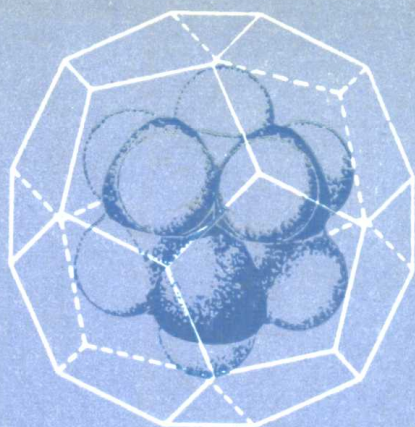
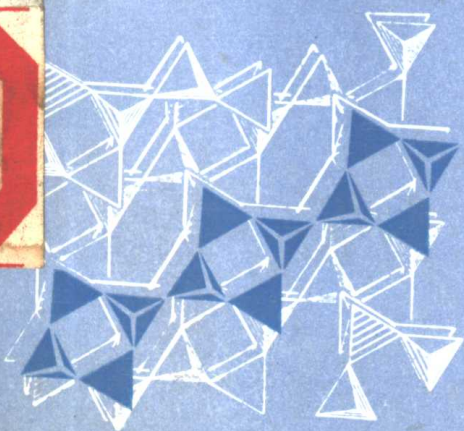


硅酸盐结构化学



[联邦德国] F.利鲍 著
席耀忠 译 庄柄群 校

结构·成键和分类



硅酸盐结构化学

结构、成键和分类

[联邦德国] F·利 鲍 著

席耀忠 译

庄柄群 校

中国建筑工业出版社

本书以大量的图表和丰富的文献展示了硅酸盐结构的多变性和复杂性,论述了硅酸盐和硅氧阴离子的命名、分类以及硅酸盐中存在的键。作者根据经典的布拉格分类系统,提出一整套分类参数和分类方法,较好地表达了硅酸盐的化学组成和结构间的关系。书中还详细地叙述了阳离子对结构的影响。

本书适用于化学、矿物学、结晶学、地质学和材料科学方面的科技工作者,大专院校教师、研究生及高年级学生。

责任编辑: 汪瑞芬

structural chemistry of silicates
structure, Bonding, and classification

Friedrich Liebau

Springer-Verlag QD181.S6L614 1985

* * *

硅酸盐结构化学

结构、成键和分类

席耀忠 译

庄柄群 校

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 16³/₄ 插页: 1 字数: 374千字

1989年10月第一版 1989年10月第一次印刷

印数: 1—4,480册 定价: 8.60元

ISBN7-112-00584-1/TU·414

(5741)

前 言

作为天然矿物的硅石和硅酸盐占据了地壳和地幔的绝大部分。它们既用作原料又是大量生产的制品，具有同等的重要性。由于这个原因，它们一直是地球科学家以及在水泥、陶瓷、玻璃和其他工业方面的应用科学家的研究课题。此外，因为硅酸盐的巨大易变性，很适合于用来作一般化学和晶体化学规律的研究，对于硅酸盐深入的基础研究已进行了多年。

矿物学、水泥、玻璃和陶瓷方面的几本好书对于硅酸盐结构作了简单，通常是提要性的描述，并未对它们的结构化学进行详细讨论。关于特种硅酸盐如云母、粘土矿物、闪石、长石和沸石已出版了单行本，载有更多的晶体化学知识。但是，至今还没有出版过一本把硅酸盐结构化学作为整体来叙述的现代教科书。

在过去20年内，实验和理论方法已极大地发展，不仅大量的硅酸盐结构被精测，而且对于硅酸盐的化学组成和结构间的关系有了更深的理解。因此，对于硅酸盐结构化学作必要的现代评论的时间已经到来。

本书的主要目的是演示硅酸盐结构异常的多变性及阐明化学组成和结构间的关系。这一目的之实现是借助了一种分类系统，它是经典的 Bragg-Náray-Szabó 分类系统的发展，并且是完全地建立在晶体化学参数的基础上的。

一心想实现上述目标，必须把相当大量的硅酸盐结构与

更大量的（天然的及合成的）硅酸盐化学式结合起来讨论。但是，这里不打算对结构作全面的描述或者使本书达到完美无缺。虽然并不想把本书变成文献目录，但大量地引用了原文，以帮助读者作更详细的研究。一般情况下，引用的文献均是新近之作，在这些文献中可以找到早期的有关文章。为使本书篇幅适当，大量的资料以表格形式给出。

大部分结构图如图6.1、7.9和10.16的比例尺为 $1.90\text{ mm} \approx 1 \text{ \AA}$ ，几张理想的结构图如图4.4和4.8的比例尺为 $2.02\text{ mm} \approx 1 \text{ \AA}$ ，其他结构图的标尺是任意的。图9.3、5、10.34和36是用SCHA KAL程序制作，由联邦德国弗赖堡的E. Keller博士提供。

虽然我已经尽力避免错误并保持前后一致，但在运用这样大量的材料过程中，有些错误未能被发现而保留下来。请读者多提宝贵意见，若能告知，感谢不尽。

在这里，向对本书的写作和出版作出贡献的单位和个人表示衷心感谢。

FRIEDRICH LIEBAU

1985年春于Kiel

中 译 本 序

除碳有机化合物和水之外，硅酸盐可能是地球上对人类生活最为重要的化学物质。如果没有硅酸盐和它们的产品如花岗石、粘土、砂和翡翠或者砖、水泥、玻璃和陶器的存在，我们现在的日常生活几乎无法想象。因此，从经济和科学的观点来看，掌握关于硅酸盐以及它们的化学组成、结构和性能间的关系方面的渊博知识非常重要。

再者，硅酸盐科学是最令人神往的学科中的一种。已故教授Erich Thilo和Paul Ramdohr的讲课把我引进了硅酸盐世界，硅酸盐在化学和结构方面的千变万化使我惊异，它们的结构美和内部排列的和谐使我着迷。我希望本书能把硅酸盐的这种魅力传递给读者。

如果能这样的话，还不仅于此，由于还有我的朋友席耀忠高级工程师的优等的翻译。

Friedrich.

1986年12月30日

译 者 的 话

1982年10月本书作者Liebau教授在苏格兰阿伯丁大学化学系客居写作此书，当时我在那里作访问研究，经常与他相见并讨论问题。在我知道本书是世界上第一本系统论述硅酸盐结构、成链和分类的书之后，向他表达了要把它介绍给中国读者的愿望。1985年4月本书出版后，我国的硅酸盐和矿物结构方面的工作者高度评价了此书，尤其是武汉地质学院北京研究生部已故的彭志忠教授积极推荐翻译本书，认为本书是“当前有关硅酸盐结构、化学键和分类方面最完备的总结，是从事与硅酸盐有关的科学工作者必须参考的一部著作”。

本书以大量的图表和丰富的文献展现了硅酸盐结构的复杂及种类的繁多。作者在经典的布拉格分类基础上，提出了许多新概念和分类参数，比较确切和细腻地对现有硅酸盐结构进行了分类。借助于这种分类系统，探讨了硅酸盐化学组成和结构间的关系，对于某些关系有半定量的描述。本书用了三分之一篇幅强调了阳离子对硅酸盐结构的影响。应用书中提出的分类系统和总结的规律性，可以更好地理解已知硅酸盐的结构和性能，推测未知的结构，对合成具有预定性能的硅酸盐材料具有指导意义。

已故的西北轻工业学院硅工系庄柄群教授校阅了本书第一至第八章，特别是第八章是在他临终前一个多月校的。庄老的那种严肃认真、一丝不苟的作风保证了本书的翻译质量。

1986年9月Liebau教授来京参加了“分子结构：化学反应性和生物活性”国际讨论会。在京期间，我们对于书中的有关问题作了多次讨论，以后又通过信件交流，中文版已对英文版中一些错误和不妥之处作了修改。矿物名的翻译均以“新矿物及矿物命名委员会”审订的名称为准。主题索引和物质名称索引已按中译名的拼音顺序重新编排。由于书中的许多参数和术语的中译无先例可循，再加上译者的知识水平有限，时间很紧，译文的错误和不妥一定不少，衷心地希望读者提出宝贵意见。

席耀忠

1987.7.15.

符 号 表

B	由 x 射线衍射数据测得的温度因子	N_{∞}	阴离子种数
B_{100}	各向同性温度因子	oB	开枝的
br	分枝的	O_{br}	桥氧原子
B	分枝性	olB	混合枝的
r	环状的	O_{100}	端氧原子
CN	硅的配位数	P	压力
$CN(X)$	原子 x 的配位数	P	链周节数
d	原子间距	P'	环周节数
d_{100}	单个原子间的距离	px	一个阴离子 x 所接受的静电键强之和
d^{00}	由 x 射线衍射数据测得的距离	Q^s	连体数为 s 的四面体
d^{001}	真实键长	r	半径
d_i	骨架密度	r_{∞}	非键合半径
D	维数	s	静电键强
D	定向“下”	s	连体数
Δ	定向参数	t	有端的
f_s	伸张因子	T	温度
f_{∞}	参享系数	T	四面体配位阳离子
F_{100}	硅氧层中每个四面体的面积	U	定向“上”
hB	杂花枝	uB	无枝的
L	共氧数	v	化合价
lB	环枝的	V_{∞}	每个氧原子的体积
M	多重数	x	电负性
		z	形式电荷

分类参数及用语

硅氧离子 (Silicate ion): 为本书论述所用。一个硅氧离子, 与它的电荷无关, 定义为一个 $[\text{SiO}_n]$ 多面体, 该多面体不与其他 $[\text{SiO}_n]$ 多面体或者 $[\text{SiO}_n]$ 多面体团(以共用氧原子连在一起)共用氧原子。在某种热力学条件下, 如果一种元素取代了某晶体硅酸盐中的一定量的硅原子, 硅和该元素的阳离子统计地占有一种结晶位置, 那末这种阳离子被认为是硅氧离子的一部分。

CN 硅的配位数 (Coordination number of silicon): 直接与一个硅原子键合的氧原子数。

L 共氧数 (Linkedness): 两相邻 $[\text{SiO}_n]$ 多面体共有的公共氧原子数。 $L=0$ (孤立的), $L=1$ (共顶的), $L=2$ (共棱的), $L=3$ (共面的)。

S 连体数 (Connectedness): 与所考虑的同— $[\text{SiO}_n]$ 多面体有公用氧原子关系的 $[\text{SiO}_n]$ 多面体数。

基阴离子 (Fundamental anions): 单个和复合 $[\text{SiO}_n]$ 多面体, 单环和单链。

复阴离子 (Complex anions): 多重环、多重链以及由基阴离子连接而成的层和架。

B 分枝性 (Branchedness):

无枝阴离子 (Unbranched(uB) anions): 含 $s \leq 2$ 的 $[\text{SiO}_n]$ 多面体的基阴离子和由这样的基阴离子连接而成的复阴离子。

有枝阴离子 (*Branched (br) anions*): 含 $s \geq 3$ 的 $[\text{SiO}_n]$ 多面体的基阴离子和由这样的基阴离子连接而成的复阴离子。

有枝阴离子包括:

开枝和环枝 (*open-branched (oB) and loop-branched (lB)*) 基阴离子和复阴离子, 其中每一“分枝”分别以一个(形成开枝)或者多于一个(形成环枝)角顶、棱或面与“枝干”相连;

混合枝 (*mixed-branched (olB)*) 基阴离子和复阴离子含开枝和环枝;

杂化枝 (*hybrid (hB)*) 复阴离子是由无枝和有枝基阴离子相连而成。

D **维数** (*Dimensionality*): 阴离子无限伸展的维数。

$D = 0$ (团), $D = 1$ (链), $D = 2$ (层), $D = 3$ (架)。

t **有端阴离子** (*Terminated anions*): 多重多面体。

r **环阴离子** (*Ring anions*)。

M **多重数** (*Multiplicity*): 连成具有同样维数的复阴离子的单多面体、单环或单层的数目。

P **链周节数** (*Chain periodicity*): 在基链重复单元中, $[\text{SiO}_n]$ 多面体数 (不计分枝)。

P' **环周节数** (*Ring periodicity*): 基环中不计分枝的 $[\text{SiO}_n]$ 多面体数。

N_{..} **硅酸盐中不同种硅氧阴离子数** (*Number of different silicate anions*)。

N_{..} = 1 **均一阴离子硅酸盐** (*uniform-anion silicates*),

$N_{an} > 1$ 混合阴离子硅酸盐 (*mixed-anion silicates.*)。

基链的选择原则

(1) 被选出的基链应具有最小的周节数并平行于阴离子中最短的单位周期, 不考虑它们的分枝情况。该阴离子可由基链连续交连而成。

(2) 如果按规则(1)选择的链多于一条, 则基链要这样选择以使它们的数目最少。

(3) 如果按规则(1)和(2)选出的链不止一条, 则基链应按下列次序优先选择: 无枝 > 环枝 > 开枝 > 混合枝 > 杂化枝。

硅酸盐的结构式

利用分类参数符号, 组成为 $M_r Si_x O_y$ 的硅酸盐的结构式可写成:

$$M_r \{B, M_{\infty}^D\} [{}^P Si_x O_y]_r$$

式中分枝性 B 可能是 uB , oB , lB , olB 或者 hB , 多重数 M 为 1, 2, 3, 4, …… , 维数 D 为 0, 1, 2 或 3, 阴离子中的链或者环周节数 $P = 1, 2, 3, ……$ 。当 $D = 0$ 时, 符号 D_{∞} 可被表示为 t (有端阴离子——多重多面体) 或者 r (环阴离子)。

对于 $D = 0$ 或者 1 的阴离子, x 和 y 分别等于阴离子中或者链的每一周节中硅原子和氧原子数; 对于 $D > 1$ 的阴离子, 式中的 x 应是该阴离子基链单位周期中的硅原子数的最小倍数, y 为整数。

目 录

1. 引 言	1
1.1 硅的存在形式及丰度	1
1.2 硅在工业上的重要性	7
1.3 硅化合物的多样性	7
2. 描述硅酸盐原子结构的方法	9
2.1 硅酸盐结构的模型表示法	9
2.2 硅酸盐中四面体配位阳离子的表示法	15
3. 硅酸盐中的化学键	18
3.1 硅—氧键	18
3.1.1 硅的配位数	18
3.1.2 含 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的硅酸盐(四氧硅酸盐)的键长和键角	20
3.1.2.1 Si—O间距、氧配位数和键强之间的相互关系	20
3.1.2.2 Si—O距和键角之间的关系	24
3.1.2.3 Si—O距、氧配位数、键强和Si—O—Si键角之 间的关系	27
3.1.2.4 结构无序对Si—O距的影响	28
3.1.2.5 Si—O—Si键角	31
3.1.3 含 $[\text{SiO}_6]$ 八面体的硅酸盐(六氧硅酸盐)的键长和键角	40
3.1.4 Si—O键的本质	44
3.1.4.1 离子模型	44
3.1.4.2 共价模型	47
3.1.4.3 非键合交互作用	59
3.1.4.4 Si—O键的离子性	61
3.2 阳离子-氧键M—O和它对Si—O键的影响	64
3.2.1 电正性阳离子	64
3.2.2 电负性阳离子	68
4. 硅酸盐阴离子的结晶化学分类	70

4.1 分类的总原则	70
4.2 在硅酸盐阴离子的结晶化学分类中使用的参数	70
4.3 硅酸盐阴离子的结晶化学系统	85
4.4 硅酸盐阴离子晶体化学分类的周期特征	89
5. 硅酸盐阴离子和硅酸盐的命名和结构式	93
5.1 命名法	93
5.1.1 化学命名法	93
5.1.2 矿物的命名	95
5.2 结构式	98
6. 硅酸盐的晶体化学分类: 一般部分	102
6.1 混合阴离子硅酸盐	102
6.2 硅酸盐的晶体化学系统	102
6.3 硅酸盐的进一步分类	103
6.3.1 硅酸盐阴离子的Si:O原子比	103
6.3.2 链的伸张度	105
6.3.3 硅酸盐阴离子的对称性	107
6.3.4 阳离子-氧多面体	107
6.4 硅酸盐的分类步骤	110
6.5 晶体化学分类的不足	113
7. 硅酸盐的晶体化学分类: 特殊部分	121
7.1 含[SiO ₆]八面体的硅化合物	121
7.2 含[SiO ₄]四面体的硅酸盐(四氧硅酸盐)	125
7.2.1 具有共棱四面体的硅酸盐	125
7.2.2 具有共顶四面体的硅酸盐	125
7.2.2.1 寡硅酸盐	125
7.2.2.2 环硅酸盐	129
7.2.2.3 单链硅酸盐	137
7.2.2.4 多重链硅酸盐	144
7.2.2.5 单层硅酸盐	152

7.2.2.6 双层硅酸盐	163
7.2.2.7 架状硅酸盐	167
7.2.2.8 穿插阴离子硅酸盐	171
7.3 混合阴离子硅酸盐	172
7.4 硅酸盐种类的估计出现率分布	174
8. 硅酸盐的其他分类法	182
8.1 硅酸盐的早期分类	182
8.2 硅酸盐的Kostlov分类	183
8.3 硅酸盐的Zoltai分类	185
8.4 架状硅酸盐的几何分类	188
8.4.1 连体数	192
8.4.2 次生结构单元	193
8.4.3 链状结构单元	195
8.4.4 层状结构单元	201
8.4.5 多面体结构单元, 骨架密度	208
8.4.6 结束语	213
8.5 基于非硅阳离子-氧多面体的硅酸盐分类	214
9. 硅酸盐阴离子拓扑学一般原理	215
10. 非四面体阳离子性质对硅酸盐阴离子结构的影响	227
10.1 阳离子性质对无分枝单链阴离子构型的影响	227
10.1.1 无枝硅氧单链的构型	227
10.1.2 链构型和阳离子性质的定性关系	229
10.1.3 链构型和阳离子性质间的半定量关系	234
10.1.4 相互关系的晶体化学解释	238
10.1.4.1 伸张因子和阳离子平均电负性之间的相互关系	238
10.1.4.2 伸张因子和阳离子平均化合价之间的关系	242
10.1.4.3 伸张因子和阳离子平均半径间的关系	243
10.1.4.4 伸张因子和链周节数之间的关系	243
10.2 阳离子性质对于无枝多重链阴离子形状的影响	245

10.3	阳离子性质对有枝硅酸盐阴离子形状的影响	248
10.4	阳离子性质对环状硅酸盐阴离子形成的影响	256
10.5	阳离子性质对单层硅酸盐阴离子形状的影响	261
10.5.1	无水单层硅酸盐	264
10.5.2	在无水富硅硅酸钡中硅酸盐阴离子的形状	275
10.5.3	含水单层硅酸盐	287
10.5.3.1	类高岭石和类云母的结构排列	288
10.5.3.2	贫阳离子层硅酸盐中错合减小机理	291
10.5.3.3	富阳离子层硅酸盐中错合减小机理	297
10.5.4	无水和含水单层硅酸盐的比较	305
10.6	阳离子性质对双层硅酸盐阴离子形状的影响	308
10.7	阳离子性质对于硅酸盐骨架形状的影响	318
10.7.1	二氧化硅和硅氧笼化物	318
10.7.2	沸石	325
10.7.3	铝硅酸盐 $M[(Al, Si)_4O_8]$: 长石族和它们的多晶型物	327
10.7.3.1	$M[AlSi_3O_8]$ 相 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)	328
10.7.3.2	$M[Al_2Si_2O_8]$ 相 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$)	333
10.7.4	铝硅酸盐 $M[AlSi_2O_6]$	336
10.7.5	铝硅酸盐 $M[AlSiO_4]$	339
10.7.6	架硅酸盐的比较	346
11.	结 论	354
11.1	分类参数和阳离子性质间的关系	354
11.2	阳离子半径对于硅酸盐结构的影响	365
11.3	硅酸盐晶体化学分类的特性	370
	参考文献	372
	附录 I - III	399
	汉英对照主题索引	421
	汉英对照物名索引	440
	化学式索引	458

1 引 言

本书论述硅无机化合物。硅无机化合物包括由氧原子配位的硅化合物如二氧化硅（硅石），硅-氧团构成阴离子的化合物（硅酸盐）和硅被看作阳离子的化合物如 SiP_2O_7 。由于所有这些化合物都服从同样的结构化学定律，本书统称它们为硅酸盐。

1.1 硅的存在形式及丰度

从硅在宇宙中存在的总量、物相数、出现率和分布范围等方面来说，它是蕴藏最富，分布最广的元素之一。

用无线电波谱法研究星际物质时，发现了硅的单分子化合物如 SiO 和 SiS (Zuckerman 1977; Cosmovici 1980)。虽然这些气态化合物在宇宙的大部分空间里密度极低（每立方厘米约小于 10^5 分子），星际气体中硅的总量可能达到星体中浓集的硅总量的百分之几。

除上述气态硅化物之外，从星际物质波谱的可见和近可见光波段中还发现了固态硅酸盐 (Winnewvsser 等 1974)，这些硅酸盐形成粒度从零点几个毫米至大于几十个厘米的颗粒。从用喷气式飞机收集的宇宙尘中发现的硅酸盐相 (Wada 等 1983) 见表 1.1，除罗镁大陨石之外，所有在宇宙尘中检出的硅酸盐均曾在陨石中找到 (Kwasha 1976)。