

高等学校交流讲义

結 晶 化 学

JIEJING HUAXUE

王文亮編

人民教育出版社

高等学校交流讲义



結 晶 化 学

JIEJING HUAXUE

王文亮 編

人民教育出版社



本书内容包括几何结晶学、X射线结构分析、晶体化学和晶体物理学四部分。大部分内容取材于唐有祺编著的“结晶化学”、“结晶化学讲义”以及其他参考书。可作为综合大学、高等师范学校化学各专业用教材。

簡 裝 本 說 明

目前850×1168毫米規格紙張較少，本书暫以787×1092毫米規格紙張印刷，定价相应减少20%。希鑒諒。

結 晶 化 学

王 文 亮 編

北京市书刊出版业营业许可証出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

上 海 市 印 刷 四 厂 印 裝
新 华 书 店 上 海 发 行 所 发 行
各 地 新 华 书 店 經 售

統一書號K13010·998 開本787×1092 1/32 印張65/16 插頁1

字數157,000 印數16,701—27,700 定價(6) 0.52

1961年8月第1版 1962年4月上海第3次印刷

序

这是作者几年来在云南大学化学系讲授結晶化学的讲义，主要是根据唐有祺編著的“結晶化学”一书，并結合本校的教学經驗編写而成的。在教学实践中比較广泛地搜集了学生的意見，进一步明确了課程的目的性，并增加了晶体物理学部分。

在編写这份讲义时，主要是针对云南大学的教学情况考虑的，某些部分的内容似嫌簡略，特别是关于无机物的晶体結構資料編入甚少。加以編者学識所限，不妥当或錯誤之处在所难免。希望采用这份讲义的教师和学生，在内容上和材料安排上，多多提出补充和修改意見。

王文亮

1961年6月于云南大学

目 录

序

緒論	1
§ 0-1. 結晶化学的研究对象	1
§ 0-2. 学习結晶化学的意义	1
§ 0-3. 結晶化学課程的内容与学习方法	2
§ 0-4. 結晶化学发展概况	3
第一章 几何結晶学	7
§ 1-1. 什么是晶体	7
§ 1-2. 晶体的特性	8
§ 1-3. 晶体学經驗定律	9
§ 1-4. 晶体构造理論	11
§ 1-5. 晶态与非晶态	18
§ 1-6. 对称性概論	21
§ 1-7. 晶体的宏观对称性	28
§ 1-8. 七个晶系和十四种空間点陣	31
§ 1-9. 晶軸和晶面符号	35
§ 1-10. 晶体的微观对称性	42
§ 1-11. 宏观对称性与微观对称性的关系	49
本章目的和要求	51
問題和习题	51
第二章 X 射綫結構分析	53
§ 2-1. X 射綫的产生及其性质	53
§ 2-2. X 射綫在晶体中的衍射	56
§ 2-3. 劳厄方程和布拉格-烏尔夫方程	58
§ 2-4. 測定晶胞大小及形状的实验方法	66
§ 2-5. 晶胞中各质点位置的确定——衍射强度公式	73

§ 2-6. 晶体結構分析	75
§ 2-7. X 射綫在化学中的其他应用	82
本章目的和要求	85
問題和习题	85
第三章 晶体化学	87
§ 3-1. 单质的晶体結構	87
§ 3-2. 合金	98
§ 3-3. 离子化合物晶体結構通論	109
§ 3-4. 鲍林規則及硅酸盐結構	137
§ 3-5. 同晶現象(类质同象)	149
§ 3-6. 有机物的晶体結構	151
§ 3-7. 晶体的缺陷	165
本章目的和要求	170
問題和习题	170
*第四章 晶体物理学	171
§ 4-1. 引言	171
§ 4-2. 晶体的力学性质	172
§ 4-3. 晶体的热学性质	177
§ 4-4. 晶体的电学性质	178
§ 4-5. 晶体的光学性质	180
§ 4-6. 偏光显微镜的构造及其应用	186
§ 4-7. 晶体光学性质与結構的关系	193
本章目的和要求	195
問題和习题	196

緒 論

§ 0-1. 結晶化学的研究对象

結晶化学的研究对象是晶体的化学組成与其内部結構的关系,晶体結構与晶体性质的关系。

晶体的性质,是由晶体的結構所决定的。晶体具有怎样的結構,就会表现出怎样的性质。結構发生了变化,性质也就随之而变。根据晶体所表现的性质,就可推求或测定晶体的内部結構。知道了晶体結構,就能解釋晶体为什么具有这种性质而不具有另一种性质;知道了晶体結構,就能推测該晶体应该还具有些什么性质是人們尚未知道的。但是,晶体的結構,又紧密地与晶体的化学組成相联系着。在化学上,人們遇到的物质非常繁多,因此所遇到的晶体結構情况也就非常复杂。甚至还有多晶型現象,即一种物质在不同的物理化学条件下,具有不同的晶体結構。这样,在研究晶体結構,即研究原子、分子等微粒在空間如何排列及其相互作用时,就必然与物质的化学組成密切相关。

§ 0-2. 学习結晶化学的意义

結晶化学对于生产实践及科学研究活动有些什么意义呢?現在簡略地說明如下。

在生产实践中,涉及結晶化学的問題很多。例如新的科学技术的发展,要求人工培养出大粒的单晶体,作为超声波发生器的基本元件。培养单晶体,是一門綜合性的技术,必須具有結晶化学的

知識。半導体的性能、催化劑的性能，皆与晶体結構密切有关。晶体結構中杂质原子的存在及晶格的某些缺陷，对半導体的导电性能有着极大的影响。催化劑中晶粒的大小，晶格的类型，微粒間的鍵型等也都会大大地影响催化效果。工业上，金属材料的强度直接与晶体結構内部的缺陷有关。要試制特殊性能的合金，也必須以一定的結晶化学知識作为基础。

結晶化学的发展，与生产实践及其他科学如矿物学、物理学、金属学等分不开。結晶化学对于其他科学部門的发展，也起了促进作用。例如矿物学的发展，促进了結晶学、結晶化学的发展。而結晶化学又使矿物学不再停留在矿物晶体的外形研究上，而深入到矿物的内部結構里去，使矿物的組成、結構和性质三者更好地統一起来。結晶化学的知識对于研究地球构造及其发展历史，提供了很多根本的数据資料，发展成了一門新兴的科学——地球化学。此外，对于金相学、金属物理、固体物理等学科的发展，結晶化学也起了一定的积极作用。

在化学科学中，結晶化学曾經起过而且今后仍然要起着重要的作用。例如結晶化学的實驗方法——X射綫衍射的方法，是測定无机物及有机物結構的必不可少的工具。在測定結構的基础上，使物质的化学組成-結構-性质更好地統一起来。物理化学分析在化学热力学及結晶化学的基础上，得到了很大的发展。

从上述可知，結晶化学对于生产实践及科学研究有着重要的意义。作为一門基础課，化学专业的学生学习結晶化学的目的，是要掌握有关晶体結構的一些基本知識，并能初步运用这些知識去解决專門組課程中、科学研究中、生产实践中的一些問題。

§ 0-3. 結晶化学課程的內容与学习方法

根据上述結晶化学的研究对象及学习目的，化学专业的結晶

化学基础課應該包括下述四部分基本內容。

1. 几何結晶学(晶体学基础)——这里包括几何結晶学的基本定律, 晶体构造理論(点陣理論), 晶体的对称性等內容。几何結晶学的作用在于打好基础, 沒有几何結晶学的基本知識, 沒有一些空間概念, 就无法掌握晶体結構的知識。

2. X 射綫結構分析——这是測定晶体結構的主要的實驗方法。在这部分里, 将介紹晶体对 X 射綫产生衍射的基本原理和實驗方法, X 射綫衍射在晶体結構分析中的应用以及在化学方面的其他一些应用。

3. 晶体化学——是本課程的主要部分, 将介紹单质、合金、无机物和有机物的晶体結構的一般規律性, 以及一些具体的晶体結構知識。

4. 晶体物理学——說明晶体的結構与某些物理性质的关系。

初学結晶化学的人, 难免感到抽象, 空間概念不易掌握和建立。这就需要加强习题課, 并多看模型。对模型多看看, 多摸摸, 再多想一想, 具体的立体模型就会形成深刻的印象, 建立正确的空間概念。加强习题課, 多看模型, 这是学习結晶化学行之有效的、必不可少学习方法。

§ 0-4. 結晶化学发展概况

人們在实际生活中, 采用天然的美丽的水晶和金剛石作裝飾品, 用各种天然矿物来冶炼金属, 用普通方解石来作建筑材料。經常接触这些外形較為規則的晶体, 自然引起人們对这些晶体的观察和研究。特别是由于矿物学的发展, 人們对晶体的認識也就愈来愈丰富。結晶化学发展的早期, 就是紧密地和矿物学联系着, 实际上就是結晶学的一部分。

結晶化学的发展, 大致可以分为两个阶段, 即古典結晶化学及

現代結晶化學。

古典結晶化學大致是 1784 年到 1912 年。現代結晶化學是從 1912 年開始。

十八世紀中葉，在實際測量晶面交角之後，人們先後發現並証實了晶面角守恒定律。1784 年，法國結晶學家阿羽 (Haüy) 在研究了方解石的解理性之後，提出了較為科學的晶體構造理論。結晶化學可以認為是從這個時候開始，雖然這個時候還沒有很好地研究晶體的化學組成、結構、性質的關係，但是已經初步研究了方解石的解理性，根據晶體的解理性質，推測了晶體的內部結構。儘管這種推測不完全正確，但這種研究問題的方法，以及推測出來的某些結論，今天看來仍然是正確的。

在研究了晶體外形的一些規律性以後，阿羽又在 1802 年提出了有理數定律，這個經驗定律的發現，更肯定了晶體內部構造的規律性。在上述這些研究的基礎上，逐步建立了點陣（晶格）理論。1848 年，法國人布拉威 (Bravais) 確定了十四種空間點陣型式。

在晶體對稱性的研究中，德國的赫塞爾 (Hessel, 1830) 和俄國的加多林 (Гадолин, 1869) 先後推导出三十二種宏觀對稱類型，又稱 32 點群。從點陣理論和 32 點群出發，俄國結晶學家費道洛夫 (Фёдоров) 在 1885—1890 年推导出 230 個微觀對稱類型，又稱 230 個空間群。後來，德國的聖富利斯 (Schönflies, 1891) 和英國的巴老 (Barlow, 1894) 也分別用另外的方法獨立地推导出 230 個空間群。空間群理論，是經典結晶化學中關於晶體結構規律性的最高的最完備的發展。這個理論遠遠地超過了當時的實驗技術水平，對實踐起着指導作用。直到今天，230 個空間群仍然是晶體結構的一個最完備的理論，在晶體結構分析工作中起着指導作用。上述就是晶體構造理論的發展概況。

1819 年，瑞典化學家米契里許 (Mitscherlich) 發現同晶現象。

这个发现在結晶化学的发展中是一个重要的事件,因为它第一次把晶体的外形和晶体的化学組成联系起来,引导人們去研究化学組成与晶体外形的关系,从而推动了結晶化学及化学科学的发展。

此外,在整个十九世紀及二十世紀初期,人們在晶体的化学組成与几何外形方面,积累了很多数据,总結在两本著作中。其一是德国格魯特(Groth)在1906—1919年完成的“化学結晶学”(Chemische Krystallographie),书中收集了7350个品种的晶体外形数据。組成愈复杂,对称性愈低。这些晶体在各晶系中的分布是:

晶系	单斜	正交	三斜	四方	三方	六方	立方
%	47	29	12	4	4	2	2

另一是費道洛夫在1920年完成的“結晶界”(Das Kristallreich),在此基础上創立了一种根据晶体外形数据而鉴定未知的晶体品种的方法,称为費道洛夫結晶化学分析。

可以认为,古典結晶化学的研究对象是晶体外形与化学組成的关系。由于实验技术水平的限制,当时还不能用实验直接测定晶体結構,还不可能系統地研究化学組成与結構的关系,以及結構和性质的关系。在結構方面,只是从外形規律性的研究的基础上,应用抽象和邏輯推理的方法,建立了一套完整的晶体結構理論。由于当时还不能以实验証明,所以这套結構理論对于实践的指导意义,也就是說此理論的威力还没有充分發揮出来。一旦科学技术水平的提高,能够提供直接测定結構的方法以后,結晶化学将会飞跃地发展。

十九世紀末期,物理学上发现了X射綫,1912年德国物理学家勞厄(Laue)及其学生弗里德里赫及克尼平(Friedrich, Knipping)发现了晶体对X射綫的衍射,提供了直接测定晶体結構的实验方法。从这以后,結晶化学就进入了現代結晶化学的阶段,其研究对

象轉化成为晶体的化学組成与結構的关系，結構与性质的关系。在这阶段里，人們先对简单的无机物，继而又对复杂的无机物和有机物的晶体結構，进行了測定，得到了丰富的結果。

近代結晶化学的发展中，德国的劳厄、英国的布来格(Bragg)和俄国的吳尔夫(Вульф)等人在确定 X 射綫在晶体中的衍射原理时，起了重要的作用。他們提出了两个最基本的方程式來說明衍射原理，奠定了 X 射綫結構分析的基础。

哥希密特(Goldschmidt)在无机化合物的晶体結構中，算出了很多离子的离子半徑，并从晶体結構数据中归納总结得出結晶化学定律，用來說明无机物品体結構的規律性。在此基础上，鮑林(Pauling)提出了复杂的无机物品体中离子排列的一些規則。布来格、別洛夫(Белов)、鮑林等人在解决硅酸盐的結構問題时，作了很大的貢獻。

解放前，我国結晶化学的研究十分貧乏，只有少数学者在国外作过一些晶体結構分析的工作。解放以后，由于党和政府的重視，在綜合大学里開設結晶化学課程，在一些科学研究机构及高等学校里建立了 X 射綫結構分析實驗室，培养了一些人材，作了一些 X 射綫結構分析的研究工作。可以預計，随着社会主义建設事业的日益发展，我国結晶化学的发展将会在党和政府的领导下迅速地赶上世界的先进水平。

第一章 几何結晶学

§ 1-1. 什么是晶体

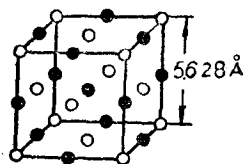
在开始研究晶体結構的时候，首先要明确什么是晶体。人們在自然界中与很多天然晶体接触，从而建立了这样一个初步的概念：一般說来，具有整齐外形，以多面体出現的固体物质，就称为晶体。例如六角柱状的水晶，立方体的食盐，菱面体的方解石等。

但是自然界也还有很多物质不是多面体，如碎片水晶，其性质和六角柱状的水晶完全一样，所以也应该当作品体。又如金属，肉眼看起来不象晶体，但在显微镜下仍可設法决定它們是很多的单个晶体堆积而成的。再如花崗石和某些化学沉淀物的顆粒，它們的外形很不象晶体，但可用光学方法証明，就其内部結構与性质來說，它們也是晶体。

因此，結晶物质的分布非常广泛，可以这样說，自然界的固体物质中絕大多数都是結晶物质。整个岩石矿物界（除极少数例外），工业产品中的金属，合金，硅酸盐制品（玻璃除外），大多数的无机化合物和有机化合物，甚至是植物纖維，这些都是結晶物质。

如上所述，晶体有的具有整齐外形，如食盐及石英，有的不具有整齐外形，如金属及很多化学沉淀物。究竟一切結晶物质共通的特性是什么呢？对于这个問題，人們很早就从晶体外形的規律性中推测到晶体内部构造中的規律性了。但这种推测一直到1912年用X射綫研究晶体的方法发现以后，才在实验上得到了証实。

用 X 射綫研究的結果，得知一切晶体是由在空間排列得很有規律的微粒組成的，例如食盐的晶体就是如图 1-1 所示的立方体（食盐的晶胞）并排密积地堆砌而成。



Na ●

Cl ○

图 1-1. 氯化鈉的晶胞。

当然，晶体的大小只随晶胞的数目多少而变。在一切氯化鈉晶体中，不論晶体的大小或有无平整的晶面，其内部的晶胞本身和晶胞在空間重复再現的方式都是一样的。

所以，應該把晶体认为是微粒（分子、原子、离子）在空間有規則地排列成的一顆固体，这就是晶体的定义。微粒在空間排列的規律性称为周期性。在結晶学里，微粒排列的周期性也还可以解釋为微粒按照点陣（格子）的方式排列。

毛主席在实践論中指出，“概念这种东西已經不是事物的現象，不是事物的各个片面，不是它們的外部联系，而是抓着了事物的本质，事物的全体，事物的内部联系了。”^①关于晶体的定义，就是人們在實踐中归納总结而得来的概念。

§ 1-2. 晶体的特性

晶体具有很多特性，这些特性都是和微粒排列的規律性（周期性）有关。

1. 晶体的均匀性 一块晶体，各部分的性质相同，这就是均匀性。晶体的均匀性只可能在宏观观察中表現出来，它是由于晶胞重复排列的結果。宏观看起来，这块晶体就是連續的，均匀的；与此相反，在微观观察中，晶体內結構就是不連續的，粒性的，非均匀的，研究方法不同，所得的結果完全不同。

^① 毛澤东选集第一卷，人民出版社，1951 年版，第 284 頁。

气体、液体、无定形体也具有均匀性，但它們的均匀性是由于微粒排列得极为混乱，各种性质都是平均值，因而在本质原因上和晶体不同。

2. 晶体的各向异性(向量性) 晶体中，不同的方向具有不同的性质，这就称为各向异性。例如云母片上蜡的熔化图形呈椭圆形，说明不同方向上的导热速度不同。又例如石墨(层型结构)在与层垂直的方向上的电导率(κ)为与层平行方向上的电导率的 $\frac{1}{10^4}$ 。

各向异性是由于晶体内部各方向上微粒排列的情况不同所致。

气体、液体、无定形体都不具有各向异性，而是各向同性的。

3. 晶体的对称性 所有晶体都或多或少地具有对称性，也就是说，各种晶体的对称程度各有高低，但都有对称性。例如食盐晶体具有立方体外形，云母片上的蜡熔化图形呈椭圆形，而不是呈其他任意的不规则形状，这些都说明有对称性存在。

晶体的对称性，当然也是微粒排列的规律性所引起的，非晶体就不具有对称性。

4. 晶体能使 X 射线发生衍射 衍射问题在第二章中介绍，这个特性也是由于晶体内部微粒排列的规律性所引起的。

晶体的特性还有其他一些，如自范性、固定熔点等，但总起来说，这些特性都是由于周期性所致。要研究晶体的结构和性质，必须先了解晶体的周期性問題，即点陣的問題。

§ 1-3. 晶体学經驗定律

人們認識晶体，总是先从晶体外形开始，然后再进入到晶体的内部结构。晶体外形的规律性，最早总结出来的就是晶面角守恒定律和有理指数定律。

1. 晶面角守恒定律 晶面的形状和大小是随外界条件而变, 但同一品种的晶体的相应晶面(或晶棱)间的夹角却不受外界条件的影响, 它们保持恒定不变的值, 这就是晶面角守恒定律, 是斯丹诺(Steno, 丹麦, 1669), 罗蒙诺索夫(Ломоносов, 俄, 1749), 罗美德利尔(Romé de L'Isle, 法, 1772—1783)等人先后从实际测量的结果而发现和证实的。

例如石英的晶体外形可以各式各样, 如图 1-2 所示, 但它们相

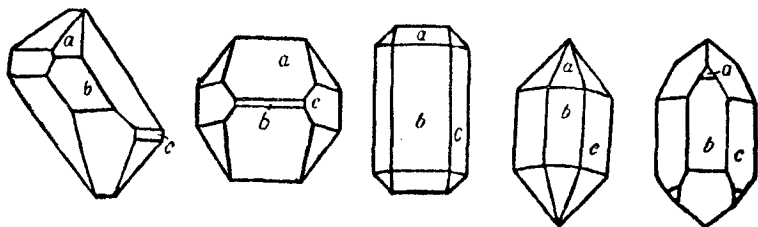
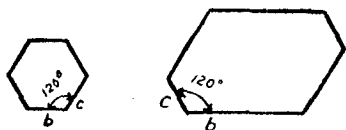


图 1-2. 石英结晶外形。

应两面间的夹角都是固定不变的数值:



$$\angle ab = 141^\circ 47'$$

$$\angle bc = 120^\circ 00'$$

$$\angle ac = 113^\circ 08'$$

晶面角守恒定律是晶体学中

图 1-3. 石英晶体的六方柱面。最重要的定律之一, 它揭露了晶体外形的一种重要的规律性, 它指导人们怎样去定量地、系统地研究各式各样的晶体。

2. 有理指数定律 阿羽(Haüy)在 1802 年提出了在几何结晶学中意义非常重要的有理数定理, 其内容如下:

在晶体中, 选三个不相平行又不共面的晶棱的方向当作坐标轴 OI 、 OII 和 $OIII$ 的方向, 并将某一晶面 $A_1B_1C_1$ 在坐标轴 OI 、 OII 和 $OIII$ 上的截距 OA_1 、 OB_1 和 OC_1 定为坐标轴 OI 、 OII 和

$OIII$ 的单位长度, 那么, 晶体上一切可能出现的晶面 (如 $A_2B_2C_2$) 的截数比为一简单整数比, 即

$$\frac{OA_2}{OA_1} : \frac{OB_2}{OB_1} : \frac{OC_2}{OC_1} = p : q : r,$$

式中 p, q 和 r 为较小之整数。

可以把有理数定律描述为: 把相交于一点的三个晶棱当作坐标轴, 把作为单位晶面在坐标轴上的截距当作度量单位, 则任何晶面在坐标轴上的截数之比为简单整数比。

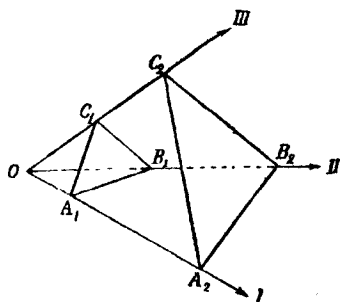


图 1-4

有理指数定律比晶面角守恒定律更进一步地反映了晶体内部构造的规律性。

§ 1-4. 晶体构造理论

1. 晶体构造理论的发展 “要完全地反映整个的事物, 反映事物的本质, 反映事物的内部规律性, 就必须经过思考作用, 将丰富的感觉材料加以去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的改造制作工夫, 造成概念和理论的系统, 就必须从感性认识跃进到理性认识”^①。人类认识晶体的过程就是这样一个从感性认识到理性认识的过程。

人们从结晶外形及某些其他特性来开始认识结晶体, 而且人们也在很早以前就曾对晶体的内部构造开始臆测了。但近代晶体构造的理论却是从阿羽的晶体构造理论的基础上发展起来的。

1784 年, 阿羽把各种外形的方解石打碎后, 发现方解石晶体是沿着一定方向劈开 (解理性), 而且所得到的这些小碎块都是非常相似的平行六面体, 它们具有相同的面角。他认为晶体分到最

① 毛泽东选集, 第一卷, 人民出版社, 1951 年, 第 290 页。