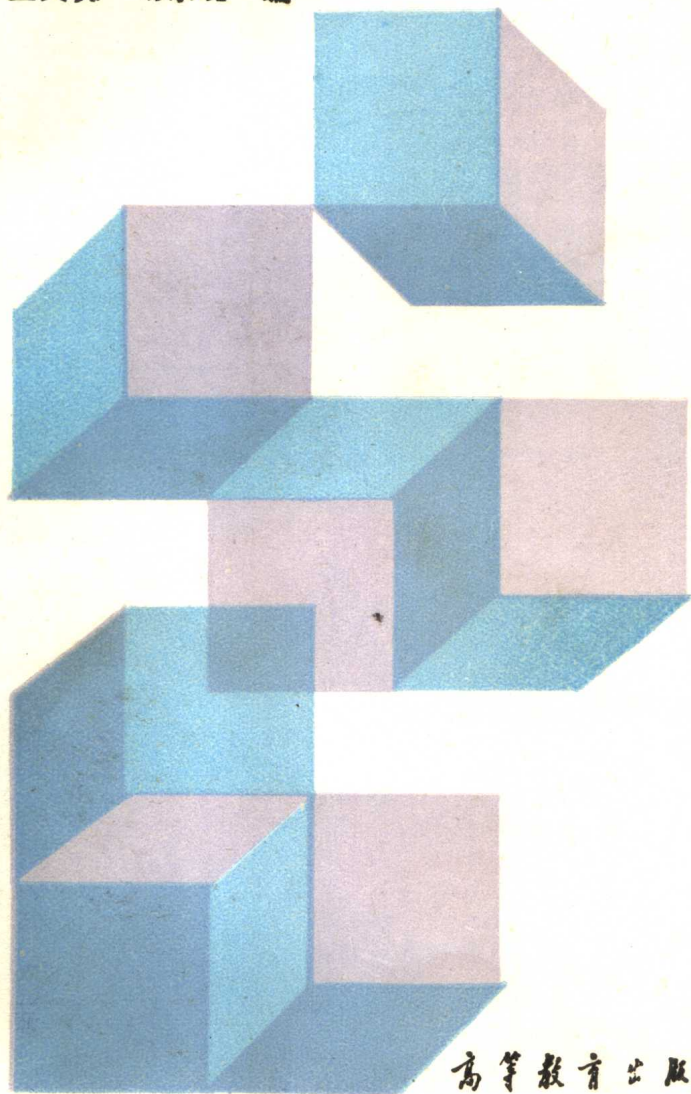


晶体化学实习

王文亮 杨宗璐 编



高等教育出版社

晶体化学实习

王文亮 杨宗璐 编

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 提 要

本书是为结构化学配套的小丛书之一。配合晶体化学内容，共选入13个实习，各个实习的原理以晶体化学课堂讲授为主，本书仅作简略叙述。通过实习课，可培养学生的观察能力、思维能力和动手能力。

本书可供化学类专业本科生使用，也可供教师及研究生参考。

晶体化学实习

王文亮 杨宗璐 编

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张3.125 字数70 000

1993 年10月第1版 1993 年10月第1次印刷

印数0001—1 150

ISBN7-04-003862-5/O·1127

定价2.20元

前 言

综合大学和高等师范院校化学类各专业的物质结构课程的晶体结构部分，或晶体化学课程，离不开实习课。实习课应该起着三个作用：第一，增强感性认识。只有自己动手摆弄模型，才能将认识提高到理性认识的阶段。第二，通过实习掌握一些空间概念和对称性的知识，这对于学习其他化学课程或科研工作也有用。第三，通过实习培养能力。晶体化学实习对于培养学生的观察能力、思维能力、动手能力、表达能力，都有着不容忽视的作用。

但是，由于课时不够，或经费不足，或教师方面的原因，在一些学校里晶体化学实习课被不同程度地削弱了。这种状况也反映在研究生入学考试当中，物理化学或结构化学中的晶体结构部分得分率不高，有的学校研究生入学后，至少无机化学专业和物理化学专业的学生还需补学晶体化学的内容。

要加强晶体化学课程的教学，提高教学质量，除了要解决学时、经费、教师等必要条件之外，教材建设是必不可少的。到现在为止，专门的晶体化学教材为数不多，晶体化学实习课的教材，更是处于各校自编自用的状况，交流不多，也没有见到此类教材的出版。有鉴于此，我们把多年积累的一些实习课资料和讲义经整理，作为物质结构的小丛书之一提供给结构化学课或晶体化学课的教师和学生，希望能在提高教学质量方面起一点点作用。

本书提供的晶体化学实习课内容较多。每个实习可以安

排1学时或2学时，也可以一次安排几个实习同时进行。当然也可以只选做其中的一部分，给教师留有余地。X射线结构分析，安排在物理化学实验课中，这里不再安排。

每个实习的原理部分写得较简略，主要内容要靠课堂上的理论讲授与之配合。每个实习最后所列的问题，可作为实习课的内容，也可作为课外作业，当然也可以选作。

附带说明，晶体化学(Crystal Chemistry)是研究晶体的化学组成、结构与性质之间的关系的学科。在我国已有的出版物中常使用结晶化学一词，似有不确切之处。因为“结晶”一词，既可指晶体，也可指结晶过程(Crystallization)，类似于溶解、蒸发、升华等概念。而我们一般所说的晶体化学，其内容并不包括晶体的形成和生长过程。有鉴于此，本书采用晶体化学一词，而不用结晶化学一词。

本书主要是为高等院校化学类专业本科生和教师使用而选材的。对于研究生和师专学生，及非化学类专业，例如固体物理、建材、化工、冶金、地质等专业的师生，也可起参考书的作用。

主要参考书

1. 唐有祺,《结晶化学》,高等教育出版社,1957
2. 谢有畅、邵美成,《结构化学(下)》,高等教育出版社,1979
3. 周公度,《无机结构化学》,科学出版社,1982
4. 潘道皐等,《物质结构》,高等教育出版社,1982
5. 王文亮,《结晶化学》,高等教育出版社,1961
6. 弗林特,《几何结晶学实习指导》,地质出版社,1954
7. 郭用猷,《物质结构基本原理》,高等教育出版社,1985
8. 理科化学教材编审委员会物质结构编审组,《物质结构教学文集》,高等教育出版社,1983

目 录

前言	1
主要参考书	1
实习一 晶体结构与点阵	1
实习二 多面体的制作及其性质	5
实习三 对称操作与对称元素	8
实习四 点群和晶系	12
实习五 14种空间点阵	16
实习六 晶轴系和晶面符号	20
实习七 螺旋轴和滑移面	24
实习八 空间群	29
实习九 圆球堆积	38
实习十 二元化合物的晶体结构	43
实习十一 复杂氧化物的结构	55
实习十二 硅酸盐结构	58
实习十三 晶体的理想外形	62
附录一 32个点群表	67
附录二 14种空间点阵	69
附录三 各晶系中的晶轴系	70
附录四 轴性对称元素的符号和对称操作	72
附录五 镜面与滑移面的符号和对称操作	74
附录六 230个空间群的记号	75
附录七 47种单形的图形和名称	79
附录八 立方晶系的15个单形	84
附录九 用硬纸片制作若干多面体的设计图	88

实习一 晶体结构与点阵

目的 1. 熟习点阵点的选取和结构基元的划分；2. 熟习素单位、复单位、正当单位等概念。

原理 晶体的内部结构在空间排列上具有明显的周期性，即一定种类、数量的原子(离子)、分子和原子、分子集团在空间排列上每隔一定的距离重复出现。周期性重复的内容称为结构基元。为了更好地描述，可将结构基元抽象成几何点，这些几何点在空间亦以同样的方式作周期性重复，构成点阵。

划分结构基元可先取点阵点，具体做法如下：① 在晶体结构中寻找一类种类、周围环境完全相同且在空间呈周期性排列的原子(离子、分子)，并以此作为基础观察情况各异的其它原子(离子、分子)是否分别具有同样的规律。② 将彼此靠近并具有同样周期性排列的“代表”原子(离子、分子)归并在一起，粗略地将它们看成是周期性重复部分。③ 从各部分中抽取相应点，即为点阵点。④ 按一套素向量的大小和方向联结所有的点阵点(也称结点)，得到空间格子。晶体结构被空间素格子划分为一个个包含相同内容的基本单位，这些基本单位所包含的内容就是结构基元。例如对于具有平面构型的硼酸分子，在其单层平面图上可以划分出如图1-1所示的结构基元，每个结构基元包含两个硼酸分子。

平面格子或空间格子中的平行四边形单位或平行六面体单位包含一个点阵点者称素单位，包含两个或两个以上的点阵点者称复单位。形状比较规则，点阵点较少的平行四边形

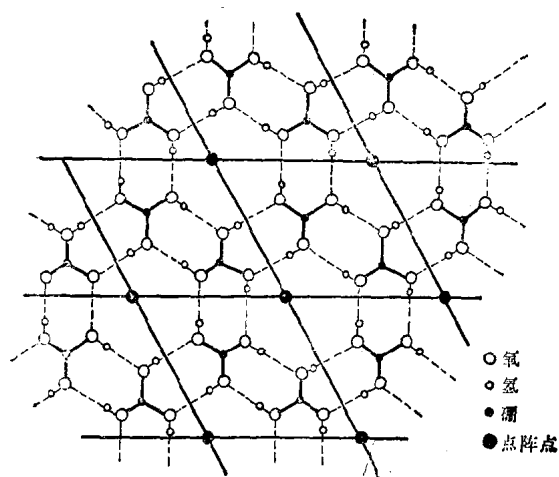


图1-1 硼酸 (H_3BO_3) 的单层结构平面图, 虚线表示氢键。结构基元为 4 个点阵点围成的平行四边形内的内容。

单位(或平行六面体单位)称为正当单位。空间格子的正当单位为14种空间点阵型式。

器材和模型 1. 花布图案两幅; 2. NaCl晶胞、CsCl晶胞、金刚石晶胞模型。

步骤和结果 1. 将两幅花布图案抽象成平面点阵, 并在平面点阵上练习画平面格子(可以画出多少种平面格子?) 哪些是素格子? 哪些是复格子?

2. 图1-2为碳原子组成的石墨晶体的一个层, 试在图形上画出结构基元来。

3. 图 1-3 给出的是硅酸盐结构中的硅氧骨干平面投影图。图中“●”代表硅，“○”代表氧，“⊙”代表硅及其上方的氧。试将三个图形抽象成点阵，并指出三种硅氧骨干的结构基元是什么（包含几个硅几个氧）？结果填在图右侧的括号内。

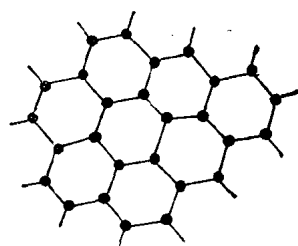


图1-2 石墨晶体的一个层，
黑线表示共价键

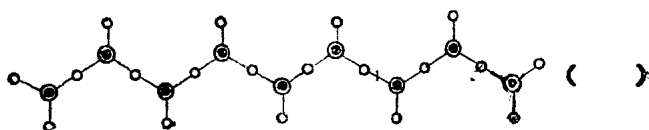
4. 看NaCl晶胞模型，数一数包含在该晶胞中的红球数和蓝球数。（位于顶点的算 $\frac{1}{8}$ 个，位于面上的算 $\frac{1}{2}$ 个，位于棱上的算 $\frac{1}{4}$ 个。）

5. 看NaCl、CsCl、金刚石晶胞模型，结果填入下表中。

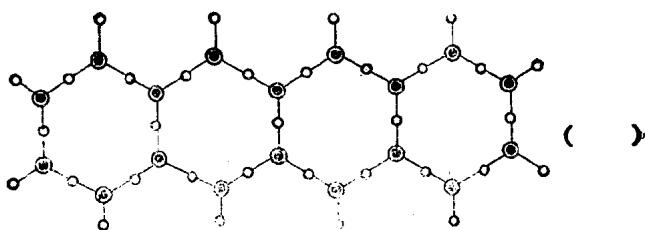
模型名称	晶胞内原子种类、数目	结构基元	点阵型式
NaCl晶胞			
CsCl晶胞			
金刚石晶胞			

问题 1. 判断下列说法是否正确：(a) 结构基元的划分方式有多种，但它所包含的内容不变；(b) 点阵点的选取方式有多少种就可以得到多少套点阵；(c) CsCl晶胞为体心立方点阵型式的晶胞；(d) 晶胞可以作为周期性重复的内容，因而是结构基元。

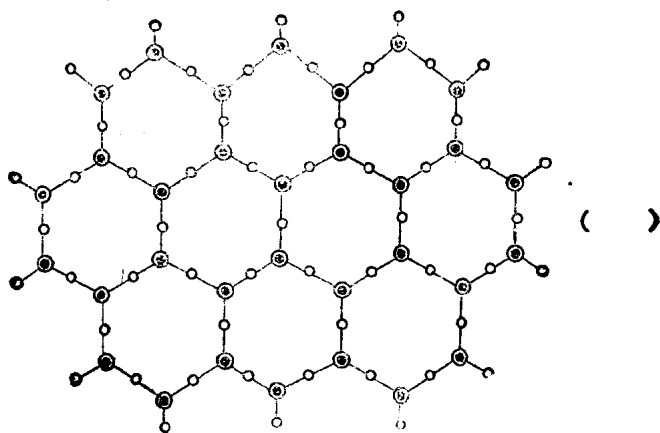
2. 图1-4中的平行四边形单位各包含几个点阵点？哪些是素单位？哪些是复单位？



(a) 单链型硅氧骨干



(b) 双链型硅氧骨干



(c) 层型硅氧骨干

图1-3 某些硅酸盐中的硅氧骨干

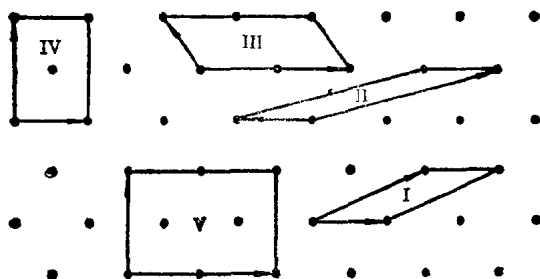


图 1-4

实习二 多面体的制作及其性质

目的 了解多面体特别是几种常见正多面体的性质，为进一步学习对称性和晶体结构打下基础；学会制作一些多面体模型。

原理 天然的和人工制成的单晶体都是凸多面体。这些多面体有的规则完整，多数则因受外界条件影响而呈现不规则外形。前者称为理想外形，是由晶体的本质决定的。后者称为实际外形，它的不规则性掩盖了晶体能自发形成规则外形的本质。这里只讨论晶体的理想外形。

由大小形状都相同的正多边形构成的多面体称正多面体。结晶学中最常见的正多面体有正四面体、正八面体和立方体三种。这三种正多面体在对称性和取向上有一定的对应关系，可以通过一些模型把它们相互联系起来。图2-1中画出了正四面体和正八面体与立方体的关系。由于这种关系的存在，正八面体的安置应当是它的六个顶点采取上下左右前后的方向；正四面体的安置应将它的四重反轴(即相对两棱中

点的联线) 采取上下左右前后的方向, 不能采取顶点向上的三棱锥形式。这样的安置将与这类多面体中坐标轴的选取相符合。

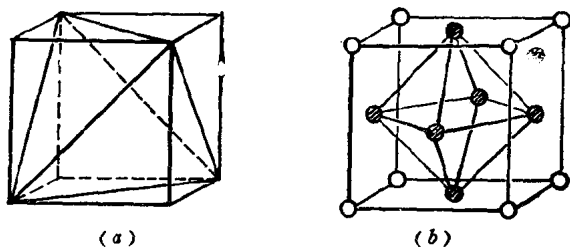


图2-1 正四面体、正八面体与立方体的关系

器材和模型 硬纸片, 剪刀, 胶水, 立方体, 正四面体, 正八面体, 面心立方模型, 体心立方模型。

步骤和结果 1. 在硬纸片上按图2-2所画图形放大, 剪下, 用胶水粘接制成正八面体、立方体和正四面体。

2. 自行设计画图制作三棱锥, 四棱柱, 四棱双锥, 四棱双锥与四棱柱构成的多面体, 如图2-3所示。

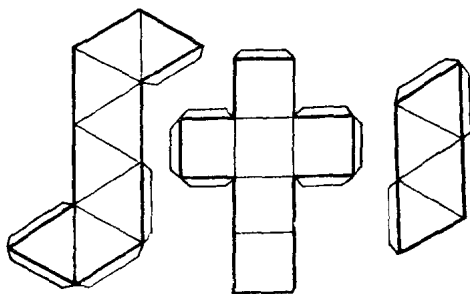


图2-2 用硬纸片作多面体

附录九列举了若干多面体的硬纸片设计图, 可供参考。

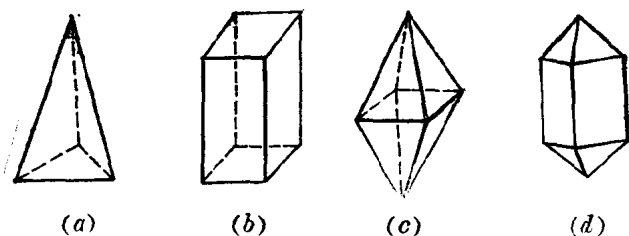


图2-3 三棱锥、四棱柱、四棱双锥、四棱双锥和四棱柱构成的多面体，它们的横断面为正三角形或正方形

(引自中山大学提供的材料)

3. 多面体的顶点数(V)、面数(F)和棱数(E)之间满足欧拉公式:

$$V + F = E + 2$$

用各种多面体验证这个公式，填写下表。

多面体	V	F	E	验证欧拉公式
正四面体				
正八面体				
立方体				
三棱锥				
四棱柱				
四棱双锥				
四棱双锥和四棱柱				

4. 请面对立方体、正八面体、正四面体，熟悉它们的下列性质:

(1) 立方体边长设为 a ，则每个面的正方形对角线长度为 $\sqrt{2}a$ ，立方体对角线长度为 $\sqrt{3}a$ 。

(2) 立方体对角线有四条, 相交 $109^{\circ}28'$ 。

(3) 如图2-1, 四面体高与立方体对角线重合。

(4) 正八面体两个相对顶点之间距离若为 a , 则正八面体的棱长为 $\frac{a}{\sqrt{2}}$ 。正八面体八个面的法线方向(从中心出发)就是立方体对角线方向。正八面体相邻两面的法线之间相交 $70^{\circ}32'$ 。

(5) 设想把立方体的八个顶点削去, 最后可得正八面体。

待掌握了对称性以后, 立方体、正八面体、正四面体三者之间的密切联系就更为明显。

问题 1. 用一个体心立方模型为辅助图形, 证明正四面体的中心至底面的距离等于四面体高的 $1/4$ 。

2. 正四面体的高与棱长之比为 $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$, 证明之。

3. 两个相同四面体中心间距离大小与该两个四面体联接方式有关, 设共用一个顶点时距离为1, 则共用一条棱时距离为0.58, 共用一个面时距离为0.33, 试证明之。

实习三 对称操作与对称元素

目的 熟悉对称操作和对称元素, 能在模型上准确地找到对称元素。

原理 晶体结构中能够存在的对称操作共有七种: 旋转、反映、倒反、平移、旋转平移、旋转倒反、反映平移, 与它们对应的对称元素分别是旋转轴、镜面(反映面)、对称中心、点阵、螺旋轴、反轴、滑移面。

晶体的理想外形和宏观观察中所表现出的对称性称为晶

体的宏观对称性。在宏观观察中，晶体呈现连续性、均匀性、有限性，包含平移的对称操作被掩盖了。因此宏观对称性中仅包含四类对称操作：旋转、反映、倒反、旋转倒反。这些对称操作进行时至少有一个点不动，称为点操作（或点动作）。与点动作对应的对称元素称为宏观对称元素，有旋转轴、镜面、对称中心和反轴共四类。

受点阵结构的限制，晶体的对称轴（包括旋转轴、反轴、螺旋轴）的轴次只有1, 2, 3, 4, 6五种，这样，宏观对称元素最多有12种： i , m , $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$, $\underline{6}$, $\overline{1}$, $\overline{2}$, $\overline{3}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$ 。可以证明 $\overline{1} = i$, $\overline{2} = m_{\perp}$, $\overline{3} = \underline{3} + i$, $\overline{6} = \underline{3} + m_{\perp}$ ，也就是说，这12种并不都是独立的，而有所重复。独立的只有 $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$, $\underline{6}$, i , m , $\overline{4}$ 八种。

由于 $\underline{1}$ 没有实际意义，不需要寻找，而 $\overline{6}$ 有其特殊性（与六方晶系有关），所以在晶体中需要寻找并记录下来的八种宏观对称元素是 i , m , $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$, $\underline{6}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$ 。

寻找对称元素的方法可分述如下：

对称中心(i)：将晶体模型多面体的任意一个面放在桌面上，若上边总有一个面与桌面平行，两个面的形状、大小相同，取向相反，则多面体具有对称中心，每个面都要如此试一试。多面体若有对称中心只能是一个。

镜面(m)：想象将模型多面体用某平面切成两半，两半的对应点的连线与该平面垂直且为该平面等分，则该平面为镜面。镜面存在的位置可为通过晶棱，垂直平分晶棱，垂直并平分某晶面。

旋转轴(n)：将模型多面体绕某直线旋转，若转动最小角度为 180° 、 120° 、 90° 、 60° 时图形复原（旋转前后没有区

别)，表示有 $\underline{2}$ ， $\underline{3}$ ， $\underline{4}$ ， $\underline{6}$ 存在。旋转轴存在的可能位置是：通过顶点，通过晶面中心并垂直该晶面，穿过棱中点 ($\underline{2}$)。

四次反轴 ($\overline{4}$)：将模型固定在某一位置，想象地将模型转动 90° (不要真正地转动)，再倒反，若图形复原者有 $\overline{4}$ 存在。先倒反后旋转也可。由于连续两次进行绕某轴转动 90° 再倒反的操作相当于绕同一轴转动 180° ，因此 $\overline{4}$ 中总是包含 $\underline{2}$ ，寻找 $\overline{4}$ 应在无 $\underline{i}$ 无 $\underline{4}$ 的多面体的 $\underline{2}$ 方向上去寻找。若能找到 $\overline{4}$ ，即将该方向的 $\underline{2}$ 上升为 $\overline{4}$ ，不再算 $\underline{2}$ 。

六次反轴 ($\overline{6}$)：靠寻找 $\underline{3}$ 和与之垂直的镜面 $m_\perp$ ， $\overline{6} = \underline{3} + m_\perp$ 。

器材和模型 铁丝制模型或硬纸片制的立方体、正四面体、正八面体、长方体、四棱柱、六棱柱与六棱双锥聚形、 $\underline{3}$ (或 $\overline{6}$)、 $\overline{4}$ 。此外还应准备一批小木块模型。

步骤和结果 1. 教师简述有关原理，并用立方体模型示范找出全部对称元素；

2. 学生看 $\underline{3}$ (或 $\overline{6}$) 及 $\overline{4}$ 的模型，熟悉对称操作；

3. 学生看其他模型，找出全部对称元素，结果填入下表。(见下页)

注意，同一方向若有多个旋转轴，只算最高次轴。看模型，特别是清点对称元素数目时，要将模型固定，用直尺或手比划着不同方向的对称元素，否则就容易出错，重复或遗漏。

问题 1. 证明 $\overline{1} = \underline{i}$ ， $\overline{2} = m_\perp$ ， $\overline{3} = \underline{3} + \underline{i}$ ， $\overline{6} = \underline{3} + m$ ；