

硅酸盐物理化学专论

H. A. 托洛波夫 著

科学出版社

81.5

189.02

硅酸盐物理化学专论

H. A. 托洛波夫 著

张 綬 庆 等 译

科学出版社

内 容 简 介

一九五九年苏联科学院硅酸盐化学研究所所长 H. A. 托洛波夫教授曾来我国讲学。本书系从他的讲稿译出,共分十二讲,介绍了硅酸盐物理化学某些专门性问题的最近研究成果和硅酸盐工艺学中某些物理化学问题,其中包括作者本人在这方面的研究工作和心得。

本书可供硅酸盐工程技术、科学研究和教学人员以及高等院校无机化学与硅酸盐工艺学专业的高年级学生参考之用。

硅酸盐物理化学专论

H. A. 托洛波夫著

张綬庆等译

科学出版社出版 (北京朝阳门大街117号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

1960年7月第一版 书号:2216 字数:141,600

1960年7月第一次印刷 开本:787×1092 1/18

(京)0001-9,030 印张:6 8/9 插页:1

定价:0.78元

目 录

一、序論	1
二、硅酸盐的結構	9
三、相图的研究	15
四、压力对转变温度的影响及共熔物的結晶过程	24
五、含固溶体体系的結晶过程	33
六、固相反应	44
七、矾土及粘土矿物	55
八、莫来石的結晶問題	68
九、水泥熟料的烧成过程	77
十、水泥熟料的煅烧	89
十一、波特兰水泥熟料	102
十二、水泥的水化	115

一、序 論

許多重要的使用硅酸盐材料的国民經济部門,如黑色和有色冶金、建筑工程、交通运输、汽車及飞机制造工业等部門的新技术的高速发展,均以水泥、混凝土、建筑材料、耐火材料、玻璃、磨料、搪瓷和其他酸盐材料生产的高速发展为先决条件。

此外,新品种硅酸盐材料的生产也在普遍发展,如蒸压建筑材料构件、合成石英、超高温耐火材料、合成云母及石棉、玻璃纖維等等。

在这种情况下,相应地发展硅酸盐技术理論基础的学科就成为非常急迫的一项任务了。

这些学科正如苏联第一个水泥及其他胶凝材料教研室(1912年)的組織者 B. A. 金德(Кинд)教授所指出的,包括有矿物学与岩石学、硅酸盐物理化学、热工学及硅酸盐工业設備及机械学。

在本书中仅拟討論与化学有关的問題,也就是硅酸盐物理化学。硅酸盐化学的任务是研究很多复杂的和至今研究尚少的問題,熟識这些問題对有效地改善現有的生产設備和創造新品种硅酸盐材料是必需的。

这方面的問題主要有:

- 1) 硅酸盐体系非均相平衡理論——这是硅酸盐物理化学特別深入而詳尽地研究过的部分;
- 2) 晶态、玻璃态及液态硅酸盐的理論;
- 3) 硅酸盐体系的固相反应。

硅酸盐物理化学不仅在理論上有着重大的意义,对解决硅酸盐材料的实际問題也是很重要的。

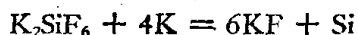
作为硅酸盐工业基础的硅酸盐物理化学,是一門比較年輕的学科。它的特点是資料的累积十分迅速,愈来愈多地运用了新的研究方法。今天这門学科正处在发展的初級阶段,可以預料,在五年或十年之内,它必会有很大的发展。

硅酸盐化学最初的一些基本的科学原理是伟大的俄国化学家 Д. И. 門捷列夫建立的。这些原理在今天仍有其重要意义。在建立周期表的时候 Д. И. 門捷列夫最后确定硅为四价。

在自然界中,以石英、蛋白石、玉髓和其他矿物的形态广闊分布的二氧化硅

(SiO₂), 在十八世紀被認為是“土質中最均勻、最簡單和最基本的物質”。氫氟酸的發現及其對二氧化矽的作用是發現新化學元素“矽”的一個重要步驟。

拉瓦錫在 1787 年即曾假設二氧化矽為某種未知金屬元素的氧化物，但到 1822 年才發現矽氟化鉀用金屬鉀在紅熱下處理發生如下的反應：



由此可以獲得純粹的元素矽。

但是直到 Д. И. 門捷列夫的研究以前，沒有準確地確定矽的價鍵性，它在其他元素間的位置也是未知的。在門捷列夫發現以後，我們知道矽是屬於元素周期表中的第四族元素（與碳、鈦、錳、鉛、錫、鉛一起）。

第四族元素在化學性質上的相似性，只是到今天才特別明顯地揭示出來。Д. И. 門捷列夫在科學上的偉大成就，愈來愈明顯地被證實，例如矽、錳的化學性及物理性的相似決定了它們最重要的共同性質，即對電的半導體性。在周期表發表的當時錳尚未為化學家發現，而門捷列夫天才地在這個元素發現之前即預言它的存在。Д. И. 門捷列夫稱錳為類“矽”元素。

根據矽元素在周期表中的位置所得出的另一個重要結論是：矽元素及其化合物的性質是第四族元素中典型的代表。如看一下矽與其他第四族亞族元素——錳、錫、鉛、鈦、鉛及鈦的關係，可以看到，由外層電子數決定的中性元素矽的熔點較接近於含錳的這一亞族（元素晶格類型相同，晶體外型一樣）；如觀察離子狀態的性質，則矽化合物的結構與性質較接近於含鈦的亞族元素。

這種狀態，對目前利用第四族元素化合物製造高溫耐火材料有很重要的意義。

茲列出含鈦的這一亞族元素氧化物的熔化溫度，可以確信這些氧化物對今後耐火材料工藝是很有意義的。

氧化物	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	ThO ₂
熔點, °C	1713°	1825°	2700°	2770°	3050°

當然應該注意到，製造耐火材料的可能性，不只是決定於熔點，但從上列情況可以看出元素周期表在矽酸鹽科學中的作用。

其次由周期律得出的對於矽酸鹽化學有重要意義的規律，是一系列不屬於第四族的元素，可以生成性質與矽化合物類似的化合物，這對於矽酸鹽工藝也很重要。如對高鋁水泥及尖晶石質耐火材料很重要的鋁酸鹽；對無線電陶瓷很重要的鈦酸鹽、錳酸鹽、鉛酸鹽、錫酸鹽；組成鈉硼矽系去鹼玻璃、低熔點搪瓷和釉的硼化合物；組成特殊玻璃和個別耐火材料的某些磷酸鹽化合物。

碳和矽在周期表中的位置接近有極大的意義。碳的化學，即由碳組成的化合物

的化学是化学科学中一个非常重要的部门,并有較久的历史,到目前已經有儿百万个化合物;而硅的有机化学則是一个比較年輕部門。不过硅有机化合物的发展很快。在硅酸盐工业中,硅有机化合物用作耐热漆、顏料、潤滑油和有机硅橡胶等等日益获得显著的发展。根据目前的发展情况,硅化学可以分为以下几个分科:

- 1) 非氧化物硅化合物化学(硅的氢化物、硼化物、鹵化物及碳化物等)。
- 2) 硅有机化合物化学。
- 3) 硅氧化物或硅酸盐化学。

这里我們是讲最后一門的硅化学。

Д. И. 門捷列夫是硅酸盐化学中另一极重要原理的发现者,在他的“关于硅酸盐的化学組成及结构的論文中, Д. И. 門捷列夫发表了至今仍是硅酸盐化学及物理化学基础的一系列根本性的見解。

在这篇論文中, Д. И. 門捷列夫特別強調指出:在硅酸盐中存在着无数与合金一样的組成可变的化合物;同时他还指出了在鋁硅酸盐中氧化硅为氧化鋁所置換的可能性,这项預言在廿世紀已为鋁硅酸盐及硅酸鋁的結晶化学研究結果所証实。

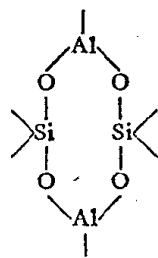
硅酸盐化学发展的下一阶段是 В. И. 維尔納德茨基(Вернадский)院士創立了复合鋁硅酸及水化物的著名理論,它的基本論点是关于所謂高岭土核的概念,这种核具有高的稳定性,并为一系列最重要鋁硅酸盐结构的基础。

В. И. 維尔納德茨基的理論在硅酸盐化学的发展中曾起过很大的推动作用,虽然他的論点并未都为以后的 X-射綫分析所証实。硅酸盐的生产过程一般是在高温下进行的,硅酸盐在高温下的相平衡研究在发展硅酸盐化学的过程中起了很大的作用。

相平衡的一般科学原理,是由 J. W. 吉布斯(Gibbs)建立的,相律是自然界的基本定律之一,相平衡定律,首先在 J. H. 范荷甫(Van't Hoff)的研究工作中得到了实际的运用。他研究了德国有名的斯塔地方的盐类体系的物理化学平衡。

挪威的有名学者冶金学家約翰·弗格特(John Fogt)最先提出了把相律运用于研究硅酸盐熔体結晶过程的想法。弗格特通过冶金渣结构的研究証实了自己的見解,他的許多实验观察对于我們今天的研究工作仍很有价值。不过在弗格特的时代,高温实验技术的水平还很低,不可能得出象相图这样的实际結果。

与弗格特同时代的法国化学家与冶金学家 H. 呂查特利(Le chatelier)在硅酸盐方面做出了很出色的研究工作,波特兰水泥的结构、粘土热譜的最初研究和在高温下准



确测量温度用的鉑-鉑銻合金热电偶的創造都是他的功績。

呂查特利关于石英多晶、冶金炉中金属与炉渣之間的杂质分布的研究以及其他許多硅酸盐化学方面的研究成果也是很出名的。

。差热电偶的发明、实验室用鉑絲电炉的創造及美国科学家建立的靜的热分析法，即加热与淬火法是硅酸盐研究方法向前发展的一大步。

热分析方法的这些大的改进，以及結晶物質的晶体光学分析方法的发展，特别是用油浸法測定折射率的发展，有力地促进了硅酸盐体系相图的研究。最初的这些研究工作的中心，大致在同一时期在俄国和美国同时建立了起来。

这方面的先驅者有 Ф. Ю. 列維遜-列森格(Левисон Лессинг)院士和迭托(Deto)，前者先后在尤利也夫斯克(Юрьевск)大学(現在的埃斯特尼亚社会主义共和国塔尔士斯克大学)及列宁格勒工学院，后者在华盛顿卡奈其研究所的地球物理研究室組織了硅酸盐体系相图的系統研究。現在許多从事硅酸盐研究工作的研究所都在进行这方面的研究。

晶态、液态和玻璃态硅酸盐的基本特性及結構理論，对于了解許多重要硅酸盐材料的基本性質有非常重大的意义。

俄国学者 A. B. 加多林(Гадолин)得出晶体外形的对称有 32 羣的結論，构成了現代結晶学的基础理論。俄国的天才学者 E. C. 費多罗夫(Федоров, 1853—1919)創立了 230 对称空間羣的理論，奠定了現代晶体結構的理論基础。

他把自己发明的用經緯台进行矿物分析的新方法运用到矿物学和岩石学的实际研究工作中。这种經緯台現在是以他的名字命名，叫做費氏台。

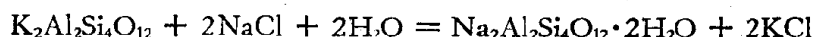
广泛用于研究硅酸盐单晶、硅酸盐粉末以及硅酸盐玻璃微观結構的 X-射綫衍射法对硅酸盐科学的发展起了非常重大的作用。关于用 X 射綫研究玻璃結構的問題，目前列宁格勒硅酸盐化学研究所物理研究室的 E. A. 波賴伊柯席茨(Порай-Кошиц)教授正在大力发展。

研究硅酸盐在高温高压下合成，特别是硅酸盐水热合成問題的先驅者，有俄国学者 K. Д. 赫魯晓夫(Хрущов)、И. И. 列母貝尔格(Лемберг)和 E. О. 拉加尔莫(Лагармо)等人。在硅酸盐物理化学发展的初期，即十九世紀末叶，对一系列重要的硅酸盐矿物进行了合成。合成的硅酸盐在許多情况下与天然产的不同，不含有化学的和机械的杂质。因此可以供作各种硅酸盐物理性質的細致研究；同时对它們的組成和結構也可得到較詳尽的了解。还有，用合成法可以合成出各种具有可貴的物理性能和化学組成的硅酸盐，这类硅酸盐矿物在自然界的出产只局限在某些个别地区或一般沒有出产(如电石英、云母和石棉等)。硅酸盐合成的方法可以分成如下主要

两类:

- 1) 在常压下合成;
- 2) 在高压下在封闭的玻璃容器、高压釜或钢弹内合成。

用第二种方法合成需要使用专门的设备, 一般来说在这种条件下进行实验是比较复杂的, 并且在封闭的玻璃或金属容器内要安装精确的温度和压力记录装置。然而采用水热法所得的结果有很大的价值, 因为在自然界硅酸盐形成的很多过程, 特别是地壳内部, 是在高压下进行的。许多硅酸盐, 特别是含氢氧根的硅酸盐, 一般只能在高压条件下生成。在这种条件下由水溶液合成硅酸盐的研究, 在高里也夫斯克大学(现在的塔尔士土斯克大学)工作的俄国学者们居于领先的地位。他们在十九世纪中叶即开始了这方面的工作。列母貝魯格在那里合成了方沸石(组成为 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的含水铝硅酸钠), 他用的方法是将白榴石粉 ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) 放在封闭容器内的氯化钠溶液中, 在 $180-193^\circ\text{C}$ 的温度下加热, 在几个月里按下列反应合成的:



用同样的方法由氢氧化铝、水玻璃和碳酸钠或硫酸钠溶液的混合物, 在 180°C 加热合成了钠沸石 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。彼得堡军事医学院的教授赫鲁晓夫是最有天才的实验家之一, 他最先设计了在高温高压下合成矿物用的钢制高压釜。他由水溶液中合成了云母、角闪石、石英和其它硅酸盐矿物。

现在水热合成法广泛地用在硅酸盐物理化学及硅酸盐矿物学方面的研究, 用这种方法制成了很多钙和镁的水化硅酸盐、高岭石、长石、叶蜡石、云母、石棉、蒙脱石、蛇纹石和滑石等。

R. 罗伊(Roy)和他的合作者, 在研究硅酸盐体系固相关系的工作中广泛地采用了水热合成法, 还有巴列尔(Barer)及其合作者在研究工作中用此法合成了很多沸石类及其他合成铝硅酸盐。

对于矿物学和硅酸盐物理化学的研究及它们的进一步发展, 分类的问题有很大的意义。

现在采用最多的分类方法有两种: 1) 以 X-射线结构分析为基础的结晶化学分类法; 2) 以硅酸盐体系状态图的研究为基础的物理化学分类法。

结晶化学分类法是硅酸盐结构学方面所熟悉的一种分类法, 在这个分类法中, 最近补充的新发现的链状结构硅酸盐将在下一讲详细介绍。

在这里应特别指出的一点是, 根据 H. B. 貝洛夫(Белов)的研究阐明了岛状硅酸盐结构的多种型式, 在这类硅酸盐中同时存在有 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 型的正硅酸根和 $[\text{SiO}_7]^{6-}$ 型的正二硅酸根。属于这类的硅酸盐有:

1) 綠帘石, 1954 年魯瑪諾娃 (Руманова) 和貝洛夫曾加以研究它的結構式是 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}\text{OH} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeO}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{OH}$

在化合物中正硅酸根或者正二硅酸根聚集在同一个結構中, 在綠帘石的結構中, 第十二个氧原子是未参与硅酸根的。

2) 黝帘石, 它的結構式是



与綠帘石一样, 黝帘石虽然是普通的正硅酸盐型, 而它的結構則是复合的, 即含有正硅酸盐 $[\text{SiO}_4]$, 也含有正二硅酸盐 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 羣。在黝帘石的結構中第十二个氧原子与硅是不結合的。

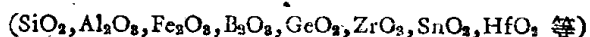
結晶化学的分类法虽然对反映硅酸盐結構和性質間的关系具有无可置疑的优越性, 不过这种分类法現在还远沒有全面地运用到所有的硅酸盐的分类上, 有許多在实际工艺上非常重要的硅酸盐的結構, 例如在鈣碱玻璃晶析时生成的 德维特利塔 透石以及其他某些矿物, 到目前还未进行研究, 鋁硅酸盐水化物中的許多原子和原子团的位置, 例如氫氧基的位置也还未研究。

因此采用硅酸盐物理化学的分类法也有很大的优点, 因为它把各个結晶硅酸盐都看作是該物理化学体系的結晶相。

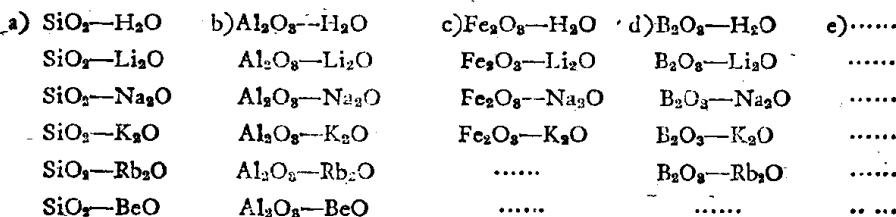
这种分类法在实际的应用上是很方便的, 它并且还包包括有如鋁酸盐、磷酸盐、鋇酸盐、錫酸盐、硼酸盐和其他对硅酸盐工艺学甚为重要的化合物体系, 虽然严格地讲这些都不是硅酸盐。

这种分类法如下:

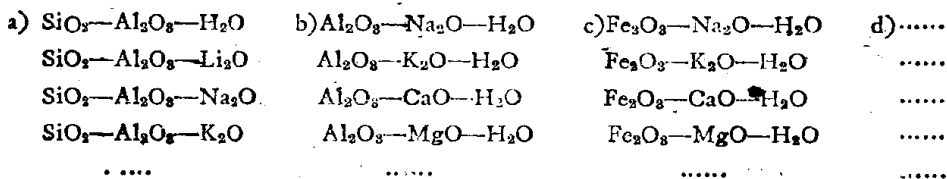
1) 单元体系:



2) 二元体系:



3) 三元体系:



4) 四元体系。

5) 五元及多元体系。

我們在“硅酸盐工艺的物理化学体系”一书中,也采用了这种体系的划分方法。

如所周知,美国陶瓷学会也出版了类似的一本书,叫做:“陶瓷工作者用相图”。苏联出版的这书和美国出版的这本书不同,除列示了体系的状态图之外,还列入了这些体系结晶相的光性数据及其不变点的表。我們认为一般在实际工作中使用相图时,这些資料也是很需要的。

現在再談一下硅酸盐物理化学的目前状态,应该指出,这門比較年輕的科学,一方面不断地发展,而同时它的发展还有一定的不平衡性:硅酸盐结晶化学部分的发展是最完整、最充分的,但对玻璃态和液态硅酸盐原子結構問題的研究还很不够。

硅酸盐体系的非均相平衡学說是硅酸盐物理化学最发展的一个部分,今后这方面的研究应向某些已完全确定的方向发展,这点以后还将談到。关于硅酸盐体系固相反应学說的发展很迅速,它的作用也日益显著。硅酸盐的高熔点和硅酸盐晶格中化学鍵的強度,是这方面专家們特別感到兴趣的問題。硅酸盐胶体化学、硅酸盐热化学及在水热和超临界条件下发生的过程的理論研究还不多,但这方面是极需要发展的。

随着各国硅酸盐研究工作的蓬勃发展,新的研究所及实验室的建立,毫无疑问,在今后的几年里,将大力地开展所有这些問題的研究。

在这一册将要結束的时候,想簡短地提一下对于发展我們这門科学一般理論問題非常重要的某些基本問題。

在硅酸盐結構的研究方面,必須开展含水硅酸盐結構的研究,特别是对粘土类矿物,因为关于它們的結構还有許多重要的問題未解决,如何說明配位在四面体和八面体中的阳离子的异质置換,以及氢氧离子团和水分子的定位,所有这些都是目前还没有解决的問題。

含水硅酸盐結構中氢鍵的存在和定位的闡明,同样是结晶化学中很重要的課題。今后稀土元素硅酸盐結構的研究,应提到重要的地位,因为这类元素的原子序数相当于对 X-射綫有強分散能力的元素。

发展玻璃态和无定形硅酸盐結構的研究是非常重要的。在这方面发展 X-射綫小角衍射法和扩大它的应用范围是有前途的。

在硅酸盐体系非均质平衡的研究方面,稀土元素和分散元素氧化物与氧化硅、氧化铝、氧化鉄以及其他許多氧化物的簡單体系的研究是很重要的。

另一方面,多元体系的研究,特別对那些在工艺上有价值的体系,即与高技术指

标的水泥、玻璃、珢瑯、搪瓷及陶瓷材料的組成有关的体系应加以发展。

此外还应开展性质与典型硅酸盐相近的体系，即锆酸盐、磷酸盐、铍酸盐、钛酸盐、铌酸盐、钽酸盐、钨酸盐、钼酸盐等体系的研究。

在理論方面，应该深入探討含固溶体体系中有关相平衡方面的问题。用中子衍射、电子衍射、紅外光譜和順磁共振等新方法可以探明硅酸盐的許多微觀結構；同时給研究工作者还提供了改变各种硅酸盐性能的新方法和新手段。

进一步发展高温高压下人工合成矿物的技术及其过程的研究，其中包括采用各种化学反应用的矿化剂和催化剂的研究也有很重要的意义。

这里仅是一般地指出了今后硅酸盐物理化学发展的途径，总的說来，可以完全相信，在最近时期内，这門科学必会有很大的发展。

[張 綏 庆 譯]

二、硅酸盐的结构

如所周知，最先在矿物学中采用的许多研究方法有力地促进了现代硅酸盐化学的发展。这些方法有：最先用于研究粘土矿物的热分析法，化学定性分析法，主要以结晶光学为基础的显微镜研究法。

在结晶格子的 X-射线衍射现象发现之后，遂开始用 X-射线法研究晶体的结构，其中也包括硅酸盐的结构。最初是研究组成比较简单的晶体，如氯化钠、铜、闪锌矿等。

在本世纪的二十年代，即在 25—30 年以前，在英国曼彻斯特著名的英国物理学家布拉格父子(W. Bragg, H. Bragg)的实验室里，最先开始广泛地研究了硅酸盐的结构，跟随着这些英国物理学家工作的还有其他各国的一些青年科学家。研究和阐明硅酸盐晶体结构的理论基础，是由伟大的俄国结晶学家 E. C. 费多罗夫院士奠定的，他最初提出了晶体空间格子的结构理论。如所周知，费多罗夫的数学理论提出了晶体结构可能有的全部类型，这些晶体结构可以看作是由分散在空间的点构成的对称分布的体系。费多罗夫证明了点的空间群符合晶体对称规律的有 230 种类型。

利用 X-射线的研究，使我们能进一步了解化学物质的真实结构，也就是能使我们了解分布在晶体空间格子各个点或结点上的物质微粒(原子，离子，原子团和分子)的性质。研究硅酸盐的结果证明，其结构中最重要物质微粒主要是不同的带正电荷或负电荷的离子，即阳离子和阴离子。在鉴定晶体结构时，最重要的是离子的几何尺寸，通常离子是具有一定半径(所谓离子半径)的球体；其次是它们的静电荷量，电荷的互相作用是晶体格子稳定的前提。最初研究的是最普通的硅酸盐结构，如橄榄石、辉石、角闪石、绿宝石等。

硅酸盐的结构单元主要是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (图 1)。在四个氧离子中间包围着一个硅离子的这种四面体的配置，决定于硅和氧的离子半径比，并须使带同电荷的氧离子不互相接触。

带同电荷的离子接触必然产生互相排斥的作用力，这样结构就变得不稳定。因此，包围在阳离子周围的阴离子数，即所谓配位数，是同离子半径同等重要的一个决定结构的指标。

下面列举构成最普通硅酸盐结构的主要离子的半径。

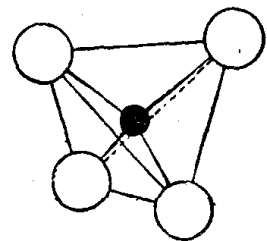


图 1 硅氧四面体

表1 构成硅酸盐的某些化学元素的离子半径

Na ⁺ —0.98 Å,	Mg ²⁺ —0.78 Å,	Al ³⁺ —0.57 Å,	Si ⁴⁺ —0.39 Å,
K ⁺ —1.33 Å,	Ca ²⁺ —1.06 Å,	Fe ²⁺ —0.67 Å,	Ti ⁴⁺ —0.64 Å,
	Ba ²⁺ —1.43 Å,	Cr ³⁺ —0.65 Å,	Zr ⁴⁺ —0.87 Å,
	Fe ³⁺ —0.83 Å.		

前面已经讲过,在硅酸盐中,包围着硅的氧离子数,即硅的配位数是4。铝的配位数可以为4,在这种情况下,硅酸盐结构中的硅可以被铝置换形成铝硅酸盐。此外,铝的配位数又可以为6,即处在分布于八面体的顶点的6个氧离子的包围中。铝在铝酸盐(如高岭石和微晶高岭石)结构中的情况就是这样。

镁离子常见的配位为[MgO₆],这是辉石、角闪石及橄榄石类矿物结构的特征。尖晶石和方镁石中镁离子的配位数为4。三价铁离子的配位数和镁离子相同,也是6。因此,应该把硅酸盐的结构看成是阴离子多面体的综合。这些多面体可能是四面体、八面体、六面稜柱体、立方体和十二面体,处在它们中间的是各种阳离子,顶点则是氧的阴离子,这些阴离子是与相邻的多面体共有的。最初用X射线研究硅酸盐的结果证明,多面体中的硅氧原子团可能有不同的特征。

首先,可能存在有独立的硅氧四面体,它们是通过中间的阳离子连在一起的,这是一种由硅和氧组成的单体原子团。其次,可能形成由2,3,4或6个四面体组成的独立团。这些是硅氧的二元团、三元团、四元团、六元团。最后一种原子团的类型是由硅氧四面体组成的连续的链,如链状的多元团(图2)

——由同样的四面体构成的层(图3),或者是网状或者是层状的多元团,还有一种是连续的三元格子或空间网状

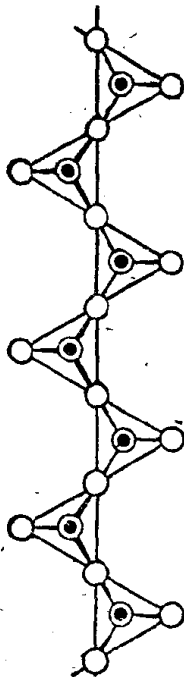


图2 硅氧四面体组成的链状结构

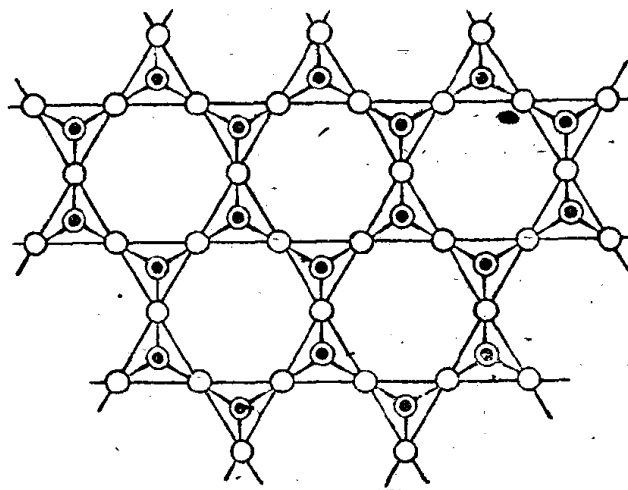


图3 硅氧四面体组成的层状结构

多元团。如此,硅酸盐结构的分类大约在1930年的时候提出来的。在现代的矿物学、

硅酸盐物理化学、普通化学及物理化学、固体物理学和结晶化学的教科书中，对硅酸盐的结构都是采用这种分类。这种分类法如表 2 所示：

表 2 硅酸盐结构的分类

硅氧原子团	原子团的结构	已研究的结构例子		结构类型
		结构式	矿物	
$[\text{SiO}_4]^{4-}$	独立的四面体	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$	镁橄榄石	岛状结构类
$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	二元四面体	$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	辉方柱石	
$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	三元四面体	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	硅灰石	
$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	六元四面体	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	绿宝石	
$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-\infty}$	链状	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	顽火辉石	链状结构类
$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$	带状	$\text{Mg}_7(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$	角闪石或普通角闪石	
$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-\infty}$	层状	$\text{Mg}_3(\text{OH})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	滑石	层状结构类
$[\text{SiO}_2]^{0-\infty}$	三元状架	$\text{Si}_4\text{O}_8 = [\text{SiO}_2]_4$	石英	三元架状结构类
$[(\text{Al}_1\text{Si}_2)\text{O}_6]^{1-\infty}$	三元状架	$\text{K}[(\text{Al}_1\text{Si}_2)\text{O}_6]$	正长石	
$[(\text{Al}_1\text{Si}_2)\text{O}_6]^{1-\infty}$	三元状架	$\text{K}[(\text{Al}_1\text{Si}_2)\text{O}_6]$	石榴石	
$[(\text{Al}_1\text{Si})\text{O}_4]^{1-\infty}$	三元状架	$\text{Na}[(\text{Al}_1\text{Si})\text{O}_4]$	霞石	

在以后的大约 25 年内，这方面的情况很少改变。只是在最近 3—5 年来，在硅酸盐结晶化学方面才出现了一系列新的变化，这些变化的结果，对硅酸盐结构的学说有了很大的补充。

关于这些结果，想在这里详细地谈一下。

获得成就最大的是属于连续链状原子团结构的硅酸盐类的研究。同时，在各种水化硅酸钙的研究方面，苏联莫斯科结晶学研究所、高尔基大学和德意志民主共和国柏林结晶学研究所也做了许多工作。这些水化硅酸钙是水泥硬化过程中，特别是蒸压或水热处理制成的建筑材料制品和构件硬化过程中生成的矿物。阐明了这些矿物中有许多是属于链状结构的。例如，一般结构式为 $6\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的硬硅钙石，即可看作是含少量水的硅灰石。H. B. 别洛夫和 X. C. 马梅道夫(Мамедов)研究了这种矿物；确认其中有一种新型的链状原子团，它的结构式为 $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ ，其几何形状如图 4。由图可见，这种矿物的结构整个是由成对的硅氧四面体组成的链或带，这些硬硅钙石的带具有负自由电荷，它们互相由中心为钙离子、顶角为氧离子构成的八面体或三棱柱体的柱子连接起来。这柱子的轴与链的轴沿同一方向伸展，氧离子则与硅氧四面

体共有。如此,发现了一种新型的原子团。

其次,这些科学家们还研究了硬硅钙石的脱水产物,即无水偏硅酸钙——硅灰石。这种矿物最初以德意志民主共和国科学家巴尔尼克(Barnik)的研究工作为基础进行分类时,被看作是三元岛状原子团 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 硅酸盐的一种。而原来的含水硬硅钙石完全是链式结构,很难想象在失掉少量的水之后,结构会发生如此深刻的变化。别洛夫和馬梅多夫也证实了硅灰石与硬硅钙石一样是属于链状结构的硅酸盐(见图5)。

硬硅钙石在转变为硅灰石时发生两种变化,首先是带状或成对的链断开变为单条的链;其次是链中四面体的相对位置略发生转动,如图所示。在苏联科学家进行研究的同时,德意志民主共和国 E. 梯洛(Thilo)教授,席夫·多伦貝尔盖尔(Schiff-Dornberger)教授和 F. 列保(Lebau)对近似硅灰石的偏硅酸盐的结构也作了许多研究。在这些研究中发现了一些如图6所示的新型的硅氧链。在链状结构中除发现了

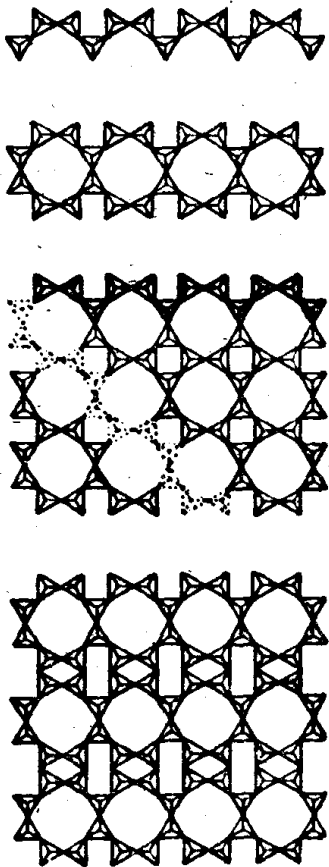


图4 硬硅钙石结构单元

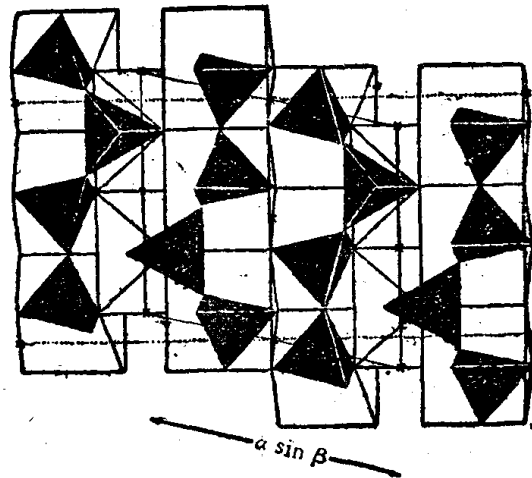


图5 硅灰石结构的正面投影(x-y)

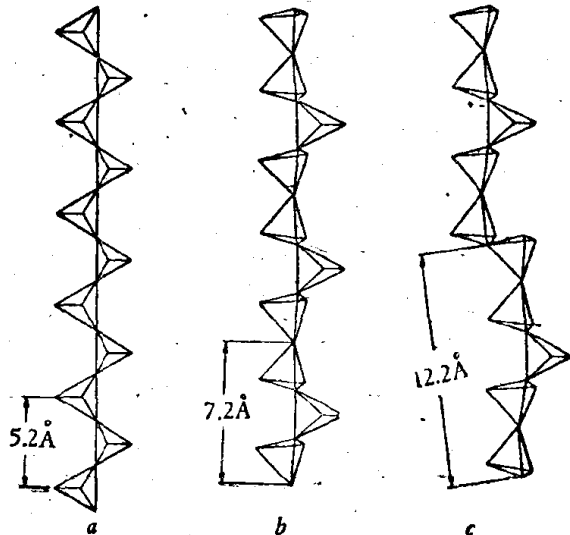


图6 硅氧四面体组成的链状结构

以前已經知道的由两个四面体构成一个周期(图 6a),除綫向长度为 5.2 \AA 的輝石型的鏈之外,还发现了每三个四面体为一个周期、长为 7.2 \AA 的鏈(图 6b)和五个四面体为一个周期、长为 12.2 \AA 的鏈(图 6c),鏈 6b 是在硅灰石 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 中發現的;鏈 6c 是在被用作裝飾石材用的薔薇輝石 $(\text{Mn}\cdot\text{Ca})\text{SiO}_3$ 中發現的。这些发现可以使我們按新的方向扩大和发展鏈状硅氧原子团的体系。

鏈状原子团的新体系

鏈状原子团根据形成一个周期或一个鏈的单元环节的四面体数量可以分为几种。

A. 简单的鏈

1. 简单的单元鏈在硅酸盐中还未有发现,是在錯酸銅 CuGeO_3 中發現的,如图 7a 所示,它的一个周期为 2.7 \AA 。如以硅置換錯,則原子团的結構式为 $[\text{SiO}_3]_\infty$ 。

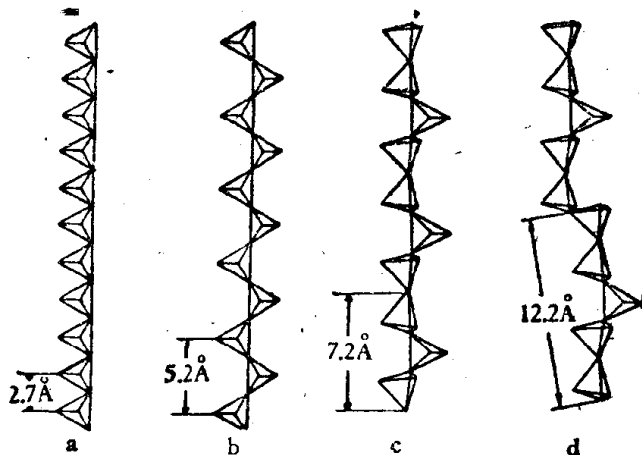


图 7 简单的鏈状結構

2. 简单的二元鏈,早就知道存在于輝石中,如图 7b,一个周期为 5.2 \AA , 原子团的結構式为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ 。

3. 简单的三元鏈,如图 7c,是在 NaAsO_3 及結構与它相似的无水硅灰石 CaSiO_3 中發現的。一个周期为 7.27 \AA , 在鈣薔薇輝石中也发现有它,一个周期为 7.16 \AA , 原子团的結構式为 $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ 。

4. 简单的五元鏈——薔薇輝石 $(\text{Mn}\cdot\text{Ca})\text{SiO}_3$, 如图 7d, 一个周期为 12.20 \AA , 原子团的結構式为 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]_\infty$ 。

5. 简单的七元鏈——鉍輝石 $(\text{Mn}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Mg})\text{SiO}_3$, 一个周期为 17.1 \AA , 原子团的結構式为 $[\text{Si}_7\text{O}_{21}]_\infty$ 。