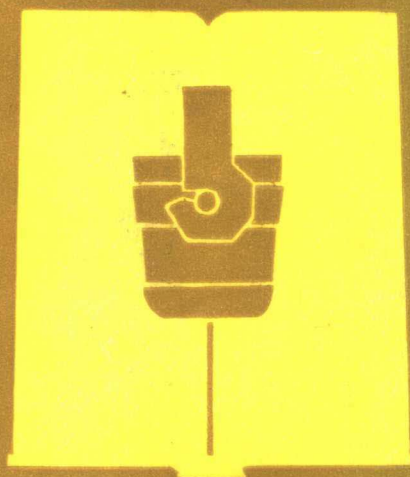
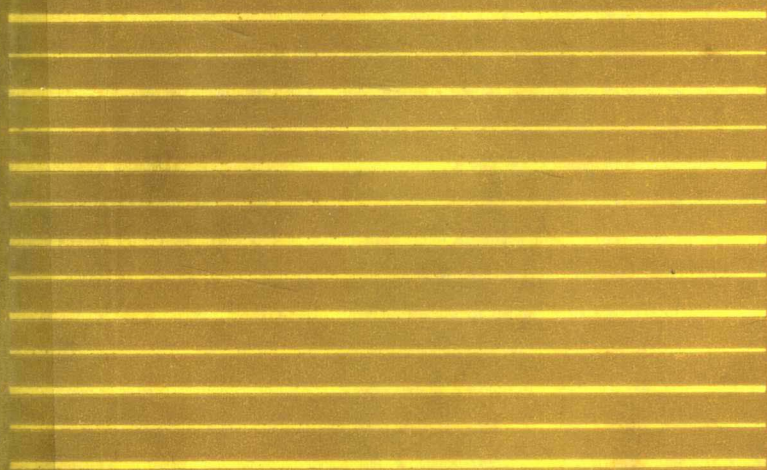


● 高等学校教学用书 ●

硅酸盐物理化学

(修 订 版)

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

硅酸盐物理化学

(修订版)

武汉钢铁学院 饶东生 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书

硅酸盐物理化学

(修订版)

武汉钢铁学院 饶东生 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街高碑店北巷33号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 20 1/2 字数 485 千字

1980年11月第一版

1991年11月第二版

1991年11月第四次印刷

印数11,801~14,800册

ISBN 7-5024-0898-3

TQ·38 (课) 定价5.45元

再 版 前 言

本书是根据冶金高等院校耐火材料专业硅酸盐物理化学课程教学大纲并根据各校对《硅酸盐物理化学》第一版内容提出的意见，进行了修改与补充。本书基本任务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。本书仍以讲清基本理论，提高学生分析问题和解决问题的能力为目标。为了适应冶金工业及硅酸盐工业的最新发展，注意吸收国内外最新成就，并对新材料领域所需的基础知识作了适当的增补。

本书可供高等院校作为教材用，也可供广大硅酸盐工作者，特别是从事耐火材料生产与研究方面的人员参考。

本书由武汉钢铁学院饶东生主编。参加修订工作的有李兆辉（第一、二、三、四、七、八、九章）陈肇友（第六章），饶东生（其余各章）。

本书在修订过程中得到各方面同志的大力支持，提出许多宝贵意见及提供了有关资料，并协助整理，特在此表示衷心感谢。

由于编者水平所限，又时间仓促，书中错误和不当之处在所难免，敬希读者指正。

编者

1990.10

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

目 录

第一章 晶体结构	1
第一节 结晶化学定律和鲍林规则	1
一、离子堆积	1
二、结晶化学定律和晶格能	4
三、鲍林规则	6
第二节 氧化物晶体结构	9
一、二元化合物	9
二、多元化合物	14
三、氢氧化物	16
第三节 硅酸盐晶体结构	17
一、硅酸盐晶体结构的一般规律	17
二、常见硅酸盐晶体的结构及性质	23
第四节 其它晶体结构	33
一、石墨	33
二、碳化物	33
三、氮化物	34
四、硼化物	35
五、硅化物	35
第二章 晶体结构缺陷	36
第一节 晶体结构缺陷的类型	36
第二节 缺陷的表示方法	37
第三节 热缺陷浓度的计算	40
第四节 非化学计量化合物	42
第五节 线缺陷——位错	43
第六节 面缺陷	44
第三章 固溶体	47
第一节 固溶体的分类	47
一、按杂质原子在固溶体中的位置划分	47
二、按杂质原子在晶体中的溶解度划分	47
第二节 置换型固溶体	48
第三节 填隙型固溶体	50
第四节 固溶体的性质和研究方法	50
一、固溶体的性质	50

二、固溶体的研究方法	51
第四章 熔体和玻璃体	53
第一节 熔体的结构	53
第二节 熔体的性质	54
一、粘度	54
二、表面张力	57
第三节 玻璃体的结构	59
一、玻璃体的通性	59
二、玻璃的结构学说	60
第四节 玻璃的性质	64
一、密度与力学性质	64
二、热学性质	66
第五章 表面、界面和晶粒间界	69
第一节 固体的表面特性	69
一、表面力及表面结构	69
二、表面能及氧化物表面能	72
三、表面吸附	74
四、对固体的粘附	76
第二节 固体的界面特性	77
一、润湿、铺展	77
二、弯曲表面的压力差与蒸气压	79
第三节 固体的晶粒间界特性	83
一、晶界能	83
二、晶界特性	84
三、晶界溶质偏析与相分离	88
第六章 热力学应用	91
第一节 热效应	91
一、热容量——柯普定律	91
二、热效应、生成热	91
三、溶解热、水化热	92
四、相变热	92
第二节 分解反应	93
一、分解压及其测定	93
二、分解压与温度的关系	94
三、分解压的影响因素	96
四、碳酸盐的分解	98
第三节 化合物的热力学稳定性、标准生成自由能	100
一、氧化物的热力学稳定性	100
二、氧化物的标准生成自由能与温度的关系	101
三、由氧化物生成硅酸盐或其它复合氧化物的标准自由能	103
四、碳化物、氮化物与硫化物的生成自由能及稳定存在区域图(优势区相图)	105
第四节 溶液中组分的活度与标准状态	107

一、溶液中组分的活度与活度系数	107
二、以纯的凝聚物质为标准状态	108
三、以符合亨利定律的极稀溶液作为选择标准状态的参考	108
四、标准状态的换算	109
第五节 热力学应用举例	111
一、金属熔体中的元素与耐火材料之间的反应	111
二、碳与氧化物的反应	112
三、高温氧化物在真空中的行为	115
四、含碳耐火材料的热力学	115
第七章 单元系统和二元系统相图	120
第一节 单元系统	120
一、相律	120
二、具有多晶转变的单元相图	120
三、 SiO_2 系统	122
第二节 二元系统概况	123
第三节 常用的实际二元系	126
一、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统	126
二、 MgO-SiO_2 系统	128
三、 MgO-铁氧 系统	129
四、 CaO-SiO_2 系统	130
五、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统	133
第八章 三元系统相图	135
第一节 三元系统相图一般原理	135
一、组成表示方法——浓度三角形	135
二、浓度三角形的几个基本规则	136
第二节 三元相图的基本类型和基本规律	140
一、具有三元最低共熔点的系统	140
二、具有一致熔二元化合物的三元系统	144
三、具有一致熔三元化合物的三元系统	146
四、具有不一致熔二元化合物的三元系统	147
五、具有不一致熔三元化合物的三元系统	151
六、具有高温稳定（低温分解）的二元化合物的三元系统	154
七、具有高温分解（低温稳定）的二元化合物的三元系统	154
八、具有多晶转变的三元系统	155
九、具有液相分层的三元系统	156
十、形成固溶体的三元系统	156
十一、分析复杂相图的主要步骤	158
第三节 实际三元相图及其应用	159
一、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统	159
二、 CaO-MgO-SiO_2 系统	163
三、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统	166
四、相图在研究耐火材料侵蚀损坏方面的应用举例	170

第九章 四元系统相图	176
第一节 四元系统的几何原理与相图类型	176
一、四元系统的几何原理	176
二、具有四元最低共熔点的四元系统	177
三、四元系统中的几类析晶情况	179
四、具有化合物的四元系统	184
第二节 实际四元系统	186
一、C-M-A-S系统	186
二、 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{AF}-\text{C}_5\text{A}_3$ 系统	193
第十章 扩散	196
第一节 扩散定律与扩散的微观机构	196
一、扩散定律	196
二、扩散的微观机构	200
第二节 各类扩散的扩散系数	205
一、晶格内部的扩散	205
二、位错、晶界、表面扩散	208
第三节 影响扩散的因素	212
一、外界条件的影响	212
二、本身结构的影响	218
第十一章 相变过程	222
第一节 相变分类	222
第二节 液相-固相转变 (熔体结晶)	222
一、熔体的核化	222
二、晶体的长大	225
三、硅酸盐熔体的结晶	226
第三节 液相-液相转变 (液相分相)	227
一、成核-生长机理	227
二、不稳分解机理	228
第四节 固相-固相转变 (晶型转变)	231
一、同质异构转变	231
二、马氏体相变	233
三、有序无序转变	235
第十二章 固态物质间反应	237
第一节 固相反应过程	237
一、固相反应机构	237
二、固相反应中间产物	238
第二节 固相反应动力学	239
一、化学反应速度控制的过程	239
二、扩散速度控制的过程	241
三、升华速度控制的过程	245
第三节 影响固相反应的因素	248

一、温度	246
二、颗粒大小	246
三、反应物晶格活性	247
四、成型压力	249
第四节 各类反应实例	249
一、固固反应-合成反应	249
二、固液反应-侵蚀	251
三、固气反应-挥发、热分解	254
第十三章 固态物质烧结	260
第一节 概述	260
第二节 固相烧结	260
一、烧结过程各阶段特点及模型	260
二、烧结动力	262
三、烧结初期速率方程式	265
四、烧结中期速率方程式	271
五、烧结末期速率方程式	273
第三节 液相烧结	274
一、液相烧结过程	274
二、液相烧结对加入物的要求	276
第四节 热压烧结	279
一、热压烧结机理	279
二、活性热压烧结	281
第五节 晶界迁移、晶粒长大、气孔排除	282
一、晶界迁移机理	282
二、晶粒长大动力学	287
三、气孔排除	290
第六节 显微结构特点及控制	294
一、晶界亚稳结构	294
二、显微结构控制	295
第七节 影响烧结的主要因素	301
一、烧结时间与温度	302
二、母盐种类、预烧温度与时间	302
三、加入物及加入物数量的影响	305
四、原料粒度	307
五、气氛	307
附录	312
主要参考文献	317

第一章 晶体结构

第一节 结晶化学定律和鲍林规则

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。离子晶体的种类虽然繁多，但其结构遵循结晶化学基本原理和鲍林（L. Pauling）规则。

一、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，即没有方向性和饱和性，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1-1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。此时既可落在尖角向上的三角形空隙上面（如图1-2右），也可落在尖角向下的三角形空隙上面（如图1-2左）。这两者并无原则差别，如旋转180°，两种方式就完全相同。

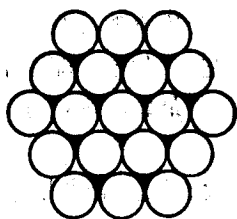


图 1-1 等大球体在平面内作最紧密排列

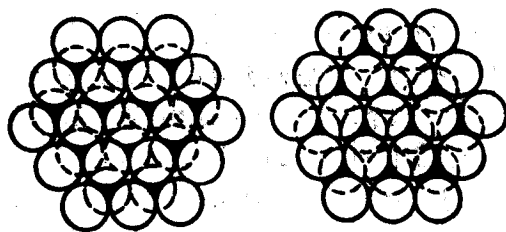


图 1-2 两层等大球体的最紧密堆积

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……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1-3(a)，其最紧密排列层平行{0001}。

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……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1-3(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，此四个球体中心之联线恰好联成一个四面体，故称为四面体空隙如图1-4(a)。另一种是处于六个球体包围之中，此六个球体中心之联线恰好联成一个八面体，故称为八面体空隙如图1-4(b)。八面体空隙的空间较四面体空隙为大。

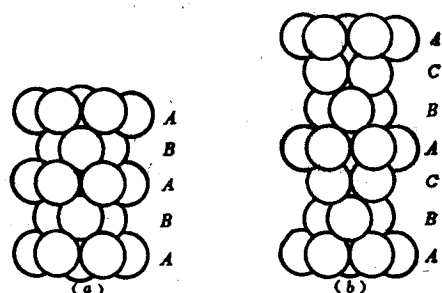


图 1-3 (a) 六方最紧密堆积 (b) 立方最紧密堆积

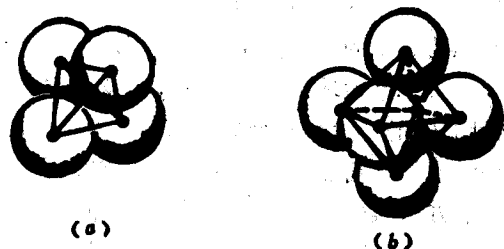


图 1-4 四面体空隙 (a) 和八面体空隙 (b) 的组成

无论在何种最紧密堆积中，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1-5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1-1。

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1-6。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1-7示。

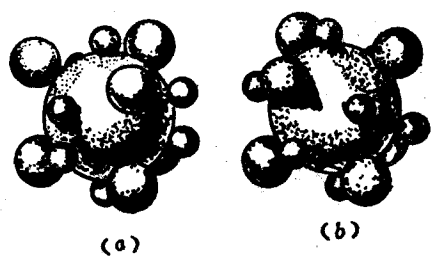


图 1-5 最紧密堆积中的空隙情况
(a) 六方；(b) 立方
(大球代表堆积的球体、中球和小球分别代表八面体空隙和四面体空隙)

表 1-1 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1/3
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。

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。

二、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。

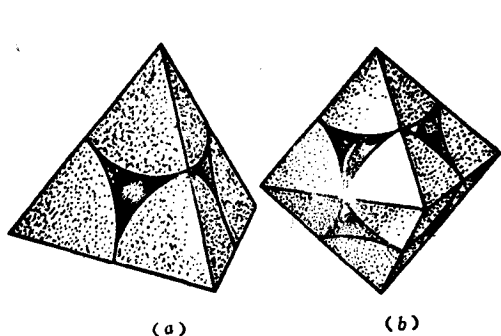


图 1-6 配位四面体 (a) 和配位八面体 (b) 示意

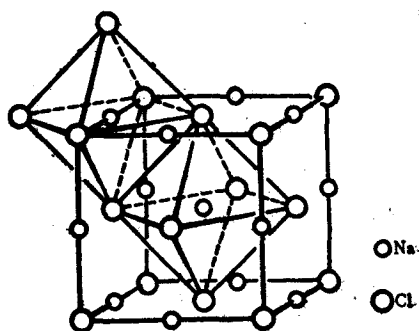


图 1-7 NaCl 结构中的正离子配位多面体

1) 组成者的数量关系, 如 AB 、 AB_2 、 A_2B_3 等, 也就是化学类型, 或称结构基元[●]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。

$NaCl$ 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 n_1/n_2 、正负离子半径比 r_+/r_- 以及极化情况 π 的函数:

$$A = f(n_1/n_2, r_+/r_-, \pi)$$

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 836~4180 (kJ/mol), 而复杂的硅酸盐晶体晶格能可高达 41800 (kJ/mol), 甚至更高。

表 1-2 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 1-3 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。

● 结构基元通常理解为原子、离子、络离子, 有时为分子。

表 1-2 一些氧化物和硅酸盐的晶格能和熔点

化 合 物	晶 格 能 (kJ/mol)	熔点(°C)	化 合 物	晶 格 能 (kJ/mol)	熔点(°C)
MgO	3930	2800	镁橄榄石	21318	1890
CaO	3520	2570	辉 石	35321	1521
FeO	3917	1380	透 辉 石	34903	1391
BeO	4456	2570	角 闪 石	134387	
ZrO ₂	10989	2690	透 闪 石	133342	
ThO ₂	10216	3300	黑 云 母	58938	
UO ₂	10396	2800	白 云 母	61655	1244
TiO ₂	11997	1830	钙斜长石	48279	1553
SiO ₂	12904	1713	钠 长 石	51832	1118
Al ₂ O ₃	16743	2050	正 长 石	51623	1150异成分熔融
Cr ₂ O ₃	14989	2200	霞 石	26439	
B ₂ O ₃	18797	450	白 榴 石	28976	

表 1-3 晶格能与沸点、熔点、热膨胀系数、硬度间关系

晶 体	晶 格 能 (kJ/mol)	沸 点 (°C)	熔 点 (°C)	热膨胀系数 ($\beta \times 10^6$)	莫氏硬度	质点距离 (Å)
NaF	890	1704	992	108	3.2	2.31
NaCl	765	1413	801	120	2.5	2.82
NaBr	732	1392	747	129	—	2.98
NaI	686	1304	662	145	—	3.23
KF	794	1503	857	110	—	2.66
KCl	690	1500	776	115	2.4	3.14
KBr	665	1383	742	120	—	3.29
KI	631	1324	682	135	2.2	3.53
MgO	3930		2800	40	6.5	2.10
CaO	3520	2850	2570	63	4.5	2.40
SrO	3306		2430	—	3.5	2.57
BaO	3122	~2000	1923	—	3.3	2.76
MgS	3344	—	—	—	4.5~5	2.59
CaS	3081	—	—	51	4.0	2.84
SrS	2867	—	—	—	3.3	3.00
BaS	2704	—	—	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1-2和表1-3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，但稳定性并不高。

三、鲍林 (Pauling) 规则

为了分析较复杂的离子晶体结构，鲍林在1928年从大量数据中以及从晶格能公式反映的原理中归纳和推引出五个规则。

1. 关于组成负离子多面体的规则 前面已经介绍，在离子化合物中，正离子位于周围负离子形成的配位多面体的中央，配位多面体的性质（形状）取决于半径比 r_+/r_- 。离子化合物结构的这一特征有着广泛的意义，即在描述与分析比较复杂的离子晶体结构时，一般都可将结构看作由负离子多面体按一定方式联接而成。一般情况下，负离子多面体是（或近似地是）规则的多面体。

“在正离子的周围形成一负离子多面体，正负离子间的距离取决于半径之和，而配位数取决于半径比”。关于配位多面体性质的这一概括称为鲍林第一规则。

在无机化合物中，氧化物与含氧酸的盐具有突出的意义。在这些化合物的结构中，负离子为 O^{2-} 。常见的氧化物等晶体可按结构分类如表1-4。

2. 电价规则（静电价原理） 前面已经谈到，从正离子至每一配位负离子的静电键强度 S 可定义为：

$$S = \frac{Z_+ (\text{正离子的电荷数})}{u (\text{该正离子的配位数})}$$

鲍林第二规则指出：“在一个稳定的离子化合物结构中，每一负离子的电价等于或近似等于从邻近的正离子至该负离子各静电键强度的总和”。即：

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_{+i}}{u_i}$$

式中 Z_- 为负离子电荷数（电价）， i 是指某一负离子和它周围的每个正离子形成的静电键（因为每一负离子可以参与若干个正离子的配位多面体）。这规则一般称为电价规则。

利用电价规则可以检验离子晶体结构的稳定性。即计算每个负离子所得到的静电键强度的总和是否和它的电价相等，如果相等，表明电价平衡，结构稳定。例如在 NaCl 结构中，从某一 Cl^- 至邻近的 Na^+ 的静电键强度为： $S = \frac{1}{6}$ 。而每一个 Cl^- 同时为 6 个 Na^+ 包围，即同时为 6 个配位八面体的顶点，故 $\sum_i S_i = 6 \times \frac{1}{6} = 1$ ，正好等于 Cl^- 的电价，故 NaCl 结构稳定。

又如在金红石中，如图1-8所示，从某一 O^{2-} 至邻近的 Ti^{4+} 的静电键强度为 $S = \frac{4}{6} =$

$\frac{2}{3}$ ，而每一个 O^{2-} 同时为三个配位八面体的顶点，故 $\sum_i S_i = 3 \times \frac{2}{3} = 2$ 正好等于 O^{2-} 的电价，

即金红石的结构也是稳定的。

表 1-4 氧化物等晶体按结构情况分类

负离子堆积型式	配位数	正离子所占 空隙位置	结构类型	晶体实例
立方密积	6:6MO	全部八面体	石盐NaCl	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
立方密积	4:4MO	1/2四面体	闪锌矿ZnS	ZnS, BeO, SiC
立方密积	4:8M ₂ O	全部四面体	反萤石型	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O和一些硫化物
假立方密积	6:3MO ₂	1/2八面体	金红石TiO ₂	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
立方密积	12:6:6ABO ₃	1/4八面体(B)	钙钛矿CaTiO ₃	CoTiO ₃ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ , SrZrO ₃ , SrHfO ₃ , BaTiO ₃
立方密积	4:6:4AB ₂ O ₄	1/8四面体(A) 1/2八面体(B)	尖晶石MgAl ₂ O ₄	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄
立方密积	4:6:4B(AB)O ₄	1/8四面体(B) 1/2八面体(A, B)	反尖晶石型	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄
六方密积	4:4MO	1/2四面体	纤锌矿ZnS	ZnS, ZnO, SiC
六方密积	6:6MO	全部八面体	砷化镍NiAs	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
六方密积	6:4M ₂ O ₃	2/3八面体	刚玉 α -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃
六方密积	6:6:4ABO ₃	2/3八面体(A, B)	钛铁矿FeTiO ₃	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
六方密积	6:4:4A ₂ BO ₄	1/2八面体(A) 1/8四面体(B)	镁橄榄石Mg ₂ (SiO ₄)	Mg ₂ (SiO ₄), Fe ₂ (SiO ₄)
简单立方	8:8MO	全部立方体	氯化铯CsCl	CsCl, CsBr, CsI
简单立方	8:4MO ₂	1/2立方体	萤石CaF ₂	ThO ₂ , CeO ₂ , PrO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ , AmO ₂
四面体互连	4:2MO ₂	各四面体中心	氧化硅SiO ₂	SiO ₂ , GeO ₂

事实上, 电价规则所反映的相当于下列原理: 若在结构中, 正电位比较高的地方安置电价较高的负离子时, 结构就会趋于稳定。而从某一正离子至该负离子的静电键强度 $\frac{Z_+}{u}$, 正是有关的正离子在该处所引起的正电位的量度 (u 值与A-B距离有关)。

电价规则的应用范围可以推广至全部离子型结构, S的偏差很小, 一般不超过15% (约1/6)。S的偏差一般发生在稳定性较差的结构中。在很多场合下, 电价规则仍可应用于离子性不很完全的结构中。

在推测结构中负离子多面体相互间的联接方式时, 电价规则具有一定的指导作用。在无机化学中, 氧化物与含氧盐等化合物可用电价规则来探索它们的结构特征。

有些正离子的电价超过了负离子配位数, 如C⁴⁺、N⁵⁺、P⁵⁺、S⁶⁺、Cl⁷⁺等, 这一类