

高等学校教学用书

硅酸盐物理化学

冶金工业出版社

81.5
860

高等学校教学用书

硅酸盐物理化学

武汉钢铁学院 饶东生 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
硅酸盐物理化学
武汉钢铁学院 饶东生 主编

*

冶金工业出版社出版
(北京市市口74号)

新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 19 1/4 字数 455 千字
1980年11月第一版 1980年11月第一次印刷
印数 00,001~5,000 册
统一书号: 15062·3633 定价2.00元

前 言

本书是根据冶金部所属耐火材料专业硅酸盐物理化学课程教学大纲编写的。其任务主要是阐明硅酸盐材料的组成、结构、性质间的相互关系及其在生产过程中变化的基本规律。在编写中力图讲清基本理论，为培养学生应用物理化学知识发现问题、分析问题和解决问题的能力打下初步基础。在编写中还注意吸收国内外的最新成就。因此，本书不仅可供高等学校作为教材，也可供广大硅酸盐工作者，特别是耐火材料工作者参考。

本书由武汉钢铁学院饶东生任主编，李兆辉、李云阁协助整理，第二篇由洛阳耐火材料研究所陈肇友同志执笔，第四篇由西安冶金建筑学院陆大钧同志执笔，第一、三、五篇由李兆辉、李云阁和汤华荪、饶东生同志分别执笔。

本书初稿曾经北京钢铁研究院、洛阳耐火材料研究所、上海科技大学以及鞍山钢铁学院等有关同志审阅，提出了许多宝贵意见，特在此表示衷心感谢。

由于编者水平所限，加以时间仓促，书中错误和不当之处在所难免，敬希读者指正。

编 者

1979.12

绪 言

“硅酸盐”(欧美用“陶瓷”一词)原来是泛指陶瓷、耐火材料、水泥、玻璃等以硅酸盐为主要组成的材料。但是近数十年来,在传统硅酸盐材料基础上发展出许多高温材料、高强材料、电子材料、光学材料以及其它各种功能性材料,其成分早已远远超出硅酸盐范畴。“硅酸盐”一词实际上已成为“无机非金属固体材料”的总称。与此相适应,作为理论基础的“硅酸盐物理化学”也有了蓬勃的发展。除了物理化学原理以外,固体物理、结构化学等理论也不断渗透进来,涉及的范围日益宽广,理论日益深化。因此,硅酸盐物理化学已成为独立的应用科学学科,成为材料科学的重要分支。学好硅酸盐物理化学对于硅酸盐工作者说来,是极为重要的。

鉴于本课程的特点,学习时应注意明确基本概念,弄清基本原理,掌握基本规律,并在此基础上联系实际,加深理解基本理论及其应用。

本书共分五篇。第一篇“硅酸盐物质的聚集状态”,是应用有关物质结构的基本理论和所积累的资料,来研究晶态、玻璃态和液态(熔体)的性质,重点讨论晶体结构的规律性以及组成、性质之间的关系。第二篇“热力学的应用”,是应用热力学的理论和有关数据,来分析、判断某些材料在其生产和使用中,可能发生的反应以及反应变化的方向和限度。它充实了原来硅酸盐物理化学中该章节的内容,加强了理论与实际的联系。第三篇“相平衡状态图”,从相平衡的观点,介绍单元系统到四元系统相图的基本知识、基本类型和有关实际相图。重点讨论三元相图的规律性及其在有关方面的应用。第四篇“固体表面化学与几种胶结剂的胶结作用”,讨论固体物质表面的结构特征、吸附等作用及其对固体性质的影响,介绍几种常用结合剂的胶结机理和特点。第五篇“固态物质反应与烧结”,介绍固态混合物间在高温下化学反应的机理和过程的动力学,固态物质间烧结的理论以及影响因素,并补充了一些近期研究的成果。

目 录

绪言

第一篇 硅酸盐物质的聚集状态

第一章 结晶状态	1
第一节 离子晶体结构基础	1
第二节 常见简单离子晶体的结构及性质	10
第三节 硅酸盐晶体的结构及性质	21
第四节 实际晶体的结构缺陷	37
第五节 同质多象、类质同象和固溶体	44
第六节 晶体的物理性质与结构关系	49
第二章 液体(熔体)和玻璃体状态	57
第一节 熔体的结构	57
第二节 熔体的性质	60
第三节 熔体的结晶过程	65
第四节 玻璃体的结构	70
第五节 玻璃的物理性质	76

第二篇 热力学的实际应用

第三章 热力学的实际应用	81
第一节 热效应	81
第二节 分解反应	83
第三节 化合物的热力学稳定性、标准生成自由能	90
第四节 溶液中组分的活度与标准状态	95
第五节 热力学应用举例	99

第三篇 相平衡状态图

第四章 单元系统和二元系统	107
第一节 单元系统	107
第二节 二元系统概况	110
第三节 常用的实际二元系	113
第五章 三元系统	122
第一节 三元相图一般原理	122
第二节 三元相图的基本类型和基本规律	127
第三节 实际三元相图及其应用	146
第六章 四元系统	163
第一节 四元系统的几何原理与相图类型	163
第二节 实际四元系统	173

第四篇 固体表面化学与胶结作用

第七章 固体表面化学	183
第一节 固体的表面特性	183
第二节 润湿、弯曲表面	189
第三节 表面状态对脆性固体强度的影响	194
第八章 胶结作用	198
第一节 结合粘土	198
第二节 水玻璃及其它	203
第三节 硅酸盐与铝酸盐水泥	204
第四节 正磷酸和磷酸铝	207
第五节 亚硫酸纸浆废液、焦油和沥青	210

第五篇 固态物质反应与烧结

第九章 晶体中的热缺陷与扩散过程	211
第一节 晶体中的热缺陷	211
第二节 晶体中之扩散	215
第十章 固态物质反应	232
第一节 固相反应过程	232
第二节 固相反应动力学	234
第三节 影响固相反应的因素	241
第四节 各类反应实例	244
第十一章 固态物质烧结	253
第一节 固相烧结	253
第二节 热压烧结	277
第三节 液相烧结	281
第四节 影响烧结的主要因素	285

第一篇 硅酸盐物质的聚集状态

第一章 结晶状态

陶瓷与耐火材料原料和产品的组成大部分都是各种离子晶体，陶瓷与耐火材料的性质主要决定于组成它们的各种晶体的性质、数量比例和组织结构。每一种晶体都各自有其相对固定的化学组成和内部结构，并各自呈现出一定的形态特征和物理化学性质。另一方面，某些晶体如果具有类似的化学组成和内部结构，则会表现出相似的形态和物理性质。本章主要讨论有关各类离子晶体组成-结构-性质的关系及其规律性。

第一节 离子晶体结构基础

一、晶体的空间格子构造

1. NaCl 的空间格子 我们以 NaCl 晶体为例讨论晶体的空间格子构造。图 1-1 中大球代表 Cl^- 离子，小球代表 Na^+ 离子。沿着由 Cl^- 和 Na^+ 堆积成的小立方体的棱， Cl^- 和 Na^+ 以相等的间隔交替排列，每隔 5.628 \AA 重复一次。在各个方向都一样。即在 NaCl 晶体内部结构中，所有的 Cl^- 和 Na^+ 在三维空间均呈周期性重复的规则排列而构成一种立方格子状构造，如图 1-2 所示。

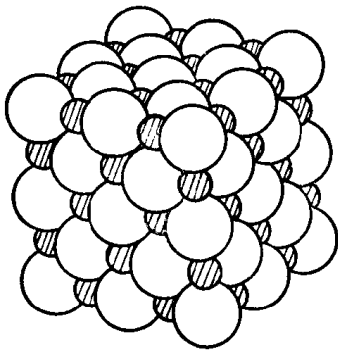


图 1-1 NaCl 的晶体结构
大球— Cl^- ，小球— Na^+

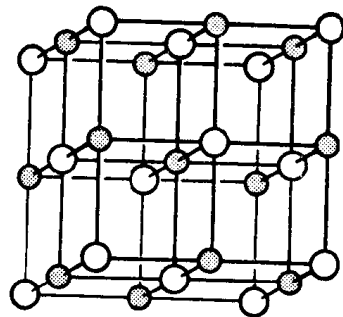


图 1-2 NaCl 晶格（表示质点的相互关系）

NaCl 晶格中大球所具有的特点：

- 1) 所有的大球均表示 Cl^- ，即其化学组成均相同。
- 2) 在所有大球周围相同方向、相同距离的位置上都可以找到相同的另一种质点 Na^+ ，即这些大球都处于相同的环境。

我们把同组成同环境的质点^①称为等同点或相当点。

把图 1-2 中代表 Cl^- 的一组等同点抽出来，就成为图 1-3 的格子形式。这种由等同点在空间作有规律排列构成的格子，称为空间格子。由于晶体内部质点在空间的排列可以近似

^① 在结晶学中，常用质点作为晶格中原子、离子、分子和离子团等的统称。

地看作是无限和连续的，所以空间格子也可看作是无限和连续的。图 1-3 仅给出了能代表它规律性的最小部分。

同样，如果分析图1-2中 Na^+ 的情况，所得结果相同。并且这另一套 Na^+ 的空间格子，其大小和排列形式和 Cl^- 的空间格子相同。

由此可见， NaCl 晶体是由两种等同点在空间作周期性重复排列构成的，是由如图1-3形式排列的两套（ Cl^- 、 Na^+ 各一套）完全相同的空间格子互相穿插在一起构成的。

在分析 NaCl 晶体构造之后，人们进一步研究了大量晶体结构，结果表明：任何晶体的内部构造，都可以看作是由若干套形式完全相同的空间格子按一定方式相互穿插在一起而形成的。由此也就得出了晶体的现代定义：晶体乃是具有格子构造的固体。一切晶体不论其外形是否规则，它们的内部质点在三维空间都是有规则地呈周期性重复排列而构成格子状构造，这是一切晶体所共有的性质。不同的晶体其差别仅在于：因质点的种类不同，故排列的方式和间隔大小也就相应地有所不同。

2. 空间格子的要素 上述构成晶体的一系列在三维空间呈周期性重复分布的等同点，就构成了一个所谓的空间点阵^①。对应于每一种晶体结构，都可以作出一个至几个相应的空间点阵。其中的等同点则称为阵点或结点。分布在同一直线上的结点构成一个行列，行列上邻近两个结点之间的距离称为间距，在同一或平行的各个行列中其间距相等；联接分布在同一平面内的结点则构成一个面网，面网上单位面积内的结点数称为面网密度，任二平行相邻面网间的垂直距离——面网间距必定相等；联接分布在三维空间内的结点就构成了空间格子，可以将空间格子划分为一系列平行迭置的平行六面体，结点就分布在它们的角顶上，如图 1-4 所示，每一平行六面体的三组棱长恰好就是三个相应行列的结点间距。由此可见，由三对平行且相等的平面所构成的平行六面体乃是空间格子的基本构造单位，无数微小的、相等的这种平行六面体单位在空间无限、平行而紧密地堆积就构成了晶体的空间格子构造。晶体构造中具体质点在空间排列的规律性，可以由空间格子中结点在空间分布的规律性予以表征。

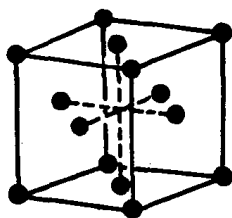


图 1-3 由 NaCl 晶体抽象出的空间格子

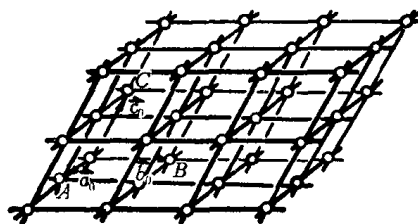


图 1-4 空间格子

3. 单位平行六面体的划分 不难想象，对于同一个空间点阵，划分平行六面体的具

^① 十九世纪出现了布拉维 (Bravais) 的空间点阵学说。按这个学说，晶体的内部结构可以概括为是由一些相同的质点在空间有规则地作周期性的无限分布；这些质点代表原子、离子、分子或其集团的重心。这些质点的总体称为点阵。

体方式可以是各种各样的，如图1-5和图1-6所示。为了统一划分方式，并且使所划分出来的平行六面体，能够是一个具有充分代表性的基本单位，因而规定，选择平行六面体时，应遵循如下的原则：

- 1) 所选平行六面体的对称性应符合整个空间点阵的对称性；
- 2) 在不违反对称的条件下，应选择棱与棱之间直角关系最多的平行六面体；

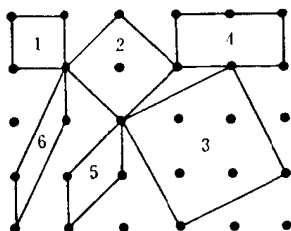


图 1-5 二维的四方点阵中划分平行四边形的几种不同方式，1为应选的基本单位

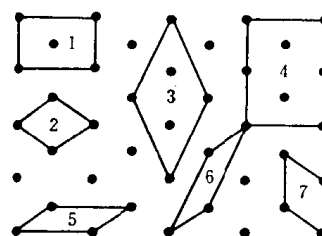


图 1-6 二维的正交点阵中划分平行四边形的几种不同方式，1为应选的基本单位

- 3) 在遵守前二条件的前提下，所选平行六面体之体积应为最小；
- 4) 当对称性规定棱间的交角不能为直角关系时，则在遵守前三个条件的前提下、应选择结点间距小的行列作为平行六面体的棱，且棱间交角接近于直角的平行六面体。

在空间格子中，按选择原则选取出来的平行六面体，称为单位平行六面体。它的三根棱长 a_0 、 b_0 、 c_0 ，以及这三者相互间的交角 α 、 β 、 γ ，如图1-7所示，是表征它本身形状、大小的一组参数，称为单位平行六面体参数或点阵参数。

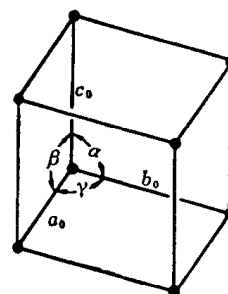


图 1-7 单位平行六面体参数的图解

选定了单位平行六面体，实际上也就确定了空间格子的坐标系。单位平行六面体的三根交棱便是三个坐标轴的方向，棱的交角 α 、 β 、 γ 也就是坐标轴之间的交角，棱长 a_0 、 b_0 、 c_0 则是坐标系的轴单位。所以单位平行六面体参数也是表征空间格子中坐标系之性质的一组参数。实际上，从晶体外形上正确作出的

晶体定向，应与晶体结构中的单位平行六面体对应一致，亦即三个结晶轴的方向应当就是单位平行六面体的三组棱的方向，晶体几何常数则应与单位平行六面体参数一致，其中轴角显然应当就是 α 、 β 、 γ ，轴率应当等于三根棱长之比。所不同的仅仅在于，单位平行六面体的三根棱长 a_0 、 b_0 、 c_0 都是具体数值的绝对长度，而轴率 $a:b:c$ 只是相对的比值。

4. 十四种布拉维格子 由于单位平行六面体的对称性必须符合整个空间点阵的对称性，因而它也必定与相应的晶体结构和外形上的对称性相关联。对应于七个晶系，单位平行六面体的形状也有七种不同的类型，在这各种类型的单位平行六面体中，其结点的分布可归结为四种可能的不同型式：

- 1) 原始格子 (P)——仅在平行六面体的角顶有结点；
- 2) 体心格子 (I)——除平行六面体角顶上有结点外，在平行六面体中心还有一个

结点；

3) 底心格子 (C)——除平行六面体角顶上有结点外，在某一面对面的中心还各有一个结点；

4) 面心格子 (F)——除平行六面体角顶上有结点外，在各面的中心都还有一个结点。

在单位平行六面体的其它位置上如果还存在有结点，可以肯定，不是违反空间格子规律，就是不符合选择原则，因而无需考虑。

在七个晶系中，也并不是每种类型的单位平行六面体都可以有上述四种不同型式的格子存在，原因之一是有一些不符合单位平行六面体的对称特点，其次是不符合选择原则。布拉维研究确定，共可归为14种不同型式的空间格子，即通常所称的十四种布拉维格子，如表1-1所示。布拉维格子是空间格子的基本组成单位，只要知道了格子形式和单位平行六面体参数，就能够确定整个空间格子的一切特征。

5. 晶胞 空间格子是由不具任何物理、化学特性的几何点构成的，而晶体结构则由实在的具体质点组成。如果在晶体结构中引入相应于单位平行六面体的划分单位，则这样的划分单位称为单位晶胞。所以单位晶胞（简称晶胞）是：能够充分反映整个晶体结构特征的最小构造单位。晶胞的形状大小由一组晶胞参数来表征，其数据与对应的单位平行六面体参数完全一致。图1-8为NaCl晶体结构中单位晶胞的示意图。晶胞的内部包含有实在

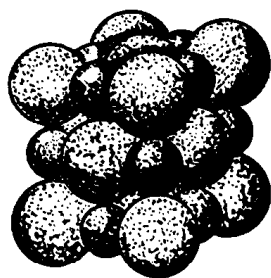


图 1-8 NaCl晶胞

的内容，它由4个Na⁺和4个Cl⁻各自均按立方面心格子的形式分布而组成。

显然，晶胞应是晶体结构的基本组成单位，由一个晶胞出发，借助于平移操作就能重复出整个晶体结构来。因此，以后在描述某个矿物的晶体结构时，通常只需阐明它的晶胞特征就可以了。

由空间格子构造规律出发，可导出一切晶体所共有的性质，即晶体的基本性质。如结晶均一性、各向异性、对称性、自范性、最小内能性、稳定性等。

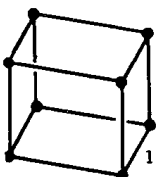
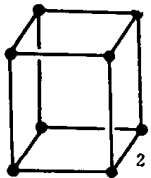
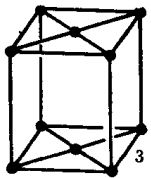
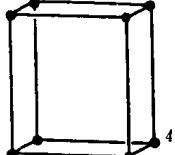
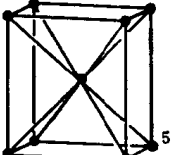
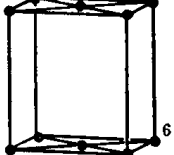
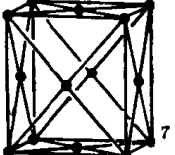
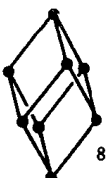
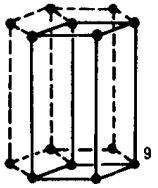
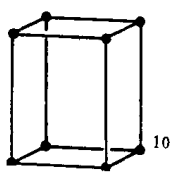
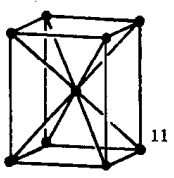
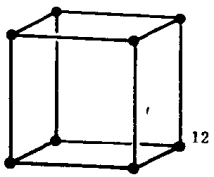
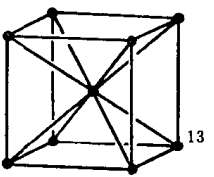
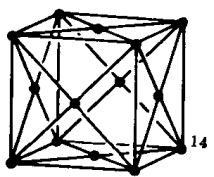
二、离子堆积

在离子化合物晶体中，尽管有极化现象，离子的极化变形一般并不很大，因此我们仍可以把离子看成是具有一定半径的球体。另一方面，一个离子与其它异号离子相结合的能力，并不受方向和数量的限制，即没有定向性和饱和性，因而从几何角度来看，离子间的相互结合，便可以看成是球体的相互堆积。离子相互结合时，要求彼此间的引力和斥力达到平衡，使晶体具有最小的内能，这在球体堆积中，就要求球体相互间作最紧密堆积。这些通常称为离子的球体紧密堆积原理。

1. 等大球体的最紧密堆积及其空隙 等大球体在平面内作最紧密排列时，必然形成如图1-9的形式，每个球与周围的六个球相邻接触，每三个彼此相接触的球体之间则存在呈弧线的三角形空隙，其中半数空隙的尖角指向图的下方（白色），另半数空隙的尖角指向上方（黑色），两种空隙相间分布。

如果在这一层上排列第二层，便形成球体在三维空间的最紧密堆积。此时，第二层中的每一个球体均与第一层中的三个球体相接触，而落在同一种三角形空隙的位置上面。此

表 1-1 十四种空间格子型式

所属晶系	单位平行六面体参数特征	原始格子 (P)	体心格子 (I)	底心格子 (C)	面心格子 (F)
三斜晶系	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		Δ	Δ	Δ
单斜晶系	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$		$\Delta\Delta\Delta$		Δ
正交晶系	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
三方晶系	$a_0 = b_0 = c_0$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, 60^\circ, 109^\circ 28' 16''$		Δ	$\Delta\Delta$	Δ
六方及三方晶系	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		$\Delta\Delta$	*	$\Delta\Delta$
四方晶系	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			Δ	Δ
等轴晶系	$a_0 = b_0 = c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			$\Delta\Delta$	

注： Δ 不符合选择原则； $\Delta\Delta$ 不符合单位平行六面体的对称性； $\Delta\Delta\Delta$ 可以改换划分方式变为单斜底心格子；*通常所称的六方底心格子，即六方原始格子；真正的单位平行六面体底面中心带有结点的格子不符合六方格子的对称特点。

时既可落在尖角向上的三角形空隙上面(如图1-10右),也可落在尖角向下的三角形空隙上面(如图1-10左)。这两者并无原则差别,如旋转 180° ,两种方式就完全相同。

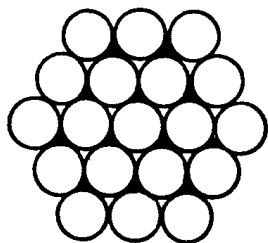


图 1-9 等大球体在平面内作最紧密排列

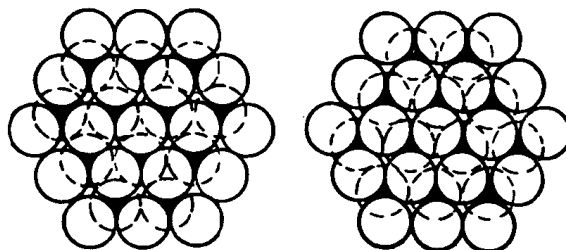


图 1-10 两层等大球体的最紧密堆积

当再继续堆积第三层球体时,就将有两种根本不同的堆积方式。其一是第三层球与第一层重复,如果将第一层方式记作 A ,第二层方式记作 B ,那么此时第三层又为 A ,第四层又为 B ,每两层重复一次,如此堆积的结果,可用 $ABAB\cdots$ 形式表示之。由于这种

堆积方式中球体在空间的分布与空间格子中的六方格子相对应,因此这种最紧密堆积方式称为六方最紧密堆积如图1-11(a),其最紧密排列层平行 $\{0001\}$ 。

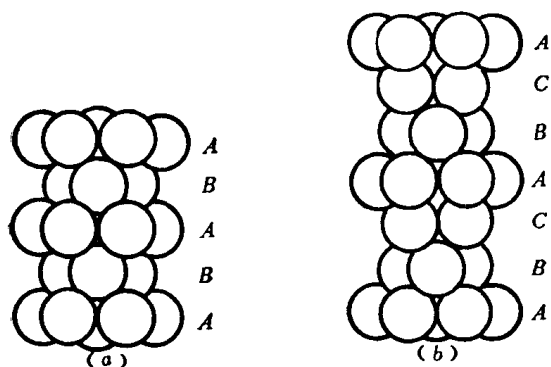


图 1-11 (a) 六方最紧密堆积
(b) 立方最紧密堆积

如果第三层并不和第一层重复,而是堆积在第一层和第二层连通的孔隙上面,此时形成一个新的堆积层 C ,当增加第四层时才与第一层重复,也即每三层重复一次,可用 $ABCABC\cdots$ 来表示。由于这种堆积方式中球体在空间的分布与空间格子中的立方面心格子相一致,因此这种最紧密堆积方式称为立方最紧密堆积,如图1-11(b)示,其

最紧密排列层平行 $\{111\}$ 。

当然,除这两种方式外,还可以有其它最紧密堆积方式,但在晶体中以这两种为最常见。例如单质金属 Cu 、 Ca 、 Fe 、 Al 等晶体结构即属立方面心密积; Os 、 Be 、 Mg 、 Zr 、 Cr 等则属六方密积。

由上述可见,在等大球体的最密堆积中,球体间仍有空隙存在。按照空隙周围球体的分布情况,可将空隙分成两类,一种是处于四个球体包围之中,此四个球体中心之连线恰好联成一个四面体,故称为四面体空隙如图1-12(a)。另一种是处于六个球体包围之中,此六个球体中心之连线恰好联成一个八面体,故称为八面体空隙如图1-12(b)。八面体空隙的空间较四面体空隙为大。



图 1-12 四面体空隙(a)和八面体空隙(b)的组成

无论在那种最紧密堆积中，都可以看出，每一个球体的下半部周围，都有3个八面体空隙和4个四面体空隙；其上半部周围也一样。即每一个球体的周围都有6个八面体空隙与8个四面体空隙，如图1-13所示。由于每个八面体空隙与四面体空隙又分别由6个与4个球体所组成，为它们所共有，因此，一个球体实际上只分配到 $6/6$ 个，即1个八面体空隙；以及 $8/4$ 个，即2个四面体空隙。所以当有 n 个等大球体作最紧密堆积时，就必定会有 n 个八面体空隙与 $2n$ 个四面体空隙。

在上述两种最紧密堆积中，每个球所接触到的同种球个数为12。空隙占整个晶体空间的25.95%，即空间利用率（空间被球体充填的百分数）为74.05%。

2. 不等大球体的紧密堆积 在不等大球体进行堆积时，可以看成是较大的一种球体作等大球体式的最紧密堆积，而较小的球体则视其本身的大小可充填其中的八面体空隙或四面体空隙，以形成不等大球体的紧密堆积。

这在实际晶体结构中就相当于离子化合物晶格中的情况，即半径较大的阴离子作最紧密堆积，而阳离子则充填其中的空隙。例如NaCl的晶体结构，可看成 Cl^- 作立方紧密堆积，而 Na^+ 则充填于所有的八面体空隙中。

3. 配位数 在离子晶体结构中，离子总是按一定的方式与相邻的离子结合，此时每个离子，其周围与之相邻结合的所有异号离子的个数，称为该离子的配位数。这在化学课中已介绍过。

在离子化合物晶体中，具有重要意义的是阳离子的配位数。大多数阳离子具有6和4的配位数。但是，决定晶体结构的因素是复杂的，因此，在实际晶体中也还存在着其它的配位数见表1-2。

4. 配位多面体 在描述晶体结构时，特别是描述复杂的离子化合物晶体结构时，还经常用到配位多面体的概念。配位多面体是指：晶体结构中，与某一个阳离子成配位关系而相邻结合的各个阴离子中心连线所构成的多面体。阳离子即位于配位多面体的中心，与之配位的各个阴离子的中心则位于配位多面体的角顶上如图1-14。例如NaCl晶体结构中， Na^+ 的配位多面体是一个正八面体，整个NaCl晶体可以看作是这些配位八面体以共用棱的方式整齐地堆积起来，如图1-15示。

在实际晶体中，由于阴离子往往只是近似于成最紧密堆积，甚至根本不成最紧密堆积，同时还由于极化现象的存在，因而阴离子的配位多面体大多都不是正多面体，而是相应地有某种程度的变形；同时，还可能出现正方形的四次配位，三方柱形的六次配位等情况。

三、结晶化学定律和晶格能

1. 结晶化学定律 哥希密特（Goldschmidt）于1927年指出：“晶体的结构取决于其组成者的数量关系、大小关系与极化性能”。这个概括一般称为哥希密特结晶化学定律。下面作简单解释。

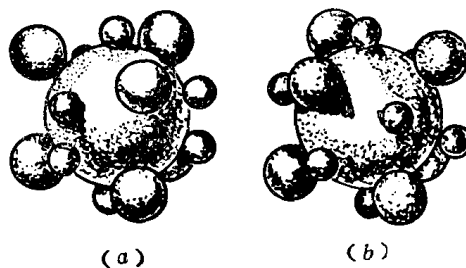


图 1-13 最紧密堆积中的空隙情况

(a) 六方；(b) 立方

(大球代表堆积的球体，中球和小球分别代表八面体空隙和四面体空隙)

表 1-2 一些氧化物中阳离子的配位数和静电键强度①

阳 离 子	离子半径 (配位数为6时)	预 计 配 位 数	实际观察到的 配 位 数	静 电 键 强 度
B ³⁺	(0.16)	(3)	3,4	1或3/4
Be ²⁺	(0.25)	(4)	4	1/2
Li ⁺	0.82	6	4	1/4
Si ⁴⁺	0.48	4	4, 6	1
Al ³⁺	0.61	6	4,5,6	3/4或1/2
Ge ⁴⁺	0.62	6	4, 6	1或2/3
Mg ²⁺	0.80	6	6	1/3
Na ⁺	1.10	8	4, 6, 8	1/6
Ti ⁴⁺	0.69	6	6	2/3
Sc ³⁺	0.83	6	6	1/2
Zr ⁴⁺	0.80	6	6, 8	2/3或1/2
Ca ²⁺	1.08	8	6,7,8,9	1/4
Ce ⁴⁺	0.88	6	8	1/2
K ⁺	1.46	12	6,7,8,9,10,12	1/9
Cs ⁺	1.78	12	12	1/12

① 见第二节。

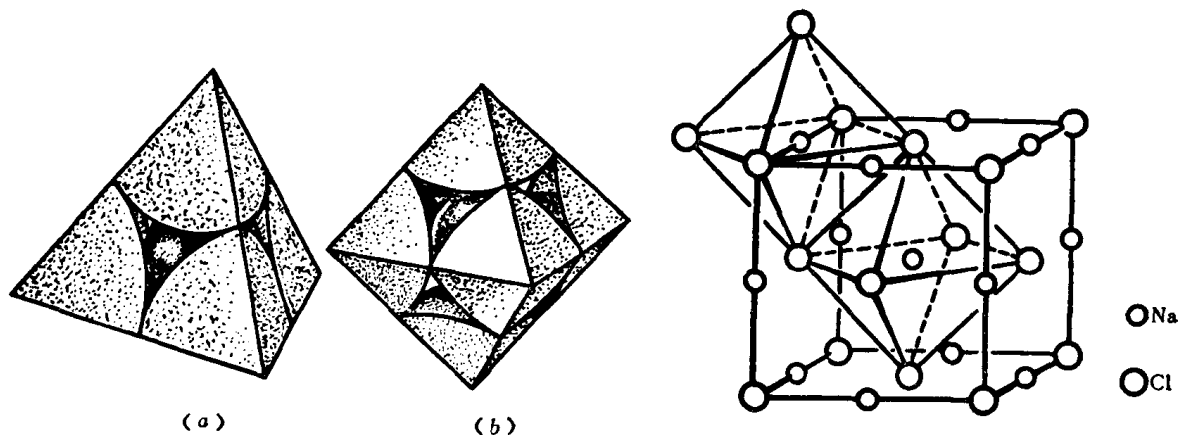


图 1-14 配位四面体 (a) 和配位八面体 (b) 示意 图 1-15 NaCl 结构中的正离子配位多面体

1) 组成者的数量关系, 如 AB、AB₂、A₂B₃ 等, 也就是化学类型, 或称结构基元①之间的数目对比。当其不同, 晶体结构也就不同。故物质的晶体结构一般可按其化学式的类型分别进行讨论, 而电价或原子序数并不影响结构形式。

2) 大小关系是指正、负离子半径比, 半径比不同则配位数不同, 结构也就不同。

3) 晶体中离子的极化性能不同, 则晶体结构也不同。

如 NaCl 和 CuCl, 两种晶体组成质点的数量关系相同, 都属 AB 型, 大小关系也差不多 (NaCl 的正负离子半径比为 0.64, CuCl 为 0.53), 按说配位数都应该是 6, 属 NaCl 型结构。但由于 Cu⁺ 的极化力极强 (相当于 Na⁺ 的 10 倍), 使其配位数降为 4 (属 ZnS 型)。

在一般情况下, 单位晶胞的构造 A 可以表示为组成者的数量关系 n₁/n₂、正负离子半

① 结构基元通常理解为原子、离子、络离子, 有时为分子。

径比 r_c/r_a 以及极化情况 π 的函数:

$$A = f(n_1/n_2, r_c/r_a, \pi)$$

必须指出, 上述三个因素是一个整体, 不能分离, 三者中间何者起决定性作用要看具体情况而定, 不能一概而论。

2. 晶格能(点阵能) 一般简单离子晶体的晶格能为200~1000千卡/克分子, 而复杂的硅酸盐晶体晶格能可高达10000千卡/克分子, 甚至更高。

表1-3列出一些氧化物和硅酸盐晶体的晶格能和熔点。以下略述晶格能的重要性:

(1) 由晶格能可以估计晶体和键力有关的物理性质。由表1-4可见, 在晶格类型(表中物质均属NaCl晶型)、键型和离子电荷都相同的情况下, 键的强度随着离子距离的增加(离子半径的增加)而变小。因此, 随着离子距离的增加, 沸点和熔点降低, 热膨胀系数增高, 硬度降低。

表 1-3 一些氧化物和硅酸盐的晶格能和熔点

化 合 物	晶格能(千卡/克分子)	熔点(℃)	化 合 物	晶格能(千卡/克分子)	熔点(℃)
MgO	940.1	2800	镁橄榄石	5100	1890
CaO	842.1	2570	辉 石	8450	1521
FeO	937	1380	透辉石	8350	1391
BeO	1066	2570	角闪石	32150	
ZrO ₂	2629	2690	透闪石	31900	
ThO ₂	2444	3300	黑云母	14100	
UO ₂	2487	2800	白云母	14750	1244
TiO ₂	2870	1830	钙斜长石	11550	1553
SiO ₂	3087	1713	钠长石	12400	1118
Al ₂ O ₃	4005.4	2050	正长石	12350	1150异成分熔融
Cr ₂ O ₃	3586	2200	霞 石	4325	1254
B ₂ O ₃	4497	450	白榴石	6932	1686

表 1-4 晶格能与沸点、熔点、热膨胀系数、硬度间关系

晶 体	晶格能(千卡/克分子)	沸 点(℃)	熔 点(℃)	热膨胀系数($\beta \times 10^6$)	莫氏硬度	质点距离(Å)
NaF	213	1704	992	108	3.2	2.31
NaCl	183	1413	801	120	2.5	2.82
NaBr	175	1392	747	129	—	2.98
NaI	164	1304	662	145	—	3.23
KF	190	1503	857	110	—	2.66
KCl	165	1500	776	115	2.4	3.14
KBr	159	1383	742	120	—	3.29
KI	151	1324	682	135	2.2	3.53
MgO	940.1		2800	40	6.5	2.10
CaO	842.1	2850	2570	63	4.5	2.40
SrO	791		2430	—	3.5	2.57
BaO	747	~2000	1923	—	3.3	2.76
MgS	800	—	—	—	4.5~5	2.59
CaS	737	—	—	51	4.0	2.84
SrS	686	—	—	—	3.3	3.00
BaS	647	—	—	102	3	3.19

我们还可以对比下列各对化合物：NaF、CaO；NaCl、BaO 或 CaS；NaBr、SrS；KCl、BaS。它们的离子间距约略保持相同，但是电荷却分别为 1 价和 2 价。可以看到，在晶格类型、键型和离子距离相同的情况下，键的强度随电荷的增高而上升。因此，随着电荷的增加，沸点和熔点升高；热膨胀率降低；硬度变大。

从表1-3和表1-4还可以看到，各种晶体熔化温度的变化情况一般并不与晶格能的变化情况一致，只有在同一结构类型和离子没有变形的情况下，熔点才随着晶格能的增加而上升。

(2) 用晶格能可以估计晶体稳定性的大小。晶格能高的晶体，质点之间结合牢固，不易移动，相互之间不易进行化学反应（固相反应）。但是对于许多由二种以上质点所组成的晶体，因质点间键强不一，键力弱的地方较易断开，故较易进行反应。例如有些硅酸盐晶体晶格能很大，但稳定性并不很高。

第二节 常见简单离子晶体的结构及性质

一、二元化合物

1. AB型化合物 主要有下面四种结构型式：

结构型式	CsCl型	NaCl型	立方ZnS型	六方ZnS型
r_c/r_a	1~0.732	0.732~0.414	0.414~0.225	0.414~0.225
晶体举例及其半径比值	CsCl 1.10	NaCl 0.64 CaO 0.82 MgO 0.61 FeO 0.65	立方ZnS 0.44 AlN 0.39 SiC 0.15	六方ZnS 0.44 BeO 0.27

(1) NaCl型。从空间格子关系看NaCl晶体，它是由Na⁺、Cl⁻各一套立方方面心格子互相穿插而成；从离子堆积来看，Cl⁻离子组成立方紧密堆积，Na⁺离子填充其全部八面体空隙中，Na⁺与Cl⁻相互配位数皆为6；从配位多面体观点观察，整个NaCl晶体可以看作是[NaCl₆]配位八面体以共用棱的方式整齐地堆积起来的。

正负离子间的键强除了用晶格能数值衡量外，还可以用静电键强度粗略估计。即设Z₊为正离子的电荷数，u为其配位数，则从正离子分配给每一个配位负离子的电荷S可称为静电键强度。表示为：

$$S = \frac{Z_+}{u}$$

对于NaCl晶体来说， $S_{Na \rightarrow Cl} = \frac{1}{6}$ ，属较低的，NaCl晶体的晶格能实验值为183.1千卡/克分子，也属较低的，可见两者基本对应。其他离子晶体也有类似情况。故也可用静电键强度粗略估计离子间键强而预测晶体的物理性质。

常见的离子晶体MgO、CaO、FeO等都属NaCl构型。下面着重介绍方镁石MgO的性质