

# 晶体密度法分析稳定同位素的组成

沈迪新

自然界中存在的稳定同位素种类甚多,其分析方法除质谱法、中子活化法等外,还有晶体密度法。它能测准固体二元混合物的密度达  $\pm 10^{-6}$  克/毫升,因此在化合物中,由于同位素取代而引起的密度相对改变,也就是在同位素质量的相对改变大于  $\pm 10^{-6}$  的情况下,可采用晶体密度法。它对于测定轻元素的同位素组成较合适。至于在何种情况下用液体密度法,何时用晶体密度法,这取决于待分析元素有那些稳定化合物适于作为密度法的工作物。密度法一般只适用于二元混合物,其精密度并不亚于质谱法,而且又不需要贵重复杂的仪器设备。

早在1936年路易士(Lewis)等<sup>[1]</sup>采用LiF晶体密度法,测定了Li<sup>6</sup>和Li<sup>7</sup>的相对丰度。约翰斯顿(Johnston)等<sup>[2]</sup>又在路易士的基础上,改进了LiF晶体的制备方法。同时采用溴仿为重介质基体,酌加正己醇和正戊醇为稳定剂,并配制适当密度的混合介质。因而提高了这一方法的精密度,能测准LiF晶体浮定温度至 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ ,相当于准确至 $\pm 0.004\%$  Li<sup>6</sup>。同时约翰斯顿<sup>[3]</sup>等还应用相似的方法,测定了NaCl晶体密度,从而计算出了Cl<sup>35</sup>, Cl<sup>37</sup>的相对丰度。胡契桑(Hutchison)<sup>[4]</sup>和康斯坦丁诺夫(Константинов)<sup>[5]</sup>等测定了KCl晶体密度,计算出了K<sup>39</sup>和K<sup>41</sup>的相对丰度。

## 一、晶体制备

根据基罗波洛斯(Kyropoulos)<sup>[6]</sup>法制备晶体的原理,可制取NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI, RbCl和LiF等单晶。最早路易士<sup>[1]</sup>等在纯净的二氧化碳气氛下的铂片上熔融LiF粉末,冷却后选其结晶碎片作为测定浮定温度之用,结果重复性差。胡契桑<sup>[2]</sup>等改进了晶体的制备方法,将LiF粉末,放于铂坩埚中,于熔点50°C以上熔融,使晶体在一通空气冷却的铂管底部生长,并在熔点50°C以下,将晶体退火四小时,冷却到室温,选取碎片供浮定温度的测定。约翰斯顿<sup>[7]</sup>等又用相似的方法制备了NaCl和KCl的晶体<sup>[8]</sup>。

近年来,阿列克山德罗夫(Александров)<sup>[9]</sup>等又进一步地改进了LiF晶体的制备方法,于惰性气氛下,在通水冷却的铂管底部的铂针尖上,生长成直径为1—3毫米的半球形有规则晶体,并测定了LiF晶体的浮定温度。

此外,应用于光学材料上的LiF大晶体的制备,其设备颇为复杂,一般采用真空炉制取。福田国弥<sup>[10]</sup>等用新方法制备了LiF大晶体,并对在大气中与真空炉中制得的LiF晶体的吸收光谱作了比较。结果表明,真空中生长的晶体在200毫微米以下出现吸收带。福田国弥认为,它的形成是和原料的不纯物有关的。另外于大气中所生长的晶体在2.8微米处出现了吸收峰。他认为,这可能和LiF晶体于高温下水解成的OH<sup>-</sup>有关,而在真空炉中生长的晶体并无此吸收峰。

威佛(Weaver)<sup>[11]</sup>等在真空炉内制备了高纯LiF晶体,用光谱分析法测得其中杂质的含量为: Ag < 1 ppm, Fe < 1 ppm, Mg < 10 ppm, Mn < 2 ppm, Na < 5 ppm。

## 二、介质的选择及其精制

介质的选择是否适当,以及介质的稳定性,将直接影响着晶体密度法测定的结果。因此在

选择介质时, 必须满足以下条件: 1. 不与晶体作用; 2. 密度在室温下与晶体密度相差不大; 3. 化学稳定性好; 4. 挥发性小。常用的几种介质列于表 1。

表 1 各种介质

介质类型	适合测定	文献
CHBr <sub>3</sub>	LiF, KCl	[2, 8]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	NaCl	[7]
1,3-二溴丙烷	KCl	[5]
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> + CHBr <sub>3</sub>	NaCl, LiF, KCl, KBr	[12]
1,3-二溴丙烷+溴仿	KCl	[12]

为了使介质具有良好的稳定性, 须将介质精制。一般将溴化物(如溴仿)用蒸馏水洗滌三次, 經 CaCl<sub>2</sub> 干燥, 放置 24 小时, 将上层清液轉移到蒸馏器中进行减压蒸馏, 收集中間三分之一作为产品。并将調节介质密度和稳定剂用的正己醇和正戊醇, 也同样进行蒸馏純化, 收集中間三分之一为配制介质之用。

精制过的溴仿 115.7 克, 正己醇 170 滴(68 滴 = 1 毫升), 正戊醇 149 滴, 配成适合于測定天然組成的 LiF 晶体浮定温度的混合介质。貯藏在棕色磨口瓶中。

精制过的溴仿 40.00 毫升加正己醇 16.94 毫升和正戊醇 16.00 毫升, 配成适合于測定天然組成的 KCl 晶体浮定温度的混合介质。两种醇的加入是为了調节介质有合适的密度, 其次是一种稳定剂, 以防止空气和光对介质的分解。介质經過数天后, 需用标准晶体标定其密度的改变。

### 三、浮定温度的測定

待測定的晶体, 放于盛有介质的測定管中(管长 25—30 厘米, 內径 15 毫米, 管内装有 4—5 厘米高的介质, 并带有磨口的盖), 測定管浸入保持在  $\pm 0.001^\circ\text{C}$  的恆温槽內, 調节恆温槽的温度, 并通过恆温槽壁上(一般用石棉或泡沫塑料保温)的小窗来观察晶体的浮沉情况。当温度交替上升和下降时, 晶体亦随着下沉和上浮。在上升和下降的温度差逐渐接近到  $0.004—0.005^\circ\text{C}$  范围以內时, 晶体能有四次上浮和下沉, 取此温度范围的平均值, 作为浮定温度, 其准确度为  $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 。每改变一次温度, 需保持温度恆定 15—20 分钟后, 再行观察晶体的浮沉。晶体的浮沉是通过望遠鏡中的十字綫来确定的。温度由百分之一刻度的貝克曼溫度計讀取, 讀数前輕輕敲击溫度計, 并对水銀柱的露出部分及大气压等对讀数的影响进行了校正<sup>[13]</sup>。

表 2 一粒晶体浮定温度的測定结果

晶体下沉温度	晶体上浮温度
(貝克曼溫度計讀数)	
3.303	3.290
3.297	3.293
3.303	3.295
3.300	3.294
3.299	3.294
3.299	3.295
浮定温度 $3.297 \pm 0.002$	

表 3 KCl<sup>[4]</sup> 晶体浮定温度的測定结果\*

第一次制备	第二次制备	第三次制备
0.010	0.011	0.009
0.010	0.010	0.009
0.009	0.010	0.009
0.009	0.010	0.009
0.009	0.009	0.008
I	III	II

\* 表內所列数值均为相对于一粒标准晶体 0.000 而言, 最后一行罗马字表示有舍弃晶体数目, 三次制备不取自同一原料。

表 4 NaCl<sup>[14]</sup> 晶体浮定温度的测定结果\*

第一次制备	第二次制备	第三次制备
-0.094	-0.091	-0.102
-0.094	-0.091	-0.101
-0.093	-0.090	-0.098
-0.090	-0.088	-0.098
-0.089	-0.088	-0.097
III	I	—

\* 同表 3.

表 5 LiF<sup>[2]</sup> 晶体浮定温度的测定结果\*

第一次制备	第二次制备	第三次制备
0.000	-0.017**	-0.003
0.015*	0.037**	—
0.000	0.011**	—
0.000	0.000	—
—	-0.000	—

\* 表内所列数据均为相对于第一次制备的第一粒晶体 0.000 而言。

\*\* 舍弃者, 三次制备为同一原料。

## 四、杂质对晶体密度法的影响

### 1. 杂质的影响

制备晶体的原料的纯度直接影响测定的准确结果。早在 1942 年胡契桑<sup>[7,8]</sup>等为了测定 NaCl 与 KCl 的晶体密度, 对于原料及所用试剂极为讲究。试剂都经石英蒸馏器提纯。对于 NaCl 与 KCl 的原料, 用纯净的 HCl 气体通入该盐的饱和溶液中, 反复连续进行六次沉淀, 最后重结晶二次, 作为制备晶体的原料。结果密度能恒定在  $10^{-6}$  克/毫升以内。

阿列克山德罗夫<sup>[15]</sup>等对人工外加杂质对 LiF 晶体密度的影响作了系统的研究。实验结果表明: 在 LiF 熔融盐中加入少量 Na, K, Ca, Ba, Fe, Ni, Cu, Al 和 Mn 等氟化物杂质, 对所生长的晶体的密度, 在实验误差范围以内 (相对误差为  $\pm 5 \times 10^{-6}$ ) 并无影响。阿列克山德罗夫认为, Na, K, Ca 和 Ba 的离子半径和 Li 离子半径相差甚大。(Na<sup>+</sup>—0.98 Å, K<sup>+</sup>—1.33 Å, Ca<sup>++</sup>—1.06 Å, Ba<sup>++</sup>—1.43 Å, Li<sup>+</sup>—0.78 Å)。这些离子不可能取代 LiF 晶格上的 Li<sup>+</sup>。而 Fe, Ni, Cu 和 Al 的离子半径和 Li 离子半径较接近 (Fe<sup>++</sup>—0.82 Å, Cu<sup>++</sup>—0.72 Å, Ni<sup>++</sup>—0.78 Å, Al<sup>+++</sup>除外), 因此这些离子有可能进入 LiF 晶格而取代 Li<sup>+</sup>。但根据他加入 0.1% (分子) Mn 的实验结果 (包括 Mn), 在含有该种杂质的熔融盐中, 可观察到有一些不熔的沉淀物积出, 显然是这些金属的难熔氧化物, 故对 LiF 晶体密度无影响。

对于 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> 和 LiOH 等杂质, 由于它们在加温时, 都分解成 Li<sub>2</sub>O, 而氧离子半径和氟离子半径非常接近 (O<sup>-2</sup>—1.32 Å, F<sup>-</sup>—1.33 Å), 形成了阴离子取代, 故使 LiF 晶体密度降低。因此, 在潮湿空气下熔融生长的 LiF 晶体的密度是随时间的增加而减小的, 这是由于 LiF 水解成 LiOH 的缘故。

### 2. 气氛对熔融盐生长 LiF 晶体的影响

阿列克山德罗夫<sup>[9]</sup>等研究了在空气中熔融生长的 LiF 晶体的密度与时间的关系, 以及空气湿度对晶体密度的影响, 结果见表 6。

从表 6 看出, 在干燥气氛中熔融几小时, 晶体密度在实验误差范围内并无显著变化。但在空气中熔融生长的 LiF 晶体密度, 是随熔融盐存在时间的增加而减小的, 约 20 微克/毫升·小时; 同时亦表示这一数值是随空气中的湿度升高而增加的。

### 3. 提高测定的精密度

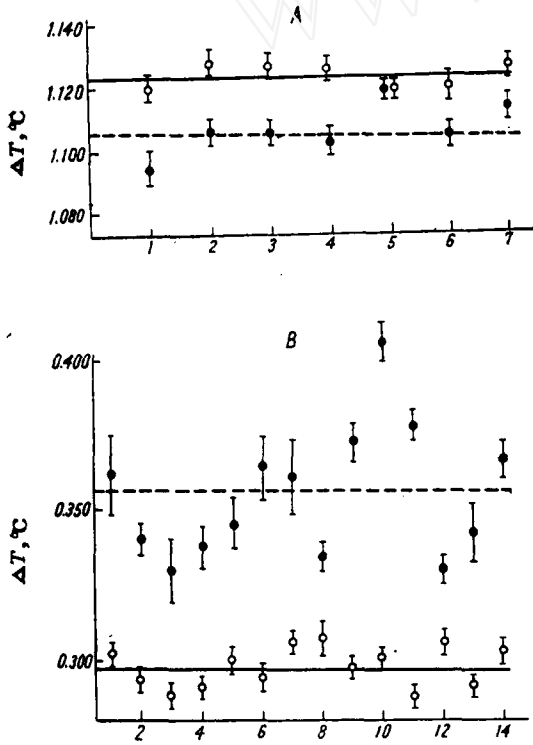
阿列克山德罗夫<sup>[10]</sup>等认为, LiF 晶体浮定温度测定的精密度和晶体表面层有关, 正如前述许多杂质元素离子, 在 LiF 晶体生长过程中, 并不会进入晶体内, 而只是当晶体在离开熔融盐

表6 人工气氛下制备 LiF 晶体的试验

编号	试验条件	第一组制备与第二组制备的时间间隔, 小时	$\Delta\rho$ 密度改变, 微克/毫升	$\Delta\rho/t$ , 微克/毫升·小时
1	敞开空气中熔融	6.6	230±15	35±2
2	坩埚用锥形罩罩住	4.9	50±15	10±3
3	坩埚处于干燥 CO <sub>2</sub> 气氛下	7.2	30±30	5±5
4	氮气用 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 干燥	7	9±13	2±2
5	同上	6	13±13	2±2
6	同上	7	-13±18	-2±2
7	空气用 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 干燥	4	7±13	2±3
8	室温下被水蒸汽饱和的空气	4	240±13	60±3

表面的瞬时,使晶体表面沾污一层不同化学组成的杂质,因而影响了 LiF 晶体浮定温度测定的精密度,所以他们建议对晶体表面用硝酸洗涤,以提高测定的精密度,如图所示。

从图中用三角尺量其所给出的误差(原文未给出数据),估计其测定精密度如下:



- A { 同次制备 { 酸洗 ±0.002°C  
          未洗 ±0.005°C
- 不同次制备 { 酸洗 ±0.005°C  
                  未洗 ±0.013°C
- B { 同次制备 { 酸洗 ±0.003°C  
          未洗 ±0.010°C
- 不同次制备 { 酸洗 ±0.005°C  
                  未洗 ±0.013°C

### 五、结果计算及误差讨论

#### 1. 结果计算

(1) 从晶体浮定温度的差别来计算同位素相对丰度的改变是在二个假定下进行的:

1) 化合物中某一同位素组成改变时,其克分子体积不变,所以密度比等于分子量之比。

设:  $d_n, M_n, V_n$  分别为天然组成的 LiF 晶体的密度、分子量、克分子体积;  $d_x, M_x, V_x$  分别为未知同位素组成的 LiF 晶体的密度、分子量、克分子体积,则有

$$\frac{d_n}{d_x} = \frac{M_n}{M_x} \tag{1}$$

2) 元素混合原子量等于各同位素百分含量乘同位素的原子量之和。

$$\text{Li 混合原子量} = \text{Li}^6\% \times 6.0170 + \text{Li}^7\% \times 7.0182, \tag{2}$$

从(1)式解出  $M_x$ , 代入(2)式得到

$$M_x - F = 6.0170 \times C_x + (1 - C_x) \times 7.0182, \quad (3)$$

式中:  $F$  为氟原子量;  $C_x$  为未知样品同位素的相对丰度。

应用同法可计算出钾、氯的同位素相对丰度。

(2) 利用下面三个关系式可分别对 NaCl, KCl 和 LiF 晶体中氯、钾和锂同位素的相对丰度进行计算:

$$C_x\% = C_n\% - (T_n - T_x) \cdot 2.51\% \text{Cl}^{35},$$

式中:  $C_n\% = 75.53\% \text{Cl}^{35}$ , 为天然组成  $\text{Cl}^{35}$  的相对丰度;  $T_n, T_x$  为天然组成晶体及样品晶体的浮定温度。

$$C_x\% = C_n\% - (T_n - T_x) \cdot 3.11\% \text{K}^{39},$$

式中  $C_n\% = 93.08\% \text{K}^{39}$ 。

$$C_x\% = C_n\% - (T_n - T_x) \cdot 2.19\% \text{Li}^6,$$

式中  $C_n\% = 7.42\% \text{Li}^6$ 。

应该注意到,天然组成中同位素相对丰度不一定是恒定的。由于原料(如钾盐、氯化物、锂盐)来源不同,产地不同,其中同位素的相对丰度是有涨落的。最好是取同一批天然组成原料的样品,用质谱计法或其他方法测定其同位素相对丰度,然后将所得的  $C_n$  值用于计算中。

## 2. 误差讨论

正如前述,样品化学纯度是误差主要来源之一。

浮定介质必须稳定,若在测定晶体浮定温度的同时,用标准石英浮沉子或标准晶体进行校正,便可消除由于介质密度的微小变化而引入的误差。

贝克曼温度计读数差异为  $\pm 0.001^\circ\text{C}$ , 相当于引入同位素相对丰度为  $\pm 10^{-3}\%$  的数量级。为了保持一定的实验误差范围,被测晶体不得少于五个。

晶体密度法是有其局限性的,它能分析的样品同位素的相对丰度,不能和天然样品的同位素相对丰度相差太大。从锂同位素丰度计算式看出,若测定富含 50%  $\text{Li}^6$  的样品,则浮定温度差近似为  $25^\circ\text{C}$ 。而一般天然组成的晶体总是在室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 附近测定的,那末就需要在  $50^\circ\text{C}$  情况下测定富含 50%  $\text{Li}^6$  样品晶体的浮定温度。但当恒温槽的温度远高出室温时,对于介质的稳定性是不利的,其次亦无法用同一支贝克曼温度计读数。更值得注意的是,分子体积由于同位素取代而发生改变,不符合上述各计算式,必须对分子体积进行校正<sup>[17]</sup>,另行计算。

## 六、应 用

### 1. 同位素配制法分析富集样品

准确称出一定量的富集样品,加入适当准确称量的天然组成的化合物,混合配制成同位素稀释的试样,以便直接用晶体密度法测定。

设  $M_n, N_n, W_n, C_n$  分别为天然组成化合物的分子量、克分子数、重量、 $\text{Li}^6$  的相对丰度;  $M_c, N_c, W_c, C_c$  分别为富集样品化合物的分子量、克分子数、重量、 $\text{Li}^6$  的相对丰度;  $R, R_n, R_c$  分别为同位素配制混合物中,天然组成化合物中,富集样品化合物中的  $\text{Li}^7/\text{Li}^6$  的比值;  $M_6, M_7$  表示纯同位素的分子量。

$$R = \frac{\text{Li}^7}{\text{Li}^6} = \frac{N_n(1 - C_n) + N_c(1 - C_c)}{N_n C_n + N_c C_c}.$$

将  $a = \frac{N_e}{N_n}$ ,  $C = \frac{1}{1+R}$  代入上式即得

$$R = \frac{\left(\frac{R_n}{1+R_n}\right) + a\left(\frac{R_e}{1+R_e}\right)}{\left(\frac{1}{1+R_n}\right) + a\left(\frac{1}{1+R_e}\right)} \quad (4)$$

又因

$$N_n = \frac{W_n}{M_n} = \frac{W_n}{M_6 C_n + M_7 (1 - C_n)}$$

$$N_e = \frac{W_e}{M_e} = \frac{W_e}{M_6 C_e + M_7 (1 - C_e)}$$

把上两式代入(4)式,得

$$R = \frac{R_n [M_6 + M_7 R_e] + b R_e [M_6 + M_7 R_n]}{[M_6 + M_7 R_e] + b [M_6 + M_7 R_n]}$$

式中  $b = \frac{W_e}{W_n}$ .

由上式解出

$$R_e = \frac{Rb [M_6 + M_7 R_n] + M_6 [R - R_n]}{b [M_6 + M_7 R_n] + M_7 [R_n - R]}$$

则可按下式算出  $Li^6$  的相对丰度:

$$C_e = \frac{1}{1 + R_e}$$

同理可计算其他元素同位素的相对丰度.

## 2. 级联法分析富集样品

设想用一套具有不同密度的标准石英浮沉子,配制几种不同密度组成的介质,并用下面的关系式,则可求出富集样品的同位素相对丰度.

设天然组成  $LiF$  晶体的密度等于标准石英浮沉子  $Q_0$  的密度  $d_0$ , 以及石英浮沉子  $Q_I$ ,  $Q_{II}$ ,  $Q_{III}$  的密度分别为  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  ( $d_3 < d_2 < d_1 < d_0$ );  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$  分别为 1 号, 2 号, 3 号介质的密度 ( $\rho_1 > \rho_2 > \rho_3$ );  $T_{1Q_0}$ ,  $T_{1Q_I}$  分别为  $Q_0$  及  $Q_I$  在 1 号介质中的浮定温度;  $T_{2Q_I}$ ,  $T_{2Q_{II}}$  分别为  $Q_I$  及  $Q_{II}$  在 2 号介质中的浮定温度;  $T_{3Q_{II}}$ ,  $T_{3Q_{III}}$  分别为  $Q_{II}$  及  $Q_{III}$  在 3 号介质中的浮定温度;  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  分别为 1 号, 2 号, 3 号介质的热膨胀曲线斜率的斜率, 则得

$$d_0 - d_1 = (T_{1Q_I} - T_{1Q_0}) S_1 = \Delta T_1 S_1, \quad (5)$$

$$d_1 - d_2 = (T_{2Q_{II}} - T_{2Q_I}) S_2 = \Delta T_2 S_2, \quad (6)$$

$$d_2 - d_3 = (T_{3Q_{III}} - T_{3Q_{II}}) S_3 = \Delta T_3 S_3. \quad (7)$$

由(6)式与(5)式相加得到

$$d_0 - d_2 = \Delta T_2 S_2 + \Delta T_1 S_1, \quad (8)$$

由(5), (6), (7)三式相加得到

$$d_0 - d_3 = \Delta T_3 S_3 + \Delta T_2 S_2 + \Delta T_1 S_1. \quad (9)$$

同理可得到

$$d_0 - d_n = \Delta T_n S_n + \Delta T_{n-1} S_{n-1} + \cdots + \Delta T_1 S_1. \quad (10)$$

(8)–(10)式右边各量,均可由实验测得,即从密度差就可计算出同位素的相对丰度。

### 3. 绝对密度法分析富集样品

先测定天然组成晶体在一介质中的浮定温度,再用已知容积的比重瓶装满此种介质,在晶体浮定温度下,测定介质的密度,则介质在该温度下的密度,就是晶体在该温度下的密度。应用同样的方法测定样品晶体在另一介质中的浮定温度及其密度。所得的两种同位素组成不同的晶体的密度,应用  $\text{Li}^6\text{F}$  和  $\text{Li}^7\text{F}$  晶胞<sup>[19]</sup>边长为  $4.0271 \pm 0.0001 \text{ \AA}$  和  $4.0263 \pm 0.0001 \text{ \AA}$  进行克分子体积的校正,及同位素相对丰度的计算。

设  $d_c$ ,  $V_c$ ,  $M_c$  为富集  $\text{LiF}$  晶体的密度、克分子体积、分子量。其他符号同前。

$$\frac{d_n}{d_c} = \frac{M_n}{M_c} \cdot \frac{V_c}{V_n} = \frac{M_n}{M_c} \cdot \left(1 + \frac{\Delta V}{V_n}\right),$$

式中  $\Delta V = \bar{V}_c - V_n$ 。

由上式解出  $M_n$  代入(3)式,即可求出同位素的相对丰度。

### 4. 温度梯度管法<sup>[19]</sup>分析富集样品

铜管上膛由保持温度恒定在  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  的恒温槽注入温度为  $t_0^\circ\text{C}$  的水;下膛由另一保持温度恒定在  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  恒温槽注入温度为  $t_1^\circ\text{C}$  的水。并使  $t_0 > t_1$ 。梯度管上下两膛加热部分,各长 50 毫米,中间梯度部分长为 250—300 毫米。铜管前后两面对称地开了两条观察槽,侧面绝热保温。把盛有介质的玻璃管,套于铜管内。当管内到达热平衡后(约二小时),就建立了温度梯度。由于介质在不同温度下,具有不同的密度,随着温度梯度的建立,相应地沿管自上而下地形成了一个稳定的密度梯度。

如果对应于  $t_0^\circ\text{C}$  的介质密度为  $\rho_0$ , 对应于  $t_1^\circ\text{C}$  的介质密度为  $\rho_1$ , 则管内某一位置  $x$  的介质密度值为

$$\rho_x = \rho_0(1 + \alpha x),$$

式中:  $\alpha = \beta\gamma$  为一常数;  $\beta$  为介质热膨胀系数;  $\gamma$  为单位管长的温度变化。

在具有稳定温度梯度的介质内,放入标准晶体及若干粒样品晶体,晶体即自上而下地达到平衡位置。当晶体到达介质密度和晶体密度相等的位置时,就悬浮在那里不动了。因此,便可用测高仪测出晶体的确切位置,从而计算同位素的相对丰度。

或者用已知同位素组成的晶体,或标准石英浮沉子,作出同位素相对丰度对管长的工作曲线更为便利。

\* \* \*

本文是在庄亚辉同志的帮助下写成的,特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] G. N. Lewis, R. T. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2519 (1936).
- [2] H. L. Johnston, C. A. Hutchison, *J. Chem. Phys.*, **8**, 869 (1940).
- [3] H. L. Johnston, D. A. Hutchison, *J. Chem. Phys.*, **10**, 469 (1942).
- [4] D. A. Hutchison, *J. Chem. Phys.*, **14**, 401 (1946).
- [5] В. П. Константинов, В. С. Рылов, *Ж. техн. физ.*, **29**, 784 (1959).
- [6] V. S. Kyriopoulos, *Z. Anorg. Chem.*, **154**, 308 (1926).
- [7] D. A. Hutchison, H. L. Johnston, *Phys. Rev.*, **62**, 32 (1942).
- [8] D. A. Hutchison, H. L. Johnston, *ibid.*, **66**, 144 (1944).
- [9] В. П. Александров, Г. А. Андреев, *Физ. твёрдого тела*, **III**, 2835 (1961).

- [10] 藤田國弥等, *J. Appl. Phys. Japan*, **27**, 535 (1958).  
[11] C. F. Weaver, R. G. Ross, R. E. Thoma, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1827 (1963).  
[12] Б. П. Костантинов, З. Н. Ефремова, Г. Я. Рыскин, *Ж. техн. физ.*, **28**, 1740 (1958).  
[13] 冯师顺, *化学通报*, 第5期, 41 (1962).  
[14] D. A. Hutchison, *J. Chem. Phys.*, **13**, 536 (1945).  
[15] Б. П. Александров, Г. А. Андреев, *Физ. твердого тела*, **III**, 2445 (1961).  
[16] Б. П. Александров, И. А. Иванов, *Зав. лаб.*, **28**, 707 (1962).  
[17] H. London, *Z. Phys. Chem.*, **16**, 302 (1958).  
[18] J. Thewlis, *Acta Crystallogr.*, **8**, 36 (1955).  
[19] М. Я. Кац, *Приборы и техника эксперимента*, 178 (1962).

(编辑部收稿日期 1964年12月5日)

