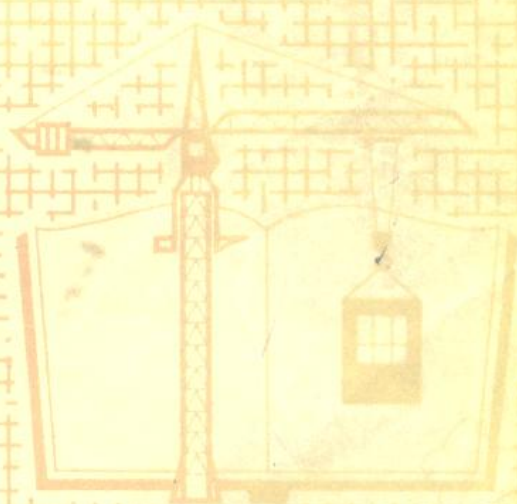


硅酸盐物理化学

浙 江 大 学 武 汉 建 筑 材 料 工 业 学 院
上 海 化 工 学 院 华 南 工 学 院



高等学校试用教材

中国建筑工业出版社

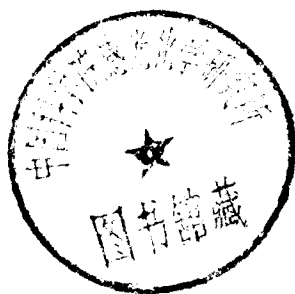
81.503

1

高等学校试用教材

硅酸盐物理化学

浙江大学 武汉建筑材料工业学院
上海化工学院 华南工学院



中国建筑工业出版社

本书适用于建材、轻工类高等院校硅酸盐专业。全书包括：晶体化学，晶体缺陷，熔融态和玻璃态，固体表面现象，硅酸盐热力学应用，相平衡，扩散，相变，固相反应，烧结，材料的热学性质，力学性质，电磁学性质，光学性质以及化学腐蚀和辐射损伤等十五章。为了适应材料科学技术的发展，本书在“固体物理”及“材料性能”方面，与以往的教材相比，作了较多的增补。因此，本书也可作为从事材料科学研究以及工程设计等技术人员理论参考书。

高等学校试用教材

硅酸盐物理化学

浙江大学 武汉建筑材料工业学院
上海化工学院 华南工学院

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：787×1092毫米 1/16 印张：32¹/₄。字数：777千字
1980年7月第一版 1980年7月第一次印刷
印数：1—5,480册 定价：3.25元
统一书号：15040·3908

前 言

本教材是根据1978年建材部归口专业《硅酸盐物理化学》教材大纲编写的。

硅酸盐物理化学是在物理化学的基础上，总结了硅酸盐工业生产的共性规律而形成的。近二十年来，电子工业、空间科学和核技术等迅速发展，对各种材料性能提出了新的要求。新材料、新性能和新工艺的发展，不仅提高了传统硅酸盐材料的生产技术，也有力地促进了各个学科的互相渗透。固体物理、量子化学的基本原理和实验手段的应用，加深了对材料的微观结构、组成和性能的相互关系的认识，开始呈现了设计具有预期性能的材料的可能前景，从而突破了原硅酸盐物理化学的研究范围，朝着《硅酸盐化学和物理》或《无机材料科学》方向发展。因此，本书在编写过程中，对新材料领域所述及的基础知识，以及硅酸盐物理方面的内容，作了适当篇幅的增补。希望各校使用时，根据本专业的要求，可作适当的调整。对于某些专业性较强或内容较深的节、段（用星号*标明），可供自学参考或选授。

本书由丁子上主编。编写分工：丁子上（浙江大学）第二、十一至十五章；王民权（浙江大学）第四、七、九、十章；潘守彝（武汉建筑材料工业学院）第一、六章；林云飞（武汉建筑材料工业学院）第五章；王曼莉（上海化工学院）第三、八章。王远忠（华南工学院）、唐膺（浙江大学）也分别参加了本书的部分编写工作。

本书承汪仲钧（南京化工学院）、傅厚（天津大学）、刘方兴（天津大学）、叶瑞伦（武汉建筑材料工业学院）、薛君珩（北京建材研究院）负责审查。南京化工学院、同济大学、北京工业大学、哈尔滨建工学院、大连轻工业学院、西安冶金建筑学院和上海建材专科学校的同志，也参加了审稿。审稿中提出了许多宝贵的意见，我们作了修改。但限于编者水平和时间，书中可能还有缺点或错误，望同志们批评指正。

编 者

一九七九年十月

目 录

第一篇 硅酸盐聚集状态的结构

| | | | |
|------------------------------|--------|---|---------|
| 第一章 晶体化学 | (1) | 二、点缺陷的平衡浓度 | (57) |
| 第一节 晶体化学基本原理 | (1) | 三、点缺陷的化学平衡 | (58) |
| 一、晶体中键的型式 | (1) | 第二节 线缺陷(位错) | (59) |
| 二、离子晶体与晶格能 | (1) | 一、位错的类型 | (59) |
| 三、决定离子晶体结构的基本因素 | (5) | 二*、位错的基本理论 | (60) |
| 四、同质多晶 | (10) | 第三节 面缺陷 | (65) |
| 五、典型无机化合物晶体的结构 | (12) | 第四节 固溶体 | (66) |
| 六、鲍林规则 | (18) | 一、置换型固溶体 | (67) |
| 七、晶体结构参数和晶型的关系 | (20) | 二、间隙型固溶体 | (68) |
| 第二节 硅酸盐晶体结构 | (22) | 三、非化学计量化合物 | (69) |
| 一、概述 | (22) | 第三章 熔融态和玻璃态 | (73) |
| 二、岛状结构 | (24) | 第一节 硅酸盐熔体的结构和性质 | (73) |
| 三、族群状结构 | (26) | 一、硅酸盐熔体的结构 | (73) |
| 四、链状结构 | (28) | 二、熔体性质 | (77) |
| 五、层状结构 | (30) | 第二节 玻璃态的通性和玻璃的转变 | (85) |
| 六、架状结构 | (34) | 一、玻璃的通性 | (85) |
| 七、衍生结构 | (39) | 二、玻璃的转变 | (86) |
| 八、模型物质 | (39) | 三*、玻璃的稳定化(Stabilization) | (89) |
| 第三节* 晶体场理论 | (40) | 第三节 玻璃的形成 | (91) |
| 一、概述 | (40) | 一、形成玻璃的物质 | (92) |
| 二、在不同配位多面体结晶场中 d 轨道能级的分裂 | (41) | 二、形成玻璃的条件 | (94) |
| 三、晶体场稳定能和过渡元素离子的电子构型 | (43) | 第四节 玻璃结构理论 | (101) |
| 四、晶体结构中的亚恩-特勒(Jahn-Teller)效应 | (46) | 一、无规则网络学说 | (101) |
| 五、过渡元素化合物中的原子间距离 | (47) | 二、微晶学说 | (109) |
| 六、尖晶石的晶体化学 | (48) | 三、玻璃的亚微观结构 | (113) |
| 第四节* 晶体的X射线衍射 | (48) | 第五节* 玻璃结构的衍射研究 | (113) |
| 一、X射线的发生和性质 | (48) | 一、X射线衍射分析——径向分布函数法(Radial Distribution Function, RDF) | (113) |
| 二、晶体的X射线衍射基本原理 | (50) | 二、X射线小角衍射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS) | (117) |
| 三、晶体的X射线衍射方法 | (52) | 第四章 固体的表面现象 | (119) |
| 第二章 晶体的结构缺陷 | (55) | 第一节 固体表面结构 | (119) |
| 第一节 点缺陷 | (55) | 一、表面力场 | (119) |
| 一、点缺陷的类型 | (55) | 二、晶体表面结构 | (120) |
| | | 三、粉体表面结构 | (122) |

| | |
|----------------|-------|
| 四、玻璃表面结构 | (124) |
| 五、固体表面的几何结构 | (125) |
| 第二节 界面行为 | (126) |
| 一、弯曲表面的效应 | (126) |
| 二、吸附和分子筛吸附剂 | (127) |
| 三、润湿与粘附 | (132) |
| 四、固体表面活性与表面活性剂 | (135) |

| | |
|---------------|-------|
| 五*、晶界 | (141) |
| 第三节 粘土-水系统性质 | (144) |
| 一、粘土胶体 | (144) |
| 二、粘土的离子交换 | (146) |
| 三、粘土-水系统的电动性质 | (147) |
| 四、粘土-水系统的流变性质 | (149) |

第二篇 热力学的应用及相平衡

| | |
|---|-------|
| 第五章 热力学的应用 | (157) |
| 第一节 硅酸盐热化学 | (157) |
| 一、热力学第一定律 | (157) |
| 二、硅酸盐生成热、溶解热、熔化热、 晶型转变热和水化热 | (158) |
| 第二节 硅酸盐热力学计算 | (162) |
| 一、焓和自由焓 | (162) |
| 二、耐高温金属氧化物的热力学稳 定性 | (163) |
| 三、耐高温金属氧化物的气化 | (165) |
| 四、化学反应的热力学计算 | (167) |
| 第三节* 相平衡图的热力学推导 | (172) |
| 一、自由焓-组成曲线 | (173) |
| 二、从自由焓曲线推导相图 | (177) |
| 三、旋节分解和介稳相图 | (179) |
| 第六章 相平衡 | (185) |
| 第一节 相律和相平衡的研究方法 | (185) |
| 一、相律 | (185) |
| 二、相平衡的研究方法 | (187) |
| 第二节 单元系统 | (189) |
| 一、单元系统相图 | (190) |
| 二、可逆的(双向的)与不可逆的(单向的) 多晶转变 | (190) |
| 三、SiO ₂ 系统相图 | (192) |
| 四、C ₂ S系统相图 | (196) |
| 五*、ZrO ₂ 系统相图 | (198) |
| 第三节 二元系统 | (199) |
| 一、二元系统相图的类型 | (199) |
| 二、Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系统相图 | (206) |
| 三、CaO-SiO ₂ 系统相图 | (207) |
| 四、CaO-Al ₂ O ₃ 系统相图 | (209) |
| 五、Na ₂ O-SiO ₂ 系统相图 | (210) |
| 六*、MgO-SiO ₂ 系统相图 | (211) |
| 七*、含O ₂ 系统 | (213) |

| | |
|---|-------|
| 第四节 三元系统 | (214) |
| 一、基本原理 | (215) |
| 二、具有一个低共熔点的三元系统 相图 | (217) |
| 三、具有一个一致熔融二元化合物的三 元系统相图 | (221) |
| 四、具有一个一致熔融三元化合物的三 元系统相图 | (222) |
| 五、具有一个不一致熔融二元化合物的 三元系统相图 | (223) |
| 六、具有一个不一致熔融三元化合物的 三元系统相图 | (226) |
| 七、形成一个高温分解、低温稳定存在 的二元化合物的三元系统相图 | (227) |
| 八、固相具有多晶转变的三元系统 相图 | (228) |
| 九*、三组分生成连续固溶体的三元系 统相图 | (229) |
| 十*、只有一个二元系统生成连续固溶 体的三元系统相图(其他两个均为 最简单的二元系统) | (230) |
| 十一*、具有液相分层的三元系统 相图 | (231) |
| 十二、CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系统 相图 | (232) |
| 十三、Na ₂ O-CaO-SiO ₂ 系统 相图 | (236) |
| 十四、K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系统 相图 | (241) |
| 十五*、MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系统 相图 | (243) |
| 十六*、CaO-SiO ₂ -CaF ₂ 系统 相图 | (247) |
| 第五节 四元系统 | (247) |

| | |
|---|--|
| 一、四元系统的组成表示法及四面体的性质..... (248) | 五、CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系统相图..... (258) |
| 二、最简单的四元系统相图..... (248) | 第六节* 盐水系统..... (259) |
| 三、界面、界线及无变量点上的结晶过程..... (249) | 一、CaO-Al ₂ O ₃ -H ₂ O系统..... (260) |
| 四、CaO-C ₂ S-C ₁₂ A ₇ -C ₄ AF系统相图..... (253) | 二、CaO-SiO ₂ -H ₂ O系统..... (261) |
| | 三、CaO-Al ₂ O ₃ -CaSO ₄ -H ₂ O系统..... (262) |

第三篇 过程动力学

| | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 第七章 扩散过程..... (266) | 第五节 气相→固相(液相)的转变... (317) |
| 第一节 固体扩散机构及其动力学方程..... (266) | 一、凝聚和蒸发平衡..... (317) |
| 一、固体扩散机构..... (266) | 二、蒸发..... (318) |
| 二、菲克定律..... (267) | 三、凝聚..... (319) |
| 第二节 扩散系数..... (271) | 第九章 固相反应..... (323) |
| 一、无序扩散系数和自扩散系数..... (271) | 第一节 固相反应机理..... (323) |
| 二、扩散机构和扩散系数的关系..... (273) | 一、固相反应的特点..... (323) |
| 三、多元系统的扩散系数..... (274) | 二、固相反应机理..... (324) |
| 四、离子晶体的自扩散系数和离子电导的关系..... (276) | 第二节 固相反应动力学..... (329) |
| 五、扩散系数的测定..... (278) | 一、一般动力学关系..... (329) |
| 六、影响扩散系数的因素..... (279) | 二、化学动力学范围..... (330) |
| 第三节* 玻璃的离子交换..... (283) | 三、扩散动力学范围..... (332) |
| 一、离子交换的平衡关系..... (283) | 四、过渡范围..... (337) |
| 二、离子交换速度..... (284) | 五、影响固相反应的因素..... (339) |
| 三、玻璃的化学增强..... (286) | 第三节* 固相反应示例..... (341) |
| 第八章 相变过程..... (289) | 一、高岭土的莫来石化过程..... (341) |
| 第一节 一级相变和二级相变..... (289) | 二、高岭土的脱水反应..... (343) |
| 第二节 液相→固相的转变..... (290) | 第十章 烧结过程..... (345) |
| 一、晶核生成速率..... (290) | 第一节 烧结过程和机理..... (345) |
| 二、晶体生长速度..... (294) | 一、烧结过程..... (345) |
| 三、总的结晶速度..... (298) | 二、烧结推动力..... (346) |
| 四、影响结晶速度的因素..... (299) | 三、烧结机理..... (347) |
| 五、微晶玻璃相变动力学过程..... (302) | 第二节 烧结动力学..... (350) |
| 第三节 液相→液相的转变..... (303) | 一、烧结模型..... (350) |
| 一、液相的不混溶性..... (303) | 二、固相烧结动力学..... (351) |
| 二、分相的成核和生长机理..... (304) | 三、再结晶和晶粒长大..... (357) |
| 三*、旋节分解机理..... (304) | 四、带有液相的烧结动力学..... (361) |
| 四、熔体分相范围..... (307) | 第三节 影响烧结的因素..... (366) |
| 第四节 固相→固相的转变..... (310) | 一、物料活性的影响..... (366) |
| 一、有序→无序转变..... (310) | 二、添加物的影响..... (367) |
| 二、多晶转变动力学..... (313) | 三、气氛的影响..... (369) |
| | 四、压力的影响..... (370) |

第四篇 硅酸盐材料的性质

| | | | |
|--------------------|-------|----------------------------|-------|
| 第十一章 热学性质 | (372) | 二、布里渊区和能带概念 | (416) |
| 第一节 晶格振动的概念 | (372) | 第二节 电导性质 | (418) |
| 一、一维单原子晶格的线性振动 | (372) | 一、电导现象 | (418) |
| 二、一维双原子晶格的线性振动 | (374) | 二、电子导电 | (420) |
| 第二节 比热 | (376) | 三、离子导电 | (424) |
| 第三节 热膨胀 | (379) | 四*、固体电解质材料 | (426) |
| 一、固体热膨胀机理 | (379) | 第三节 半导体材料 | (428) |
| 二、晶体的热膨胀 | (380) | 一、半导体化合物 | (428) |
| 三、玻璃的热膨胀 | (382) | 二、半导体的杂质效应和位错影响 | (429) |
| 四*、复合材料的热膨胀 | (383) | 三、非计量化合物半导体 | (430) |
| 第四节 热传导性质 | (384) | 四、电价控制半导体 | (432) |
| 一*、硅酸盐材料的热传导机理 | (384) | 五、窄禁带半导体 | (432) |
| 二、固体结构对热传导的影响 | (385) | 六、玻璃半导体 | (433) |
| 三*、多相硅酸盐材料的热传导系数 | (387) | 七*、半导体的热效应及电热材料 | (434) |
| 四*、低超声衰减材料 | (388) | 八*、磁场对半导体的影响——磁阻效应和磁性半导体材料 | (435) |
| 第十二章 力学性质 | (389) | 九*、玻璃半导体的开关作用和记忆作用 | (435) |
| 第一节 弹性变形 | (389) | 第四节 介电性质 | (436) |
| 一、虎克定律通式 | (389) | 一、介电常数 | (436) |
| 二、弹性变形机理 | (391) | 二、介电质的导电性 | (439) |
| 三、晶体结构和各种弹性常数的关系 | (393) | 三、介电损失 | (439) |
| 四*、弹性常数和温度的关系 | (394) | 四、介电强度 | (441) |
| 五*、温度补偿材料 | (395) | 五、铁电陶瓷 | (441) |
| 六*、弹性常数和气孔的关系 | (396) | 六*、压电性 | (441) |
| 七、滞弹性 | (396) | 七*、声电效应 | (446) |
| 八、热应力 | (398) | 八*、热释电性 | (446) |
| 第二节* 塑性变形 | (398) | 第五节 磁性质 | (447) |
| 一、塑性变形机理 | (398) | 一、磁现象 | (447) |
| 二、滑移系统和临界分解剪切应力 | (399) | 二、晶体结构对磁性的影响 | (450) |
| 三、影响塑性变形的因素 | (401) | 三、磁畴理论的概念 | (452) |
| 四、多晶体的塑性变形和玻璃的高温变形 | (402) | 四、磁性陶瓷 | (453) |
| 五、蠕变变形 | (402) | 五*、矩形回线铁氧体 | (454) |
| 第三节 材料的断裂 | (404) | 六*、磁泡材料 | (455) |
| 一、断裂的形式和特征 | (404) | 七*、磁性记录材料 | (455) |
| 二、断裂机理 | (405) | 第十四章 光学性质 | (457) |
| 三、静态疲劳 | (410) | 第一节 折射和色散 | (457) |
| 第十三章 电磁性质 | (413) | 一、折射率理论的概念 | (457) |
| 第一节 固体电子理论的概念 | (413) | 二、光窗材料 | (459) |
| 一、晶体中自由电子理论 | (413) | 三、色散 | (460) |
| | | 四、材料的组成和结构对折射率的影响 | |

| | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 响····· (461) | 二、磷光体的种类····· (481) |
| 五*、光弹性材料····· (463) | 三*、激光材料····· (482) |
| 六*、声光材料····· (464) | 第五节* 光学活性和非线性光学····· (485) |
| 七*、电光材料和光的全息存储····· (465) | 一、光学活性····· (485) |
| 第二节 光的反射和散射····· (466) | 二、磁光材料····· (486) |
| 一、反射、漫反射和表面光泽····· (466) | 三、非线性光学材料····· (487) |
| 二、散射····· (467) | 第十五章 材料的化学腐蚀和辐射损伤····· (490) |
| 三*、乳白性和半透明性····· (468) | 第一节 耐火材料的腐蚀····· (490) |
| 四*、光学薄膜材料····· (469) | 第二节 玻璃的化学稳定性····· (492) |
| 第三节 光的吸收和颜色····· (470) | 第三节 混凝土的侵蚀····· (494) |
| 一、光的吸收现象····· (470) | 第四节 固体的辐射损伤····· (495) |
| 二、光学玻璃的光吸收····· (471) | 附录····· (500) |
| 三、颜色的起因····· (472) | 一、元素的离子半径表····· (500) |
| 四*、光学纤维材料····· (475) | 二、一些物质的热力学性质····· (502) |
| 五*、光敏玻璃····· (476) | 三、氧化物标准自由焓与温度的函数关系····· (503) |
| 六*、光致变色材料····· (477) | 四、单位换算和物理常数····· (504) |
| 七*、光电导材料和光电池····· (479) | |
| 第四节 固体的发光和激光材料····· (480) | |
| 一、固体发光现象····· (480) | |

第一篇 硅酸盐聚集状态的结构

第一章 晶体化学

硅酸盐工业所用原料及其制品大多数是以结晶状态存在的物质。然而，不同的晶体具有不同的性质。例如，水泥熟料中的 β - Ca_2SiO_4 能与水发生反应，如果转变成 γ - Ca_2SiO_4 ，则在室温下实际上是惰性的；又如滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 具有滑腻感等等。晶体所具有的性质是由晶体的内部结构决定的，结构发生了变化，性质也就随之发生变化。但是，晶体的结构，又紧密地与晶体的化学组成相联系的。因为质点化学组成的改变，意味着质点在本质上存在着差异，从而在结构中的排列结合方式也就发生了变化。所以，晶体化学的任务，主要是研究晶体的组成、内部结构和性质之间的关系。

第一节 晶体化学基本原理

由于硅酸盐矿物以及硅酸盐工业所用原料及其制品大多是离子晶体，因此本节主要讨论离子晶体的晶体化学原理。

一、晶体中键的型式

通过X射线结构分析，知道晶体是具有空间格子构造的固体。也就是说，晶体中的质点（离子、原子或分子）在空间的排列是很有规律的。然而，质点之间必须具有一定的结合作用力，才能保证它们在晶体内固定在一定的位置上作有规则的排列。当原子和原子通过化学结合力产生了结合时，一般称为形成了化学键。而分子之间的结合一般称为分子间键或范氏键。典型的化学键有三种：离子键、共价键和金属键。三种化学键和分子间键总称为键的四种型式。

硅酸盐中碱金属离子与 O^{2-} 的结合一般认为是比较典型的离子键，而Si—O结合键中，离子键和共价键成分各占50%。根据元素电负性（数据见表1-1）的不同，可以大致估计原子之间化学键的性质。电负性相差较大的元素的原子结合时，即成离子键，而电负性相差较小的则形成共价键。由两元素电负性的差值 $X_A - X_B$ ，可从图1-1中查出该结合键中离子键所占的成分。表1-2给出了一些硅酸盐中常见的原子结合键中离子键所占的成分，可以看出实际上往往形成许多过渡类型的键。

此外，在一个晶体中，不一定只存在一种性质的键，而经常是几种型式的键组合起来构成晶体，对很多硅酸盐晶体来说就是这样。例如在粘土矿物中就存在有分子间键和带共价性的离子键。

二、离子晶体与晶格能

在离子晶体中，晶格的结点上交替地排列着正离子和负离子。例如，NaCl晶体晶格

的结点上交替地排列着 Na^+ 和 Cl^- ，如图1-2所示。图1-2(a)是NaCl晶体的晶胞，(b)为表示NaCl晶体结构常用的示意图。 Na^+ 和 Cl^- 都可分别近似地看成电场为球形对称的点电荷。正、负离子通过静电作用力结合而形成了离子键。离子晶体中离子键的强度可从晶体的晶格能来衡量。

元素电负性值 (X)

表 1-1

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Li 1.0 | Be 1.5 | | | | | | | | | | | B 2.0 | C 2.5 | N 3.0 | O 3.5 | F 4.0 |
| Na 0.9 | Mg 1.2 | | | | | | | | | | | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.1 | S 2.5 | Cl 3.0 |
| K 0.8 | Ca 1.0 | Sc 1.3 | Ti 1.5 | V 1.6 | Cr 1.6 | Mn 1.5 | Fe 1.8 | Co 1.8 | Ni 1.8 | Cu 1.9 | Zn 1.6 | Ga 1.6 | Ge 1.8 | As 2.0 | Se 2.4 | Br 2.8 |
| Rb 0.8 | Sr 1.0 | Y 1.2 | Zr 1.4 | Nb 1.6 | Mo 1.8 | Tc 1.9 | Ru 2.2 | Rh 2.2 | Pd 2.2 | Ag 1.9 | Cd 1.7 | In 1.7 | Sn 1.8 | Sb 1.9 | Te 2.1 | I 2.5 |
| Cs 0.7 | Ba 0.9 | La-Lu 1.1-1.2 | Hf 1.3 | Ta 1.5 | W 1.7 | Re 1.9 | Os 2.2 | Ir 2.2 | Pt 2.2 | Au 2.4 | Hg 1.9 | Tl 1.8 | Pb 1.8 | Bi 1.9 | Po 2.0 | At 2.2 |
| Fr 0.7 | Ra 0.9 | Ac 1.1 | Th 1.3 | Pa 1.5 | U 1.7 | Np-No 1.3 | | | | | | | | | | |

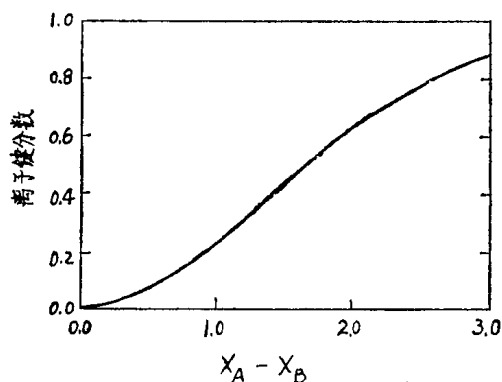


图 1-1 A-B 键的离子键分数与原子电负性的差 $X_A - X_B$ 的关系

表 1-2

| 键 | 离子键 (%) | 共价键 (%) |
|------|---------|---------|
| Na-F | 90 | 10 |
| Na-O | 82 | 18 |
| Mg-O | 73 | 27 |
| Al-O | 63 | 37 |
| B-O | 41 | 56 |
| Si-O | 50 | 50 |

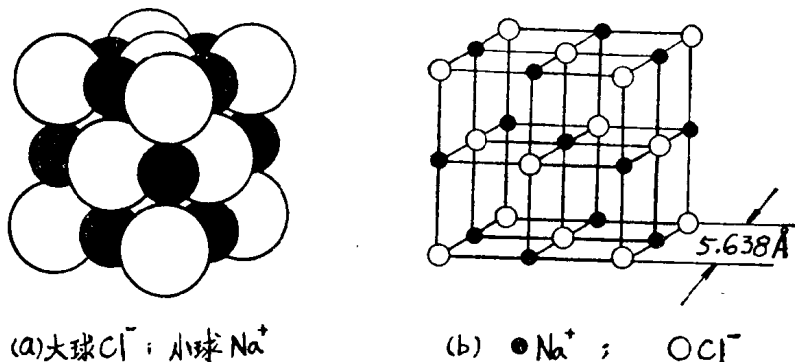


图 1-2 NaCl 晶体的结构

晶格能是将一克式量的离子晶体中各离子拆散至气态时所需的能量。从静电吸引理论可得出晶格能的理论计算公式。

根据库仑定律，两个相距为 r 的正负离子之间的吸引能为

$$u_{\text{吸引}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1-1)$$

式中 $Z_1 e$ 和 $Z_2 e$ 是正离子和负离子所带的电荷。因此，吸引能量随着正、负离子间距离的减小而增大，其相应的变化情况如图 1-3 中下方虚线曲线所示。但是，当正、负离子逐渐接近时，它们的核外电子云之间的泡利不相容斥力也逐步显著，图 1-3 中上方的点划线表示出排斥能量随正、负离子间距离减小而迅速增加。排斥能可以用下式近似地表示

$$u_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n} \quad (1-2)$$

即排斥能与 r 的 n 次方成反比。式中 B 和 n 均为常数。 n 称为玻恩指数，其数值大小与离子的电子层结构有关，列于表 1-3 中。

表 1-3

| 离子的电子层结构类型 | He | Ne | Ar, Cu ⁺ | Kr, Ag ⁺ | Xe, Au ⁺ |
|------------|----|----|---------------------|---------------------|---------------------|
| n | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 |

当正负离子属于不同类型时， n 则取其平均值，如 NaCl 的 n 则为 8。

综上所述，对于一对正、负离子间的势能为

$$u = u_{\text{吸引}} + u_{\text{排斥}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (1-3)$$

由于正、负离子间的吸引能量和排斥能量随离子间距而变化，在一定的条件下，矛盾的双方能达到暂时的、相对的统一和平衡。从图 1-3 中可以看到，正、负离子吸引和排斥的综合能量曲线（实线）上有一能量最低点，对应于此点的 r ，就是离子晶体中正负离子间的平衡距离 r_0 。NaCl 的 $r_0 = 2.819 \text{ \AA}$ 。在此条件下，正离子和负离子之间的吸引和排斥达到了平衡，晶体相对地最稳定。此时

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (1-4)$$

故

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (1-5)$$

将 B 代入 (1-3) 式中，即可得出一对正负离子在平衡距离 r_0 时所具有的势能为

$$u = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-6)$$

对于一克式量的一般二元型离子晶体的总势能则为

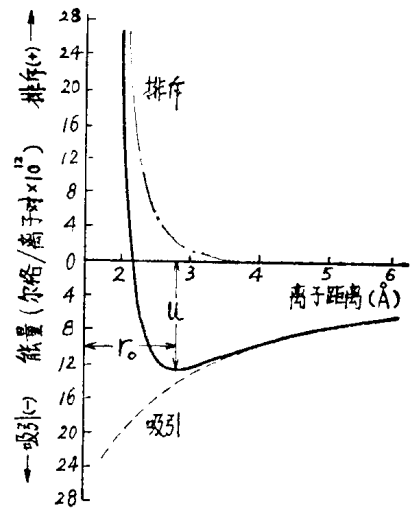


图 1-3 NaCl 中正负离子相互作用的能量和离子间距离的关系

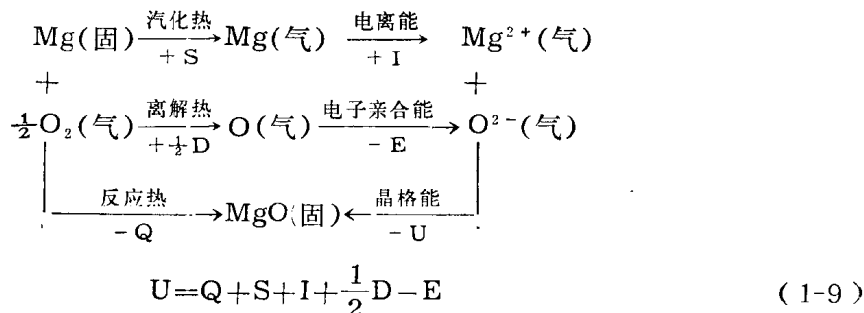
$$u = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 N_0 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-7)$$

而晶格能则为

$$U_{\text{晶}} = -u = \frac{Z_1 Z_2 e^2 N_0 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-8)$$

式中 N_0 是阿佛加德罗常数； A 为马德伦常数，它与离子晶体的结构类型有关。一些常见二元型离子晶体的马德伦常数列于表 1-4。

上面所提出的晶格能计算公式如何用实验验证呢？可以根据热力学原理，利用反应热、汽化热等实测数据和赫斯（Hess）定律求出。例如下述 MgO 晶格能的求法：



这个方法称为玻恩-哈伯循环。表 1-5 是一些卤化物离子晶格能根据 (1-8) 式理论计算值和根据 (1-9) 式实验测定值的比较。总的来说，理论和实际还是比较符合的。

离子晶体的晶格能愈大，则其硬度和熔点愈大，表 1-6 中给出的数据可以说明上述关系。但是，只有在结构类型相同和没有变形的情况下，熔化温度才随晶格能的增大而升高。

表 1-4

理论计算和实验测定的晶格能比较表

| 结构类型 | 马德伦常数 A |
|---|-----------|
| CsCl | 1.763 |
| NaCl | 1.748 |
| 六方 ZnS | 1.641 |
| 立方 ZnS | 1.638 |
| CaF ₂ | 2.52 |
| 金红石(TiO ₂) | 2.40 |
| 刚玉 α -Al ₂ O ₃ | 4.17 |

表 1-5

| 晶 体 | 理论计算值 (千卡/克式量) | 实验测定值 (千卡/克式量) |
|------|-------------------|-------------------|
| NaF | 220 | 217.6 |
| NaCl | 182 | 182.5 |
| NaBr | 168 | 176.9 |
| NaI | 158 | 166.1 |
| KF | 210 | 193.3 |
| KCl | 163 | 166.0 |
| KBr | 155 | 161.3 |
| KI | 144 | 152.3 |

表 1-6

| 氧化物(NaCl型) | 晶格能(千卡/克式量) | 硬 度 (Mohs) | 熔 点 (°C) |
|------------|-------------|------------|----------|
| MgO | 936 | 6.5 | 2800 |
| CaO | 830 | 4.5 | 2560 |
| SrO | 784 | 3.5 | 2460 |
| BaO | 740 | 3.3 | 1925 |

三、决定离子晶体结构的基本因素

(一) 离子半径

一般最外层是惰性气体或18个电子结构型式的离子具有球形对称的电子分布，是无方向性的。并且在典型的离子晶体中，正负离子的极化影响较小，因而，在正负离子接近时，彼此的影响并不大，仍可近似保持其球面对称性。所以我们可以把离子看作是一个圆球体。如前所述，当晶体中正负离子之间吸力和斥力达到平衡时，离子间有一定的平衡距离，这意味着是两个带电的圆球相互结合时所能达到的极限位置；也就是每个离子周围存在着一个一定大小的球形的力的作用圈，其它离子是不能进入这个作用圈的，这种作用圈的半径称为离子半径。在一般情况下，离子间的平衡距离（ r_0 ），即为两个相接触着的离子半径之和。但是须注意，对一个离子的力的作用是无严格界限的。

从 x 射线结构分析不能直接定出离子半径的大小，但可以确定晶面之间的距离。在具有NaCl型结构的晶体中，面间距就是正负离子半径之和（见图1-2），因此，假如能定出某一元素的离子半径，则其他元素的离子半径就可从有关的面间距数据推算出来。离子半径数据见附录一。

在研究晶体结构时，离子半径经常作为衡量键性、键强、配位关系以及离子的极化力和极化率（即可极化性）的重要数据，因此它不仅决定了离子的相互结合的关系，而且对晶体的性质也有很大的影响。

(二) 球体最紧密堆积原理

如前所述，离子既可视作一个具有一定范围的球体，因此晶体中各离子间的相互结合，可以看作球体的相互堆积。根据晶体中质点的相互结合要遵循内能最小的原则，故从球体堆积角度来看，球体的堆积密度愈大，系统的内能就愈小，此即球体最紧密堆积原理。因此，在没有其他因素（例如价键的方向性）的影响下，晶体中的质点在空间的排列是服从最紧密堆积原理的。

球体的最紧密堆积可分为等径球体的堆积和不等径球体的堆积。如果晶体系由同一种质点组成，如Cu、Ag、Au等单质晶体为前一种堆积方式；如系由不同的质点组成，如NaCl、MgO等则为后一种堆积方式。

等径圆球有六方和面心立方两种最紧密堆积方式，如图1-4所示。

这两种最紧密堆积的方法是：首先将各球放在一平面上（图1-5），彼此尽量靠拢，则每个球相邻都有六个球，形成第一层（其球心所在位置标记为A）。此时每三个彼此相邻接触的球体之间则存在有呈弧线三角形的空隙，其中半数空隙的尖角指向图的下方（其中心位置标记为B），另外的半数空隙的尖角指向上方（其中心位置标记为C），两种空隙相间分布。在第二层球放上去时，很明显的是，只有将球体放在第一层球间的空隙上才是最紧密堆积，图1-4中第二层球的中心都落在尖角向下的三角形空隙B上。虽然在放第三层球时也只有将球放在第二层球间的空隙之上才能得最紧密堆积，但是这却可以有两种不同的方式：一种是第三层球体排列的位置和第一层球的完全相同，即重复第一层球的排列方式，圆球是按ABAB……层序堆积的，将这些圆球的球心联结起来，便形成了六方底

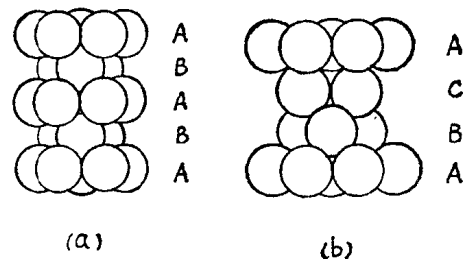


图 1-4 圆球的两种最紧密堆积方式

(a) 六方最紧密堆积；

(b) 面心立方最紧密堆积

心格子，即在这种堆积中可以找出六方晶胞，故称六方最紧密堆积，其中每层圆球构成的面网与(0001)面相平行。第三层球的另一种放法是：将球体放在第一层球间的另外三个相应的空隙（即尖角向上的三角形空隙C）的位置上方，与第二层球互相交错，这样使三层球的排列方式并不重复，而只有放上第四层球时才与第一层球的排列方式重复，形成了按ABCABC……层序的堆积。由于在这种堆积方式中可以找出面心立方的晶胞，其中的相当点按面心立方格子分布，所以称为面心立方最紧密堆积（见图1-6），图1-4(b)中的每层圆球是与立方体中三次轴垂直的平面，即(111)面相平行的。在这两种堆积方式中，每个球体所接触到的同种球体的个数均为12个。

虽然以上两种方式是最紧密堆积，但球体之间还是存在着空隙。如果用空间利用率，即在一定空间中圆球所占体积的百分数来表示球堆积的最紧密程度，那么面心立方和六方最紧密堆积的空间利用率都是74.05%，而空隙占整个空间的25.95%。

最紧密堆积中的空隙，可视包围空隙的球体的配置情况，而将空隙分成两种类型：一为四面体空隙，一为八面体空隙。前者由四个球体环围而成，球体中心连线形成四面体形；后者由六个球体环围而成，球体中心连线构成八面体形，如图1-7所示。八面体的形成可参阅图1-9。从图1-5可以看出每个球的周围都有八个四面体空隙，六个八面体空隙。

因此，由 n 个等径圆球堆积而成的系统，四面体空隙应有 $\frac{n \times 8}{4} = 2n$ 个；八面体空隙应有 $\frac{n \times 6}{6} = n$ 个。在体积上，八面体空隙略大于四面体空隙。

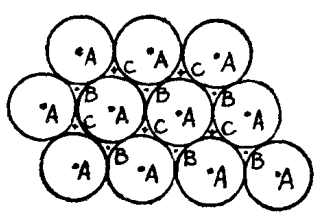


图 1-5

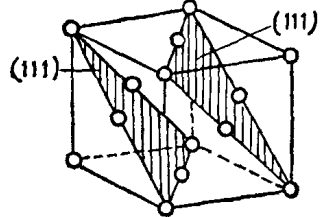


图 1-6

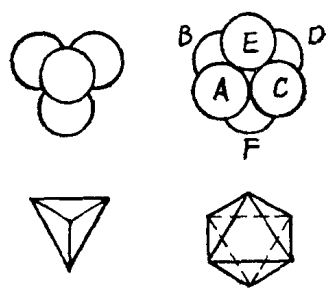


图 1-7

在不等径球体的堆积中球体有大有小，这可以看成由较大球体作为等径球的最紧密堆积后，在其空隙位置中填入较小的球体。稍小的球体填入四面体空隙，稍大的则填入较大的八面体空隙，如果更大，则将使堆积方式稍加改变以产生较大空隙，从而便于填放。这种概念对于许多离子化合物来说，绝大多数的情况是适用的。

从附录中可以看出 O^{2-} 的半径比通常构成硅酸盐晶体的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Na^{+} 等正离子的半径要大得多。因此，可以认为在硅酸盐晶体结构内的离子堆积，主要是 O^{2-} 的堆积，也就是由 O^{2-} 形成一个骨架，而 Si^{4+} 和其他金属离子则填充在由 O^{2-} 堆积后所形成的空隙内。那么究竟多大半径的正离子能填入四面体空隙，或者填入八面体空隙中去呢？也就是说，决定一个离子的配位数大小的因素是什么？

(三) 配位数

一个原子或离子邻近周围的同种原子或异号离子的个数，称之为原子配位数或离子配位数。在NaCl晶体结构中， Cl^{-} 按面心立方最紧密堆积方式排列，而 Na^{+} 就填充在 Cl^{-} 所形成的八面体空隙中。这样，每一个 Na^{+} 周围有六个 Cl^{-} ，因此 Na^{+} 的配位数为6（图1-9）。而在CsCl晶体结构中每一个 Cs^{+} 是填充在由八个 Cl^{-} 包围形成的简单立方空隙中（图1-

8)，因此 Cs^+ 的配位数为8。这是由于 Cs^+ 的半径比 Na^+ 的半径大（ Cs^+ 为 1.82\AA 、 Na^+ 为 1.10\AA ）， Cs^+ 填入的空隙应比八面体空隙更大些，换句话说， Cs^+ 周围比 Na^+ 的周围能排列更多的 Cl^- （在晶体中，每个正离子的周围总是尽可能紧密地围满负离子，每个负离子的周围也是尽可能紧密地围满正离子，否则这个系统便不稳定），所以 Cs^+ 的配位数大于 Na^+ 的配位数。由此可见，配位数的大小是与正离子半径与负离子半径的比值有关的。

图1-9(a)表示在 NaCl 晶体中每一个 Na^+ 的上下、前后、左右共有六个 Cl^- ，呈正八面体结构。从图1-9(b)直角三角形 ABC 中可以得出，负离子按正八面体堆积时，正负离子彼此都能相互接触的必要条件是： $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$ 。如果 $\frac{r_+}{r_-}$ 小于0.414，负离子虽然仍相互密切接触，而正离子却与负离子脱离接触，这时负离子间斥力很大，能量较高，使结构不稳定。当 $\frac{r_+}{r_-}$ 大于0.414时，正离子和负离子能密切接触，而负离子之间却脱离接触，这时正负离子引力很大，而负离子间斥力较小，能量较低，结构稳定。但是，晶体结构的稳定性不但要求正、负离子密切接触，而且还要使正离子周围的负离子愈多愈好，即配位数愈高愈稳定。按照这样的原则，从几何学上也可推导得：当 $\frac{r_+}{r_-} = 0.732$ 时，正离子周围即可安排八个负离子；当 $\frac{r_+}{r_-} > 0.732$ 时，负离子之间将脱离接触。在上述情况下，离子晶体将按立方体结构排列，即正离子在立方体的中心，而负离子在八个顶角上，正离子的配位数为8，例如 CsCl 晶体中的 Cs^+ 。

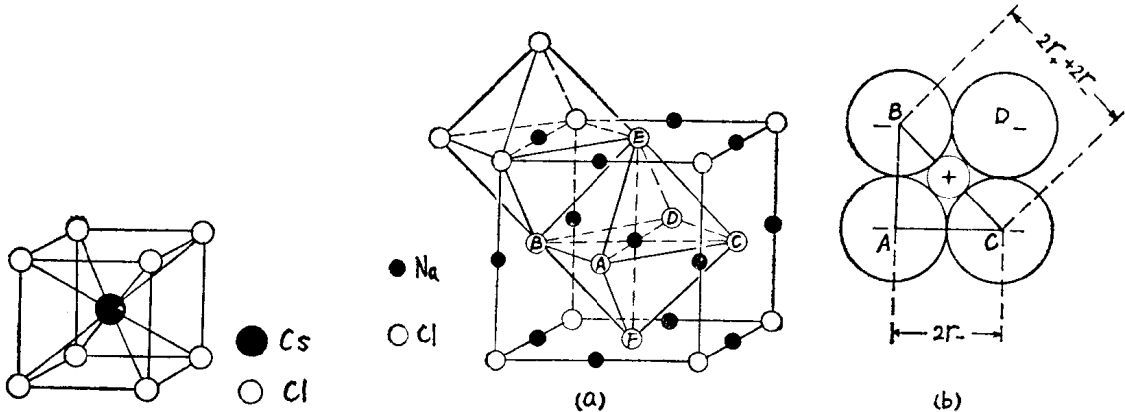


图 1-8 CsCl 晶体结构

图 1-9 NaCl 晶体的正八面体结构与正八面体中正负离子在平面上的排列

因此，可以看出离子晶体结构中正离子配位数的大小是由结构内正离子和负离子半径的比值来决定的。

用简单的几何关系可以计算出形成不同结构时 r_+ 和 r_- 之比的极限值，如表1-7所示。图1-10绘出了常见负离子配位多面体的形状。因此在知道硅酸盐晶体是由什么离子组成后，从 r_+/r_- 比值就可以确定正离子的配位数和形成的负离子配位多面体的结构。但是，在许多复杂的硅酸盐矿物中，配位多面体的几何形状不象理想的那样有规则，甚至在有些场合下，可能会出现较大的偏差。在有的晶体中，每个离子的环境不一定完全相同，所受的键力也不一定均衡，因此会出现一些特殊的配位情况。

正负离子半径比值与配位数的关系

表 1-7

| r_+/r_- 值 | 正离子的配位数 (Z) | 负离子多面体的形状 | 实 例 |
|-------------|-------------|-----------------|---|
| 0.000~0.155 | 2 | 哑铃形 | 干冰 CO_2 |
| 0.155~0.225 | 3 | 三角形(图1-10 a) | B_2O_3 |
| 0.225~0.414 | 4 | 四面体形(图1-10 b) | SiO_2 、 GeO_2 |
| 0.414~0.732 | 6 | 八面体形(图1-10 c) | NaCl 、 MgO 、 TiO_2 |
| 0.732~1.000 | 8 | 立方体形(图1-10 d) | ZrO_2 、 CaF_2 、 CsCl |
| 1 | 12 | 立方八面体形 复七面体形 | Cu Os |

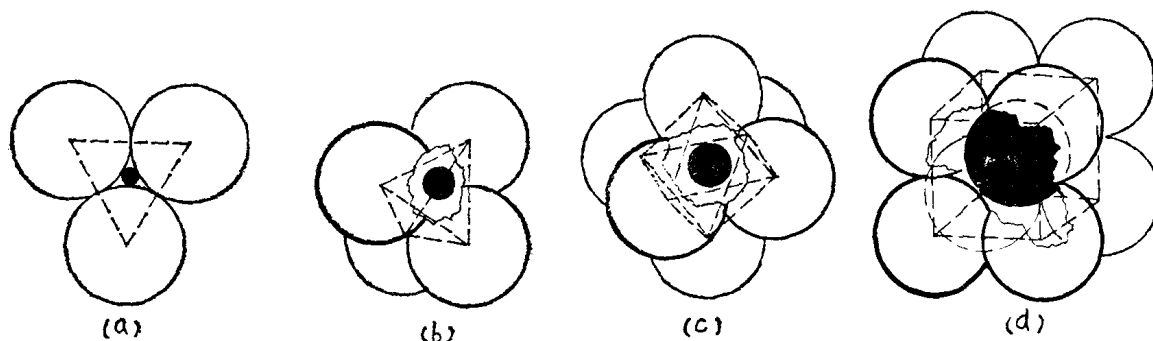


图 1-10 常见负离子配位多面体形状

表1-8给出了多种正离子与 O^{2-} 结合时常见的配位数。可以看到硅酸盐晶体结构中主要正离子的配位关系如下： Si^{4+} 经常存在于四个 O^{2-} 形成的四面体的中心，形成硅氧四面体（以 $[\text{SiO}_4]$ 表示）作为硅酸盐的基本结构单元。 Al^{3+} 一般位于六个 O^{2-} 围成的八面体中心，但也可以取代 Si^{4+} 存在于四面体中心，即 Al^{3+} 与 O^{2-} 可以产生 4 或 6 的配位。因此在许多铝硅酸盐中，铝一方面有以铝氧八面体（以 $[\text{AlO}_6]$ 表示）的形式存在；一方面有以铝氧四面体（以 $[\text{AlO}_4]$ 表示）的形式与硅氧四面体一起存在，构成硅（铝）氧骨干。在极少情况下，如在红柱石晶体中， Al^{3+} 也有由五个氧离子包围的场合。 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 一般则位于六个氧离子形成的八面体的中心。

表 1-8

| 配位数 (Z) | 正 离 子 |
|---------|---|
| 3 | B^{3+} |
| 4 | Be^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Si^{4+} 、 P^{5+} |
| 6 | Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} |
| 8 | Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} 、 TR^{3+} ① |
| 12 | K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 TR^{3+} |

① TR^{3+} ——稀土离子。

必须指出，决定一个离子配位数的因素很多，有温度、压力、正离子类型、极化性能以及正、负离子的半径比值等。然而，对于典型的离子化合物来说，在通常的温度和压力条件下，如果离子的变形现象不发生或者变形很小时，它们的配位情况主要决定于正、负离子半径的比值，否则应该考虑离子的极化对晶体结构类型的影响。