



道尔顿体和柏托雷体

——晶体结构视角的理解

荆西平

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 通过一些具体物相,从晶体结构的角度分析道尔顿体和柏托雷体。认为在有些情况下,用“虚化合物”或“鬼化合物”的概念理解柏托雷体是有意义的。可以认为“虚化合物”具有柏托雷体的极限组成和极限结构。这一观点对理解一些功能材料的组成及结构-性能的关系很有意义。

17 世纪末,人们已可以对各种类型化学反应进行较为精确的定量研究。在此基础上,形成了定比定律(两种或两种以上元素相化合成某一化合物时,其质量之比例是确定的)和倍比定律(当相同的两种元素可以生成两种或两种以上的化合物时,若其中一元素的质量恒定,则另一种元素在各化合物中的相对质量有简单倍数之比)。定比定律与倍比定律的形成为道尔顿(John Dalton, 1766~1844)原子论的建立奠定了基础。道尔顿的原子论指出:每一种元素的原子有其特定的质量,不同元素的原子以简单数目的比例相结合。今天,原子仍然是我们认识物质化学组成的最基本和最重要的概念之一。与道尔顿同时代的法国著名化学家柏托雷(Claude Louis Berthollet, 1748~1822)却提出了与原子论完全相反的观点。柏托雷认为:一物质可与有相互亲和力的另一物质以任何比例相化合,并且以合金、无机晶体、溶液和玻璃为实例支持自己的观点。以往人们认为溶液和玻璃都是混合物,而不是化合物。经过激烈的争论,道尔顿的原子论得到了普遍的认可。然而,今天看来,溶液和玻璃都是均相体系,也可以看成是化合物,特别是柏托雷以合金和无机晶体化合物为例支持自己的观点则是相当合理的;合金中既包含混合物,也包含单相的固溶体,很多无机晶体化合物也可以形成固溶体;固溶体中元素的比例可以在一定的范围内连续变化。历史上由于道尔顿原子论的确立,人们忽视了柏托雷观点中的合理部分^[1-2]。

19 世纪中叶以后,随着科学技术的发展,工业技术中出现了越来越多的新材料。组成复杂的合金和硅酸盐以及一些溶液体系成为化学研究中的重要体系。在这种情况下,相平衡理论得到了很大的发展,并使相图的研究成为化学学科中的一个重要分支。前苏联科学家对相图的研究做出了重要的贡献。这一分支被库尔纳克夫(Н. С. Курнаков, 1860~1941)称之为“物理化学分析”。研究中人们发现,在一些相图体系中,有些化合物具有固定的组成(如图 1 中的 AB 相),有些化合物的组成可以在一定范围内变化

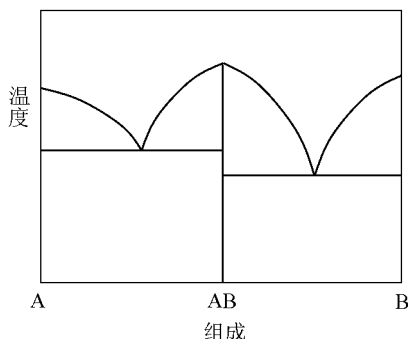


图 1 含有固定组成化合物的二元体系相图

(如图 2 中的 α 相, 图 4 中的 γ 相等)。由于固体概念的确立, 今天看来这些组成变化的化合物仍然可以用原子的概念理解, 也就是说, 柏托雷观点中的合理部分并不与道尔顿的原子论的本质相矛盾, 而是丰富了原子论的内容。

在相图体系中, 组成变化的化合物(固体)有 4 种典型情况。在图 2 中, α 相固溶体的固相和液相线都有一个尖锐的最高点 (S), 在最高点就固(液)相线的两翼作切线时, 两支切线相交而不重合。固(液)相线的最高点对应的组成与组分间的某种简单整数比相关。固溶体的物理性质随组成呈现 V 形或倒 V 形的变化, 且在固(液)相线最高点对应的组成有奇异点。在图 3 中, β 相固溶体在 S 点对应的组成与组分的简单化学式对应; 固溶体的物理性质在 S 点对应的组成处也现奇异点。而图 4 中的 γ 相固溶体, 其固相线和液相线在最高点 (M) 处相切, 在此附近的变化都是平滑的。固(液)相线最高点处对应的组成一般不和简单的化学式相当, 且在固溶体范围内其物理性质随组成具有 U 形或倒 U 形的连续变化, 不存在奇异点。对于图 5 中的 δ 相固溶体, 其 S 点对应的组成不与组分的简单整数比相关, 性质随组成的变化也不呈现奇异点。在相图研究中, 我们都接触过道尔顿体和柏托雷体这两个名词, 然而, 我们并不是仅将像图 1 中组成确定的 AB 这样的物相称为道尔顿体, 把组成可变的固溶体称为柏托雷体。实际上, 道尔顿体和柏托雷体更主要的是用于表示不同固溶体的种类; 通常将图 2 和图 3 中的 α 和 β 固溶体称为道尔顿体, 而将图 4 和图 5 中的 γ 和 δ 固溶体称为柏托雷体^[35]。

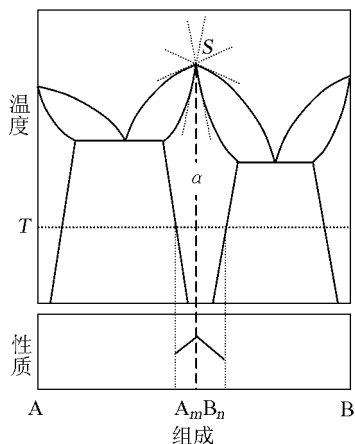


图 2 含有固液同组成道尔顿体的二元体系相图示意图

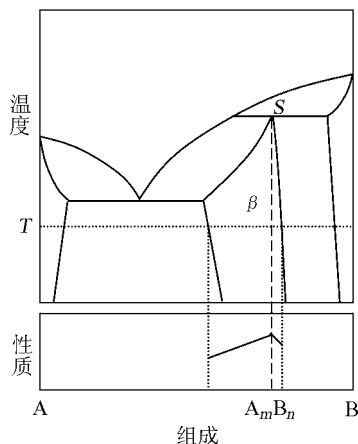


图 3 含有固液异组成道尔顿体的二元体系相图示意图

大多数相图研究工作着重考虑物相与组成的关系, 这样对于道尔顿体的理解较为容易, 而对于柏托雷体, 理解上有一定的困难。我们研究的相图大多为平衡相图, 因而各种固溶体都应该是晶态物质, 而非玻璃态物质。我们知道, 晶体材料中晶胞中的晶格格点总是有限的整数。特别是化合物物质, 其阴阳离子格位数也应该是简单整数比。那么, 柏托雷体的非整比性应如何理解?

前苏联学者 Г. Б. 鲍基^[6]从晶体结构的角度讨论了道尔顿体和柏托雷体的问题, 为理解柏托雷体提供了清晰的思路, 但他在论文中却没有给出具体的实例分析, 减弱了这一正确思路在相图研究领域的影响。之后, 人们很少在讨论道尔顿体和柏托雷体时涉及晶体结构问题, 即使在国内近些年出版的有关相平衡和相图的教材和专著中, 也少有涉及这个问题的。长期以来, 相图研究是无机化学家关心的领域, 而晶体结构是结构化学家关心的领域。这样在相图研究

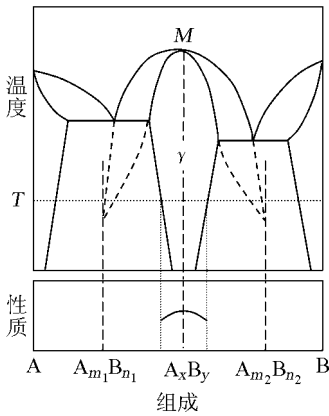


图 4 含有柏托雷体的二元体系相图示意图 (I)

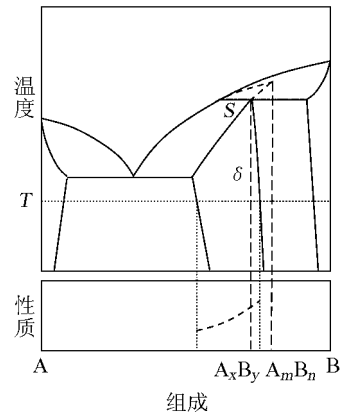


图 5 含有柏托雷体的二元体系相图示意图 (II)

中较少关注物相的结构问题是可以理解的。近年来, X射线衍射技术及相关晶体结构分析方法得到了很大的普及, 晶体结构分析已成为无机化学家的基本研究手段。这样, 在相图研究中引入物相的结构分析对推动相图研究领域的发展是十分重要的。本文分析了几种道尔顿体和柏托雷体物相的晶体结构。通过对比, 试图从晶体结构的角度理解柏托雷体组成非整比的机理, 从而为廓清相图研究领域长期以来争论的“虚化合物”或“鬼化合物”问题提供一种尝试, 这也对理解一些无机材料组成-结构-性能之间的关系有所帮助。

1 道尔顿体的晶体结构分析

在图 2 的示意相图中, α 相可以认为是固液同组成化合物 $A_m B_n$ 的固溶体。在富 A 的一边, 固溶体的组成可以用通式 $A_{m(1+x)} B_{n(1-x)}$ 表示, 从晶体结构的角度可以理解为 B 空出自己的晶格由 A 来占据; 在富 B 的一边, 固溶体的组成可以用通式 $A_{m(1-y)} B_{n(1+y)}$ 表示, 可以理解为 A 空出自己的晶格由 B 来占据。当 $n \neq m$ 时, 上述两种取代过程会伴随着原子空位或填隙原子等缺陷的形成。至于形成何种缺陷, 还取决于 A 和 B 两种元素的原子半径差等因素。由于富 A 和富 B 两边形成固溶体的机理是不同的, 因而其物理性质在 $A_m B_n$ 处出现奇异点。在图 3 的示意相图中, β 相可以认为是固液异组成化合物 $A_m B_n$ 的固溶体。同样, 在富 A 的一边, 用通式 $A_{m(1+x)} B_{n(1-x)}$ 表示固溶体的组成, 其含意可以理解为 B 空出自己的晶格格位由 A 来占据; 在富 B 的一边, 用通式 $A_{m(1-y)} B_{n(1+y)}$ 表示固溶体的组成, 即 A 空出自己的晶格格位由 B 来占据。当 $n \neq m$ 时, 上述两种取代过程也都会伴随着原子空位或填隙原子的形成。对于这种固溶体系, 其物理性质在 $A_m B_n$ 处也出现奇异点。下面以 A Li 固溶体和 MgAlO₄ 固溶体为例做进一步的讨论。

图 6 示意地表示了 A Li 体系的部分相图。 β 相是固液同组成金属间化合物 A Li 的固溶体。该物相具有 NaF 型立方结构 (图 7), 空间群 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 6.3667 \text{ \AA}$ 。这一结构可以看成由两套 NaCl 格子沿体对角线平移 $1/4$ 嵌套而成。在该结构中 A 和 Li 分别占据各自的格位。在形成固溶体时, 在富 A 一边, 固溶体的组成可以用通式 $A_{1+x} Li_{1-x}$ 表示, 即固溶机理为 A 取代 Li 占据 Li 的格位; 在富 Li 一边, 固溶体的组成用 $A_{1-y} Li_{1+y}$ 表示, 固溶机理为 Li 取代 A 占据 A 的格位。在该固溶体中, A 和 Li 是 F 1 取代, 它们各自的原子半径 ($A 1.18 \text{ \AA}$, $Li 1.23 \text{ \AA}$) 又相差不大, 所以形成原子空位和填隙原子的可能性不大。在图 8 中, 尖晶石相 MgAlO₄ 也可以形成固溶体。富 Mg 边的固溶范围较窄, 而富 A 边的固溶范围较宽。

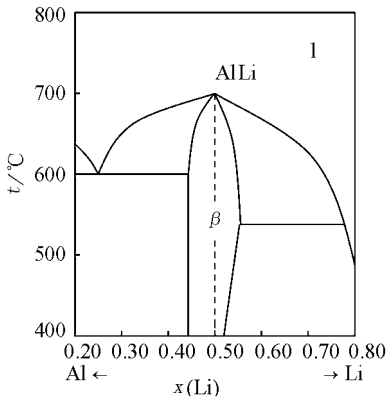


图 6 Al-Li 二元体系相图示意图^[7]

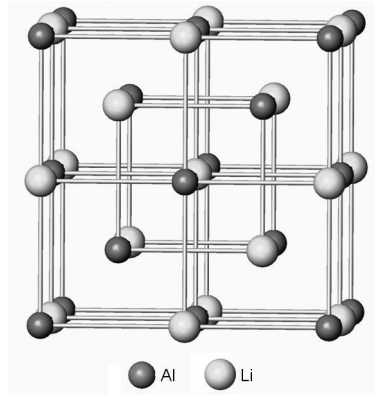


图 7 AlLi 晶体结构 (ICSD 57950)^[8]

MgAl_2O_4 的结构也属于立方晶系 (图 9), 空间群 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 8.080 \text{ \AA}$ 。在尖晶石结构中, 氧离子构成立方密堆积, $1/2$ 的八面体空隙被 Al 占据, Mg 占据 $1/8$ 的四面体空隙。 AD_6 八面体共棱连接成八面体链, 这些八面体链平行排列。 MgO_4 四面体与 AD_6 八面体共顶点连接成层状结构单元。在相邻的层状结构单元中, AD_6 八面体链相互垂直并共棱连接, 构成三维网络结构。在富 Mg 边, 固溶体的组成可以表示为 $\text{Mg}_{3-3x}\text{Al}_{2+2x}\text{O}_4$, 即 3 个 Mg 取代 2 个 Al 的格位。实际上, 2 个 Al 仅能被 2 个 Mg 取代, 另一个 Mg 需进入其他填隙位置, 这样晶格会产生较大的畸变, 因而富 Mg 边仅有很小的固溶范围。在富 Al 边, 固溶体的组成可以用通式 $\text{Mg}_{3-3y}\text{Al}_{2+2y}\text{O}_4$ 表示。我们简单地理解, 其固溶机理可能为: 3 个 Mg 格位被 2 个 Al 取代, 从而形成一个 Mg 空位。这一固溶机理可以形成较宽的固溶范围。

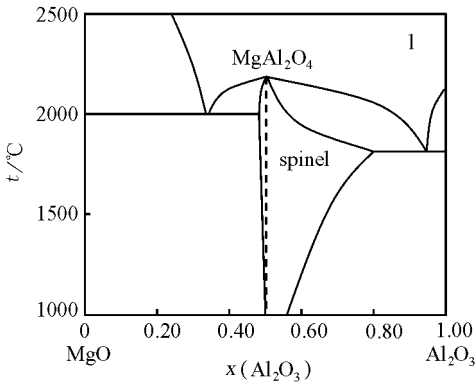


图 8 MgO- Al_2O_3 二元体系相图示意图^[9]

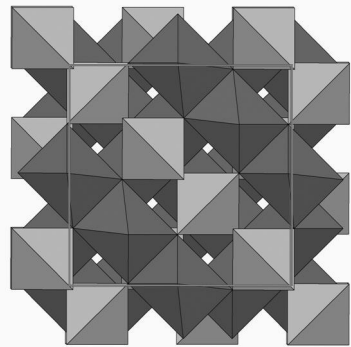


图 9 MgAl_2O_4 晶体结构 (ICSD 22354)^[8]

2 柏托雷体的晶体结构分析

在图 4 的示意相图中, γ 固溶体的固相线和液相线在最高点 M 处相切, 且平滑变化。 M 点所对应的组成 A_xB_y 不对应一个简单的化学式。为了与人们业已形成的“构成化合物的各元素应以简单比例化合”的观念相统一, 在早期的相图研究中, 人们提出了“虚化合物” (也称“鬼化合物”) 的概念。如把 γ 相看成是由两种“虚化合物” $\text{A}_{m_1}\text{B}_{n_1}$ 和 $\text{A}_{m_2}\text{B}_{n_2}$ 形成的固溶体, 其中 m_1, m_2, n_1 和 n_2 均为小的整数。在图 5 的示意相图中, δ 相在 S 点相应的组成也不对应一个简单的化学式, 因而不能认为 δ 相是固液异组成化合物 A_xB_y 的固溶体。这样, 人们把 δ 相看成是“虚化合物” A_mB_n 溶解组分 A 组成的固溶体。

由于“虚化合物”的概念仅是从组成的角度考虑而提出的,很多研究者认为,这个概念没有确切的物理意义,因而应该放弃这个概念,直接称上述 γ 相和 δ 相为柏托雷体即可。然而,经过下面对几种柏托雷体结构的分析可以看出,在有些情况下,“虚化合物”或“鬼化合物”的概念是有确切物理意义的,正如鲍基^[1]指出的,“虚化合物”表示了固溶体的极限结构。

Al-Mg 二元体系中的 γ 相(图 10)是一个柏托雷体,具有 $\alpha\text{-Mn}$ 型结构,立方晶系,空间群为 $I43m$,晶胞参数 $a \approx 10\ 544\text{\AA}$ (ICSD 23607)。由于晶胞中含有较多的原子,不易清晰地表示,故省略该结构图。由于 Al 和 Mg 的原子半径接近 (Al 1.18\AA Mg 1.36\AA),电负性也差别不大 (Al 1.47 Mg 1.23),这样 Al 和 Mg 可以占据同样的晶格格位。在一定的组成范围内,这一物相可以保持 $\alpha\text{-Mn}$ 的结构。而超出固溶区范围就会分解出其他物相。虽然人们习惯于用 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_7$ 表示该固溶体的理想组成,结构数据也指出 Al 倾向于占据 $24g$ 格位, Mg 倾向于占据 $2a$ $8c$ 和 $24g$ 格位,但从相图上看,该组成并没有特殊之处。对这类由两种性质相近元素组成的化合物,两种元素可能并没有各自独立的格位,因而似乎没有必要引入“虚化合物”的概念去理解它们的组成和结构。

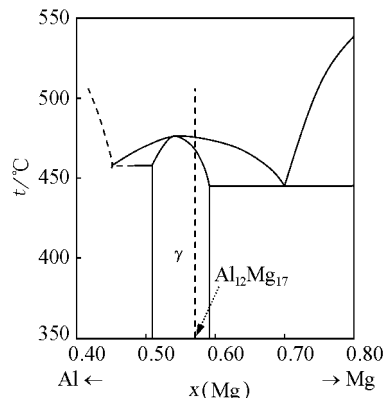


图 10 Al-Mg 二元体系相图示意图^[7]

对于 Co-Te 二元体系中的 γ 相(图 11)情况则不同。该物相具有 NiAs 型结构(图 12),六方晶系,空间群 $P\frac{6_3}{m}mc$,晶胞参数 $a \approx 3\ 888\text{\AA}$ $c \approx 5\ 378\text{\AA}$ 。由于 Co 和 Te 的性质有较大的差别(原子半径: Co 1.16\AA Te 1.37\AA 电负性: Co 1.7 Te 2.01),它们在结构中倾向于占据各自的格位,如 Te 倾向于占据以六方密堆积方式排列的 A 格位,而 Co 倾向于占据处于八面体空隙的 B 格位。在形成固溶体时,Co 可以部分地被 Te 取代。固溶体的组成可以用通式 $\text{Co}_{1-x}\text{Te}_{x}$ ($x > 0$ $x \neq 1$)表示。当 Te 含量增加时(即 x 值增加),Co 空出八面体空隙位置由 Te 占据。在整个固溶体范围内仅有一种固溶机理,即 Te 取代 Co 其中没有突变的因素,这即是柏托雷体的物理性质随组成呈平滑变化的原因。我们可以把 $x = 0$ 的组成(即“虚化合物” CoTe)看成 γ 固溶体的极限组成,其结构为 Te 和 Co 分别占据 A 和 B 格位。固溶体是“虚化合物” CoTe 溶解部分 Te 形成的。在这里“虚化合物”或“鬼化合物”的概念是有意义的。以上分析说明,当 B 格位全部由 Co 占据时,这个物相是不能存在的,仅当部分 B 格位被 Te 取代后,该物相才能存在。

在二元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ 中,在 Na_2SO_4 一边形成了固溶体(图 13)。可以设想该固溶体是 Na_2SO_4 和“虚化合物” $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 形成的固溶体。图 14 是 Na_2SO_4 的结构。该化合物的结构为正交晶系,空间群 $Cmcm$,晶胞参数 $a = 5\ 6304\text{\AA}$ $b = 9\ 0434\text{\AA}$ $c = 7\ 0377\text{\AA}$ 。在该结构中 SO_4 形成四面体,并被 Na 隔离开。有两类 Na 格位,在图中用 Na1 和 Na2 表示。当 Ca 取代 Na 形成固溶体时,其组成可以用通式 $\text{Na}_{2-2x}\text{Ca}_x\text{SO}_4$ 表示,即一个 Ca 取代两个 Na。如果 Ca 取代 Na 时,以随机方式在 Na1 和 Na2 格位均匀分布,那么,似乎没有必要设想“虚化合物” $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 。然而由于固溶体的液相线和固相线都有极大值,设想“虚化合物”还是必要的。在 M 点的左边是 Na_2SO_4 溶解 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 而在 M 点的右边是 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 溶解 Na_2SO_4 。可以猜想, Ca 取代 Na 时很有可能倾向于取代 Na1 或 Na2 从而使“虚化合物” $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 的

极限结构中 Ca 和 Na 占有各自的格位。这一猜想是否正确, 需要我们获得固溶体结构的确切知识。

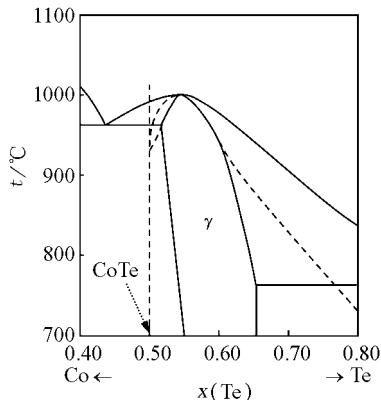


图 11 Co-Te 二元体系相图示意图^[17]

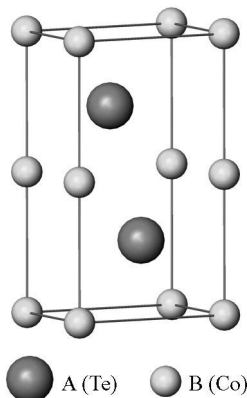


图 12 CoTe 晶体结构 (ICSD 53090)^[18]

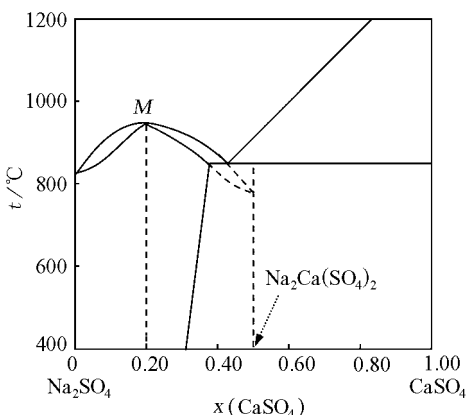


图 13 Na_2SO_4 - CaSO_4 二元体系相图示意图^[19]

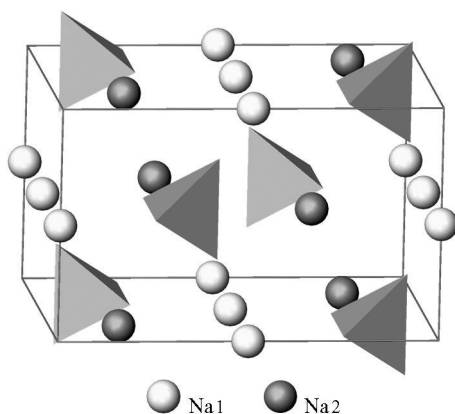
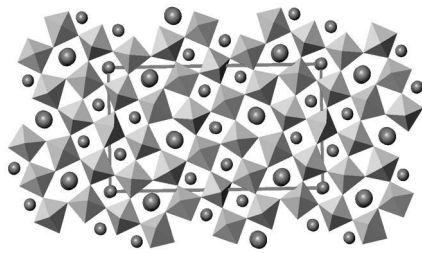


图 14 Na_2SO_4 晶体结构 (ICSD 81505)^[18]

3 $\text{BaNd}_2\text{TiO}_{12}$ 物相的组成, 结构和性质

1978年, 前南斯拉夫科学家 Kolar 在研究 $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三元体系相图时发现了一种三元新物相^[10]。该物相以及其他稀土同系物是良好的微波介质材料。人们最初以化学式 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ 表示该物相的组成。随后, 人们确定了该物相的正确组成应该用 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 表示。然而当该物相的晶系 (正交) 和晶胞参数后确定后, 出现了新的问题: 在正交晶胞中包含 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 这样的化学式的个数不是简单整数, 而是 $4/5$ 。当最终晶体结构确定后, 人们才认识到^[11-13], 该物相是一个固溶体, 空间群为 $Pbam$, 晶胞参数 $a \approx 22348\text{\AA}$ $b \approx 12202\text{\AA}$ $c \approx 3850\text{\AA}$ 其组成应该用通式 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_8\text{O}_{54}$ 表示, 晶胞中仅含一个这样的化学式。该物相具有钨青铜结构, TiO_6 八面体形成 3×3 钙钛矿结构单元, 这些钙钛矿结构单元以扭曲的方式共定点连接。由于钙钛矿结构单元的扭曲连接方式, 从而形成了三元环、四元环和五元环。三元环中空间较小, 不能容纳阳离子, Ba 和 Nd 位于四元环或五元环中 (图 15)。理解该物相的组成和结构, 即理解其固溶机理是一个很有趣的问题。

研究指出, $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_8\text{O}_{54}$ 固溶体的范围为 $0.25 < x < 0.68$ ^[5], 即 Ba 和 Nd 在化学式中没有简单的整数比。当 $x = 0.5$ 时, 化学式可以化简为 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 。然而, 晶胞中不含有整数



● Ba(Nd or V_M) ● Nd(Ba or V_M)

图 15 $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 晶体结构 (ICSD 95270)^[8]

个这样的简式,且晶胞参数和介电性质^[4]随 x 平滑变化,在 $x = 0.5$ 处并没有出现奇异点,因而 $BaNd_2TiO_{12}$ 不能认为是该固溶体合适的母体化学式。获得这类耐高温氧化物的完全相图(即温度-组成相图)较为困难,但从组成与性质的关系看,该固溶体应该认为是一个柏托雷体。虽然该固溶体中 Ba和 Nd在化学式中没有简单整数比,但晶体结构中的各类格点具有简单整数比。我们可以通过结构分析为该固溶体推测一个极限组成,即“虚化合物”作为该固溶体的母体。

Ba的原子半径为 1.981\AA 大于 Nd的原子半径 1.82\AA 我们设想 4个五元环由 Ba占据, 10个四元环由 Nd占据,从而获得用化学式 $Ba_4Nd_{10}Ti_{18}O_{54}$ 表示的极限组成。然而,在这个化学式中,阳离子总电荷数为 + 110而阴离子总电荷数为 - 108,即正负电荷不平衡。显然该极限式是不合理的。

我们再来分析化学式 $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 中 $x = 0$ 和 $x = 1$ 的情况。当 $x = 0$ 时,化学式为 $Ba_6Nd_8Ti_{18}O_{54}$ 。我们可以理解为 10个四元环由 Nd占据 8个, 6个 Ba占据 4个五元环和两个四元环。当 $x = 1$ 时,化学式为 $Ba_3Nd_{10}Ti_{18}O_{54}$ 。14个五元环和四元环格位中 Ba和 Nd共占据 13个,有一个阳离子空位。我们认为 Ba倾向于占据五元环, Nd倾向于占据四元环,但我们不能确定阳离子空位应该处于四元环格位还是五元环格位。在 $x = 0$ 和 $x = 1$ 两种情况下,化学式中阳离子和阴离子的总电荷是平衡的,都为 108。我们认为,以 $x = 0$ 的化学式 $Ba_6Nd_8Ti_{18}O_{54}$ 为该固溶体的极限化学式(即虚化合物)较为合适。以上的讨论表明,当 14个阳离子格位都占满时,该物相是不存在的;当形成一个阳离子空位时,该物相也是不存在的。只有在 $0.25 < x < 0.68$ 范围内, Ba和 Nd以 $3Ba \rightleftharpoons 2Nd$ 的比例互相取代,形成少于一个阳离子空位时,该物相才能存在。“小于一个阳离子空位”可以理解为数个晶胞中随机出现一个阳离子空位。我们不容易确定阳离子空位是处于五元环格位还是四元环格位。很有可能阳离子空位随机出现在这两种格位上。 $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 是一个实用微波介质材料体系,对该体系组成-结构关系的分析有利于更好地理解该体系组成和性能的关系,为该体系微波性能的改善奠定基础。

4 结论

在相图研究中,对于道尔顿体的理解较为容易。引入结构分析,可以使我们对固溶体的固溶机理有更深刻的理解。然而,对于柏托雷体的理解有一些困难,这一直都是相图研究中困扰人们的问题。通过结构分析可以在很大程度上对这一问题有所说明。虽然柏托雷体的化学组成不对应简单的化学式,但其晶体结构中各类原子的晶格格点却有简单的比例。对于像 $AlMg$ 二元体系中的 γ 相这类柏托雷体,由于两种原子的性质相似,可能在晶格中没有各自特有的格位,这样推测一个“虚化合物”作为该固溶体的极限组成意义不是很大。但在很多情况下,形

成柏托雷体的各种元素性质上有一定的差异,特别是它们的原子在结构中倾向于占据各自不同的格位。在这种情况下,经过结构分析我们可以,也能够推测一个极限组成作为这类固溶体的虚拟母体化合物,这对于理解这类柏托雷体的形成机理(或固溶机理)是十分有意义的。基于以上讨论作者认为,在相图研究中可以恢复使用“虚化合物”或“鬼化合物”的概念。

参 考 文 献

- [1] 《化学发展简史》编写组. 化学发展简史. 北京: 科学出版社, 1980
- [2] 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1987
- [3] 陈运生. 物理化学分析. 北京: 高等教育出版社, 1987
- [4] 费多洛夫 П И. 物理化学分析. 徐克敏译. 北京: 高等教育出版社, 1958
- [5] 顾茵珍, 叶于浦. 相平衡和相图基础. 北京: 北京大学出版社, 1991
- [6] 鲍基 Г Б. 王继彰, 陈运生译. 化学通报, 1957(4): 1
- [7] 梁基谢夫 Н И. 金属二元系相图手册. 郭青蔚译. 北京: 化学工业出版社, 2009
- [8] Fachinformationszentrum (Karlsruhe) and National Institute of Standard and Technology (Gaithersburg), Inorganic Crystal Structure Database(ICSD). Version 1. 3. 3 2004
- [9] Reser M K. Phase Diagrams for Ceramics Columbus The American Ceramic Society, 1964
- [10] Kolar D, Stadler Z, Gaberscek S, et al. *Ber Dtsch Keram Ges* 1978; 55: 346
- [11] Matveeva R G, Varfolomeev M B, Il'yushenko L S. *Rus J Inorg Chem* (Engl Transl), 1984 29(1): 17
- [12] Tang C C, Roberts M A, Azough F, et al. *J Mater Res* 2002; 17: 675
- [13] Chackshank K M, Jing X, Wood G, et al. *J Am Ceram Soc*, 1996 79(6): 1605
- [14] Ohmoto H. *J Euro Ceram Soc* 2001, 21: 2703

欢迎订阅 2011年《大学化学》

《大学化学》是由教育部主管、高等学校化学教育研究中心和中国化学会共同主办的教育研究性学术刊物。1986年创刊,双月刊。主要介绍化学科学的新发展,开展与教学有关的重大课题的研讨,交流教学改革经验。报导化学及其相关学科的新知识、新动向,促进教师知识更新,扩大学生知识面,为提高教学水平服务。主要栏目有:今日化学、教学研究与改革、知识介绍、计算机与化学、化学实验、师生笔谈、自学之友、国内外学术动态、化学史、书刊评介、专题讨论等。

2011年每本定价 10.00元,全年出版 6期,共 60.00元。

全国各地邮局均可订阅,邮发代号: 82-314。为方便读者订阅,本刊编辑部全年办理邮购业务,遗失补寄。

邮购地址: 北京大学化学楼 大学化学编辑部(收), 邮编: 100871, 联系电话: 010-62751721。