

高等学校教学用书

結晶化学

唐有祺編

高等教育出版社

高等学校教学用书



結 晶 化 学

唐 有 祺 編

高 等 教 育 出 版 社

本書根据現有的晶体結構材料对無機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。

本書可以作为綜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

高等教育出版社出版 北京琉璃廠170号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第054号)

商務印書館上海廠印刷 新华書店总經售

統一書号13010·348 开本850×11681/32 印張117/16 插頁13 字数286,000 印数1—3,000

1957年11月第1版 1957年11月上海第1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。这是本書的写作經過。

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，本書的全部内容比起教学計劃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劃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。可能正是由于这两点，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時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，尚待今后的教学实践考驗。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，并經過整理和增訂，但因限于我的水平和經驗，遺漏、錯誤和不当之处在所难免，尚希讀者不吝指

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、林子焯、尹方、傅亨等同志曾付出了大量的劳动,对書稿的内容和形式都作出过不少貢獻。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

目 录

序

緒論	1
第一章 点陣和晶体	2
§ 1. 点陣	2
§ 2. 点陣結構	8
§ 3. 物質各种聚集状态的結構特征	10
第二章 点陣理論与晶体学中的重要定律	14
§ 4. 均匀性与各向异性定律	14
§ 5. 晶面晶棱定律与晶面交角守恒定律	15
§ 6. 对称性概論	16
§ 7. 晶体的对称性定律	24
§ 8. 有理指数定律	26
第三章 晶体的点群、晶系和空間群	31
§ 9. 晶体的 32 个点群	31
§ 10. 7 个晶系和 14 种空間点陣型式	35
§ 11. 晶体結構中的对称元素及其国际記号	38
§ 12. 点群的国际記号	41
§ 13. 晶体的 230 个空間群	42
第四章 X 射綫結構分析	50
§ 14. 晶体和 X 射綫	50
衍射圖(50) 点陣結構及其衍射效应(53)	
§ 15. 衍射綫的方向与晶胞的形狀和大小	53
劳厄方程(53) 布拉格-烏尔夫方程(56)	
§ 16. 衍射綫的强度和晶胞中原子的分布	59
§ 17. 單晶体的衍射圖及其应用	65
劳厄圖(65) 迴轉圖(67) 魏森保圖(68)	
§ 18. 晶体的空間群和系統消光	69
§ 19. 粉末圖原理及其应用	73
在結構分析中的应用(75) 一般应用(78) 固体物相的鑒定(79) 無定形和晶态的鑒別(81) 混合物、化合物和混晶体的区别(83)	

§ 20. 結構分析的一般步驟和实例	87
第五章 元素周期系和鍵的四種型式	99
§ 21. 元素周期系	99
§ 22. 元素的电子構型及其和化学性質的关系	101
§ 23. 鍵的四種型式	104
化学鍵和分子間鍵(104) 离子鍵(105) 共价鍵(107) 金屬鍵(108) 分子間鍵(108)	
第六章 單質	111
§ 24. 金屬	111
金屬元素單質的結構与球的密堆积(111) 金屬鍵的結構特征与金屬的特性(116)	
§ 25. 惰性气体与氫	120
§ 26. 非金属	121
非金属元素單質的晶体結構与 8-N 規則(121) 共价鍵的結構特征与非金屬元素單質的物理性質(125)	
第七章 离子化合物通論	128
§ 27. 离子的真实性	128
§ 28. 离子化合物最簡單的結構型式	129
§ 29. 点陣能	131
玻恩-哈伯循环(132) 点陣能的理論計算(133) 卡普斯狄斯基点陣能公式与費尔斯曼能量常数(136)	
§ 30. 离子鍵及其結構特征	139
§ 31. 离子半徑	142
离子的电子結構(142) 离子在晶体中的接触半徑(142) 离子的晶体半徑(144) 离子半徑与配位数的关系(149) 半徑比效应(152) 离子半徑与元素周期系(154)	
§ 32. 离子的堆积問題	155
§ 33. 离子的極化	156
§ 34. 哥希密特結晶化学定律	158
第八章 二元化合物	160
§ 35. AB 型化合物	160
AB 型离子化合物(160) 極化在 AB 型化合物中的影响(162) ZnS 型共价化合物(163) NiAs 型化合物(163) AB 型化合物的型变(166)	
§ 36. AB ₂ 型化合物	167
AB ₂ 型离子化合物(167) AB ₂ 型化合物的層型結構(168) AB ₂ 型化合物的其他結構型式(70) AB ₂ 型化合物的型变(173)	

§ 37. A_mB_n 型化合物	174
AB_n 型化合物(174) A_2B_3 型化合物(175)	
§ 38. 关于离子化合物結構的五个規則	177
頁离子多面体(177) 电价規則(179) 关于頁离子多面体公用頂 点、棱和面的規則(182)	
第九章 多元化合物	185
§ 39. 絡合离子及其結構	185
絡合頁离子(185) 多核絡合离子(186) 絡合正离子(186)	
§ 40. 結構可归化为二元型式的多元化合物	187
NaCl 型与 CsCl 型的衍生結構型式(187) CaF_2 型的衍生結構 型式(189) ZnS 型与 FeS_2 型的衍生結構型式(191)	
✓ § 41. ABO_3 型化合物	199
§ 42. ABO_4 型化合物	196
✓ § 43. A_2BO_4 型化合物	201
第十章 含氫化合物	205
§ 44. 冰与水	205
§ 45. 氫氧化合物	209
§ 46. 酸性鹽和酸	213
§ 47. 水合物	216
含有配位水的水合物(219) 含有結構水的水合物(223)	
第十一章 硅酸鹽	224
§ 48. 概論	224
§ 49. 含有有限的硅-氧团的硅酸鹽	227
含有 SiO_4^{4-} 团的硅酸鹽(227) 含有 $(Si_2O_7)^{6-}$ 与环形硅-氧团的 硅酸鹽(230)	
§ 50. 鏈型硅酸鹽	231
輝石类硅酸鹽(231) 角閃石类硅酸鹽(232)	
§ 51. 層型硅酸鹽	234
云母类硅酸鹽(234) 高岑土类硅酸鹽(237)	
§ 52. 硅石的各种变体	238
§ 53. 骨架型硅酸鹽	241
長石类硅酸鹽(241) 沸石类硅酸鹽(242)	
§ 54. 总结	244
§ 55. 硼酸鹽与鋁酸鹽	247
第十二章 合金	249
§ 56. 概論	249
§ 57. 各种金屬物相的特征	250

金屬固溶體(250) 金屬化合物(251) 間隙結構物相(256)	
§ 58. 合金體系的分類	257
§ 59. A—A 型合金體系	259
§ 60. A—B 型合金體系	266
A ₁ —B ₁ 型合金體系(266) A ₂ —B ₁ 型合金體系(268) A—B ₂ 型合金體系(271)	
§ 61. B—B 型合金體系	275
§ 62. 間隙結構物相	276
§ 63. 鐵與鋼	277
鐵的變體及其轉化(277) 鐵—碳體系(277)	
第十三章 有機化合物	281
§ 64. 有機物結構化學的研究方法	281
§ 65. 有機分子的鍵長和鍵角	284
共價鍵的鍵長和鍵角數據(284) 關於分子間鍵的數據(287)	
§ 66. 脂肪族化合物	288
碳氫化合物(288) 其他脂肪族化合物(295)	
§ 67. 芳香族化合物	303
§ 68. 脂環和雜環化合物	311
六次甲基四胺和六次甲基四甲烷(311) 環己烷及其衍生物(313)	
甾族化合物(316) 碳水化合物(317) 植物鹼(318) 抗生素 (319) 維生素(321)	
§ 69. 高分子化合物	322
比較簡單的纖維結構(323) 蛋白質(329)	
第十四章 發展簡史	339
§ 70. 經典結晶學	339
§ 71. 勞厄的發現和 X 射綫結晶學的誕生	345
§ 72. X 射綫結構分析	350
§ 73. 結晶化學	354

緒 論

結晶化學的研究對象是晶體的組成、結構和性能之間的聯繫。它的研究方法主要是用晶體結構的材料來闡明化學中有關的問題。晶體結構的材料涉及的化學問題很廣，而且也很深，值得一般化學家重視。

結晶化學的工作大體上有兩個方面。一方面是要有目的地積累晶體結構的材料，一方面又要運用結構材料，配合其他數據來闡明和解決有關的化學問題。前者主要是結晶化學家的工作，而後者應由結晶化學家和其他化學家共同負責。本書主要為後一個方面服務。

晶體是各向異性的均勻物體。它最一般的特点是它具有空間點陣式的構造。晶體學是研究晶體的規律性的科學。應用晶體對X-射線的衍射現象來研究晶體的科學稱為X射線結構分析。為了運用文獻中的晶體結構材料，晶體學和X射線結構分析的基本原理對一般化學家來說，也不容忽視。在本書的前四章中，對晶體學和結構分析的原理亦作了介紹。

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，即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，既必能使該点陣复原，这样的向量就必须包括在平移群中。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,并可划分成并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,并可划分成并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。

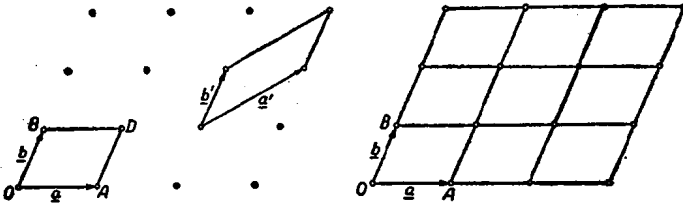


圖 1-2. 平面点陣与平面格子。

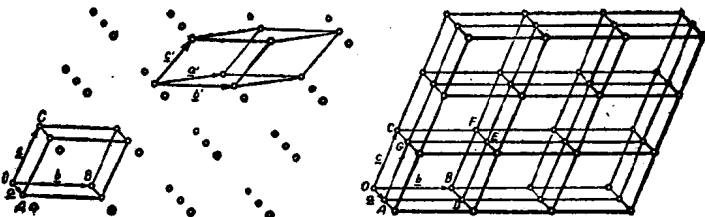


圖 1-3. 空間点陣与空間格子。

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:

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

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

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

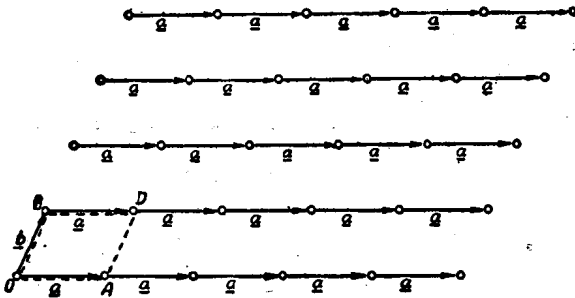


圖 1-4. 平面点陣中素單位的推引。

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離称为它們的間距。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:

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

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

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

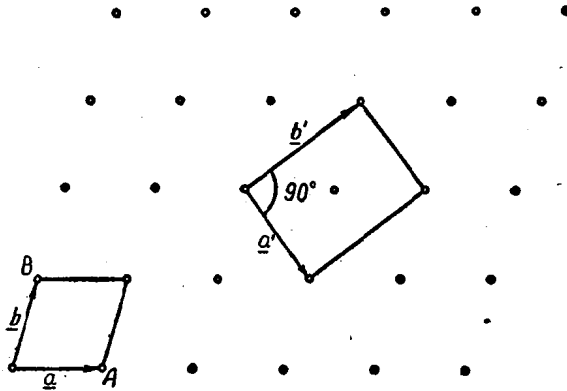


圖 1-5. 帶心型式平面点陣的菱形素單位和矩形复單位。

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

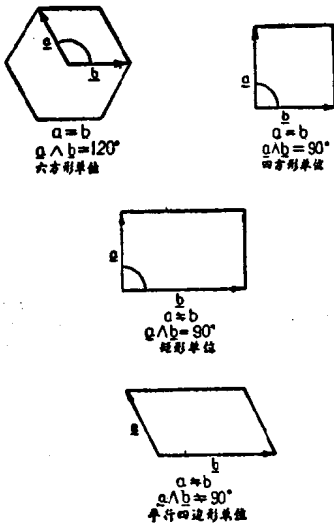


圖 1-6. 平面点陣中平行四邊形單位的四种类型和五种型式。

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邊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邊形的素單位了。矩形單位可有不帶心和帶心两种型式。

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 在同一直綫上,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

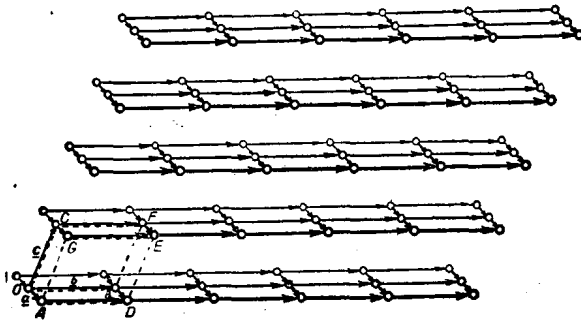


圖 1-7. 空間点陣中素單位的推引。

平面点陣中,相鄰两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

$$\begin{aligned} \overrightarrow{CG} &= \overrightarrow{FE} = \underline{a} \\ \overrightarrow{CF} &= \overrightarrow{GE} = \underline{b} \\ \overrightarrow{OC} &= \underline{c} \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} \underline{T}_{mnp} &= m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c}, \\ m, n, p &= \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

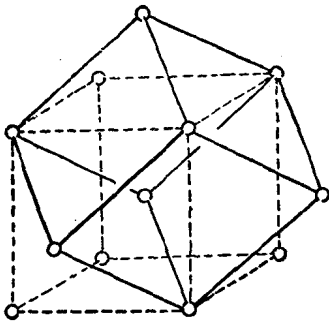


圖 1-8. 立方体心点陣中的素三方單位和立方体心單位。

从圖 1-3 中可見, a' , b' 与 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

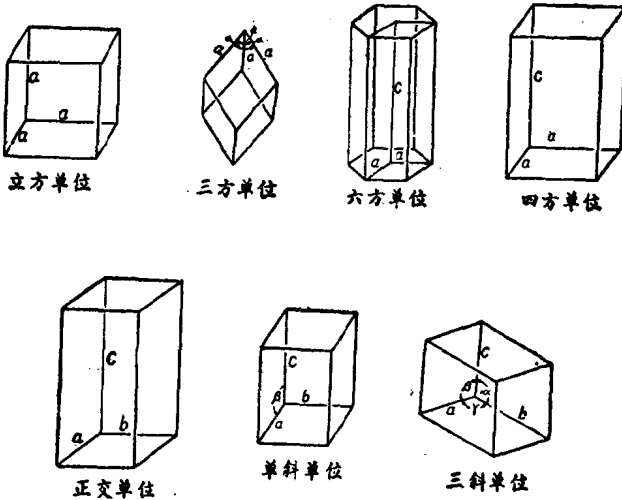


圖 1-9. 空間点陣中平行六面体單位的类型。

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

位,最后就不能不选取一素的三斜單位了^①。圖中規定晶胞的形狀和大小參數 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 称为晶胞參數。

§ 2. 点陣結構

任何能為平移復原的圖形或結構称为点陣式圖形或点陣結構。能使一点陣結構復原的全部平移形成一個平移群,称为該結構的平移群。與結構的平移群相應的点陣称为結構的点陣。其点陣為直線点陣、平面点陣與空間点陣的結構分別称为直線点陣結構、平面点陣結構與空間点陣結構。圖 2-1, 2-2 與 2-3 各為一直線点陣結構、平面点陣結構與空間点陣結構的示意圖。一個結構



圖 2-1. 直線点陣結構的示意圖。

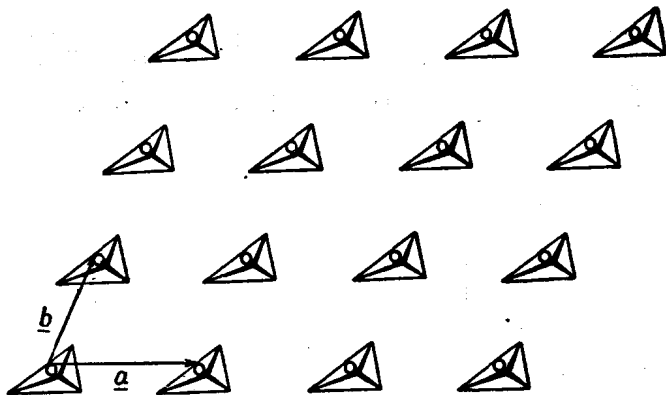


圖 2-2. 平面点陣結構的示意圖。

只要能為一個平移,設為 \underline{a} 所復原,這個結構就會被成群的平移

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

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

所復原。因此,能使点陣結構復原的全部平移一定形成一個為數

① 詳見 § 10 中。