

难熔化合物手册

〔苏联〕 Г·В·萨姆索诺夫 著

中国工业出版社

难熔化合物手册

〔苏联〕 Г·В·薩姆索諾夫 著

冶金工业部科学技術情报产品標準研究所书刊编辑室 编

中国工业出版社

本手册对难熔化合物作了科学的分类，系统列举了金属的硼化物、碳化物、氮化物、硅化物、磷化物、硫化物以及硼和硅的氮化物、碳化物、磷化物与硼和硅的合金的结晶化学性质、热性质、热力学性质、电性质、磁性质、光学性质、机械性质、化学性质和耐火性质。概述了难熔化合物在冶金、化工、机器制造、动力工程、自动装置、无线电和电工技术等工业和技术部门中的主要应用范围。提供了形成难熔化合物的[諸系統的最新状态圖](#)。

本手册可供科学研究员、工艺学家、结构学家、工厂试验室工作人员、计划部门工作人员、高等院校的师生参考。

本手册由徐忠本同志翻译，在翻译时，对原序作了删除。

Г.В.САМСОНОВ
ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ
МОСКВА—1963

* * *

难 熔 化 合 物 手 册

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室 譯

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑

(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版 (北京春熙路丙10号)

北京市书刊出版业营业登记证字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 850×1168¹/32 · 印张 13¹/4 · 字数 294,000

1965年1月北京第一版 · 1965年2月北京第一次印刷

印数 0001—5,780 · 定价 (科六) 2.00 元

*

统一书号：15165·8201 (冶金-526)

目 录

绪 言	1
第一章 概论。化学计算法和结晶化学性质	15
孤立原子的电子构造	15
原子的电离势	19
某些非金属和金属的原子半径比	21
难熔化合物的組成	24
均质性范围	39
结晶构造	41
密 度	67
溫度稳定性范围	80
第二章 热性质和热力学性质	86
恒定压力 (298°K) 下化合物的生成热效应	86
化合物的熵	92
难熔化合物的生成自由能	94
热 容	97
升华和离解热	101
熔化热	101
熔 点	101
沸 点	109
蒸气压力和蒸发速度	110
热导率	123
热膨胀	126
晶格能	129
雾化能	131
特性溫度	132
热波动时原子复合体的平均平方位移	133

相轉化热	133
非金属在金属中的扩散系数和难熔化合物的生成	134
第三章 电性质和磁性质	138
电导率	138
电阻的热系数	144
超导性	146
热电性质	149
热辐射性质	153
霍尔常数	155
半导体难熔化合物限制区的宽度	157
磁性质	158
居里温度	162
介电性质	163
第四章 光学性质	164
某些难熔化合物的颜色	164
辐射系数	166
红外线范围内的吸收光谱	169
第五章 机械性质	170
抗拉强度	170
弯曲强度	172
耐压强度	174
弹性模数	177
冲击韧性	179
矿物标硬度	179
洛氏硬度	180
维氏硬度	182
显微硬度	183
压缩性	187
第六章 化学性质	188
难熔化合物粉末的酸碱稳定性	188

致密难熔化合物酸碱稳定性.....	273
氧化稳定性.....	278
抗氯性.....	293
第七章 耐火性质.....	298
熔融金属润湿性.....	298
难熔化合物对熔融盐、碱、氧化物的稳定性.....	301
对熔融金属、合金和炉渣的稳定性.....	307
难熔化合物在固相反应及同氮反应时的稳定性.....	317
第八章 难熔化合物的应用范围.....	337
附 录 某些二元系统状态图.....	352
参考文献.....	386

緒 言

給概念《難熔化合物》下定义是很难的，因为難熔化合物和非難熔化合物的任何区分都是假定的，熔点界限的确定也是假定的，高于这个界限的化合物就称为難熔化合物。这个界限确定过多次，并在愈来愈高的溫度范围内移动——由十九世紀下半叶的 1000° 改为二十世紀上半叶的 2000° ，而現在开始等于 3000° 。

但是，概念《難熔化合物》的内容，現在逐渐失去了原来的涵义，愈来愈深入和愈来愈带原則性，它包括化合物的所有性质的总和，例如大的硬度、脆性、生成热以及决定于化合物电子构造和各組分在元素周期表中的位置的独特的电性质和磁性质。

从現代的这个愈益确定的观点出发，難熔化合物并不总应具有很高的熔点，它可以象征地代表具有其他性质（例如大的硬度、小的蒸气压力和蒸发速度、对化学腐蚀介质的稳定性等等）的总和的物质。化合物組分之間化学鍵的特性愈益成为术语《難熔化合物》习惯上所表示的概念的主要內容；化合物組分之間的化学鍵主要是金属鍵或者共价鍵和少数离子鍵。这样的化学鍵通常产生于金属（主要是过渡金属或按符号排列接近过渡金属的金属）同硼、碳、硅、氮、硫、磷等类型的非金属的化合物中，这些非金属沒有过大的、会生成离子鍵的电离势。此外，上述化学鍵还产生于非金属的互相化合物中和某些金属的互相化合物中。

現在，对難熔化合物的物理性质和化学性质研究得还不够充分，但是已經可以提出科学分类的原則，作为进一步深入研究和加速解决建立具有預先給定性质的難熔化合物的任务的基础。

图1示出難熔化合物的組分在元素周期表中的位置。其中包括第Ⅰ—Ⅶ族奇数副族、第Ⅶ族、镧系、锕系的元素以及第Ⅱ和Ⅲ周期的輕非金属（B、C、N、O、Si、P、S）和鋁。这些組分互相結合，并生成下列三大类難熔化合物：

周期 列	元素族													
	I H ⁺ 族	II	III	IV	V	VI	VII	(H) 氢	O ⁻ 族	He ²⁺ 族	He ⁺ 族	He ⁰ 族	He ⁻ 族	
I	H ⁺ _{1/2}	Li ³⁺ _{2/3}	Be ⁴⁺ _{3/4}	B ⁵⁺ _{4/5}	C ⁶⁺ _{5/6}	N ⁷⁺ _{6/7}	O ⁸⁺ _{7/8}	F ⁹⁺ _{8/9}						
II	Na ¹¹⁺ _{2/3}	Mg ¹²⁺ _{3/4}	Al ¹³⁺ _{4/5}	Si ¹⁴⁺ _{5/6}	P ¹⁵⁺ _{6/7}	S ¹⁶⁺ _{7/8}	Cl ¹⁷⁺ _{8/9}							
III	K ¹⁹⁺ _{3/4}	Ca ²⁰⁺ _{4/5}	Sc ²¹⁺ _{5/6}	Ti ²²⁺ _{6/7}	V ²³⁺ _{7/8}	Cr ²⁴⁺ _{8/9}	Mn ²⁵⁺ _{9/10}	Fe ²⁶⁺ _{10/11}	Co ²⁷⁺ _{11/12}	Ni ²⁸⁺ _{12/13}				
IV	Cu ²⁹⁺ _{3/4}	Zn ³⁰⁺ _{4/5}	Ga ³¹⁺ _{5/6}	Ge ³²⁺ _{6/7}	As ³³⁺ _{7/8}	Se ³⁴⁺ _{8/9}	Br ³⁵⁺ _{9/10}							
V	Rb ³⁷⁺ _{3/4}	Sr ³⁸⁺ _{4/5}	Y ³⁹⁺ _{5/6}	Zr ⁴⁰⁺ _{6/7}	Nb ⁴¹⁺ _{7/8}	Tc ⁴²⁺ _{8/9}	Mo ⁴³⁺ _{9/10}	Tc ⁴⁴⁺ _{10/11}	Ru ⁴⁵⁺ _{11/12}	Rh ⁴⁶⁺ _{12/13}	Pd ⁴⁷⁺ _{13/14}	Pt ⁴⁸⁺ _{14/15}		
VI	Ag ⁴⁹⁺ _{3/4}	Cd ⁵⁰⁺ _{4/5}	In ⁵¹⁺ _{5/6}	Sn ⁵²⁺ _{6/7}	Sb ⁵³⁺ _{7/8}	Te ⁵⁴⁺ _{8/9}	J ⁵⁵⁺ _{9/10}							
VII	Cs ⁵⁵⁺ _{3/4}	Ba ⁵⁶⁺ _{4/5}	La ⁵⁷⁺ _{5/6}	Hf ⁵⁸⁺ _{6/7}	Ta ⁵⁹⁺ _{7/8}	W ⁶⁰⁺ _{8/9}	Re ⁶¹⁺ _{9/10}							
VI	Ag ⁶¹⁺ _{3/4}	Hg ⁶²⁺ _{4/5}	Tl ⁶³⁺ _{5/6}	Pb ⁶⁴⁺ _{6/7}	Bi ⁶⁵⁺ _{7/8}	Pt ⁶⁶⁺ _{8/9}	Ir ⁶⁷⁺ _{9/10}							
VII	Fr ⁶⁷⁺ _{3/4}	Ra ⁶⁸⁺ _{4/5}	Ae ⁶⁹⁺ _{5/6}											
最高氧化物——成盐——的 一氧化物——														
Co ⁶⁹⁺ _{3/4}	N ⁷⁰⁺ _{3/4}	P ⁷¹⁺ _{4/5}	Sn ⁷²⁺ _{5/6}	E ⁷³⁺ _{6/7}	Gd ⁷⁴⁺ _{7/8}	Tb ⁷⁵⁺ _{8/9}	Dy ⁷⁶⁺ _{9/10}	Er ⁷⁷⁺ _{10/11}	Tm ⁷⁸⁺ _{11/12}	Yb ⁷⁹⁺ _{12/13}	Lu ⁸⁰⁺ _{13/14}			
U ⁸²⁺ _{3/4}	Nb ⁸³⁺ _{4/5}	Pb ⁸⁴⁺ _{5/6}	Bi ⁸⁵⁺ _{6/7}	As ⁸⁶⁺ _{7/8}	Te ⁸⁷⁺ _{8/9}									
难熔化合物的金属组分														
难熔化合物的非金属组分														

图 1 生成难熔化合物的元素周期表

难熔化合物的金属组分

难熔化合物的非金属组分

- 1) 金属和非金属的化合物，其中包括硼化物、碳化物、氮化物、氧化物、硅化物、磷化物、硫化物；
- 2) 非金属的互相化合物，其中可以包括硼和硅的碳化物、氮化物、硫化物、磷化物，以及硼和硅的合金；
- 3) 金属的互相化合物，即所謂的金属間互化物。

把上述第一类化合物称为类金属难熔化合物是合适的，因为它们同金属和金属間互化物有外表的、特別是内部的相似之处。在这些化合物的晶格中，除了符合金属和非金属組分的 s 和 p 支层的电子外，化学鍵还由过渡金属的更內层的未完成的 d 和 f 支层的电子来实现。类金属难熔化合物的几乎所有的金属組分都属于这种情形。第 I 奇数副族的金属——碱土金属，在原子处于孤立状态时，往往在 d 和 f 支层上沒有电子，但是在同非金属的化合物中可以产生符合这个支层的动力状态。

因此，在鍵上有完成了的 d 和 f 电子支层或者在化合物中有可产生 d 和 f 电子支层，乃是形成类金属难熔化合物的必要条件。換句話說，在大多数情况下这个条件在于金属組分对过渡元素的属性。作者 1953 年提出的数值 $1/Nn$ （預先把电子作为原子核或原子骨架的庫伦场中的退化气而研究）可以作为鍵上有无 d 和 f 电子支层的程度和测定电子浓度在晶格內的分布特性的定性判据；在式 $1/Nn$ 中， n ——完成的支层上的电子数； N ——这个支层的主量子数。非金属原子輸送价电子的能力是另一个判据，这个能力可以用原子的电离势来表示。

晶格中原子骨架之間的电子浓度和分布性质，視未完成的电子支层的电子数 n 、这个支层的主量子数 N 和非金属原子的电离势 φ_1 而改变。判据 $1/Nn$ 的增大，也就是过渡金属原子的分散本領或被誘本領的增大，会引起电子浓度的相对最大值在金属原子的方向上移动（当 φ_1 为常数时），而在金属原子骨架的被誘本領不变时， φ_1 的增大会引起电子浓度的相对最大值在非金属原子的方向上移动，并且离子鍵相应增加。因此， $1/Nn$ 和 φ_1 值的变化，就造成各种各样的，但（在二元化合物中）非无限的上述判

据的結合。这一点本身又决定了类金属难熔化合物鍵的类型变化和物理化学性质变化的独特的《連續》分散的特性，从而强调了这些化合物的晶体內原子間互相作用的連續性和分散性的統一辯証关系。

因而，按化学鍵的特性，类金属难熔化合物是多鍵性的，而且这种或那种鍵所占的比例，不仅取决于上述判据，而且取决于这些相的結晶构造的特点。

可以假定，在硼化物中，硼的原子彼此被隔开 (MeB_2)，硼的价电子大多位于金属原子的自由 d 支层中，若这个原子具有十分大的被誘本領；这时有类似于金属間互化物的典型的金属相形成。在由 Me_3B_4 、 MeB_2 、 MeB_4 、 MeB_6 等相中的硼原子形成对、鍵、网和骨架結構的元素时，大部分 p 支层电子消耗在共价鍵 B-B 的生成上，小部分轉入保證晶格中金属鍵的电子总体中。所以，硼化物中金属鍵的比例在 B/Me 比例增加时減少。

在轉化为同电离势很小的硅原子的参与有关而形成的硅化物时，这个特点就加强了。并且，若带有被隔离的硅原子的全部硅化物具有金属性质，则被誘性能不很大的金属（鐵、錳、鉻、鎢）的高价硅化物相就是半导体。

与此相反，在轉化为碳化物时，金属鍵的比例由于碳的电离势很大而增加，并且 $1/\text{Nn}$ 值大的 金属碳化物就具有典型的金属性质 (TiC 、 ZrC 、 HfC 、 VC)。

在氮化物中，特别是在具有小的被誘本領的金属（鉬、鈷、鉻）氮化物中，离子鍵的比例增加了，可是鉬、鉮和鉻的氮化物則为金属鍵和离子鍵的配合，唯离子鍵稍占多数。在氮化物相中，在均质性范围内，氮含量的减少就导致 Me-Me 鍵的增强，金属和氮的原子骨架鍵的減弱，以及按照这个原則而有可能出現晶格中动力状态的相当寬的裂口；这就决定着按氮含量而具有缺陷晶格的氮化物的半导体性质。

必須指出，与氮相比，由于氧原子的电离势較小，在被誘本領大的金属（鉻、鉮、鉻、钒）的氧化物中离子鍵的比例就比相对

应的氮化物为小。这一点对于低价氧化物相應該是特別明显的。

轉化为磷化物时，應該指出，对于化学鍵和結晶结构，磷的比碳和氮为小的、比硼和硅为大的电离势以及磷原子的應該引起晶格更大扩大和相应減弱結合力的較大的数值具有决定的意义。和氮化物相比，磷化物的离子鍵比例較小，而且在磷化物相中随磷含量的減少而更小，也就是說隨 Me/P 比例的增大而更小。

值得注意的是，磷和碳电离势的差別在一定程度上被磷化物晶格因磷原子半径更大所引起的扩大的几何因素所抵銷。可以希望，磷化物中电子密度的分布應該愈加接近相对应的金属碳化物晶格中的分布；磷化物的X射線分析和某些物理性质的測定結果証实了这一点。磷化物的离解特点，熔点相当低和硬度相当小，都表明在电子密度的分布与碳化物相似时磷化物的結合力强度較小。

类似的看法，对于位于内部的完成的电子支层的鑭系和銅系类金属难熔化合物也是适用的。

第二类难熔化合物是由非金属的互相化合物或所謂的非金属难熔化合物形成的。所有这些化合物，和类金属难熔化合物一样，具有多鍵性的特点，唯共价鍵的比例更大，并且具有半导体性质以及室溫下的大的电阻；通常，这些化合物具有带层状、鏈状或骨架結構群的結構，熔化分解，或达到熔点后分解。

下面列出现在已知的这类化合物。

元素	电 离 势 电 子 伏	Si	B	S	P	C	N
Si	8.19	Si	Si _x B	Si _x S	Si _x P	Si _x C	Si _x N _y
B	8.28	B _x Si _y	B	B _x S	BP	B _x C	BN
S	10.42	S _x Si _y	B _x S	S	S _x P	-	-
P	10.43	SiP	BP	S _x P	P	-	-
C	11.24	SiC	B _x C	-	-	金剛砂	-
N	10.51	Si _x N _y	BN	-	-	-	-

在位于沿表斜線方向（箭头所示）的元素晶体中，动力裂口的宽度增加，而在由这些元素形成的非金属化合物中，随各組分电离势差的增加，可以认为离子鍵的比例增大（由 Si_xB 到 Si_3N_4 ，由 Si_xB 到 BN 等等）。

最后，周期表的三个元素，就生成难熔类金属和非金属化合物而言，居于中間位置。这三个元素——錫、鎂和鋁——能够同非金属生成相当难熔的化合物（鎂、鎂和鋁的硼化物，鋁的氮化物，鎂的硅化物），这些都是半导体。这三个元素也能够成为錫化物、鋁化物等类型的金属間化合物的組成。

第三类难熔化合物包括金属的互相化合物——金属間互化物或金属化合物。近年来出現的特別的化学部門——金属化学，从事研究这类化合物。

作者提出的难熔化合物的上述三大类的分类法，是建立在化学鍵的特性随过渡金属原子的被誘本領和非金属原子电离势的变化而变化的周期規律性的概念上的。

根据这个分类法，可以解釋难熔化合物的許多性质以及諸性质的变化方向，因而有可能近似地評价难熔化合物及其互化物的尚未研究的性质。

作者认为，在本手册中不列举实际上很少应用的、研究得也很少的某些化合物的性质是合理的。例如，在闡述碳化物、硼化物、氮化物及其他类金属化合物等材料时，沒有給出有关鉑族金属的难熔化合物；在硫化物方面，只列举了有关稀土金属和銅系的硫化物，对于大部分这类化合物，最明显地表明的是难熔化合物在广义上的性质，而离子鍵的比例不大。但是，可以认为，研究稀土金属和銅系的硫氧化物的性质也是合理的，因为它們的性质同硫化物的性质极其相近，并且在三价硫化物中用两个氧原子简单地取代两个硫原子即可制得硫氧化物。这就是少数的例外之一，并在手册中列举的不是二元化合物的性质，而是三元化合物的性质。

在本手册中沒有列举有关氧化物性质的資料，因为在这个問

題方面已經有了專門的著作，例如 С.Г. 特列斯維亞茨基和 А.М. 切列帕諾夫的著作①、 Е. 雷什克維契的新論文②、 W. 埃斯佩的著作③ 等等。

另一方面，作者認為，在本手冊中列舉有關難熔元素（例如硼）的性質的資料，以及有關石墨的新工藝形態——高溫石墨——的資料是有益的。在高溫技術上，高溫石墨具有重要的意義。但是，沒有列舉有關普通石墨的資料，因為在專門的著作中已經對它們作了足夠完全的闡述。

在本手冊中（第一至第五章），列出了難熔化合物的一般性質、結晶構造、比重、熱化學性質、熱性質、電性質、磁性質、光學性質、機械性質、化學性質和耐火性質。

在第六和第七章中，作者主要試圖就難熔化合物對各種化學試劑和熔融介質的穩定性以及氧化穩定性提供概念。

在第八章中，用簡表的形式列出了有關難熔化合物在各個工業部門中的現實的和可能的應用範圍的主要情報。

在每一章中，按化合物的分類採用了如下闡述順序：類金屬硼化物、碳化物、氮化物、硅化物、磷化物、硫化物和非金屬化合物。

在本手冊中列舉的是最可靠的数据，並且指明了文獻來源。在這些文獻中介紹了不同研究者獲得的經過複核的數值；這些數值對於難熔化合物研究範圍內從事研究的科學工作者是有意義的。

表中所列數據的可靠性，主要是按照確定性質數值的方法的

① С.Г. Тресвятский и А.М. Черепанов. Высокоогнеупорные Материалы и изделия из окислов. Металлургиздат, 1957.

② E. Rishkewitsch. Treatise of refractory Oxides. Acad. Press., N-Y, 1960.

③ W. Espe. Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, B. I. Metalle und metallischleitende Werkstoff, 1959; B. II. Silikatwerkstoffe, 1960.

可靠性、确定次数、試样的状态、以及按照統計标志来决定的。所以，最新的数据并非总是能够看作是可靠的，在許多情况下宁肯采用几十年以前得到的結果，而不是現代的、有时是偶然的、用相組成不定的試样确定的数值。为了減少評价时的主观性，在决定某些資料的可靠性时，利用了已經确定的同下列性能有关的变化規律：这些性能是：元素的原子序数、負电性值、原子骨架的被誘本領。此外，还利用了作者本人和作者领导的試驗室集体所积累的某些經驗。

烏克兰科学院金属陶瓷和特殊合金研究所稀有金属和难熔化合物冶金試驗室所得的資料，或者其他研究者用該試驗室制备的試样所得的資料，以及未曾发表过的資料，均在《文献来源》栏中用叉号“×”表示，并在《备注》栏内注明研究者的姓名。

在表中，就每一物质的同一性质，给出了一份相当完全的文献来源清单（除以上考虑的以外），其目的还在于表明資料数据的統計可靠性和研究的程度。这可以在从事研究难熔化合物及其合成的試驗室及各个研究者的面前提供一定的任务。例如，由表中可見，几乎所有的难熔化合物的某些电性质，特别是光学性质和机械性质，都研究得很少，而这些性质对于实际任务的解决是完全必要的。

在表中已列出性质的許多相，由于把握不够，沒有确定它們的存在和化学特性。对于这許多相，都用問号注明，而所有其他詳情及特点則在备注中指明。

在附录中列出了現在已知的生成难熔化合物的二元系状态图；这些状态图可以帮助讀者对比諸相的性质和它們在各系統中的位置。

就某些个别表中的材料，必須做出下列說明。

在《孤立原子的电子构造》表中，与通常发表的同类的表不同，插入了某些說明和近年来的工作的补充，例如說明了鉻原子的电子排列，也列出了原子序数为 98—103 的元素的設想电子构造。

《原子的电离势》表是根据开依和雷比〔347〕的著名的物理学手册编成的，并且补充了许多新资料，例如镁、钛、钼、钍、铀的电离势。

《某些非金属和金属的原子半径比》表，是为了使读者易于比较有关的比例和赫格确定的导入相的生成条件 $r_{Me} : r_x$ 。

为了读者使用方便起见，手册中还列出了《难熔化合物的组成》表，其目的是试图列出本手册探讨的现在已知的各类难熔化合物。在列出的化合物中，大部分给出了它们的性质数据。

在《均质性范围》表中，列出了有关类金属难熔化合物均质性范围宽度的最可靠的数据。应该指出，这些数据现在还为数不多，只是近年来苏联和其他国家的研究者才开始做大量的补充工作。

在《结晶构造》表中，列举了难熔化合物结晶构造的主要参数。其中不仅有构造研究较好的相的资料，而且有性质不完全的报道，例如对于某些相，资料仅限于报道结构类型或空间群等等。在这个表中，在许多情况下，除了普通相以外，还列举了所谓新相的组成，也就是说结构只是在有碳、氮或硼存在时才稳定的硅化物相的组成。这样的相，其结构类型为 D_{88} [空间群 $(D_{88}^3 - C6/mcm)$]。属于这样的相的是硅化物 Me_3Si_2 (钽、钨、铌、钒等的硅化物)。

在《密度》表中，列出了用比重计法测定的数据和按照X射线结构分析资料计算的有关难熔化合物密度的报道。在许多情况下，密度是按照有关参数的资料计算而得的，并且有关的文献引证均属于相的晶格周期值。全部报道是属于对非金属含量而言的极限(最大)组成的相的。

在第一章的末尾，列举了有关难熔化合物温度稳定性范围的资料。这些资料主要是由有关的二元系状态图中借用得来的。

第二章的内容为难熔化合物的主要热性质和热力学性质。生成热来源于原来的著作，部分地来源于综合性的著作，以及著名

的手册①。当报道来源于其他手册时，则注明引文，而未注明編制此表所用的原来的著作。

在《化合物的熵》表中，列出了化合物的絕對熵以及由元素生成难熔化合物的生成熵，后者是用元素的熵計算而得的。某些注有星号“*”的硼化物的数据，是用著名的伊斯特曼半熵公式計算而得的。

《难熔化合物的生成自由能》表 (ΔF) 根据盖姆荷茨) 和《热容》表，是按照最可靠的資料編制的，并且同①，庫巴舍夫斯基和②，艾万斯的最近的手册資料〔928〕作了对比。为使讀者方便起見，难熔化合物的热容数值都是在 20° 时計算的。

《升华和离解热》表中的很有限的数据，是根据最好的文献来源列出的，但是全部数据只是初步的，因为沒有充分弄清楚升华和离解的机理、蒸气組成等等問題。硼的升华能数值，按一原子蒸气的生成能計算，在 25° 时等于 141 千卡；省略了有关分子組 $B_x + B_y$ 的升华和生成能等的其他数据，这些数据是 90 和 101 千卡。

在《熔点》表中，为了方便起見，列举出摄氏溫度和絕對溫度，而在备注中給出了熔化时的分解情况。

手册中列举的沸点，主要是利用最可靠的蒸气压力溫度关系方程式得到的計算值；但是，由于蒸气的組成方面的概念不够清楚，这些資料如同升华和离解热一样是暫定的。

严格地說，列举的蒸气压力和蒸发速度的常数不是物理值，在本质上取决于試驗进行的条件、試样表面的光滑程度、气孔率等等。但是，这些常数对于决定难熔化合物在真空中高溫下操作的可能性和时间，有着重要的实际意义。这些数据，大部分是用伦穆法得到的，因为在苏联和其他国家里仅仅不久以前才开始用在物理学上更可靠和更能說明問題的扩散法测定蒸发参数的工

① 0. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954;
Термические константы неорганических веществ, под ред. Э. В.
Брицке и А. Ф. Капустинского, изд. АН СССР, 1949.

作。許多有关的数据已經列入本手册中。

热导率的数值，主要是用固定法获得的；这时，大部分数据属于无气孔状态的試样，是不同著作的作者以及本手册的作者按金戈利方程式〔239〕 $x_{n=0} = x_n(1-\Pi)$ （式中 Π ——气孔率）利用有足够把握的外推至零气孔率的方法得到的。但是，虽然在許多著作中沒有指明試样的状态和气孔率，本手册的作者仍然认为可以列出这些著作作为原始資料而发表的热导率，因为有关难熔化合物的热导率的資料是极少的。

热膨胀系数，在大多数著作中是用膨胀計測定的，只是在某些个别情况下〔891，920〕以及在鈮及某些其他元素的硅化物的工作中是用X射綫結構分析法測的。在試驗室中用石英膨胀計获得的数据，均有星号注明；新相也表明这些資料的可靠性是滿意的〔92〕。

晶格能的数值，基本上是按照Э.С.薩尔基索夫公式〔822〕用計算方法获得的；这个公式薩尔基索夫最初用来計算离子化合物的晶格能。但是，从两組分原子骨架之間电子集聚的假設推导出的Э. С.薩尔基索夫公式的本身实质，更适合于計算金属鍵的比例更大的类金属化合物的晶格能；在Г.В.薩姆索諾夫〔457〕、О.И.舒利紹娃〔823〕、Г.В.薩姆索諾夫和О.И.舒利紹娃〔880〕的工作❶中曾指出这一点。

雾化能的数值全部借用自Б.Ф.奥尔蒙特按第121頁所列公式完成的計算。

特性溫度，部分来自主要由Я.С.烏曼斯基做的X射綫結構分析的資料，另一部分是按照著名的宁捷曼公式用計算方法得到的。

难熔化合物晶格結構复合体平均平方振幅的平均值，是由德拜-瓦列耳关系式通过特性溫度和波动复合体的质量計算而得的：

❶ 該工作是在乌克兰科学院金属陶瓷和特殊合金研究所稀有金属和难熔化合物試驗室中进行的。