

所共有,故孪晶结合面指数是 $(10\bar{1}\bar{2})$ 。

### 3. 孪生对称元素是孪生轴——结合面的法线

$n_{(10\bar{1}\bar{2})}$

上述两点结果与文献[1]基本一致,仅在对孪生对称元素方面有不同看法。文献[1]认为结合面 $(10\bar{1}\bar{2})$ 也代表孪生面,这就意味着孪生对称元素是反映面 $(10\bar{1}\bar{2})$ ;而从图5得知,在 $(10\bar{1}\bar{2})$ 的迹径两侧,I和II似乎构成反映对称的相应极点,如像I的 $(\bar{1}\bar{1}0\bar{2})_I$ 和 $(0\bar{1}\bar{1}\bar{2})_I$ 与II的对应点 $(1\bar{1}0\bar{2})_{II}$ 和 $(01\bar{1}\bar{2})_{II}$ 等等。其指数互为反演对称,不可能借 $(10\bar{1}\bar{2})$ 面的反映操作实现重合,因而该面不是孪生面。那么孪生对称元素究竟是什么?为了回答这个问题,不妨

将图5中各极点绕 $(10\bar{1}\bar{2})$ 面法线 $n_{(10\bar{1}\bar{2})}$ 旋转 $180^\circ$ ,看能否重合。为此,按以下两步进行旋转。

第一步,按图8中箭头所示的方向,将结合面 $(10\bar{1}\bar{2})$ 的极点从原来位置A点绕X轴旋转 $57^\circ$ 后,到达投影中心点A',此时I和II各极点也作相同旋转。例如 $(5\bar{1}\bar{4}0)_I$ , $(5\bar{1}\bar{4}0)_{II}$ , $(0\bar{1}\bar{1}\bar{2})_{II}$ 和 $(1\bar{1}0\bar{2})_{II}$ 分别由B, E, F和G直接转到B', E', F'和G'上;而 $(0\bar{1}\bar{1}\bar{2})_I$ 和 $(\bar{1}\bar{1}0\bar{2})_I$ 分别从C点和D点转到C'和D'点上,于是得到B'与E', D'与G', C'与F'等互为反演对称的图形。

第二步,再将转动后的I中各极点(B', C'和D'),绕 $(10\bar{1}\bar{2})$ 的法线 $n_{(10\bar{1}\bar{2})}$ 旋转 $180^\circ$ ,则这些极点必与II中相应极点(E', F'和G')重合,其指数完全相同,因此该法线是孪生轴。

根据上述实验结果与讨论,作者认为此种孪晶应该为旋转孪晶,孪生轴是结合面 $(10\bar{1}\bar{2})$ 的法线 $n_{(10\bar{1}\bar{2})}$ 。

对本所徐观峰、吕长青、王廷印等同志的大力协助和南京大学冯端教授、闵乃本、李齐等同志的热情指导,表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Tomoaki Yamada et al., *Review of the Electrical Communication Laboratory*, 16-5-6(1968), 342-345.
- [2] G. H. Azarbayejani, *J. Cryst. Growth*, 7(1970), 327-328.
- [3] 许顺生, *金属X射线学*, 上海科学技术出版社, (1964), 87.

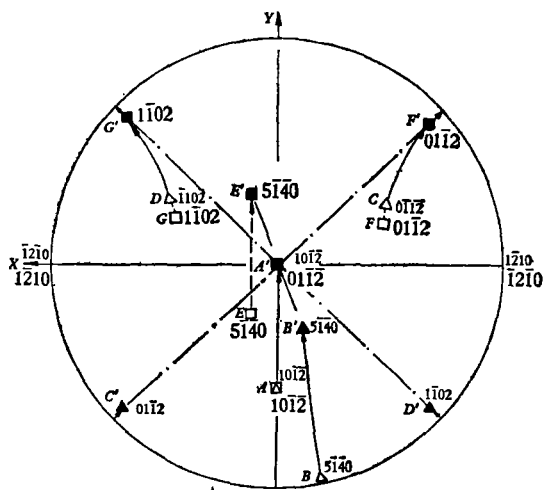


图8 图5中各极点绕X轴旋转 $57^\circ$ 示意图

△和□分别代表I和II旋转前的位置;  
▲和■分别代表I和II旋转后的位置

## 凝胶法生长 $KIO_3 \cdot KCl \cdot HIO_3$ , $KH(IO_3)_2$ 和 $KIO_3$ 晶体\*

李永津 车广灿 黄玉珍 马文漪

(中国科学院物理研究所)

碘酸钾( $KIO_3$ )晶体因其非线性光学系数大和具有强的电光效应<sup>[1,2]</sup>,早已引起了人们的注意。碘酸氢钾 $[KH(IO_3)_2]$ 晶体在常温、常压

下已发现有四种变体,属于正交晶系的两种变

\* 1979年8月8日收到。

体有电光效应<sup>[3,4]</sup>。然而,由于在  $\text{KIO}_3\text{-HIO}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系中相关系复杂,晶体的溶解度小,易形成孪晶。因此以往用水溶液法和水热法生长这些晶体的实验均未获得大块单晶体。我们采用凝胶法研究这些晶体的生长规律,获得了新的结果。

参照文献 [5-7], 我们应用玻璃试管三层扩散法这一最简便的实验装置 (图 1), 将室温下比重为 1.0760 的偏硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 溶液与 3m (重量克分子浓度) 的碘酸 ( $\text{HIO}_3$ ) 溶液按不同容积比混合, 置于  $40^\circ\text{C}$  的恒温箱中, 经两周后凝结为下层凝胶。厚约 10mm 的中层凝胶, 是用 1N (当量浓度) 的盐酸溶液中中和比重为 1.0760 的偏硅酸钠溶液, 至略呈碱性后几分钟之内凝结而成。待中层凝胶凝结之后, 往上层加入不同浓度的氯化钾溶液, 封闭试管口, 置于室温或恒温箱中进行扩散, 在扩散过程中造成晶体成核和生长所需要的过饱和度, 晶体自发成核并长大。

具有代表性的一组实验条件是: 制备下层凝胶的两种溶液, 按碘:酸 = 3:2 的容积比混

合, 上层为 4m 的氯化钾溶液, 恒温  $40^\circ\text{C}$  扩散三天后, 在下层凝胶中析出片状透明的单斜  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体 (空间群为  $\text{P}2_1/\text{a}$ ), 两周后晶体尺寸达  $9 \times 6 \times 1.5\text{mm}^3$  (见图 2)。

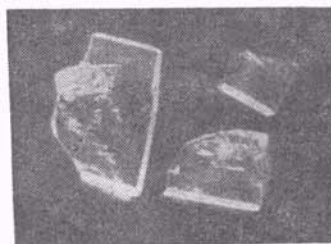


图 2 凝胶法生长的单斜  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体

有单斜  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体析出的试管, 若不从中取出晶体, 则随着试管中的晶体增多和长大, 在凝胶中积聚的盐酸浓度增高,  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体停止生长并开始溶解, 直至最后消失。伴随着  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体的消失, 图 3(a) 所示的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体开始在下层凝胶中成核并长大, 后期在上层氯化钾溶液中也有规则透明的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体析出。生长两个月后, 透明晶体的尺寸达  $8 \times 4 \times 3\text{mm}^3$ 。

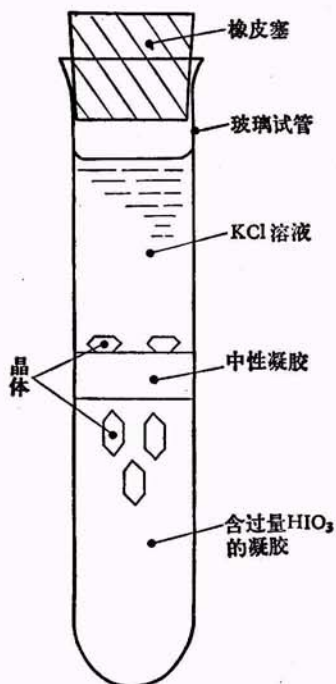


图 1 凝胶法生长晶体装置示意图  
(试管尺寸为  $\phi 30 \times 170\text{mm}$ )

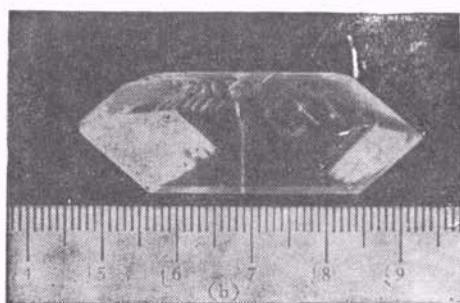
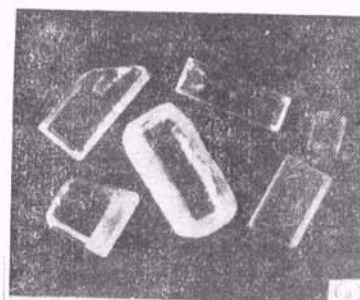


图 3

(a) 凝胶法生长的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体;  
(b) 水溶液法生长的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体



我们将含有  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体的试管转移到室温下,让晶体在试管中扩散达半年之后,看到  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体有溶解现象,并有立方块状不透明的  $\text{KIO}_3$  晶体在凝胶中和在残存的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体上长出(见图4)。

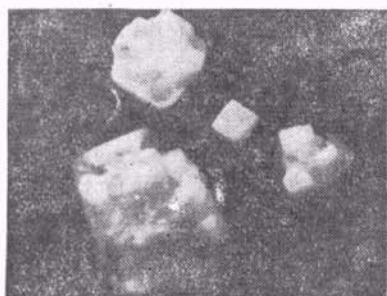


图4 在凝胶中和在残存的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体上生长的  $\text{KIO}_3$  晶体

另一组实验条件是:配制下层凝胶的两种溶液,仍按硷:酸 = 3:2 的容积比混合,上层为 2m 的氯化钾溶液,恒温  $40^\circ\text{C}$  扩散一个月后无结晶析出,转移到室温下继续扩散三个月后,尺寸达 2mm 级的正交  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体(空间群为  $\text{Fdd}_2$ ) 均匀地分布在下层凝胶中(图5)。

对得到的几种晶体样品分别进行了 X 光物相鉴定、化学分析和红外吸收光谱分析。对以前没有研究过的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体作了较全面的分析鉴定。 $\text{KIO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体的化学成份分析结果列于表1中。 $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体和两种  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体的红外吸收光谱如图6所示。根据这些分析结果确定晶体的化学式为  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$ 。X 射线单晶结构分析结果<sup>[6]</sup>,证明了这一化学式是正确的。

差热分析( $\mu$ -DTA)和热失重分析(TGA)结果如图7所示(升温速度分别为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ )。图7表明  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体在

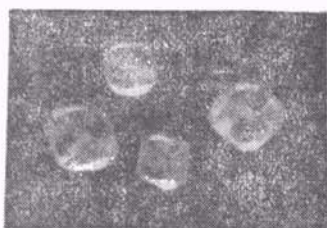


图5 凝胶中生长的正交  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体

表1  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体的化学成份分析结果

化学成分	重量百分数(%)	
	测定值	理论值
$\text{K}^+$	16.8	16.8
$\text{IO}_3^-$	75.5	75.3
$\text{Cl}^-$	7.54	7.59
HCl	7.1	7.87
$\text{Ca}^{++}$	0.0005	
$\text{Na}^+$	0.050	

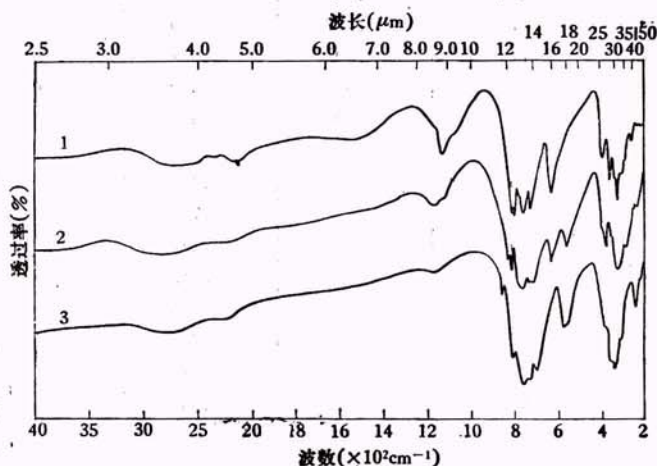


图6 晶体的红外吸收光谱图

1.  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体; 2. 单斜  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体; 3. 正交  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体

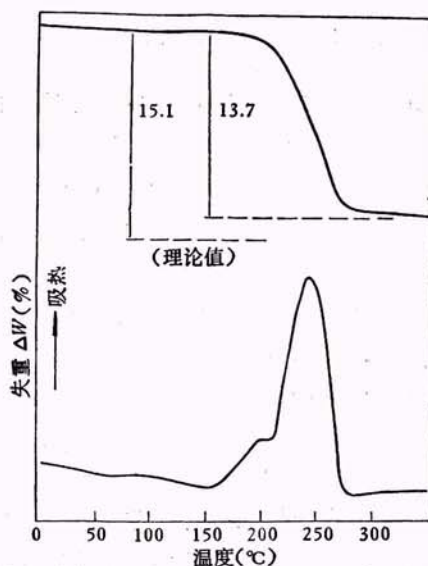


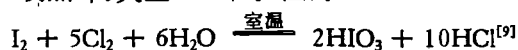
图7  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体的  $\mu$ -DTA 和 TGA 曲线图

表2 KIO<sub>3</sub>·KCl·HIO<sub>3</sub> 晶体的 *d* 值和相对强度数据

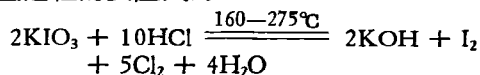
HKL	<i>d<sub>m</sub></i> *	<i>d<sub>c</sub></i> **	I/I <sub>0</sub>	HKL	<i>d<sub>m</sub></i>	<i>d<sub>c</sub></i>	I/I <sub>0</sub>
110	6.021	6.023	5	422	2.145	2.143	48
201	5.647	5.651	20	004		2.143	
210	4.944	4.948	43	521		2.148	
211	4.288	4.285	54	131	2.102	2.102	7
002		4.286		230		2.104	
310	3.991	3.985	3	223	2.072	2.073	
400	3.758	3.758	12	503		2.071	
311	3.612	3.614	7	612	2.055	2.055	8
112	3.488	3.492	7	214	1.966	1.966	10
020	3.281	3.287	37	132	1.937	1.935	24
212	3.238	3.240	100	314	1.886	1.887	27
120	3.206	3.211	19	514		1.887	
411	3.048	3.049	50	404	1.863	1.862	6
121	3.005	3.007	8	431	1.848	1.849	4
312	2.917	2.918	10	332	1.817	1.818	9
501	2.837	2.837	21	024	1.795	1.795	7
320	2.745	2.748	5	124	1.782	1.782	4
203	2.670	2.671	8	530	1.769	1.771	11
321	2.612	2.617	6	531	1.733	1.734	5
122	2.567	2.570	8	324	1.692	1.690	3
420	2.474	2.474	22	205	1.672	1.671	2
213		2.474		040		1.642	1.644
601	2.406	2.405	16	333		1.643	
313	2.323	2.322	3	623	1.634	1.634	15
512	2.308	2.305	5	140		1.634	
520	2.227	2.218	3	215	1.620	1.620	9
130	2.167	2.168	4	631		1.620	
602		2.163		305		1.622	
			240	1.606	1.606	2	
			141		1.605		

\* *d<sub>m</sub>* 测定值, \*\* *d<sub>c</sub>* 计算值.

160℃以下稳定, 在 160—275℃ 温度范围内有一收热峰, 失重 13.7%。因为



所以, 可以认为晶体的失重过程是晶体中所含的 Cl<sup>-</sup> 与 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在受热的条件下发生氧化还原反应而造成的。从化学的角度看, KIO<sub>3</sub>·KCl·HIO<sub>3</sub> 与 2KIO<sub>3</sub>·HCl 这两个分子式是等效的。那么, 失重过程的反应式为



按这一化学式计算出的理论失重量为 15.1%, 与实际测得的失重量 13.7% 符合得较好, 失重后的残余物证明主要是 KIO<sub>3</sub>。

用外森伯 (Weissenberg) 照相法和四圆衍射仪测得 KIO<sub>3</sub>·KCl·HIO<sub>3</sub> 晶体的空间群为 Pca2<sub>1</sub><sup>[8]</sup>, 晶胞参数 *a* = 15.032 Å, *b* = 6.574 Å, *c* = 8.571 Å, 用比重瓶测得晶体在 15.2℃ 时的密度为 3.62g/cm<sup>3</sup>。每个单胞中含有 4 个化学式量。晶面间距的测定值和计算值以及相对衍射强度数值列于表 2 中。

另外, 经二次谐波分析器测试, 证实 KIO<sub>3</sub>·KCl·HIO<sub>3</sub> 晶体对 1.06μ 的激光有倍频效应, 在 TGC-2 型频率特性测定仪上检测, 晶体有压电效应。用折射率油浸没技术测得晶体的折射率: *N<sub>p</sub>* = 1.709 ± 0.002, *N<sub>m</sub>* = 1.766 ± 0.002; *N<sub>g</sub>* ≈ 1.823。晶体没有对称中心并且折射率大, 这一

点与文献[1]阐述的碘酸盐晶体有可能作为非线性光学材料的主要原则相一致。因此,我们参考凝胶体系中的实验条件,改用水溶液法培育  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  的大块单晶体,研究其作为非线性光学和压电材料应用的可能性,已经获得了重 8.2g 的单晶体 [见图 3(b)], 进一步的研究工作正在进行中。

我们通过实验,找到了用凝胶法培育两种  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  晶体和  $\text{KIO}_3$  晶体以及  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  新晶体的物理化学条件,首次培育成功了  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  大晶体,并对其作了较全面的分析鉴定。我们培育的  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  晶体与文献[10]中提到的 G. S. Serullas 等人合成的化合物  $\text{KCl} \cdot \text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  虽然化学成份相同,但除此之外,从制备化合物的方法到他们仅有的几个测试数据与我们的均不相同,尤其是他们测得的轴比率  $a:b:c = 1.1483:1:0.8847$  与我们的结果相差悬殊。

本工作得到伍伯牧、窦士琪、叶大年、李幼琴、张赣南等同志的大力协助,特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] J. G. Bergman et al., *J. Appl. Phys.*, **40-7** (1969), 286.
- [2] E. Salje, *Z. Kristallogr.*, **134-1-2** (1971), 107—115.
- [3] В. И. Вавилин и др., *Координационная Химия*, **1-11**(1975), 1562—1568; Н. Р. Иванов, *Кристаллография*, **18-3**(1973), 631.
- [4] G. Kunzschand et al., *Acta Cryst.*, **B33**, (1977), 2795—2803; В. В. Илюхин и др., *Кристаллография* **23-4**(1978), 716.
- [5] Н. К. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, Pennsylvania State Univ. Press, University Park, PA, USA., (1970).
- [6] A. F. Armington et al., *Met. Res. Bull.*, **6** (1971), 653—658.
- [7] B. Brézina et al., *Met. Res. Bull.*, **6** (1971), 537—544.
- [8] 范海福, 千金子等,  $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$  单晶结构的测定, 待发表。
- [9] 涅克拉索夫 (Б. В. Некрасов) 著, 北京大学无机化学教研室等译, 无机化学教程(中册), 人民教育出版社, (1961), 266.
- [10] J. W. Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Published by William Clowes and Sons, Limited, London and Beceles, **II** (1952), 335—336.

## Nb-17at%Si 合金的压力温度相图\*

王文魁 徐小平 陈红 赵有祥

(中国科学院物理研究所)

我们知道,  $\text{Nb}_3\text{Si}$  有三种同素异构体。其中  $L1_2$  相 ( $\text{Cu}_3\text{Au}$  型)是由粉末烧结得到的<sup>[1]</sup>, A15 相  $\text{Nb}_3\text{Si}$  可能是一种高温超导体,但一般只能得到偏离化学配比的化合物<sup>[2,3]</sup>,在常压下往往是  $\text{Ti}_3\text{P}$  型结构<sup>[4]</sup>。

高压有利于形成高密度相。  $\text{Ti}_3\text{P}$  结构  $\text{Nb}_3\text{Si}$  的平均原子体积为 16.79 埃<sup>3</sup>/原子,稍大于 A15 相  $\text{Nb}_3\text{Si}$  的平均原子体积 (16.39 埃<sup>3</sup>/原子),其晶格常数  $a$  大约为 5.08 埃<sup>[5]</sup>。在高压下,  $\text{Ti}_3\text{P}$  结构是转变为 A15 相还是发生其他何种转变? 这是一个值得研究的课题。

实验表明, Nb-17 at% Si 合金比较容易形

成  $\text{Ti}_3\text{P}$  型结构,而按照化合物成分配制 Nb-25 at% Si 合金一般得不到  $\text{Ti}_3\text{P}$  结构,所以我们选择 Nb-17 at% Si 合金进行了研究。

### 一、实验方法

原始合金样品是由长沙矿冶研究所用悬浮熔炼淬火法制备的<sup>[2]</sup>。所用的原料为高纯铌粉及硅粉, X 射线结构分析表明,所得样品为  $\text{Ti}_3\text{P}$  型加少量 Nb 的固溶体。

\* 1979年6月19日收到。