结晶化学

高等教育出版社

高等学校教学用書

6

結晶化学

唐有祺編著

高等教育出版社

本書根据現有的晶体結構材料对無机物和有机物的結晶化学进行了系統的闡述，并对晶态的特点和晶体結構分析方法的原理作了必要的介紹。

本書可以作为综合大学化学系結晶化学課的教学用書，也可供化学、物理、矿物、冶金等有关專業的工作者参考。

結　晶　化　学

唐有祺編著

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

（北京市书刊出版业营业許可証出字第054号）

上海大东集成联合印刷厂印刷　新华书店发行

統一书号 13010·348 开本850×1168 1/32 印張 11 7/16 插頁13 字数286,000 印数4,501—6,500

1957年11月第1版　1958年8月上海第3次印刷　定价(8) ¥ 1.70

序

我于 1953 年至 1954 年的期間在北京大学化学系教了兩回結晶学，編过一本結晶学講义。从 1955 年起，北京大学化学系將結晶学課程改成結晶化学，我又在原来的基础上改編了一本結晶化学講义。今年年初受高等教育部委托，我在第二次試用結晶化学講义后，对它作了一番整理和增訂。这是本書的写作經过。

編写本書时，我心目中的主要讀者是綜合大学化学系的同学，但也兼顧到其他需要結晶化学知識的同学和科学工作者。实际上，在采用本書作为綜合大学化学系的教本时，也还得注意下列兩点。首先，本書的全部內容比起教学計划中規定的学时数来要龐大。其次，本書的取材一般是照顧了結晶化学課程在整个教学計划中承上啓下的地位了的，但在某些地方仍然不免要离开这个要求。可能正是由于这兩点，这个教本在一定程度上还可以兼具参考書的作用。

在安排書中的材料时，我一般遵循从具体到抽象这个原則。但在有些場合下，这个原則也会与同学要在很短时間內掌握長时期中积累下来的知識时迎头赶上的要求不相适应。例如我在第一章中先講点陣和点陣結構，然后在第二章中講到晶体外形的若干規律性，而最后在第十四章中再回来叙述經典結晶学的發展史。这种做法是否有当，尙待今后的教学实踐考驗。从我們过去的教学工作看来，本書头四章是同学較感吃力的部分。如有必要时，我建議，在第一章授畢后，將其余三章适当地分插在其他各章后講授。

本書的原稿虽經試用过兩次，并經过整理和增訂，但因限于我的水平和經驗，遺漏、錯誤和不当之处在所难免，尙希讀者不吝指

正，以便遇有再版的机会时修正和补訂。

我在写作过程中曾从很多方面取得了力量和支持。允許我借用这里的篇幅向他們表示衷心的謝意。北京大学化学系在本書的写作过程中曾經不断地給我鼓励。中国科学院化学研究所曾为本書的整理和增訂工作提供了很好的工作环境。黃子卿教授和傅鷹教授曾經不时給我督促和关怀。在編写講义的时期中，我曾得力于桂琳琳同志的协助者很多。几年来，北京大学化学系的同人和同学曾以各种方式关怀过我編写講义的工作。在整理和增訂过程中，周公度、池訪杰、林子煌、尹方、傅亨等同志曾付出了大量的劳动，对書稿的內容和形式都作出过不少貢献。在这个过程中，北京大学結晶化学方面的同人朱兆元教授和华彤文、郝潤蓉、邵美成、繆方明、林炳雄、駱韞珠、周介湘、彭志忠等同志和中国科学院应用物理研究所賈寿泉、田靜华、方万宝等同志都曾分担了不少額外的工作，从而为我們解除了后顧之憂。沒有这些鼓励、督促、关怀、协助和支持，很难設想本書的写作能够这样的順利。

唐有祺序于北京大学中关园

1957 年 3 月 23 日

緒論

結晶化学的研究对象是晶体的組成、結構和性能之間的联系。它的研究方法主要是用晶体結構的材料来闡明化学中有关的問題。晶体結構的材料涉及的化学問題很广，而且也很深，值得一般化学家重視。

結晶化学的工作大体上有兩个方面。一方面是要有目的地积累晶体結構的材料，一方面又要运用結構材料，配合其他数据来闡明和解决有关的化学問題。前者主要是結晶化学家的工作，而后者应由結晶化学家和其他化学家共同負責。本書主要为后一个方面服务。

晶体是各向异性的均匀物体。它最一般的特点是它具有空間点陣式的構造。晶体学是研究晶体的規律性的科学。应用晶体对X-射綫的衍射現象来研究晶体的科学称为X射綫結構分析。为了运用文献中的晶体結構材料，晶体学和X射綫結構分析的基本原理对一般化学家来說，也不容忽視。在本書的前四章中，对晶体学和結構分析的原理亦作了介紹。

目　录

第一章　点陣和晶体

§1. 点陣

一組按連結其中任何兩点的向量进行平移后而能复原的点称为点陣。能使一个点陣复原的全部平移形成一平移的群，卽为和該点陣对应的平移群。

圖形中各点在同一方向上移动同一距离的动作称为平移。圖形在平移中移动的方向与距离可用一个向量来規定。一般說，某圖形按某向量进行平移。当圖形进行某一动作后，若其中每一点移动至原先为一周圍与其相同的相当点所占据的位置上时，这一动作的效果不显，这种情况称为复原。

每一点陣必由为数無限、周圍相同的点組成。点陣与其相应的平移群間必存在着下列关系：

（1）从点陣中某一点指向其中每一点的向量为平移群所包括無遺；

（2）以点陣中任一点为起点时，平移群中的每一个向量都指向点陣中的一个点。

从点陣的定义可見，不具备上述性質的一組点不能成为一个点陣。一組为数有限的点不可能为平移动作所复原。在一組点中，周圍不同的不可能是相当点，若按連結它們的向量进行平移时，这一組点就不可能复原。按連結点陣中任何二点的向量进行平移时，旣必能使該点陣复原，这样的向量就必須包括在平移群中。將平移群中某个向量安在点陣的任一点上，若它不指向点陣中另一个点时，按这个向量进行的平移怎能使这个点陣复原呢？

各点分布在同一直綫上的点陣称为直綫点陣或單維点陣，分

布在同一平面中者称为平面点陣或二維点陣；分布在空間者称为空間点陣或三維点陣。

直綫点陣为一無限的等周期的点列。平面点陣必可分解为一組平行的直綫点陣，幷可划分成幷置的平行四边形單位，而点陣中各点都位于各平行四边形的頂点处。空間点陣必可分解为一組平行的平面点陣，幷可划分成幷置的平行六面体單位，而点陣中各点都位于各平行六面体的頂点处。上述單位显然只攤到一个点，这样的單位称为素單位。平面点陣或空間点陣亦可划分为攤到一个以上点的平行四边形或平行六面体單位，这样的單位称为复單位。平面点陣或空間点陣按照确定的平行四边形或平行六面体單位划分后称为平面格子或空間格子。圖 1-1, 1-2, 1-3 分别为直綫点陣、平面点陣与平面格子、空間点陣与空間格子的示意圖。

圖 1-1. 直綫点陣。

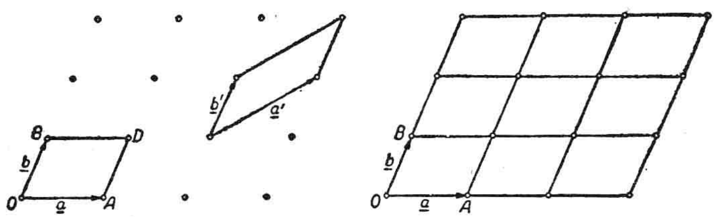

圖 1-2. 平面点陣与平面格子。

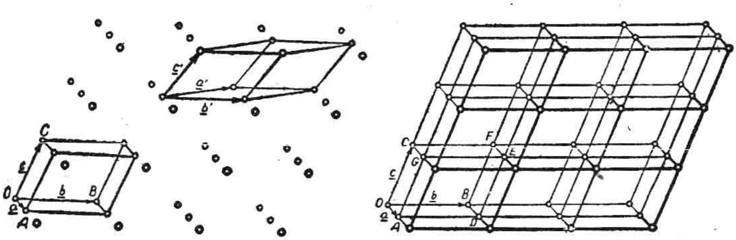

圖 1-3. 空間点陣与空間格子。

設在一直綫点陣中，任取一点 O，而 A 为与 O 相鄰的一点，則向量 $\underline{a}=\overrightarrow{OA}$ 称为該直綫点陣的素向量，素向量的長度 a 称为該直綫点陣的周期。与上述直綫点陣相应的平移群可通过下式表示：

$$\underline{T}_m=m\underline{a},$$

$$m=\cdots,\ -2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2,\ \cdots$$

在上述平移群中，各向量的長度显然为素向量 $\underline{a}$ 者的整数倍。

設在一平面点陣中，任取一点 O，而 A 为与 O 相鄰的一个点，則向量 $\underline{a}=\overrightarrow{OA}$ 的直綫必貫穿上述平面点陣中一个周期为 a 的直綫点陣。現將向量 $\underline{a}$ 安放在平面点陣中的每一个点上，則这个平面点陣分解为一組平行的、周期和間距相等的直綫点陣，如圖 1-4

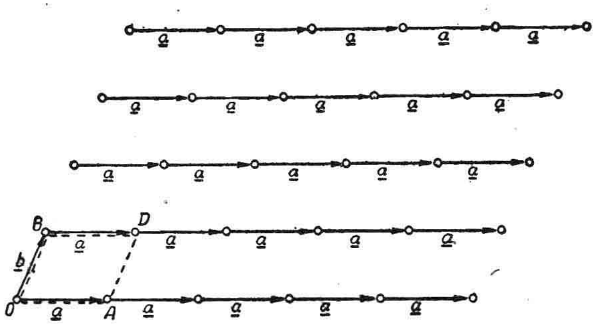

圖 1-4. 平面点陣中素單位的推引。

所示。在这样的一組直綫点陣中，相鄰二个直綫点陣的直綫間的距离称为它們的間距。設在上述平面点陣中与直綫点陣 OA 最相鄰的直綫点陣为 BD，且 $\overrightarrow{BD}=\underline{a}$，并設向量 $\underline{b}=\overrightarrow{OB}$，則向量 $\underline{a}$ 与 $\underline{b}$ 可規定一平行四边形 $OADB$，而且这个平行四边形必为一素單位，而整个平面点陣可借向量 $\underline{a}$ 与 $\underline{b}$ 划分成無数并置的平行四边形，点陣中的各点都位于平行四边形的頂点处，如圖 1-2 所示。規定平面点陣素單位的一套向量 $\underline{a}$ 与 $\underline{b}$ 称为点陣的一套素向量。与上述平面点陣相应的平移群可用下式示出：

$$\underline{T}_{mn}=m\underline{a}+n\underline{b},$$

$$m, n = \cdots, -2, -1, 0, 1, 2, \cdots$$

从圖 1-2 中可見，$\underline{a}'$ 与 $\underline{b}'$ 亦为一套素向量。事实上，將平面点陣按素單位划分的可能性是無限多的。为了一定的目的，有时將平

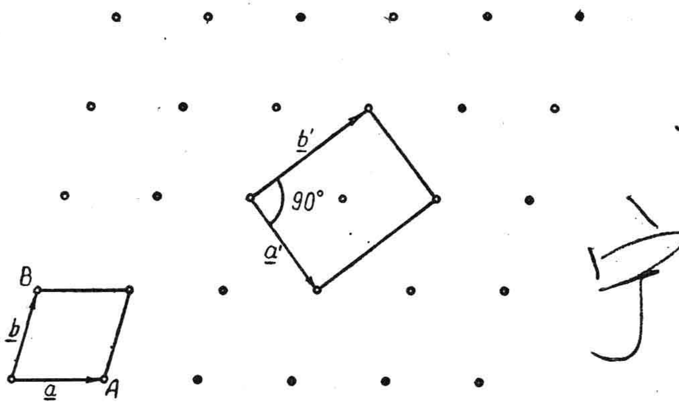

圖 1-5. 帶心型式平面点陣的菱形素單位和矩形复單位。

面点陣按复單位划分，例如圖 1-5 中的平面点陣若按素單位划分时只能得一菱形的單位，而按复單位划分时，可得一帶心的矩形單位。平面点陣按确定的平行四边形單位划分后称为平面格子。平面点陣的單位可有圖 1-6 中的四种类型。我們一般尽可能选取一最小可能的正方形單位或六方形單位，如不可能时，优先地选取一最小可能的矩形單位，如再不可能时，則只能选取一平行四边形的素單位了。矩形單位可有不帶心和帶心兩种型式。

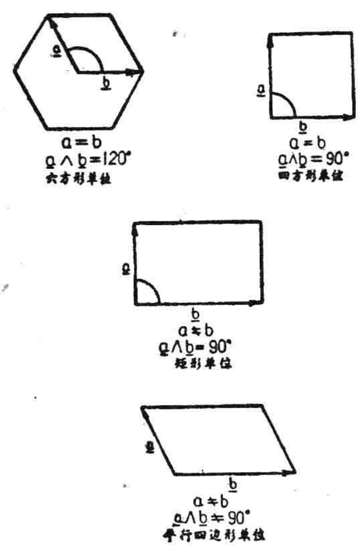

圖 1-6. 平面点陣中平行四边形單位的四种类型和五种型式。

設在一空間点陣中，任取一点 O，而 A 为与 O 相鄰的一个

点，再取另一与 O 相鄰的点 B，而 A, B 必須不与 O 在同一直組
上，一套素向量 $\underline{a}=\overrightarrow{OA}$ 与 $\underline{b}=\overrightarrow{OB}$ 决定的平行四边形 $OADB$ 的平
面必貫穿上述空間点陣中的一个平面点陣。現將向量 $\underline{a}$ 与 $\underline{b}$ 安放
在空間点陣中的每个点上，則这个空間点陣分解为一組平行的、素
單位的面积和間距相等的平面点陣，如圖 1-7 所示。在这样一組

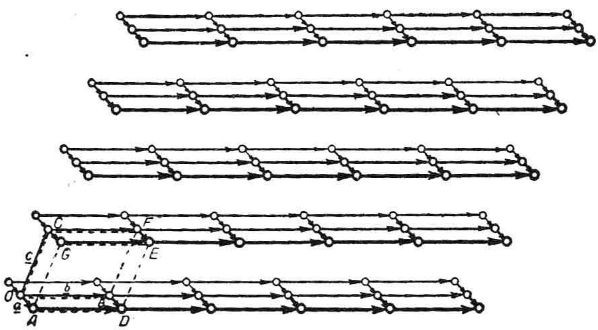

圖 1-7. 空間点陣中素單位的推引。

平面点陣中，相鄰兩个平面点陣的平面間的距离称为它們的間距。設在上述空間点陣中，与平面点陣 $OADB$ 最相鄰的平面点陣为 $CGEF$，且

$$\overrightarrow{CG}=\overrightarrow{FE}=\underline{a}$$
$$\overrightarrow{CF}=\overrightarrow{GE}=\underline{b}$$
$$\overrightarrow{OC}=\underline{c}$$

則向量 $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$ 可規定一平行六面体 $OADBCGEF$，而且这个平行六面体必为一素單位，如圖 1-7 所示，而整个空間点陣可借向量 $\underline{a}$, $\underline{b}$ 与 $\underline{c}$ 划分成無数并置的平行六面体，点陣中的各点都位于平行六面体的頂点处，如圖 1-3 所示。規定空間点陣素單位的一套素向量称为該点陣的一套素向量。与上述空間点陣相应的平移群可用下式示出：

$$\underline{T}_{mnp}=m\underline{a}+n\underline{b}+p\underline{c},$$
$$m, n, p=\cdots, -2, -1, 0, 1, 2, \cdots$$

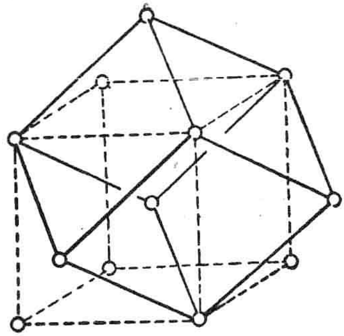

圖 1-8. 立方体心点陣中的素三方單位和立方体心單位。

从圖 1-3 中可見，$\underline{a}'$，$\underline{b}'$ 与 $\underline{c}'$ 亦为一套素向量。事实上，將空間点陣按素單位划分的可能性是無限多的。为了一定的目的，有时亦將空間点陣按复單位划分。例如在圖 1-8 中的空間点陣若按素單位划分时，至多只能得一菱面体單位，而按复單位划分时，可得一帶心的立方体單位。空間点陣按确定的平行六面体單位划分后，称为空間格子。空間点陣的單位可有圖 1-9 中的 7 个类型，圖

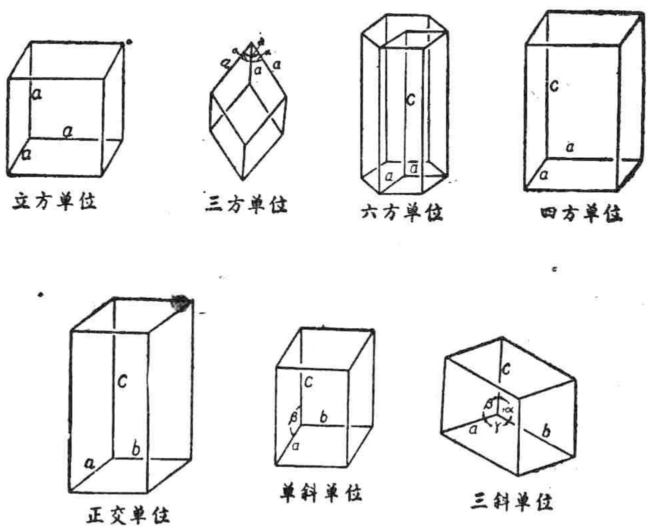

圖 1-9. 空間点陣中平行六面体單位的类型。

中亦示出它們的名称和特点。我們尽可能从空間点陣中选取一最小可能的立方單位，如不可能时，再尽可能选取一最小可能的四方單位或素的六方、三方單位，如再不可能时，优先地选取一最小可能的正交單位，如亦不可能时，再設法选取一最小可能的單斜單