, \frac{1}{2} + z\right), \left(x - y, x, \frac{1}{2} + z\right), x_c = 0.076, y_c = 0.344, z_c = 0.140.$

表 3 是 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的 $\sin^2\theta$ 与衍射强度 I 的观察值与计算值的比较 ($a = 5.555 \text{ \AA}$, $c = 4.953 \text{ \AA}$). 衍射强度的计算值 I_{calc} 是经过温度因数修正的 ($B = 2 \text{ \AA}^2$), 用 $\ln \frac{I'_{\text{calc}}}{I_{\text{obs}}}$ 对 $\sin^2\theta/\lambda^2$ 作图, 其斜率即为 B 因子, I'_{calc} 为未经温度因数修正的衍射强度的计算值. 从表 3 可见, 衍射强度的计算值与观察值符合得很好. 偏差因子 $R = \sum |I_{\text{calc}} - I_{\text{obs}}| / \sum I_{\text{calc}} = 10.4\%$.

由此得到, 在 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 结构中 IO_3^- 基团的键长 ($\text{I}^{\text{V}}-\text{O}^{\text{II}}$ 的距离) 为 $1.782 \text{ \AA}$, 键角 ($\text{O}-\text{I}-\text{O}$ 夹角) 为 $105^\circ 46'$. 它与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的键长 $1.795 \text{ \AA}$ 相近, 但比 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的键角 100.00° 大^[8]. 它的密度为 4.51 g/cm^3 与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 相近, 单胞体积略小于 $\alpha\text{-LiIO}_3$.

可以设想, 在这一固溶体的相区内, IO_3^- 根的键角是随成分而异的. LiIO_3 含量愈多, 键角愈小.

根据 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的晶体结构, 沿 z 轴的电导类型与电导率的大小是很值得注意的, 粉末试样的电导性能正在测试中.

四、讨 论

1. 对于离子晶体, 形成连续固溶体的条件, 除了必须属同晶型结构外, 不能像金属晶体那样, 用原子半径作为衡量标准. 一般说来, 离子晶体的堆积系数较小, 同时对于不同的离子晶体相差也较大, 用离子半径往往不能反映客观的晶体状态. 我们认为, 用晶体的点阵常数作为尺度更为恰当. 因为点阵常数既反映了离子半径的影响, 也反映了各种离子在晶体中位置的变化.

$\alpha\text{-LiIO}_3$ 与 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的点阵常数 a 分别为 $5.471 \text{ \AA}$ 与 $5.555 \text{ \AA}$, c 分别为 $5.171 \text{ \AA}$ 与 $4.953 \text{ \AA}$, 即 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的 a 比 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 大 1.5% , 而 c 缩小 4.3% , 这是由于 IO_3^- 根的形状沿 $x-y$ 平面扩展, 沿 z 方向压缩所致. a 与 c 向相反的方向变化, 它们之间仅能形成有限固溶体. 这种点阵常数差异对形成固溶体的影响, 在其他碘酸盐体系中也得到反映, 如具有畸变型的钙钛矿型结构的 KIO_3 , RbIO_3 , CsIO_3 , 其立方体的点阵参数相应为 $4.460 \text{ \AA}$, $4.541 \text{ \AA}$, $4.674 \text{ \AA}$, RbIO_3 与 KIO_3 和 CsIO_3 的赝立方体点阵常数差异分别为 1.8% 和 2.9% , 它们之间形成了连续固溶体^[9]. 而 KIO_3 与 CsIO_3 的赝立方体点阵常数差异为 4.7% , 它们在 300°C 形成的连续固溶体, 在室温为亚稳态, 经长时间时效, 分解为局部固溶体^[1]. $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 与 LiIO_3 的点阵常数 a 相近, c 值的差异不超过 1% , 但它们阳离子的价数不等, 形成具有不同畸变类型的连续固溶体^[11].

1) 引自唐棣生、傅正民等 1978 年中国物理学会年会的报告摘要.

2. Hamid 等^[3,4]认为在 $\text{LiIO}_3\text{-HIO}_3$ 体系中, 存在着以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基的固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$, 其成分范围 $0 < x < 0.35$. 实际上在他们的实验中并没有得到成分为 $0.04 < x < 0.26$ 的单晶体, 也没有这些成分范围的衍射数据. 只是根据 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 与 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 的晶体结构相同, 以 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基固溶体点阵常数随成分的变化外推与 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 固溶体的点阵常数接近相交, 而得出在这一区域是连续固溶体的结论. 至于两个不同相区单晶体的表观介电常数、损耗角和压电常数随频率而变化的不同行为, 作者把这些现象解释为在这一固溶体内存在着一临界成分.

我们认为: Hamid 等人的结论是错误的. $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 是 $\text{LiIO}_3\text{-HIO}_3$ 赝二元系中一个独立的二元化合物. 它有别于 $\alpha\text{-LiIO}_3$, 因而它们具有不同的性质. 同时以 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 为基固溶体与 $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 为基固溶体性质随成分的变化则分别是连续的. 这在 Hamid 等人^[3,4]的工作中也得到证实.

参 考 文 献

- [1] J. E. Ricci and I. Amron, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951), 3613.
- [2] A. A. Азарова и др., *Ж. неор. хим.*, **18** (1973), 239.
- [3] S. A. Hamid *et al.*, *Acta Cryst.*, **A33** (1977), 261.
- [4] S. A. Hamid and G. Kunze, *Acta Cryst.*, **A33** (1977), 264.
- [5] 中国科学院物理研究所磷酸锂晶体研究小组, *物理学报*, **24** (1975), 91.
- [6] 中国科学院物理研究所晶体学室相图与相变研究小组, *物理学报*, **26** (1977), 199.
- [7] H. Arend *et al.*, *Met. Res. Bull.*, **7** (1972), 869.
- [8] A. Эмиралиев и др., *Кристаллография*, **18** (1973), 1177.
- [9] B. A. Кузина и др., *Ж. неор. хим.*, **17** (1972), 265.
- [10] 梁敬魁、俞育德、丁是玲, *物理学报*, **27** (1978), 710.
- [11] 梁敬魁、张玉苓、刘宏斌, *物理学报*, **29** (1980), 1023.

THE CRYSTAL STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS OF $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$

LIANG JING-KUI YU YU-DE

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The phase equilibrium of pseudo-binary system $\text{LiIO}_3\text{-HIO}_3$ has been investigated by means of DTA, TGA and X-ray diffraction. The thermal properties and crystal structures of solid solutions based on $\alpha\text{-LiIO}_3$ and $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ are studied. $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ is isomorphic with $\alpha\text{-LiIO}_3$, belonging to hexagonal system. The space group is $P6_3$. The lattice parameters are: $a=5.555 \text{ \AA}$, $c=4.953 \text{ \AA}$. The parameter c decreases and parameter a increases with the HIO_3 content. Compared with $\alpha\text{-LiIO}_3$, IO_3^- group expands along plane $x\text{-}y$ and compressed along z -axis, i.e., the bond angle O—I-O becomes larger. $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ which is physicochemically different from $\alpha\text{-LiIO}_3$, is a new compound in the system $\text{LiIO}_3\text{-HIO}_3$, $2\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ does not form continuous solid solution with LiIO_3 .