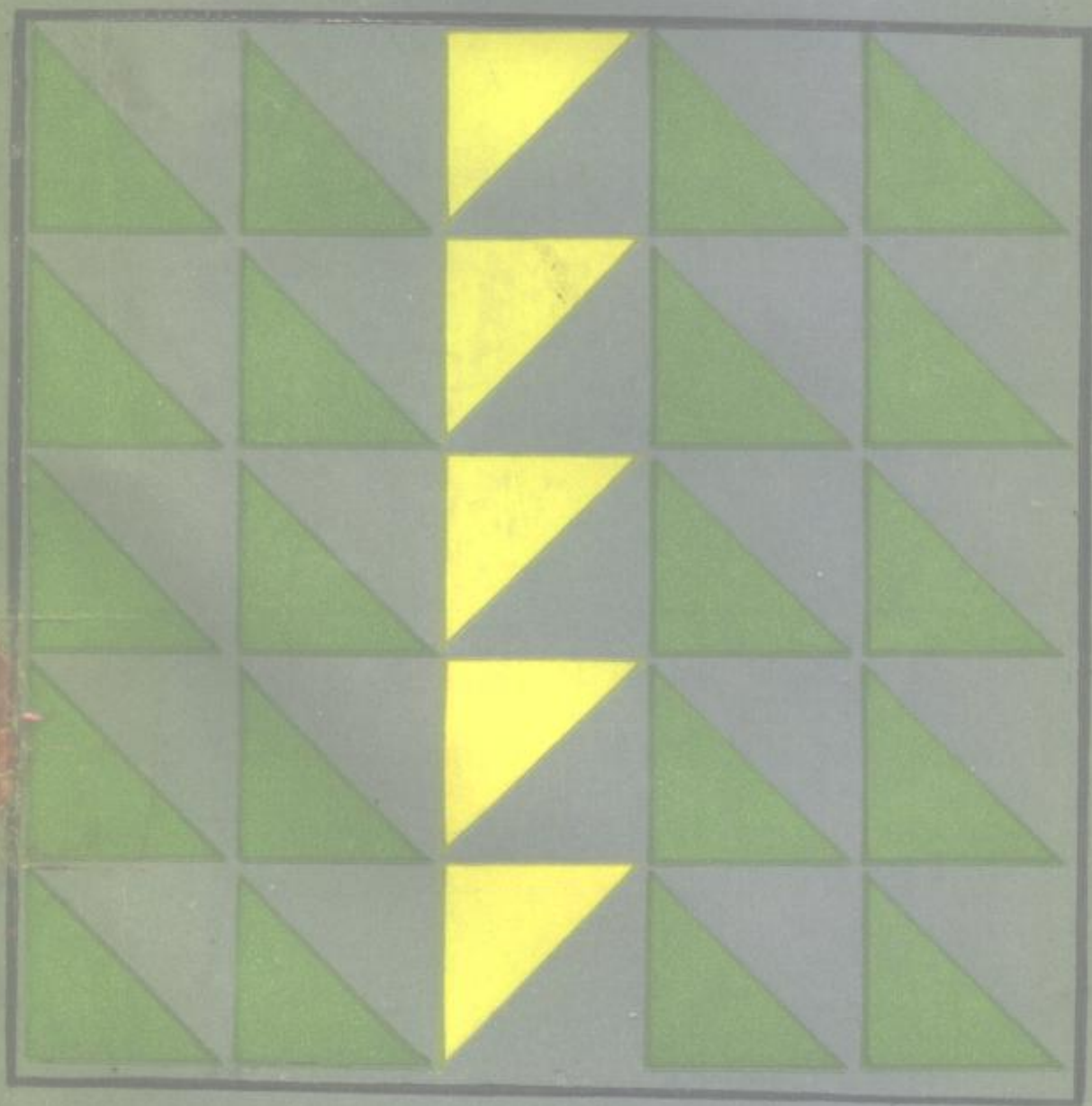


单质的结构

● 施开良

高等教育出版社

DANZHI DE JIEGOU



单质的结构

施开良



高等教育出版社

D1157 / 15

内 容 简 介

本书为结构化学丛书之一。

该书内容丰富、言简意赅、图文并茂、数据详实，对各种单质的结构，结合国内外学者的最新成果，分别从晶体、空间群、晶胞参数、原子体积等多方面予以讨论，有助于读者学习、查阅、理解、提高。

本书可供大学本科、研究生课程参考使用，也可供有关科研人员学习参考。



高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787 × 1092 1/32 印张 4 插页 1 字数 80 000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数 0001- 1 390

ISBN7-04-002546-9/O·848

定价 1.05元

目 录

1. 元素周期系概论·····	(1)
2. 金属键和金属单质的基本结构型式·····	(5)
3. 碱金属和碱土金属·····	(23)
4. 过渡金属 I·····	(28)
5. 过渡金属 II·····	(39)
6. 镧系金属·····	(46)
7. 锕系金属·····	(53)
8. 硼、铝、镓、铟、铊·····	(62)
9. 碳、硅、锗、锡、铅·····	(72)
10. 氮、磷、砷、锑、铋·····	(86)
11. 氧、硫、硒、碲、钋·····	(94)
12. 氟、氯、溴、碘、砹·····	(112)
13. 氦、氖、氩、氪、氙、氡·····	(117)
14. 氢·····	(119)
15. 非金属单质结构小结·····	(120)

1. 元素周期系概论

1869年门捷列夫首先发现了元素周期律,即元素单质、及各元素的化合物的形态和性质,与元素的相对原子质量成周期性的关系。他把当时已发现的化学元素,按照它们的物理性质和化学性质作周期性排列得到元素周期系,并在周期系中留了空位,预言了类硼(钪)、类铝(镓)和类硅(锗)等元素的存在,描绘了这些尚未被发现的新元素的性质。日后的事实证明,门捷列夫的预言是完全正确的。元素周期系的发现为近代化学学科的发展奠定了基础。后来,莫斯莱(Moseley)通过X射线的研究,进一步发现原子序数乃是原子的核电荷这一事实,使元素周期律的表述更为确切:化学元素的性质是它们的原子序数(不是相对原子质量)的周期性函数。元素周期律深刻地揭示了化学元素之间存在的内在联系。迄今为止人们先后已发现了110种化学元素,它们由元素周期律联系成为一个密切相关、相互制约的整体。门捷列夫是从元素的宏观性质入手,最终发现了元素周期律。人们不禁会问,为什么化学元素的性质会呈现周期性变化规律呢?这就必须深入研究原子的内部结构,才能揭开这个问题的奥秘。进入二十世纪以来,随着电子和元素放射性的发现,原子结构模型清晰地建立起来了。另外,量子力学的兴起,为研究原子中电子的运动规律提供了强大的理论武器。人们惊异地发现,原来化学元素性质的周期性起因于原子中电子层结构的周期性,

这使人们悟出了一条真理：性质反映结构、结构决定性质。这个客观真理具有普遍意义，不仅元素的性质与原子结构有密切的关系，元素单质的结构与性质也存在这种关系。例如自然界存在的金刚石和石墨，它们的化学组成都是碳原子，但由于碳的这两种单质结构不一样，性质也就截然不同。金刚石是立方晶系，碳原子是 sp^3 杂化，每个碳原子与邻近四个碳原子以共价键结合，形成一个庞大的分子，原子间结合牢固，因而硬度大、熔点高、不导电。石墨则为层型结构，层中每个碳原子是 sp^2 杂化，与邻近三个碳原子形成三个 σ 键，每个碳原子尚余一个与层垂直的 p 轨道形成一离域 π 键，层与层之间以范德华(van der Waals)引力结合，故石墨性软，层间易滑动，能导电。

目前元素周期系已有七个周期，这七个周期的元素全部排满的话，应有 118 个化学元素，至今第七周期的元素还尚未完全被发现。周期系中第 1 号至 92 号元素，除了第 43 号锝和 61 号钷外，都是地球上存在的天然元素，从 93 号元素起是人造元素。据最近报导，用Ca 和Ar 的强大的原子核来轰击Th 和 U 的稀有同位素，得到元素周期系中第 110号元素，这个新元素的原子核的平均寿命为百分之一秒。随着科学的发展和实验技术水平的提高，新的人造元素还将会不断的被合成出来。人们已经在预言，第七周期元素排满之后，第八、九周期还存在所谓超重元素。人类对元素周期系的认识远没有达到尽头。

元素周期系中的元素大致可分为两大类，即金属元素和非金属元素。在现有的 110 种元素中，金属元素有 88 种，非

表 1.1 金属元素和非金属元素

H										He
Li Be						B C N O				F Ne
Na Mg						Al Si P S				Cl Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn						Ga Ge As Se				Br Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd						In Sn Sb Te				I Xe
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg						Tl Pb Bi Po				At Rn
Fr Ra Ac Rf Ha	106	107	108	109	110					
镧系元素	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu									
锕系元素	Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr									

金属元素 22 种。但金属和非金属元素之间不存在一条截然的界限，有的非金属元素的某些性质与金属的性质相似，有的金属元素却具有一些非金属元素的性质。同一周期的元素，其化学性质和物理性质逐渐递变；同族元素则具有相似的化学性质，因为它们具有相似的电子层结构。从结构的角度考虑，周期系中的全部元素可划分为 s 区、 p 区、 d 区和 f 区元素。金属元素主要分布在 s 区、 d 区和 f 区，非金属元素集中分布在 p 区。

2. 金属键和金属单质的基本结构型式

2.1 金属通性和金属键

元素周期系中的化学元素，金属占了80%。长期以来人们所了解的金属是指晶态金属，即金属原子在三维空间作周期性排列，这样的结构为X射线衍射所证明。如果将金属熔融，并令液态金属骤冷，可得到非晶态金属，这是一种无序结构，用X射线照射，得不到明锐的衍射线。金属的晶态和非晶态原子排列的二维模型示于图2.1。非晶态金属实际上并不是完全无序，在几个原子间距的范围内仍是有序的，超出了这个范围则呈无序。非晶态金属同晶态金属相比，具有一些优异的性质，如强度大、硬度高、耐腐蚀、优良的磁性等，它们几乎不受辐射损伤且声衰极小，因此对非晶态金属的研究得到人们的重视。本书则着重介绍晶态金属。

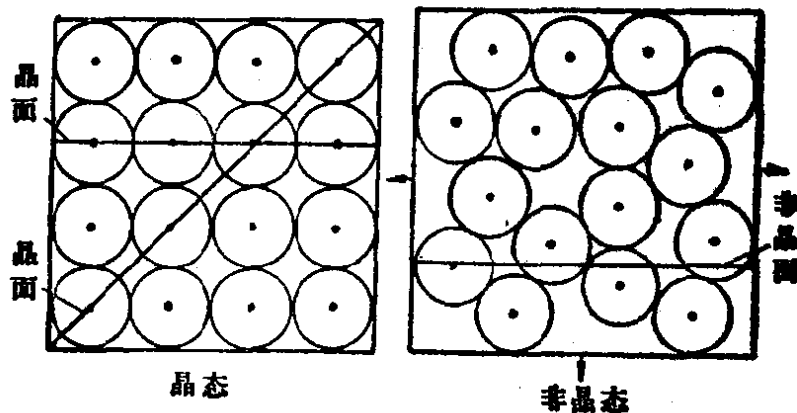


图 2.1 晶态与非晶态原子排列的二维模型图

晶态金属有三大特性，它们具有金属光泽，具有优异的传热导电性和延展性。所谓延性，是指金属能被拉伸成金属丝；

所谓展性，即金属能被捶打展成金属薄片。晶态金属具有如此优良的机械性能，可以被加工成为各种各样的材料，广泛地应用于国民经济的各个部门。

晶态金属的优异性能来源于金属内部的结构，金属内部由金属原子按点阵排列。由于金属元素的电离能和电负性都比较小，最外层的价电子容易脱离原子的束缚而在金属中自由的运动，这种价电子被称为“自由电子”。金属原子失去了价电子后成为金属正离子，金属正离子浸泡在自由电子的气氛中，两者紧紧地胶合在一起，形成金属晶体。金属中的这种结合力称为金属键，这就是金属的自由电子理论。金属的一般性质与自由电子的存在密切相关。由于自由电子可以吸收各种波长的可见光，随即又发射出来，因而使金属具有光泽，不透明；自由电子可以在整块金属晶体内自由的运动，因此金属的导电和传热性能极为优异；金属键没有方向性和饱和性，金属原子以高配位的密堆积方式堆积形成稳定的晶体，密置层之间容易滑动，造成金属有优良的延展性。

根据分子轨道理论，由 N 个金属原子组成的金属(N 为阿伏加德罗常数)，其中 N 个能量相同的原子轨道线性组合可以得到 N 个分子轨道。由于 N 的数值极大，故组合得到的分子轨道数目极多，相邻两个分子轨道间的能量间隔极小。因此，分子轨道的能量可近似地看作是连续分布的，由这 N 个分子轨道构成一个能带。图 2.2(a) 表示由 N 个 Na 原子组成的一块金属钠；(b) 表示 N 个 Na 原子的 $3s$ 轨道重叠的情况；(c) 表示由 N 个 Na 原子的 $3s$ 轨道线性组合得到 N 个能量间隔极小的分子轨道；(d) 表示 N 个分子轨道构成 $3s$ 能

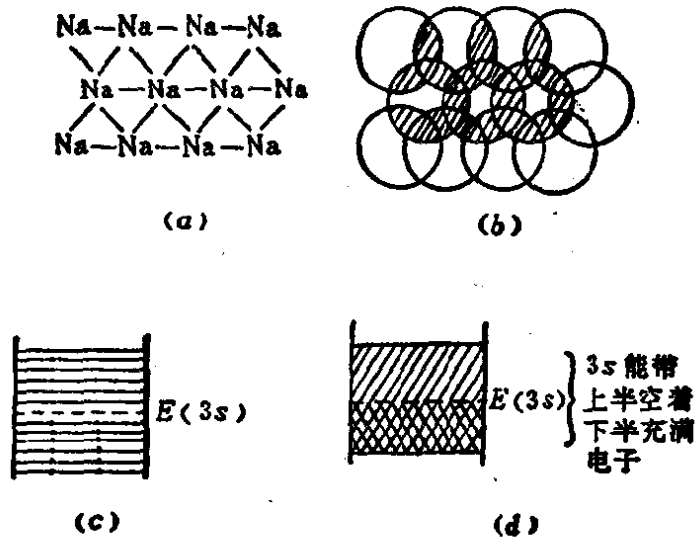


图 2.2

带。

金属钠中有 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 和 $3s$ 能带，一个能带可以容纳 $2N$ 个电子。填满了电子的能带称为满带，未填满电子的能带称为导带，满带不能导电，导带可以导电。金属钠中 $1s$ 、 $2s$ 和 $2p$ 能带是满带， $3s$ 能带是导带，因此金属钠可以导电。金属镁的 $3s$ 能带也是满带，它怎样能导电呢？能带之间一般情况下不重叠，因此存在能量间隙，但有的能带之间也会出现部分重叠。如果满带与导带或空带发生部分重叠，则也可以导电。金属镁能够导电就是因为 $3s$ 满带与 $3p$ 空带部分重叠的缘故。人们根据能带之间的能量间隙的大小可以将物体区分为导体、半导体和绝缘体，图 2.3 示意了这三种情况：(a) 导体中存在未填满的能带，或满带与空带有部分重叠；(b) 若满带与空带没有重叠，且能量间隙比较大，一般大于 5 eV ，这就是绝缘体；(c) 若能量间隙小于 3 eV ，随着温度升高，满带中的电子可以被激发到空带中，而在满带中出现了空穴，它们都能

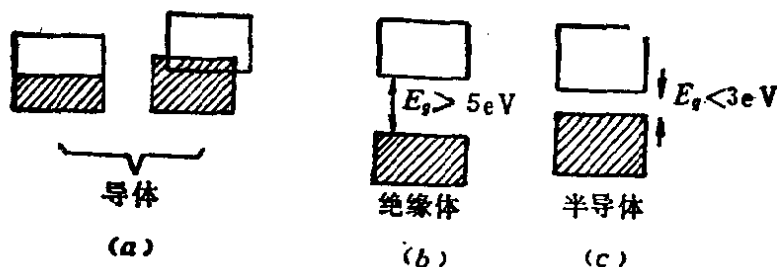


图 2.3 (a) 导体, (b) 绝缘体, (c) 半导体

导电,这便是半导体。例如半导体锗的能量间隙 E_g 为 0.7eV , 半导体硅 E_g 为 1.1eV , 砷化镓为 1.4eV 。

从分子轨道理论看,金属键是向三维发展的多原子共价键,具有离域键的性质,这种键遍及整个金属晶体,因此要想把一块金属断开是比较困难的。金属键的强度可用金属的原子化热来度量,金属的原子化热是指 1 mol 的金属变成气态原子所需要吸收的能量。表 2.1 列出金属的原子化热和熔点,上行是原子化热数据,下行是熔点。表中的数据,除了汞外,都是指 298K 时的气化热。数据表明,原子化热愈大,金属键愈强,熔点愈高。

2.2 金属单质的基本结构型式

考虑金属单质的结构,常把金属原子看成是刚性的圆球,用等径圆球的密堆积来讨论金属单质的结构。前面已指出过,金属键没有方向性和饱和性,因此一种稳定的金属单质结构,金属原子堆积得比较紧密,具有较高的配位数。这样的体系,势能比较低,比较稳定。表 2.2 和图 2.4 列出几种等径圆球的堆积,其中 A1、A2 和 A3 型堆积是金属单质的三种基本的结构型式。结构型式的记号取自结构报告 (Structure Re-

表 2.2 几种等径圆球的堆积

堆积名称	结构型式	堆积密度/%	配位数	实例
立方最密堆积	A1	74.05	12	Cu
六方最密堆积	A3	74.05	12	Mg
体心立方堆积	A2	68.02	8	K
金刚石型堆积	A4	34.01	4	Sn
体心四方堆积	A6	69.81	10	Pa
简单立方堆积		52.36	6	α -Po
简单六方堆积		60.46	8	

ports) 中采用的符号。堆积密度是指在整個堆积空间中圆球所占的体积百分数。配位数是指每个圆球周围邻接的圆球数,配位数高,堆积密度大。现对 A1、A2、A3、和A4几种基本的结构型式分述如下:

六方最密堆积 在一个平面上,等径圆球最紧密的排列只有一种,即每个圆球的周围与六个圆球相邻接,并出现六个三角形空隙,这样的一层称为密置层。图2.5(a)不是密置层,(b)才是密置层。两个密置层最紧密堆积起来只有一种堆法,即把第二层的圆球堆放在第一层的空隙上。若把第一层记为A,第二层记为B,则A、B两层的相对位置错开了60度,图2.5(c)示出了密置双层堆积的情况。在一个密置层中,所有的空隙都是正三角形空隙。然而两个密置层紧密堆积起来后,则形成两种不同的空隙,正四面体空隙和正八面体空隙(如图2.6所示),后者的空隙体积比前者大。

在密置双层的基础上堆积第三层时,可以有两种堆法。一种是将第三层的圆球堆在第二层的空隙上,且使圆球的投影

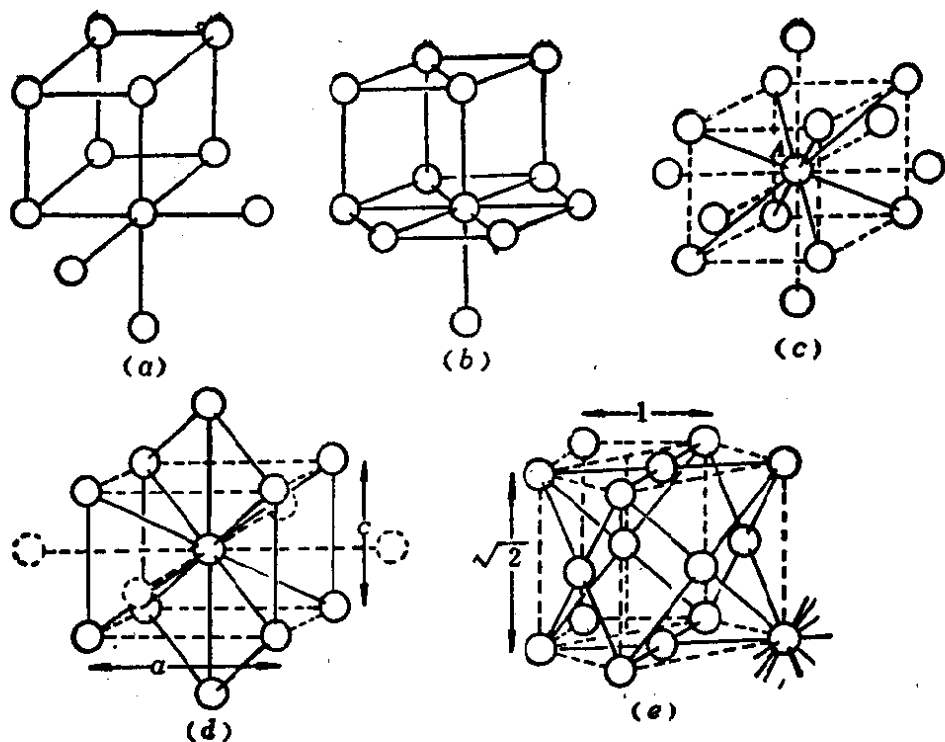


图 2.4 等径圆球堆积的几种型式

(a) 简单立方, (b) 简单六方, (c) 体心立方, (d) 体心四方,
(e) 立方最密堆积

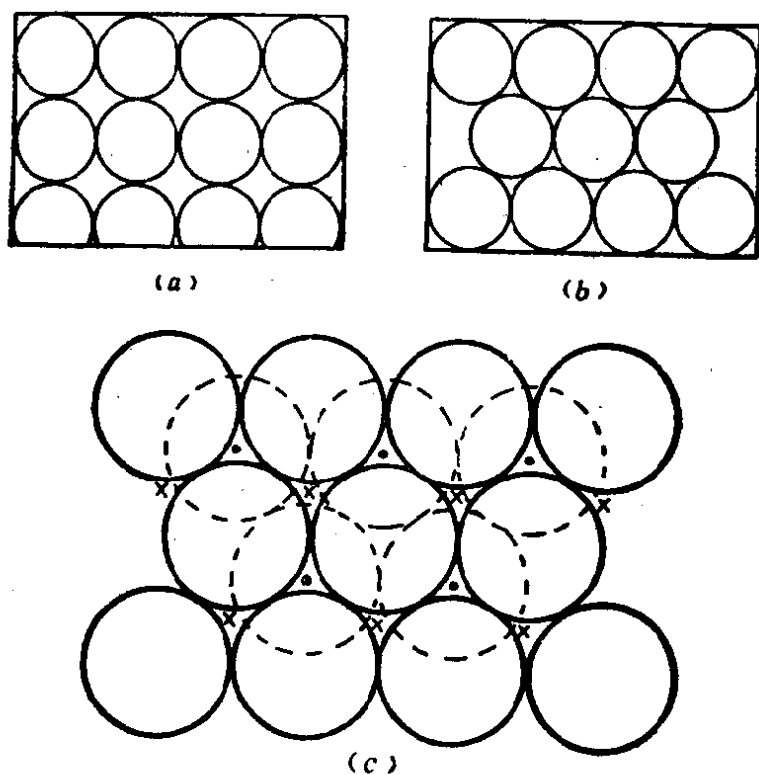


图 2.5 (a) 非密置层, (b) 密置层, (c) 密置双层

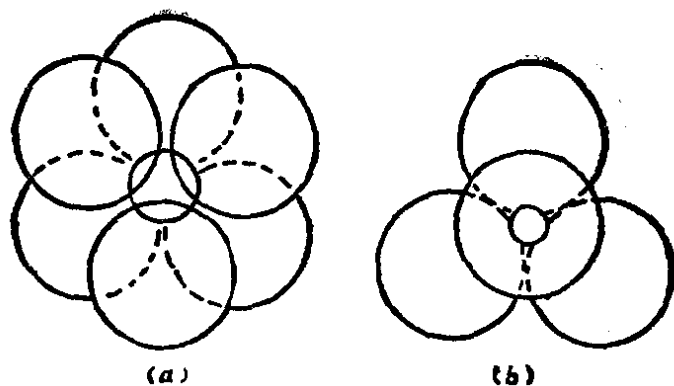


图 2.6 (a) 正八面体空隙, (b) 正四面体空隙

位置与第一层圆球重叠,堆积第四层时使与第二层圆球重叠,这样就构成了 $AB|AB|……$ 重复堆积。这种堆积型式记为A3型,称为六方最密堆积(hcp),因为从A3型堆积中能取出一个六方晶胞。晶胞中含有两个圆球,其分数坐标为 $0\ 0\ 0, \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}$ 。密置层与(001)晶面平行,与 c 轴垂直。图2.7示出了六方最密堆积,理论上A3型结构的轴率 $\frac{c}{a}$ 为1.633,在所有的A3型金属单质结构中,除了Zn和Cd外,轴率 $\frac{c}{a}$ 与理论值1.633基本相符。

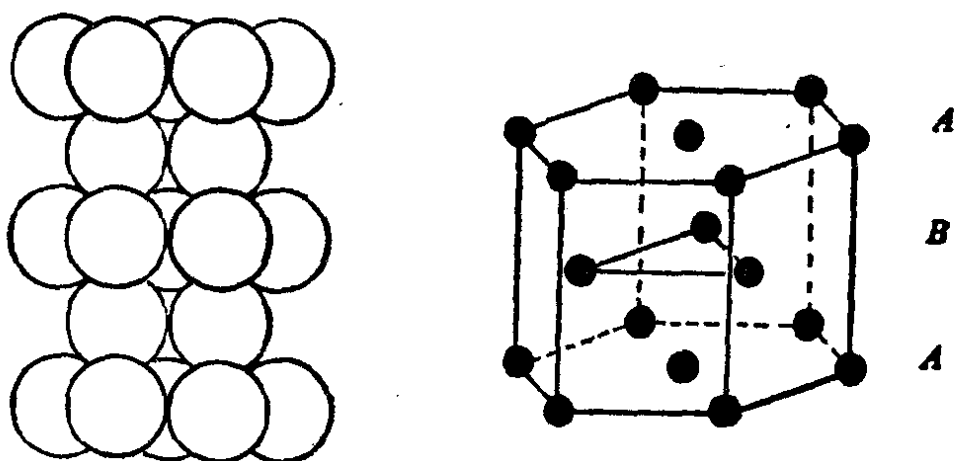


图 2.7 六方最密堆积