

高等学校教学用书

結晶化学

唐有祺編

柳心輝

高等教育出版社

高等学校教学用书



結 晶 化 学

唐 有 祺 編

高
教
社

高 等 教 育 出 版 社

本書根据現有的晶体結構材料对無机物和有机物的結晶化学进行了系統的闡述,并对晶态的特点和晶体結構分析方法的原理作了必要的介紹。

本書可以作为綜合大学化学系結晶化学課的教学用書,也可供化学、物理、矿物、冶金等有关專業的工作者参考。

結 晶 化 学

唐有祺編

高等教育出版社出版 北京琉璃廠170号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第054号)

商務印書館上海廠印刷 新华書店总經售

統一書号 13010·348 开本 850×1168 1/32 印張 11 7/16 插頁 13 字數 288,000 印數 1—3,000
1957年11月第1版 1957年11月上海第1次印刷 定价(8) 1.70

序

我于 1953 年至 1954 年的期間在北京大学化学系教了兩回結晶学，編过一本結晶学講义。从 1955 年起，北京大学化学系將結晶学課程改成結晶化学，我又在原来的基础上改編了一本結晶化学講义。今年年初受高等教育部委托，我在第二次試用結晶化学講义后，对它作了一番整理和增訂。这是本書的写作經過。

編写本書时，我心目中的主要讀者是綜合大学化学系的同学，但也兼顧到其他需要結晶化学知識的同学和科学工作者。实际上，在采用本書作为綜合大学化学系的教本时，也还得注意下列兩点。首先，本書的全部內容比起教学計劃中規定的学时数来要龐大。其次，本書的取材一般是照顧了結晶化学課程在整个教学計劃中承上啓下的地位了的，但在某些地方仍然不免要离开这个要求。可能正是由于这两点，这个教本在一定程度上还可以兼具参考書的作用。

在安排書中的材料时，我一般遵循从具体到抽象这个原則。但在有些場合下，这个原則也会与同学要在很短時間內掌握長时期中积累下来的知識时迎头赶上的要求不相适应。例如我在第一章中先講点陣和点陣結構，然后在第二章中講到晶体外形的若干規律性，而最后在第十四章中再回来叙述經典結晶学的發展史。这种做法是否有当，尙待今后的教学实践考驗。从我們过去的教学工作看来，本書头四章是同学較感吃力的部分。如有必要时，我建議，在第一章授畢后，將其余三章适当地分插在其他各章后講授。

本書的原稿虽經試用过兩次，并經過整理和增訂，但因限于我的水平和經驗，遺漏、錯誤和不当之处在所难免，尙希讀者不吝指

正,以便遇有再版的机会时修正和补訂。

我在写作过程中曾从很多方面取得了力量和支持。允許我借用这里的篇幅向他們表示衷心的謝意。北京大学化学系在本書的写作过程中曾經不断地給我鼓励。中国科学院化学研究所曾为本書的整理和增訂工作提供了很好的工作环境。黃子卿教授和傅鷹教授曾經不时給我督促和关怀。在編写講义的时期中,我曾得力于桂琳琳同志的协助者很多。几年来,北京大学化学系的同人和同学曾以各种方式关怀过我編写講义的工作。在整理和增訂过程中,周公度、池訪杰、林子煌、尹方、傅亨等同志曾付出了大量的劳动,对書稿的内容和形式都作出过不少贡献。在这个过程中,北京大学結晶化学方面的同人朱兆元教授和华彤文、郝潤蓉、邵美成、繆方明、林炳雄、駱韞珠、周介湘、彭志忠等同志和中国科学院应用物理研究所賈寿泉、田靜华、方万宝等同志都曾分担了不少額外的工作,从而为我們解除了后顧之憂。沒有这些鼓励、督促、关怀、协助和支持,很难設想本書的写作能够这样的順利。

唐有祺序于北京大学中关园

1957年3月23日

5492
2(2)

目 录

序

緒論	1
第一章 点陣和晶体	2
§ 1. 点陣	2
§ 2. 点陣結構	8
§ 3. 物質各种聚集状态的結構特征	10
第二章 点陣理論与晶体学中的重要定律	14
§ 4. 均匀性与各向异性定律	14
§ 5. 晶面晶棱定律与晶面交角守恒定律	15
§ 6. 对称性概論	16
§ 7. 晶体的对称性定律	24
§ 8. 有理指数定律	26
第三章 晶体的点群、晶系和空間群	31
§ 9. 晶体的 32 个点群	31
§ 10. 7 个晶系和 14 种空間点陣型式	35
§ 11. 晶体結構中的对称元素及其国际記号	38
§ 12. 点群的国际記号	41
§ 13. 晶体的 230 个空間群	42
第四章 X 射綫結構分析	50
§ 14. 晶体和 X 射綫	50
衍射圖(50) 点陣結構及其衍射效应(53)	
§ 15. 衍射綫的方向与晶胞的形状和大小	53
劳厄方程(53) 布拉格-烏尔夫方程(56)	
§ 16. 衍射綫的强度和晶胞中原子的分布	59
§ 17. 單晶体的衍射圖及其应用	65
劳厄圖(65) 迴轉圖(67) 魏森保圖(68)	
§ 18. 晶体的空間群和系統消光	69
§ 19. 粉末圖原理及其应用	73
在結構分析中的应用(75) 一般应用(78) 固体物相的鑒定(79) 無定形和晶态的鑒別(81) 混合物、化合物和混晶体的区别(83)	

§ 20. 結構分析的一般步驟和实例	87
第五章 元素周期系和鍵的四種型式	99
§ 21. 元素周期系	99
§ 22. 元素的電子構型及其和化學性質的關係	101
§ 23. 鍵的四種型式	104
化學鍵和分子間鍵(104) 離子鍵(105) 共價鍵(107) 金屬鍵(108) 分子間鍵(108)	
第六章 單質	111
§ 24. 金屬	111
金屬元素單質的結構與球的密堆積(111) 金屬鍵的結構特徵與金屬的特性(116)	
§ 25. 惰性氣體與氫	120
§ 26. 非金屬	121
非金屬元素單質的晶體結構與 8-N 規則(121) 共價鍵的結構特徵與非金屬元素單質的物理性質(125)	
第七章 離子化合物通論	128
§ 27. 離子的真實性	128
§ 28. 離子化合物最簡單的結構型式	129
§ 29. 點陣能	131
玻恩-哈伯循環(132) 點陣能的理論計算(133) 卡普斯欽斯基點陣能公式與費爾斯曼能量常數(136)	
§ 30. 離子鍵及其結構特徵	139
§ 31. 離子半徑	142
離子的電子結構(142) 離子在晶體中的接觸半徑(142) 離子的晶體半徑(144) 離子半徑與配位數的關係(149) 半徑比效應(152) 離子半徑與元素周期系(154)	
§ 32. 離子的堆積問題	155
§ 33. 離子的極化	156
§ 34. 哥希密特結晶化學定律	158
第八章 二元化合物	160
§ 35. AB 型化合物	160
AB 型離子化合物(160) 極化在 AB 型化合物中的影響(162) ZnS 型共價化合物(163) NiAs 型化合物(163) AB 型化合物的型變(163)	
§ 36. AB ₂ 型化合物	167
AB ₂ 型離子化合物(167) AB ₂ 型化合物的層型結構(168) AB ₂ 型化合物的其他結構型式(170) AB ₂ 型化合物的型變(173)	

§ 37. A_mB_n 型化合物.....	174
AB_n 型化合物(174) A_2B_3 型化合物(175)	
§ 38. 关于离子化合物結構的五个規則.....	177
負离子多面体(177) 电价規則(179) 关于負离子多面体公用頂点、棱和面的規則(182)	
第九章 多元化合物	185
§ 39. 絡合离子及其結構.....	185
絡合負离子(185) 多核絡合离子(186) 絡合正离子(186)	
§ 40. 結構可归化为二元型式的多元化合物.....	187
NaCl 型与 CsCl 型的衍生結構型式(187) CaF_2 型的衍生結構型式(189) ZnS 型与 FeS_2 型的衍生結構型式(191)	
§ 41. ABO_3 型化合物.....	193
§ 42. ABO_4 型化合物.....	196
§ 43. A_2BO_4 型化合物.....	201
第十章 含氫化合物	205
§ 44. 冰与水.....	205
§ 45. 氫氧化合物.....	209
§ 46. 酸性鹽和酸.....	213
§ 47. 水合物.....	216
含有配位水的水合物(219) 含有結構水的水合物(223)	
第十一章 硅酸鹽	224
§ 48. 概論.....	224
§ 49. 含有有限的硅-氧团的硅酸鹽.....	227
含有 SiO_4^{4-} 团的硅酸鹽(227) 含有 $(Si_2O_7)^{6-}$ 与环形硅-氧团的硅酸鹽(230)	
§ 50. 鏈型硅酸鹽.....	231
輝石类硅酸鹽(231) 角閃石类硅酸鹽(232)	
§ 51. 層型硅酸鹽.....	234
云母类硅酸鹽(234) 高岑土类硅酸鹽(237)	
§ 52. 硅石的各种变体.....	238
§ 53. 骨架型硅酸鹽.....	241
長石类硅酸鹽(241) 沸石类硅酸鹽(242)	
§ 54. 总结.....	244
§ 55. 硼酸鹽与錯酸鹽.....	247
第十二章 合金	249
§ 56. 概論.....	249
§ 57. 各种金屬物相的特征.....	250

金屬固溶体(250) 金屬化合物(251) 間隙結構物相(256)	
§ 58. 合金体系的分类	257
§ 59. A—A 型合金体系	259
§ 60. A—B 型合金体系	266
A ₁ —B ₁ 型合金体系(266) A ₂ —B ₁ 型合金体系(268) A—B ₂ 型合金体系(271)	
§ 61. B—B 型合金体系	275
§ 62. 間隙結構物相	276
§ 63. 鉄与鋼	277
鉄的变体及其轉化(277) 鉄-碳体系(277)	
第十三章 有机化合物	281
§ 64. 有机物結構化学的研究方法	281
§ 65. 有机分子的鍵長和鍵角	284
共价鍵的鍵長和鍵角数据(284) 关于分子間鍵的数据(287)	
§ 66. 脂肪族化合物	288
碳氢化合物(288) 其他脂肪族化合物(295)	
§ 67. 芳香族化合物	303
§ 68. 脂环和杂环化合物	311
六次甲基四胺和六次甲基四甲烷(311) 环己烷及其衍生物(313) 甾族化合物(316) 碳水化合物(317) 植物鹼(318) 抗生素 (319) 維生素(321)	
§ 69. 高分子化合物	322
比較簡單的纖維結構(323) 蛋白質(329)	
第十四章 發展簡史	339
§ 70. 經典結晶学	339
§ 71. 勞厄的發現和 X 射綫結晶学的誕生	345
§ 72. X 射綫結構分析	350
§ 73. 結晶化学	354

緒 論

結晶化学的研究对象是晶体的組成、結構和性能之間的联系。它的研究方法主要是用晶体結構的材料来闡明化学中有关的問題。晶体結構的材料涉及的化学問題很广,而且也很深,值得一般化学家重視。

結晶化学的工作大体上有两个方面。一方面是要有目的地积累晶体結構的材料,一方面又要运用結構材料,配合其他数据来闡明和解决有关的化学問題。前者主要是結晶化学家的工作,而后者应由結晶化学家和其他化学家共同負責。本書主要为后一个方面服务。

晶体是各向异性的均匀物体。它最一般的特点是它具有空間点陣式的構造。晶体学是研究晶体的規律性的科学。应用晶体对X-射綫的衍射現象来研究晶体的科学称为X射綫結構分析。为了运用文献中的晶体結構材料,晶体学和X射綫結構分析的基本原理对一般化学家來說,也不容忽視。在本書的前四章中,对晶体学和結構分析的原理亦作了介紹。

第一章 点陣和晶体

§ 1. 点陣

一組按連結其中任何兩点的向量进行平移后而能复原的点称为点陣。能使一个点陣复原的全部平移形成一平移的群，即为和該点陣对应的平移群。

圖形中各点在同一方向上移动同一距离的动作称为平移。圖形在平移中移动的方向与距离可用一个向量来規定。一般說，某圖形按某向量进行平移。当圖形进行某一动作后，若其中每一点移动至原先为一周圍与其相同的相当点所占据的位置上时，这一动作的效果不显，这种情况称为复原。

每一点陣必由为数無限、周圍相同的点組成。点陣与其相应的平移群間必存在着下列关系：

(1) 从点陣中某一点指向其中每一点的向量为平移群所包括無遺；

(2) 以点陣中任一点为起点时，平移群中的每一个向量都指向点陣中的一个点。

从点陣的定义可見，不具备上述性質的一組点不能成为一个点陣。一組为数有限的点不可能为平移动作所复原。在一組点中，周圍不同的不可能是相当点，若按連結它們的向量进行平移时，这一組点就不可能复原。按連結点陣中任何二点的向量进行平移时，既必能使該点陣复原，这样的向量就必须包括在平移群中。將平移群中某个向量安在点陣的任一点上，若它不指向点陣中另一个点时，按这个向量进行的平移怎能使这个点陣复原呢？

各点分布在同一直綫上的点陣称为直綫点陣或單維点陣，分

布在同一平面中者称为平面点陣或二維点陣；分布在空間者称为空間点陣或三維点陣。

直綫点陣为一無限的等周期的点列。平面点陣必可分解为一組平行的直綫点陣，并可划分成并置的平行四边形單位，而点陣中各点都位于各平行四边形的頂点处。空間点陣必可分解为一組平行的平面点陣，并可划分成并置的平行六面体單位，而点陣中各点都位于各平行六面体的頂点处。上述單位显然只攤到一个点，这样的單位称为素單位。平面点陣或空間点陣亦可划分为攤到一个以上点的平行四边形或平行六面体單位，这样的單位称为复單位。平面点陣或空間点陣按照确定的平行四边形或平行六面体單位划分后称为平面格子或空間格子。圖 1-1, 1-2, 1-3 分别为直綫点陣、平面点陣与平面格子、空間点陣与空間格子的示意图。



圖 1-1. 直綫点陣。

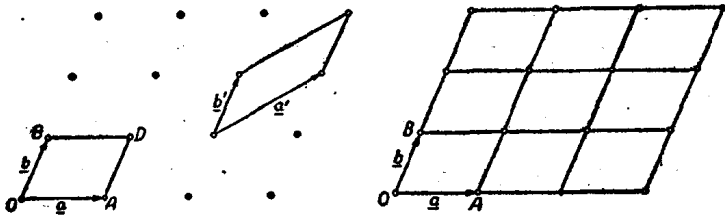


圖 1-2. 平面点陣与平面格子。

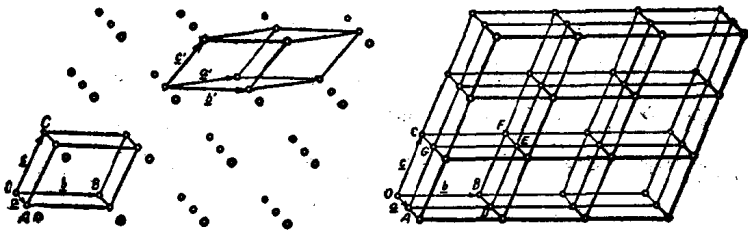


圖 1-3. 空間点陣与空間格子。

設在一直綫点陣中,任取一点 O , 而 A 为与 O 相鄰的一点, 則向量 $\underline{a} = \overrightarrow{OA}$ 称为該直綫点陣的素向量, 素向量的長度 a 称为該直綫点陣的周期。与上述直綫点陣相应的平移群可通过下式表示:

$$\underline{T}_m = m\underline{a},$$

$$m = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$

在上述平移群中, 各向量的長度显然为素向量 \underline{a} 者的整数倍。

設在一平面点陣中, 任取一点 O , 而 A 为与 O 相鄰的一个点, 則向量 $\underline{a} = \overrightarrow{OA}$ 的直綫必貫穿上述平面点陣中一个周期为 a 的直綫点陣。現將向量 \underline{a} 安放在平面点陣中的每一个点上, 則这个平面点陣分解为一組平行的、周期和間距相等的直綫点陣, 如圖 1-4

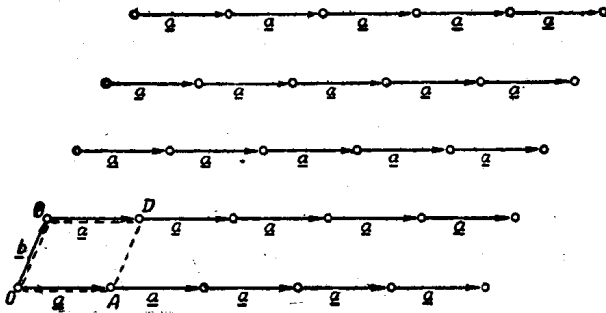


圖 1-4. 平面点陣中素單位的推引。

所示。在这样的一組直綫点陣中, 相鄰二个直綫点陣的直綫間的距離称为它們的間距。設在上述平面点陣中与直綫点陣 \overrightarrow{OA} 最相鄰的直綫点陣为 BD , 且 $\overrightarrow{BD} = \underline{a}$, 并設向量 $\underline{b} = \overrightarrow{OB}$, 則向量 \underline{a} 与 \underline{b} 可規定一平行四边形 $OADB$, 而且这个平行四边形必为一素單位, 而整个平面点陣可借向量 \underline{a} 与 \underline{b} 划分成無数并置的平行四边形, 点陣中的各点都位于平行四边形的頂点处, 如圖 1-2 所示。規定平面点陣素單位的一套向量 \underline{a} 与 \underline{b} 称为点陣的一套素向量。与上述平面点陣相应的平移群可用下式示出:

$$\underline{T}_{mn} = m\underline{a} + n\underline{b},$$

$$m, n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$

从圖 1-2 中可見, a' 与 b' 亦为一套素向量。事实上, 將平面点陣按素單位划分的可能性是無限多的。为了一定的目的, 有时將平

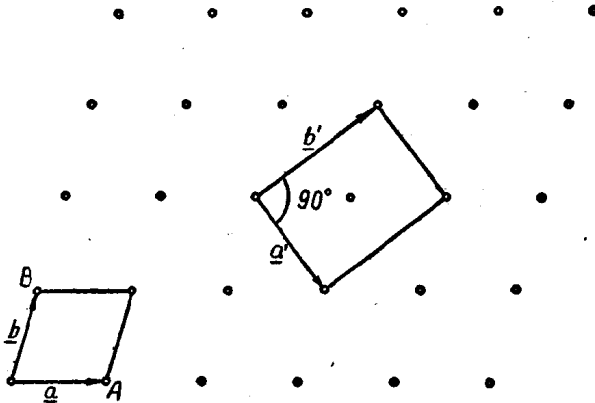


圖 1-5. 帶心型式平面点陣的菱形素單位和矩形复單位。

面点陣按复單位划分, 例如圖 1-5 中的平面点陣若按素單位划分

时只能得一菱形的單位, 而按复單位划分时, 可得一帶心的矩形單位。平面点陣按确定的平行四

边形單位划分后称为平面格子。平面点陣的單位可有圖 1-6 中的四種类型。我們一般尽可能选取一最小可能的正方形單位或六方形單位, 如不可能时, 优先地选取一最小可能的矩形單位, 如再不可能时, 則只能选取一平行四边形的素單位了。矩形單位可有不带心和帶心兩种型式。

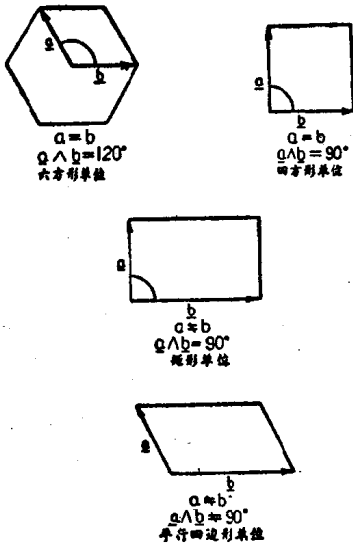


圖 1-6. 平面点陣中平行四边形的四种类型和五种型式。

設在一空間点陣中, 任取一 点 O , 而 A 为与 O 相鄰的一个

点,再取另一与 O 相鄰的点 B , 而 A, B 必須不与 O 在同一直綫上,一套素向量 $\underline{a} = \overrightarrow{OA}$ 与 $\underline{b} = \overrightarrow{OB}$ 决定的平行四 边形 $OADB$ 的平面必貫穿上述空間点陣中的一个平面点陣。現將向量 \underline{a} 与 \underline{b} 安放在空間点陣中的每个点上,則这个空間点陣分解为一組平行的、素單位的面积和間距相等的平面点陣, 如圖 1-7 所示。在这样一組

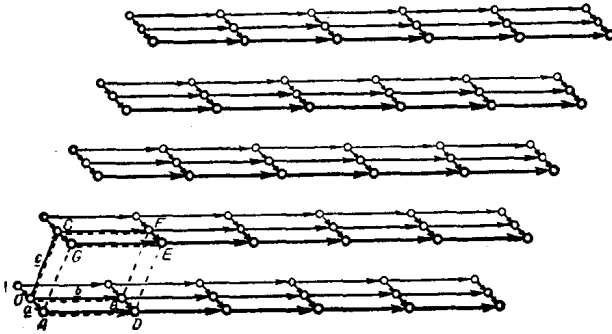


圖 1-7. 空間点陣中素單位的推引。

平面点陣中,相鄰两个平面点陣的平面間的距离称为它們的間距。設在上述空間点陣中,与平面点陣 $OADB$ 最相鄰的平面点陣为 $CGEF$, 且

$$\begin{aligned} \overrightarrow{CG} &= \overrightarrow{FE} = \underline{a} \\ \overrightarrow{CF} &= \overrightarrow{GE} = \underline{b} \\ \overrightarrow{OC} &= \underline{c} \end{aligned}$$

則向量 $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$ 可規定一平行六面体 $OADBCEFG$, 而且这个平行六面体必为一素單位, 如圖 1-7 所示, 而整个空間点陣可借向量 $\underline{a}, \underline{b}$ 与 \underline{c} 划分成無数并置的平行六面体, 点陣中的各点都位于平行六面体的頂点处, 如圖 1-3 所示。規定空間点陣素單位的一套素向量称为該点陣的一套素向量。与上述空間点陣相应的平移群可用下式示出:

$$\begin{aligned} \underline{T}_{mnp} &= m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c}, \\ m, n, p &= \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

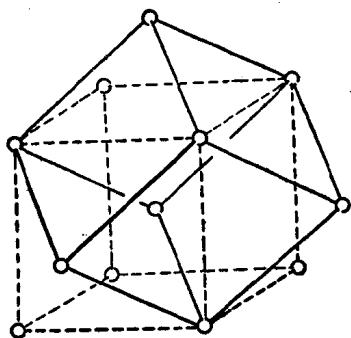
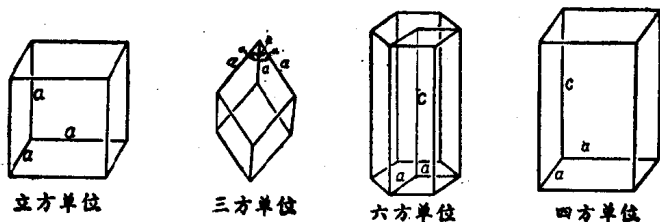


圖 1-8. 立方体心点陣中的素三方單位和立方体心單位。

从圖 1-3 中可見, $\underline{a'}$, $\underline{b'}$ 与 $\underline{c'}$ 亦为一套素向量。事实上, 將空間点陣按素單位划分的可能性是無限多的。为了一定的目的, 有时亦將空間点陣按复單位划分。例如在圖 1-8 中的空間点陣若按素單位划分时, 至多只能得一菱面体單位, 而按复單位划分时, 可得一帶心的立方体單位。空間点陣按确定的平行六面体單位划分

后, 称为空間格子。空間点陣的單位可有圖 1-9 中的 7 个类型, 圖

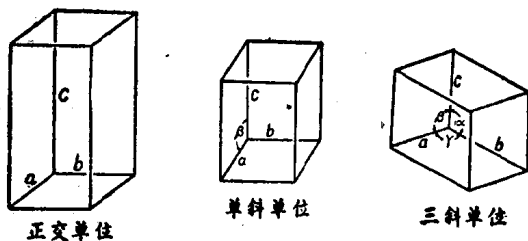


立方單位

三方單位

六方單位

四方單位



正交單位

單斜單位

三斜單位

圖 1-9. 空間点陣中平行六面体單位的类型。

中亦示出它們的名称和特点。我們尽可能从空間点陣中选取一最小可能的立方單位, 如不可能时, 再尽可能选取一最小可能的四方單位或素的六方、三方單位, 如再不可能时, 优先地选取一最小可能的正交單位, 如亦不可能时, 再設法选取一最小可能的單斜單

位,最后就不能不选取一素的三斜單位了^①。圖中規定晶胞的形狀和大的参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 称为晶胞参数。

§ 2. 点陣結構

任何能为平移复原的圖形或結構称为点陣式圖形或点陣結構。能使一点陣結構复原的全部平移形成一个平移群,称为該結構的平移群。与結構的平移群相应的点陣称为結構的点陣。其点陣为直綫点陣、平面点陣与空間点陣的結構分別称为直綫点陣結構、平面点陣結構与空間点陣結構。圖 2-1, 2-2 与 2-3 各为一直綫点陣結構、平面点陣結構与空間点陣結構的示意图。一个結構



圖 2-1. 直綫点陣結構的示意图。

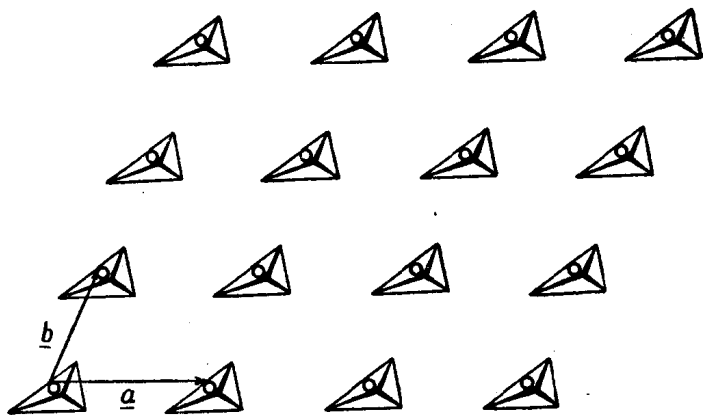


圖 2-2. 平面点陣結構的示意图。

只要能为一个平移,設为 \underline{a} 所复原,这个結構就会被成群的平移

$$\underline{T}_m = m\underline{a},$$

$$m = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$

所复原。因此,能使点陣結構复原的全部平移一定形成一个为数

① 詳見 § 10 中。