

中南礦冶學院

結 晶 學

結晶學及礦物學教研組

張德仁編



教務處教學行政科印

一九五五年元月

結晶學目錄

第一章 概論

	頁次
一 導言.....	1
二 晶體的分佈.....	2
三 晶體的結構.....	3
四 空間格子.....	4
五 十四種空間格子.....	7
六 結晶體的重要性質.....	9
七 結晶學發展簡史.....	10
八 結晶學與其他科學的關係.....	14

第二章 結晶體的發生、生長與破壞

一 結晶體的發生及其形成的途徑.....	16
二 結晶體在溶液中的生長.....	17
三 伴隨結晶作用的現象.....	19
四 結晶體的溶解與再生.....	21
五 渦流及其他影響晶體外形的因素.....	22
六 角的不變定律及其例外.....	24

第三章 結晶體的對稱

一 概念.....	27
二 對稱要素.....	27
三 對稱要素的組合.....	36
四 單向與復向.....	39
五 三十二種對稱形式的推導.....	41
六 晶系與晶族.....	44
七 怎樣決定實際晶體的對稱.....	49

第 四 章 各晶系的單形及其引證

一	赤平投影	51
二	單形及聚形	56
三	單形引證的概念	57
四	低級晶族的單形	62
五	中級晶族的單形	65
六	高級晶族——等軸晶系的單形	72
七	單形的聚合	78

第 五 章 結晶符號

一	有理數定律	83
二	晶面符號	87
三	結晶軸選擇定理	90
四	晶體的安置	92
五	晶稜符號	105
六	晶帶定律	107
七	舉 例	111

第 六 章 各晶類的單形及其晶體實例

一	單形在各晶類中的分佈	114
二	三斜晶系各晶類的單形及其晶體實例	120
三	單斜晶系各晶類的單形及其晶體實例	122
四	斜方晶系各晶類的單形及其晶體實例	123
五	正方晶系各晶類的單形及其晶體實例	126
六	三方晶系各晶類的單形及其晶體實例	130
七	六方晶系各晶類的單形及其晶體實例	134
八	等軸晶系各晶類的單形及其晶體實例	138

第 七 章 真實晶體的形狀及其連生

一	真實晶體的形狀	142
---	---------	-----

四	球體最密累疊法.....	184
五	配位數.....	188
六	高許米德的結晶化學原理和鍵的類型.....	189
七	類質同像和同質異像.....	192
八	各類物質結晶體的典型結構.....	194

第十一章 物理結晶學

一	導 言.....	201
二	晶體的硬度.....	201
三	解理性.....	203
四	晶體的機械變形.....	205
五	晶體的彈性.....	207
六	晶體的導熱性.....	209
七	壓電性與熱電性.....	211

第十二章 結晶光學概論

一	自然光與偏光.....	214
二	光的雙折射現象.....	215
三	光性指示面.....	216
四	偏光顯微鏡.....	222
五	顯微鏡下晶體的研究.....	224
六	平行消光與斜消光.....	226
七	顯微鏡下的解理紋與雙晶.....	227
八	晶體的多色性與干涉色.....	228
九	偏極面的振動.....	229
十	收斂光綫中晶體的研究.....	230
十一	費氏旋轉台.....	231

二	晶體的聚集	143
三	雙晶的成因	145
四	雙晶的特徵	146
五	雙晶的類別	148
六	各晶系的重要雙晶律	150
七	有規則的連生	153

第 八 章 結晶體的一般測角法

一	引 言	156
二	單圓反射測角器	156
三	雙圓反射測角器	157
四	球座標	158
五	晶面符號的精確測定法	161
六	費多洛夫結晶化學分析	163

第 九 章 結晶體的 X 射綫測定法

一	X 射綫的發現及其應用	164
二	X 射綫管的白色射綫與特性射綫	165
三	勞埃氏的發現(固定晶體法)	166
四	布拉格實驗及 X 射綫在晶體面網上的反射定律	168
五	布拉格——吳里夫公式	169
六	布拉格法	171
七	晶體旋轉法	173
八	粉末法	174
九	尾聲	178

第 十 章 結晶化學概論

一	結晶化學的任務及其簡史	180
二	格羅德定律與晶體在各系的分佈	181
三	原子半徑與離子半徑	182

結 晶 學

第一章 概 論

一 導 言

在日常生活中，我們隨時隨地都可以見到結晶體，如食鹽、明礬、雪花等。古代希臘人就已經有了結晶體的概念，他們把水晶稱為結晶，以為水晶是過分冷卻的冰；我國古書上稱水晶為水精，也有「千年之冰變為水晶」的說法。其後將結晶體的意義推廣，把一般具有多面體形狀的固體都稱為結晶體：簡稱晶體。

結晶體是由許多平面，即晶面合圍而成的。晶面相交的直線稱為晶稜。晶稜的交點為晶體的隅角頂點。所以包圍晶體的要素有晶面，晶稜和隅角頂點等三項，它們中間有下列的數學關係：

$$\text{晶面} + \text{頂點} = \text{晶稜} + 2。$$

圖 1 a—食鹽，b—石英，c—磁鐵礦與d—石榴子石的晶體

這裏必須立刻指出：結晶體之所以有一定的幾何形狀，係由其內部原子，分子或離子質點排列的規律性所決定。這樣的結晶我們可以得之於自然界，也可以在工廠或實驗室中得到。食鹽（ NaCl ）的立方體結晶；水晶（ SiO_2 ）的兩端尖削的六方柱體結晶；磁鐵礦（ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ）的八面體結晶及石榴子石的菱形十二面體結晶等等（圖1）都是很常見的例子。

自然界中形成的晶體，大小可以相差很遠，有時可以與一個人差不多或者更大些。如石英，綠寶石等都常成巨大的晶體。我國西康和東北就有半人高的水晶，長沙丁字灣有半公尺高的綠寶石。在個別情況下，一個結晶體的長度可達數百公尺（微斜長石和石膏都有這樣的例子）。但是一般晶體的大小不一定很大，結晶物質也不一定都有完美的晶形；細小的結晶微粒，我們必須藉助於放大鏡，顯微鏡，甚至X射綫才能肯定它們的存在和性質。

讀者自己可以用人工方法獲得結晶體。欲達到這目的，祇須取一定重量的某種鹽類溶解於定量的水中〔例如，在室溫下取15—17克鉀明礬 $\{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}$ 溶於100c.c水中〕，使之蒸發，經過若干時間，該鹽類的小晶體即自溶液中析出並開始增長。

二 晶體的分佈

一般人總以為結晶體是稀少的東西，極難遇到。這是因為保存在陳列館中自然產出的巨大結晶體不易見到，在實驗室中要製造較大的晶體也需要不少時間和很多精力。然而，我們若仔細地觀察周圍的東西，便不難相信結晶物質的分佈是很廣闊的。如食鹽、砂糖與多種藥品均係細小的晶體構成的。

如果用顯微鏡觀察，則結晶物質的數目還要增加，例如，任何一塊金屬或合金均為結晶顆粒的集合體。構成地殼的絕大多數岩石也是結晶顆粒的集合體。我們最熟悉而且在自然界中分佈最廣的花崗岩就含有長石、石英、云母等三種礦物的顆粒，這些礦物都是由高溫液態的熔融物質（岩漿）逐漸冷卻凝固成功的。通過光學的研究，就知道

花崗岩中的每一礦物顆粒都是結晶體。觀察個別結晶顆粒多半祇能看到曲線的不規則輪廓，而不能見到明顯的直線外形。這種情形的解釋是：岩漿中有無數晶體同時生長，因此，個別晶體在彼此擠壓的情況下就很難獲得各自的完整的外形。光學研究方法同樣證明了砂岩、黏土等沉積岩主要是由極細小的結晶碎屑構成的。其他有機生成或化學生成的沉積岩如石灰岩，白雲岩，岩鹽，石膏等也是結晶物質。

自 1912 年開始用 X 射綫來研究顯微鏡所無法研究的結晶微粒以來，結晶物質的範圍又行擴大。證明了煤烟，蠟，眼角膜等也是由細小晶體聚積而成的。

三 晶體的結構

這樣說來，前節所述結晶體的定義是不夠全面，不夠嚴謹的了。因為花崗岩，合金和許多化學沉澱物的顆粒雖係晶體，但由於生成條件的影響，並不具有有規則的幾何外形。

然則一切晶體毫無例外的共有特性是什麼呢？這一問題終於由用 X 射綫研究物質的結果作出了答案。X 射綫分析法能確定構成結晶物體的原子，離子或分子在空間的分佈情形。證明一切晶體均係由有規

圖 2 a—食鹽的結構。 b—方解石的結構。

律地分佈於空間的質點構成。圖 2 表示食鹽與方解石 (CaCO_3) 中原子 (離子) 有規律排列的情況。原子, 離子, 分子的有規則排列係結晶物質與非結晶物質不同的地方, 後者的排列是沒有規則的。

一切晶體結構中均可找出相同的原子分佈在空間格子的交叉點上 (圖 5)。為說明這種空間格子起見, 可於想像中用無數相等的平行六面體作平行而緊密的排列, 填滿空間不留餘隙。方塊或磚的緊密堆砌即類似這種平行六面體組合的最簡單例子。倘在平行六面體的頂點或重心各置一原子 (離子, 分子), 即得結晶體的空間格子 (在實際晶體的結構中, 佔據這些位置的常非個別原子或離子而係原子或離子羣)。

空間格子結構為一切結晶體所具有, 絕無例外, 故成為結晶體的特性, 因此可給結晶體下一定義即:

凡質點 (原子, 離子, 分子) 作空間格子狀有規則排列的一切固體物質稱為結晶質; 由結晶質形成的物體均稱為結晶體。

在迅速形成固體的情況下, 由於質點的移動性迅速減弱, 來不及分佈到有規則的相對位置上去, 就成為非結晶質。即凡質點作不規則排列的固體物質, 稱為非結晶質; 由非結晶質形成的物體稱為非結晶體。

非結晶體的例子有玻璃, 松香, 膠等種。不過非結晶狀態並不穩定, 隨時有結晶的傾向。例如玻璃「結晶」後即形成細小晶體的集合體。就是說固體的結晶狀態較非結晶狀態穩定; 因為在晶體的結構中, 由於內在能力最小, 保證了質點有規律的排列。晶體生成時放出熱能, 晶體破壞 (熔解或溶解) 時吸收熱能就證明了這一點。在結構方面, 非結晶物質與過分冷卻的液體相似, 祇有結晶體才是固體的真正代表。

四 空間格子

茲詳細說明空間格子的作圖法及其若干細節。

於晶體內任取一質點, 如原子 A_0 , 定為格子的原始結點 (圖 3)。

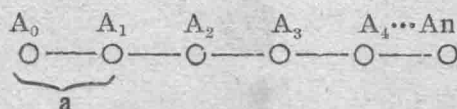


圖 3 空間格子的晶列

設距原子 A_0 最近處有同樣的原子（結點） A_1 ，距離為 a （ $a=A_0A_1$ ）。延長直線 A_0A_1 ，可得一系列沿直線排列的結點 $A_2, A_3, A_4, \dots A_n$ 。該直線上各隣接結點間的距離相同且等於 a 。

這樣沿一直線排列的結點的總和，稱為晶列。

a ——稱為列距。

實際結晶體的晶稜相當於原子排列最密亦即列距最小的晶列。

以原子 A_0 為原點，於直線 $A_0A_1\dots A_n$ 外取同一平面內相隔最近的原子。設此原子為結點 B_1 且與結點 A_0 相隔 b （圖 4）。延長直線 A_0B_1 ，得一系列結點 $B_2, B_3, B_4\dots B_n$ ，構成列距為 b 的新晶列。

圖 4 面 網

經結點 $B_1, B_2, B_3\dots B_n$ 作直線平行於第一晶列 $A_0A_1\dots A_n$ ，即得一組與其類似的晶列（所作品列的列距亦等於 a ）。同理，經 $A_1, A_2, A_3\dots A_n$ 作直線可得平行於晶列 $A_0B_1\dots B_n$ 且與其相似的晶列（各晶列上的列距均等於 b ）。

結果，求得無數結點，此等結點分佈在同一平面內且位於平行排列而隣邊重合的平行四邊形的頂點上。這種平行四邊形將作圖面全部遮蔽，不留任何空隙（圖 4 中一平行四邊形畫有暗影），形成所謂面網。

根據前述，顯然有二晶列即足以決定一個面網（晶列 $A_0 A_1 \dots A_n$ 與 $A_0 B_1 \dots B_n$ 決定面網 $An-A_0-Bn$ ）。實際晶體的晶面相當於原子分佈最密的面網，或所謂結點密度最大的面網（單位面積面網上結點的數目稱為結點密度）。

空間格子更進一步的作圖須在作圖面外進行。於面網平面 $An-A_0-Bn$ 之外，取另一離原點 A_0 最近的原子 C_1 。設 $A_0 C_1 = c$ ，延長直線 $A_0 C_1$ 得一系列結點。 $C_2, C_3 \dots C_n$ ，構成列距為 c 的第三晶列。

經第三晶列各結點可作面網平行於第一面網 $An-A_0-Bn$ ，所得的均與第一面網相同，故構成一組面網。前面已經指出，二晶列可決定一個面網。依此，以第一（ $A_0 A_1 \dots A_n$ ）與第三（ $A_0 C_1 \dots C_n$ ）晶列及第二（ $A_0 B_1 \dots B_n$ ）與第三（ $A_0 C_1 \dots C_n$ ）晶列為基準可各作一面網。

經第一與第二晶列各結點可作兩組面網分別平行於上述二面網。所得三組面網相交而成平行六面體羣（圖 5 中一平行六面體以粗綫劃出）。

所得相等的平行六面體平行排列，隣面重合，填滿空間不留任何空隙。平行六面體的頂點上分佈有空間格子的結點。

圖 5 空間格子

類似這樣的結構為非封閉形體，因各晶列均可延長至任意遠處。實際的晶體，在圖形上，可視為空間格子受稠密面網（晶面）與晶列（晶稜）的限制而形成的封閉部份。

五 十四種空間格子

在1855年A.布拉維做了推導所有由移動作用所造成的空間格子的種類的工作。共得有14種格子，可分為四個類型：

1. 原始的，物質的質點只分佈在平行六面體的頂點。在這種格子的各部份加上質點，就引出比較複雜的格子。

2. 底心的，將質點加上使它們佔據兩底的中心或任意兩個平行面的中心。

3. 體心的，除去在平行六面體頂點的結點之外，在平行六面體的中心還有一個結點。

4. 面心的，在這裏結點分佈在平行六面體的頂點和所有面的中心。

空間格子在各晶系的分佈如下（圖6）：

1. 三斜晶系：只有一個原始的格子。

2-3. 單斜晶系：原始的和底心的格子。

4-7. 斜方晶系：四種格子都有，原始的，底心的，體心的和面心的。

8. 六方晶系：只有一種底心格子。

9. 三方晶系：只有一種原始格子，其形狀為菱形。

10-11. 正方晶系：原始的和底心的格子。

12-14. 等軸晶系：原始的體心的和面心的格子。

由原始的格子作簡單的移動可以很容易地求出底心、體心和面心的格子，例如由等軸晶系的原始格子，簡單的移動可以得到體心格子和面心格子。又等軸晶系的體心格子可以看作是由兩個原始格子一個嵌到另一個格子中去而組成的。根據費多洛夫氏的研究認為一切格子均可用拉長或壓歪的方法，由四種理想格子，即一種六方格子和三種立方格子推演出來。

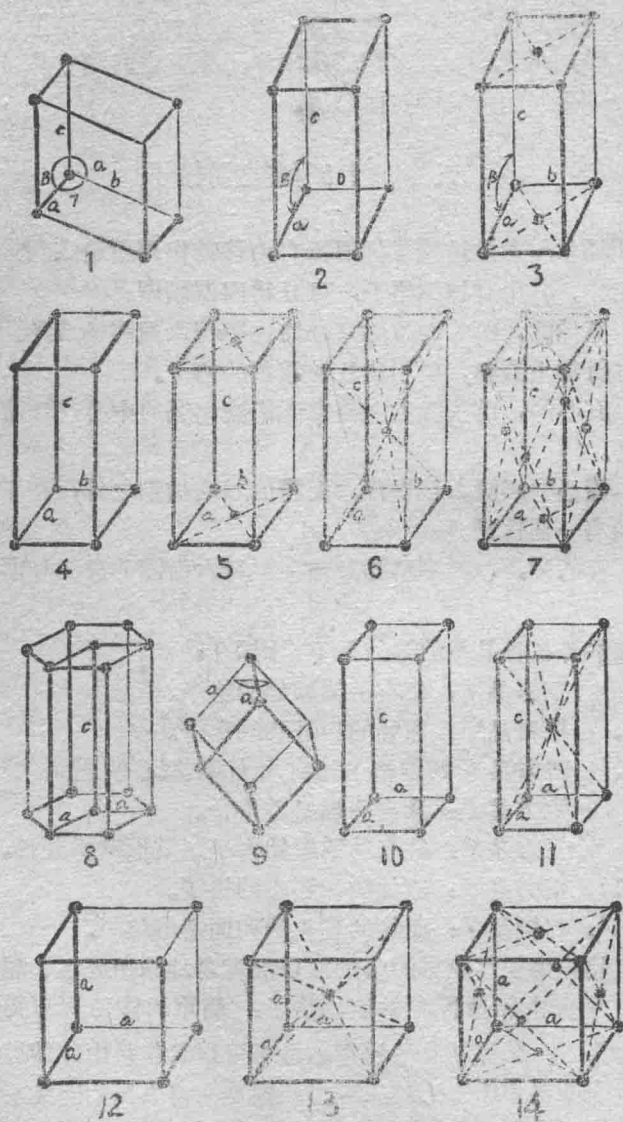


圖 6 十四種空間格子圖

六 結晶體的重要性質

上述空間格子的觀念係奠定現代結晶學的基礎。這種關於晶體空間格子結構的理論，在 X 射線分析法發明以前就早已創立了。偉大的結晶學家布拉維和費多洛夫等曾予以精密而完整的數學證明。X 射線的應用更以實驗方法證實了那些假想結構的正確性。

1912 年以前，結晶結構的理論完全建立在實驗方法所獲知結晶狀態的若干特性上。

在結晶體的重要性質中有均質性與異向性。

根據實驗在各個部分都顯示同樣性質的物體為均質性物體，顯然，若結晶體的各部分都具有同樣的成份和結構，就會有同樣的性質，也就是具有均質性。在此，由於外界的影響而使真正晶體變為不純潔，如含有雜質；或晶形不完整等現象，可以不予考慮。

物體沿同一方向為同一性質，而沿不同的方向常具有不同性質的稱為異向性物體。

結晶體的異向性無疑的與其內部結構有關。事實上空間格子的原子（離子，分子）在同一方向是完全一致地排列着，形成了同樣的列距。因此結晶的特性沿這個方向應當一樣，但沿着不同的方向，其質點的列距常不相同，因而沿着這些方向的性質也就不同。

圖 7 藍晶石結晶。
b 向硬度大於 c 向。

圖 8 堇青石切成的立體。aa 向灰藍色。bb 向黃色。cc 向深藍色。

云母是異向性異常明顯的典型例子：云母的結晶薄片祇有沿平行薄板的平面才易裂開，在其他方向上分裂雲母片則很困難。另一異向性明顯的例子為藍晶石 ($\text{Al}_2\text{O}_3[\text{SiO}_4]$)，藍晶石在不同方向上硬度大有區別：沿垂直方向，用刀鋒極易刻出刀痕；但沿橫斷方向，刀鋒不留任何痕跡（圖 7）。堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$) 為第三個例子，堇青石自三個方向觀察，呈現不同的色彩：如將晶體切成立方體塊並使其晶面垂直於三個方向，則aa向呈灰藍色，bb向呈黃色，而cc向呈深藍色。（圖 8）

上述均質性與異向性並非結晶體所獨有，非結晶體均為均質性，有時也有異向性，（如拉壓玻璃時，常發現其異向性。）但不常見。一般說來非結晶體是同向性的，即性質不隨方向的改變而改變，也沒有固定的熔點；而結晶體的熔點是固定的。而且在任何情形下，非結晶體決不能自行獲得多面體的形狀。例如由結晶體磨成的小球置於適當溶液中，經過若干時間就為晶面所包圍。相反，玻璃小球則不具有這種性質。這就是說祇有結晶體才能形成多面體的形狀。茲再一次指出，這種特性係由晶體的空間格子狀結構（面網——晶面，晶列——晶稜）所決定的。

時間（分鐘）

圖 9 非晶結質的冷却曲綫

時間（分鐘）

圖 10 結晶質的冷却曲綫

七 結晶學發展簡史

大約在260年前1690年荷蘭學者X.惠更司在研究方解石晶體的光

學性質時，他認為他所觀察到的晶體性可以用結晶物質有規律的內部構造的這一點特來解釋，他認為晶體是由具有一定形狀的（對每一種物質都有它的特殊形狀）物質質點堆砌形成的（圖11）。

比上述時間還早一些（在1669年）意大利學者 H. 斯丹諾發現了結晶學的第一個基本定律——面角不變定律；大約在同時，Θ. 巴爾托林在冰洲石晶體中發現了有雙折射性而開創了結晶光學的基礎。數年以後，X. 惠更司才又仔細地研究了晶體的光學性質。

圖11 方解石構造
（按惠更司）

M. B. 羅蒙諾索夫（1711—1765年）創立了物質構造的微分子說。他把微分子看成是球狀的，他假想晶體是由一些微分子堆砌而成的，所以M. B. 羅蒙諾索夫解釋了“結晶圖形”的正方形斷面（食鹽）及六角形斷面（硝石），他又根據這種方法解釋了在直徑兩端對應晶面間的平行性。有了M. B. 羅蒙諾索夫的理論才使面角不變定律獲得合理的解釋：因為晶體發育時的微分子是順序堆積的，所以晶面平行地向前推移。

1774年，法國結晶學家 P. Ж. 阿羽伊發現了結晶學裏的第二個基本定律——“阿羽伊定律”，即有理指數定律。這個定律的發現是因為他觀察到方解石受打擊而解裂開的式樣總有一定，並且解開的平面總是平而滑的（解理現象）。阿羽伊把構成晶體的分子的形狀假定為平行六面體，所以由這樣分子所壘積成的晶體的每一個面在空間裏的位置都可以用三個整數表示出來。

在十九世紀開頭的十年以內，對天然礦物結晶體的面角的系統的測量工作就已經開始了。這時的結晶學與礦物學的關係極為密切，並且為礦物學的一部分，所以很多礦物學者（韋斯、列曼、勞曼、密勒等）都從事於晶體的測量工作。主要的是量天然的礦物。密勒氏更把

解析幾何的方法應用到結晶學裏來，並從而創造了利用晶面的指數來充作品面的合理的符號。

測量晶體的工具，最初是使用接觸測角器，嗣後才應用反射測角器。第一種儀器是卡蘭若在1782年設計的，第二種是韋勒斯頓在1809年設計的。

十九世紀創立了晶體對稱學說的基礎，發現了晶帶定律，並進行了晶體分類的工作。1830年，赫塞爾首先推導出晶體中所有可能的對稱形式。1867年，俄國學者 A. B. 加多林用幾何的方法得出了晶體三十二種對稱形式的正確推導。

從十九世紀的後半葉起即開始了人工晶體的研究工作；因而結晶學逐漸地接近物理、化學，離開了礦物學，而開始成為一門獨立的科學；研究結晶學的人也就迅速地增加了。晶體化學的規律性、異質同像及同質異像也確定了，晶體的光學性質也有精確的研究了。在十九世紀末葉對晶體構造的幾何原理也進行了研究。

結晶學發展歷史的最近階段，開始於1912年。

在很長一段時間裏沒有人能用試驗的方法來證實晶體的格子狀結構的理論，某些學者甚至懷疑物質是由分子構成的，因而許多學者都避免提到晶體格子狀結構。一直到1912年，物理學家 M. 勞埃才用試驗證明了格子狀結構理論的正確性。

在1895年欒琴發現了新型射綫。這種射綫（欒琴稱為X-射綫）的不尋常的性質，在長時間內沒有找到完滿的解釋。一些物理學家認為X射綫是波長極短的電磁波，另一些人卻以X射綫是由物質極細小的質點消失的結果而生成的光綫（消失性射綫），不能用實驗的方法引起反射、折射及干涉現象。在以前可以用人工做出的最細小的繞射光柵也不能與X綫發生作用。

勞埃認為人工做的繞射光柵對於想像中的波長極短的欒琴射綫來說是未免太粗糙了，所以他決定用天然的繞射光柵（晶體）。如果結晶質的格子狀結構的理論是正確的，則晶體的質點格子應當是非常細緻的，三度空間的，因而應當引起想像中的波長極短的欒琴射綫的干涉現象。那麼，這個實驗的目的就能夠同時解決兩個問題：（1）闡明