

高等学校试用教材

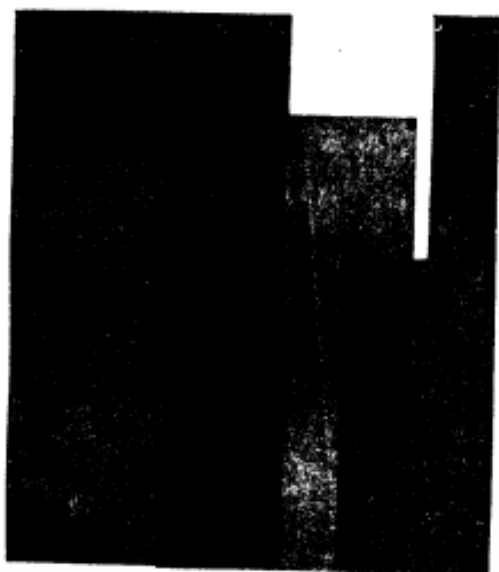
无机材料 物理化学

叶瑞伦 方永汉 陆佩文 编



中国建筑工业出版社

教材



中国建筑工业出版社

《无机材料物理化学》是高等学校无机非金属材料工程系用的专业基础理论课程之一。

本教材的主要内容有：晶体、晶体结构缺陷、固溶体、熔体、玻璃体、固体表面与界面行为、胶体、热力学应用、凝聚系统的相平衡、围压下系统相平衡、交互系统相平衡、扩散、相变、固相反应及烧结共十五章。每章后附有习题。本书除供作教材外，也可供从事硅酸盐工业的科技人员学习参考。

高等学校试用教材
无机材料物理化学
叶瑞伦 方永汉 陆佩文 编

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 1/16 印张：24 字数：584千字
1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷
印数：1—11,900册 定价：3.20元
统一书号：15040·4991

前 言

材料的创新促进了现代科学技术的发展，而现代科学技术的发展，又为人们对材料的微观结构与宏观表现关系的认识，起着巨大的作用。在此基础上，逐渐形成了一门独立的学科——材料科学。它着重于探求材料的结构、物性和反应三者的规律以及它们之间的有机联系。而这些联系往往从观察物理现象和化学现象的联系着手，并且在方法上主要采用物理学的方法。所以，无机材料物理化学是材料科学学科的重要基础理论中不可缺少的一个分支。

高等学校无机非金属材料类专业教材编审委员会提出的（参考性）专业教学计划中，确定了《无机材料物理化学》是一门专业基础课程。安排在学生学完各门基础课以及《物理化学》、《结晶学》、《无机材料结构基础》等有关课程的基础上讲授本课程。它的后续有关课程有《无机材料物理性能》、《无机材料工艺学》以及工艺原理等。

本教材是根据无机非金属材料类专业教材编审委员会基础理论组，1983年4月在杭州召开的“课程大纲审定会”上讨论通过的《无机材料物理化学》教学大纲所编写的。教材内容上吸取了国内外的材料科学发展的较新理论，体现了当代科学技术的发展水平。另外，也注意到本课程在整个专业教学计划中的地位与作用，贯彻理论与实际相结合的原则，保证教学中基础理论、基本知识和基本技能的训练得以实现。

为适应各个院校设课不同的要求，又考虑到课程体系的需要，课程内容共分十五章，讲课学时数为100学时。各校可根据专业的需求及课程学时数的安排，对各章作适当的取舍。对某些专业性较强或内容较深的部分节、段，用星号“*”标明，供选授或简略。各章结尾均附有习题，以利学生对概念的深入理解。全书习题总数约300道。

受教材编审委员会委托，本教材由叶瑞伦主编。编写分工：叶瑞伦（武汉建筑材料工业学院）第一章和八至十一章；方永汉（上海科学技术大学）第二、三、六、十三、十四章；陆佩文（南京化工学院）第四、五、七、十二、十五章。

本书承庄炳群（西北轻工业学院）、丁子上（浙江大学）、刘方兴（天津大学）、王承遇（大连轻工业学院）、贺国瑞（西北轻工业学院）负责审稿。根据审稿会上提出的宝贵意见和建议，作了修改。但限于编者的水平和时间的仓促，书中存在错误与缺点在所难免，希望使用本教材的教师、学生及读者批评指正。

编 者

一九八四年十一月

目 录

第一章 晶体..... 1	§ 6-2 表面能和表面张力98
§ 1-1 晶体结构中的键合 1	§ 6-3 固体的表面能99
§ 1-2 等径球体的堆积原理 3	§ 6-4 吸附、粘附.....101
§ 1-3 共价晶体 6	§ 6-5 晶界.....103
§ 1-4 离子晶体 8	§ 6-6 晶界应力.....105
§ 1-5 硅酸盐12	§ 6-7 弯曲表面.....106
§ 1-6 同质多晶(同质多象)18	§ 6-8 润湿与相分布.....110
习题20	习题.....114
第二章 晶体结构缺陷24	第七章 胶体116
§ 2-1 晶体结构缺陷的类型24	§ 7-1 流变学基础.....116
§ 2-2 缺陷反应表示法25	§ 7-2 粘土的荷电性.....119
§ 2-3 热缺陷浓度的计算28	§ 7-3 粘土的离子吸附与交换.....120
§ 2-4 非化学计量化合物32	§ 7-4 粘土粒子的水化.....123
§ 2-5 位错36	§ 7-5 粘土-水系统的胶体性质.....126
§ 2-6 面缺陷39	§ 7-6 瘠性料的悬浮与塑化.....134
习题40	习题.....137
第三章 固溶体42	第八章 热力学应用139
§ 3-1 固溶体的分类42	§ 8-1 热力学的经典计算方法.....139
§ 3-2 置换型固溶体43	§ 8-2 热力学势函数 ϕ_r147
§ 3-3 填隙型固溶体51	§ 8-3 热力学势函数法的应用.....149
§ 3-4 固溶体的性质51	习题.....155
§ 3-5 固溶体的研究方法55	第九章 凝聚系统相平衡157
习题59	§ 9-1 二元系统基本类型及重要定则.....157
第四章 熔体.....62	§ 9-2 三元系统相图.....159
§ 4-1 熔体的结构——聚合物理论62	§ 9-3 切线法则.....162
§ 4-2 熔体的性质70	§ 9-4 艾尔开马介(Alkemade)原理
习题75	——连线规则.....163
第五章 玻璃体77	§ 9-5 三元系统无变点.....166
§ 5-1 玻璃的通性77	§ 9-6 复杂三元系统的讨论.....169
§ 5-2 玻璃的形成78	§ 9-7 生成固溶体的三元凝聚系统.....174
§ 5-3 玻璃的结构82	* § 9-8 恒温截面177
§ 5-4 常见玻璃类型85	* § 9-9 四元凝聚系统179
§ 5-5 玻璃中的分相现象89	§ 9-10 专业相图应用举例182
习题93	* § 9-11 热分析与相图.....201
第六章 固体表面与界面行为95	§ 9-12 相平衡热力学205
§ 6-1 晶体表面的结构95	习题.....207

第十章 围压下系统相平衡	217	习题	291
§ 10-1 概述	217	第十四章 固相反应	293
§ 10-2 单元系统	218	§ 14-1 固相反应概述	293
§ 10-3 二元系统	219	§ 14-2 无机化合物的分解反应	299
§ 10-4 沙仑曼柯斯规则(Schreinemakers Theorem)	224	§ 14-3 无机化合物的还原反应	305
习题	227	§ 14-4 无机化合物的加成和置换反应	306
第十一章 交互系统相平衡	229	§ 14-5 固体间反应的动力学方程	310
§ 11-1 三元交互系统	229	§ 14-6 影响固相反应的因素	315
§ 11-2 稳定对角线	230	§ 14-7 固相反应的研究方法	321
§ 11-3 四元交互系统	232	习题	325
§ 11-4 四元交互系统中的水含量计算	234	第十五章 烧结	327
习题	238	§ 15-1 概述	327
第十二章 扩散	240	§ 15-2 固相烧结	330
§ 12-1 扩散方程	240	§ 15-3 液相烧结	339
§ 12-2 扩散的热力学理论	245	§ 15-4 晶粒生长与二次再结晶	346
§ 12-3 扩散机制和扩散系数	247	§ 15-5 影响烧结的因素	355
§ 12-4 固体中的扩散	253	§ 15-6 特种烧结原理	358
§ 12-5 扩散与温度、杂质的关系	259	习题	362
习题	261	附录 1 离子半径 (nm) (1nm= 10Å)	365
第十三章 相变	265	附录 2 元素的电负性 (L. Pauling)	366
§ 13-1 相变的类型	265	附录 3 国际单位制 (SI UNITS)	366
§ 13-2 成核	268	附录 4 常用换算因子	368
§ 13-3 相变时相的生长	272	附录 5 无机物热力学性质数据*	368
§ 13-4 成核—生长相变的总速率	273	参考文献	378
§ 13-5 斯宾那多分解	276		
§ 13-6 玻璃中的相分离	283		
§ 13-7 玻璃陶瓷	289		

第一章 晶 体

本章讨论无机物晶体的键合与结构。

固体材料通常是排列成晶体结构的原子[●]聚合物。因此，固体材料的性质不仅取决于原子本性，同时也取决于原子聚合方式。

§ 1-1 晶体结构中的键合

元素原子借化学键的结合而聚合成晶体结构。依靠静电相互作用和电子相互作用的化学键称化学键合。化学键间相互作用力强的是晶体聚合的主价键。类型有离子键、共价键和金属键。

晶体结构中的键合还有一种较弱的物理键，如氢键、范德瓦尔键。相对地称这些物理键为次价键。

一、金属键

当（金属的）每一个原子都贡献出它们的价电子，形成由整个晶体（固体金属）所共有的“电子云”时，这种键合类型就是金属键。图1-1(a)是金属离子和电子云的示意图。由于带负电的电子云围绕着每个正离子，构成了规则的三维晶体结构，强烈的静电引力使之结合在一起。在某个局部，一群正离子在被破坏键合后滑移到一个新的位置上，它们又可重新键合起来，这就是金属在应力作用下可表现出塑性的原因。另外，金属具有的电传导和热传导性质，就是由这些价电子贯穿金属的自由运动而造成的。

二、离子键

离子键也称异极键。是在电正性元素（金属，在周期表左边的元素）和电负性元素（非金属，在周期表右边的元素）之间发生的化学键合，它几乎完全是静电性的，是化学键中最简单的类型。图1-1(b)画出了离子键的示意图解，表明此种类型的键合是由交替排列的正离子和负离子之间的静电引力产生的。

在离子晶体中不可能出现像金属那样的电子导电，但可由各个离子的运动导致微弱的离子导电。在承受应力时，离子晶体倾向于沿某原子面解理（破裂），不会发生塑性变形。

三、共价键

共价键也称同极键。许多具有三电价或三价以上的元素，在其晶体结构中是由电子共有所产生的力结合起来的。图1-1(c)中示意地表明了共价键合的本质。为了使原子的外层填满8个电子以满足原子稳定性的要求，电子必须由 $8-N$ （8减 N ）个邻近原子所共有，其中 N 是该特定原子元素在周期表中的族数（即价电子数目）。这个在共价晶体中的普遍规律，称（ $8-N$ ）法则。

● “原子”此词通常是为了标志一种简单结构质点而应用的，是离子、原子或分子无关紧要。

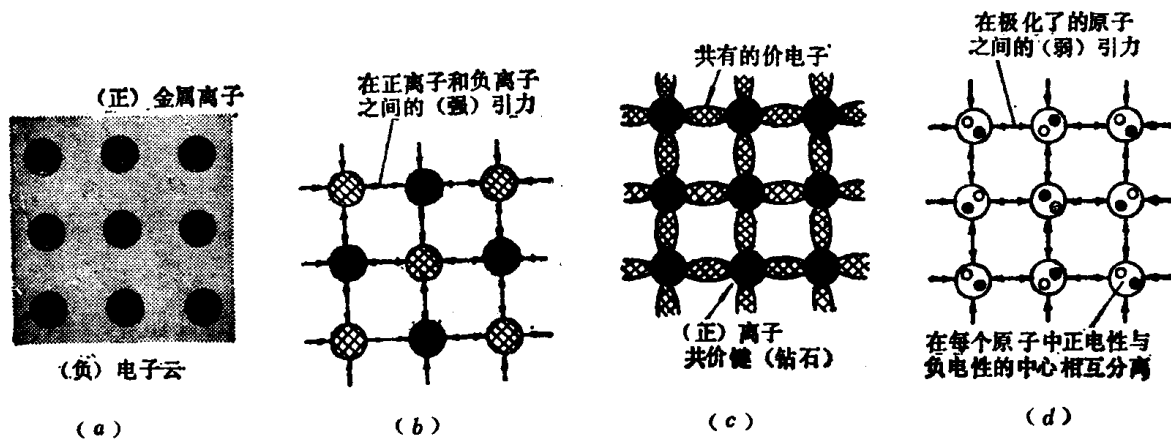


图 1-1 四种主要类型的键的图解

(a)金属键(钠); (b)离子键(NaCl); (c)共价键(钻石); (d)范德瓦耳键(氢)

由共价键合的固体材料,其特征是具有高的硬度和低的导电性。

四、范德瓦耳键

惰性气体和类似甲烷(CH_4)样的非极性分子,没有可供晶体键合所需的电子,但可由电荷极化而获得微弱的引力。所谓极化,是中性分子或分子在与邻近的原子或分子靠近时,其正电荷及负电荷中心发生分离;邻近的原子或分子也被极化。图1-1(d)是这种极化的示意图。在相邻原子或分子之间由于极化所形成微弱的静电引力,即范德瓦耳力,是键合中最弱的一种物理键。范德瓦耳力是普遍存在的,然而在化学键合和氢键合的物体中,范德瓦耳键的影响几乎可以忽略不计。它只在低温时能够克服原子或分子热运动破坏键合的作用,由这类键合而成的所谓分子晶体是脆弱的,多数在远低于 0°C 温度时就熔化。

五、氢键

是表示一种特殊类型物理键的名词。它比范德瓦耳键要强得多,但比化学键弱。氢键发生于某些极性分子之间,具有方向性。这些极性分子含有与高电负性原子(N、O或F)共价键合着的氢,高电负性原子对键合电子的吸引比氢强,负电荷中心比正电荷中心更靠近电负性原子,致使分子中的共价键合具有极性。由于氢的唯一的电子已被共用于共价键中,所以在一个分子内的氢原子与另一个分子内的电负性原子之间存在着很强的静电引力(即氢键),氢原子实际上成为两个电负性原子之间的桥梁。

由氢键合的 HF 、 H_2O 和 NH_3 的熔点和沸点比有范德瓦耳键合的 CH_4 和Ne等高得多。氢键合的物体,其液态稳定范围较宽,而范德瓦耳键合的物质,液态的稳定范围较窄。

六、电负性

分子内原子之间产生电荷偏移的原因,可归因于两种原子吸引电子成为负离子倾向的相对大小。这种表示形成负离子倾向大小的量度称为电负性。整理化合物的生成焓(即键能),可给出各元素的电负性数值,从而得电负性表(附录2)。元素的电负性值越大越易取得电子,即越易于成为负离子。金属元素的电负性较低,非金属元素的电负性较高,大致可用 $X=2$ 将这两类元素分开。两个电负性值差别很小的元素结合成化合物时,其键合主要为非极性共价键或金属键,这与所涉及的元素的性质有关。随着电负性值差别的增加,键合的极性增加,而倾向于离子性。例如:



这顺序是从纯共价键合 (Si) 过渡到主要是离子键合 (NaCl)。



这顺序是从强极性特征 (HF) 过渡到弱极性特征 (HI)。

纯共价键合和纯离子键合是连续的键合标度上的两个极端，如果把离子键、共价键、金属键和范德瓦尔键四个极端的键型，画在一个四面体的顶角上 (图1-2)，则大多数实际材料的键合可以用四面体表面或内部的一个点表示。

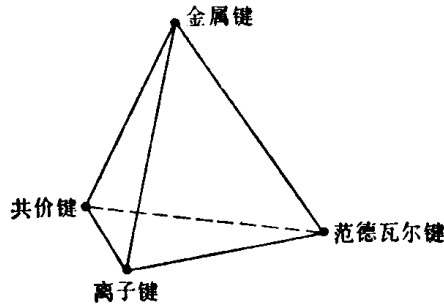


图 1-2 键型四面体

§ 1-2 等径球体的堆积原理

金属键合涉及到价电子从金属原子中脱出，为整个晶体共用；金属原子形成了对称的离子。由于这种离子的对称性，使金属倾向于形成高度对称、紧密排列的晶体结构。理想情况下，这种对称的离子基本上是球形，可以认为是不能相互挤入的“硬球”。

惰性气体原子具有满电子层，也呈球形。

固体金属元素和固体惰性气体元素的键合方式是绝然不同的，但它们的键合均是无方向性，这是其共同点。键合没有方向性，有利于密集的有序堆积。在同一种原子的同一层密排面上，每个原子周围均有六个最邻近的原子 [图1-3(a)]；并且每三个相邻原子构成一个三角形凹坑，凹坑分别有顶角朝向图的上方与下方两种，数量各占半数。将第二层密排面的原子小球堆垛于第一层面上时，必然都放在同一种型式的三角形凹坑中，图1-3(b)中所示都放置在顶角朝下的凹坑中。当引入第三层密排面时，有二种可放置的凹坑。如果第三层密排面的原子直接位于第一层面原子的正上方，即图1-3(b)中顶角朝上的凹坑位置，第四层面则在第二层面中的正上方，如此继续下去，堆垛顺序相当于 $ABABAB\dots$ 如图1-4(a)，获得六方 (hcp) 密堆积。如果第三层密排面的原子位置放置在第一层面的未占用的凹坑上方，则第四层面原子位于第一层面的原子的正上方，如此继续下去，堆垛顺序出现 $ABCABC\dots$ 的排列如图1-4(b)，得面心立方 (fcc) 密堆积。在密堆积中，取某一个原子为中心，观察围绕中心原子的最邻近原子排列状况，可发现在上述的二种密堆积形式中，中心原子周围是12个最邻近原子如图1-5(a)和(b)。

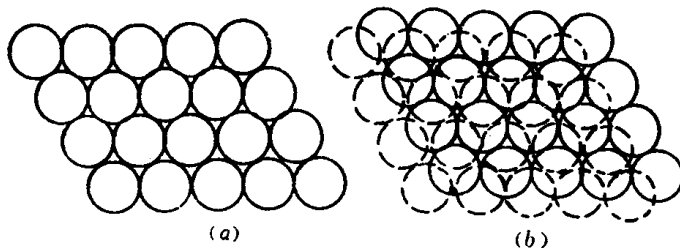


图 1-3

(a) 密排球面平面图；(b) 两层密排球面平面图

一个原子（圆球）周围最邻近的原子（圆球）数，称配位数（CN）。所以，六方堆积和面心立方密堆积这两种结构形式的配位数是12。虽然图1-5表示的是围绕一个中心原子的堆积形式，但还能从图中辨别出 $ABABAB\dots\dots$ 和 $ABCABC\dots\dots$ 的堆积形迹的。

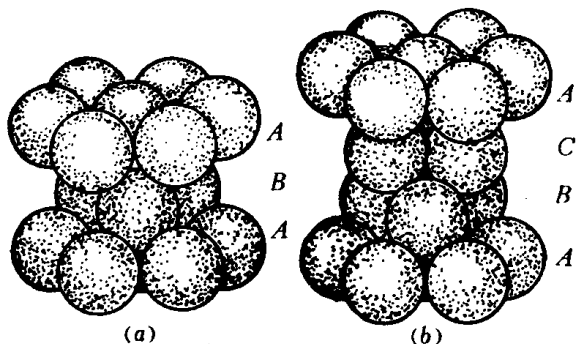


图 1-4

(a)六方(hcp)密堆积; (b)面心立方(fcc)密堆积

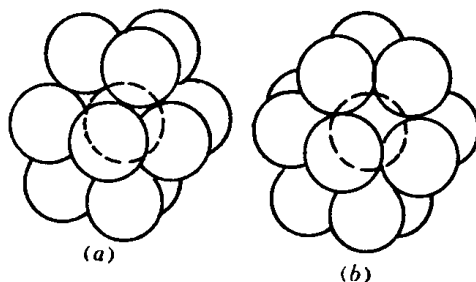


图 1-5 最邻近原子围绕中心原子的排列

(a)六方密堆积; (b)面心立方密堆积

六方密堆积和面心立方密堆积是同种原子（即等大圆球）的最紧密堆积，堆积系数（原子所占空间分数）达0.74^①，余留0.26的空间为空隙所占有。空隙有两种：由四个原子包围成的四面体空隙和六个原子包围起来的八面体空隙（图1-6）。观察图1-5(a)及(b)，可发现在中心原子周围存在有八个四面体空隙和六个八面体空隙。如果构成某个晶胞需 n 个原子作密堆积，则该晶胞中必具有 $2n$ 个四面体空隙和 n 个八面体空隙。

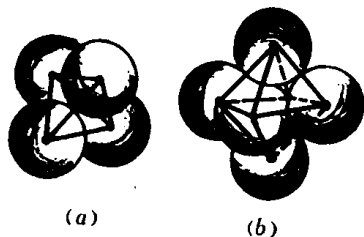


图 1-6

(a)四面体空隙; (b)八面体空隙

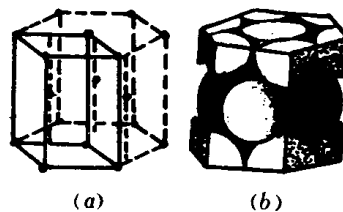


图 1-7 六方密堆积结构的晶胞

(a)黑点表示原子中心的位置,整个图形是较大的晶胞;
(b)由六方密堆积的小球中切出的较大的晶胞

从六方密堆积中取出晶胞的结构，如图1-7所示。图1-7(a)中表示了两种可供选取的晶胞，能显示六方对称性的大晶胞，含有六个原子，同时也包含有十二个四面体空隙和六个八面体空隙。以平行四边形棱柱体表示的小晶胞，只包含两个原子（位于平行四边形锐角顶角处有十二分之一一个原子，位于钝角顶角处有六分之一一个原子，八个顶角共有 $4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} = 1$ 个原子。晶胞中单独有一个原子，总计有两个原子）。平行于晶胞基面的面是

① 在六方密堆积中，共有三层球体，中间一层球体所占位置恰好在上下两层球体的三角形凹坑处(见图1-5)，因此，三层球体的堆叠高度两倍于由四个球所构成四面体的高度。设球的半径为 R ，则三层球体堆叠高度为 $\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}R$ 。整个小晶胞(即平行四边形棱柱体)的体积应是 $(\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}R) \cdot (2\sqrt{3}R^2) = 8\sqrt{2}R^3$ 。

六方密堆积的每个小晶胞中共有两个原子(球体),占有体积 $2 \times \frac{4}{3}\pi R^3$ 。故球体所占空间分数为 $2 \times \frac{4}{3} \times \pi R^3 / 8\sqrt{2}R^3 = 0.7405$ 。

唯一的密排面,密排方向都在密排面上如图1-7(b)。面心立方密堆积的晶胞结构表示于图1-8,每个面心立方晶胞含有四个原子;八个四面体空隙和四个八面体空隙。图1-8(b)表明,在六个面上的对角线方向,原子是互相接触的,但在立方棱边上的原子并不接触,所以面心立方晶胞的面对角线,是一层密排面的密集方向的相互接触的一行原子中的很小一段范围(只有三个原子)。在图1-9中,切去了面心立方密堆积的一个角,露出了一层包含有三个晶胞面对角线的密排面,顺着垂直密排面的方向(平行于立方体的对角线),会观察到ABCABC……形式的堆垛顺序。



图 1-8 面心立方密堆积结构的晶胞

图 1-9 面心立方密堆积切去一角露出的密排列(用三角画出轮廓)

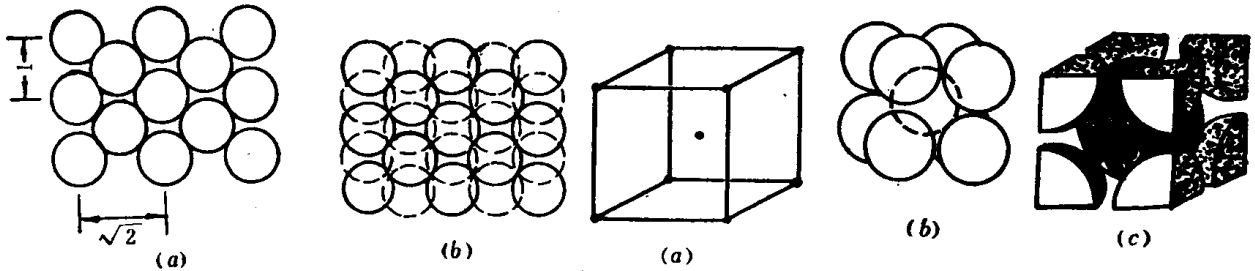


图 1-10

(a)体心立方(bcc)结构中的排列面;
(b)体心立方堆积方式

图 1-11 体心立方结构的晶胞

(a)用黑点表示原子中心的位置;(b)体心立方堆积;(c)按体心立方堆积的小球中切出的体心立方晶胞

另有一种体心立方(bcc)结构的堆积,虽不是紧密的,但是一种有效的和对称的堆积方案。它的单层的排列面近似于密排面,每个原子与四个最邻近原子接触,如图1-10(a)。如果在第一层面的凹坑处,堆积上第二层同形排列面,如图1-10(b),而第三层的原子位于第一层原子的正上方,如此继续堆积,就得到体心立方结构,它的堆积系数为0.68^①,配位数是8。晶胞形式如图1-11所示,含有两个原子,其密排的(互相接触的)原子面是通过晶胞中相对立的平行棱边切出,并通过晶胞中心。在立方体的体对角线方向上的原子互相接触,这是密排方向,所以,体对角线的长度等于四倍原子半径,原子半径R与体心立方晶胞的晶格常数a之间的关系为: $4R = \sqrt{3} \cdot a$ 。

① 在体心立方堆积中(见图1-11),其体对角线方向,球体互相接触,长为4R,立方体的边长为 $4/\sqrt{3} \cdot R$,体积等于 $(\frac{4}{\sqrt{3}}R)^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}}R^3$ 。此种堆积的单位晶胞含有两个球体,实占体积 $2 \times \frac{4}{3}\pi R^3$ 。因此得堆积系数为 $\frac{8}{3}\pi R^3 / \frac{64}{3\sqrt{3}}R^3 = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi = 0.6802$ 。

§ 1-3 共价晶体

共价晶体受共价键合轨道数和方向性的约束，一个特定原子的最邻近原子数是有限制的，达不到密堆积程度，堆积效率较低，例如金刚石晶体的堆积系数仅有0.34。

(8-N)法则反映了某个元素在结合成共价晶体时，所能获得的最大成键轨道数目。例如IV A族的硅应该有四个与之键合的近邻元素。图1-12是单晶硅的结构，每个硅原子以自旋相反的电子对，分别与四个最邻近的硅原子键合，形成四个共价键，硅原子的三维排列是由这些具有方向性的共价键网络所决定。金刚石(碳的一种形态)具有相同的结构。IV A族元素C、Ge、Sn(低于室温时)的晶体，均具有硅晶体的立方结构模式，通常以金刚石立方结构命名它们。

V A族元素As、Sb和Bi结晶成层状(片状)结构，每个原子与另外三个配位，由于键角小于 120° ，层结构显得有些皱褶。图1-13所示为砷的晶体结构，每个As原子与另外三个As原子配位，层结构显出皱褶状，层内的键合是强共价键(粗线表示)；层与层间的键合较弱，相应地，层间距 d 大于层内的原子间距(键长)。图中的虚线表示出一个晶胞的范围。

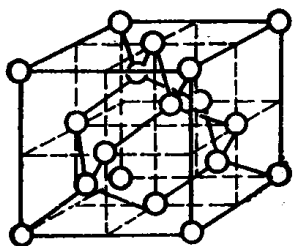


图 1-12 硅晶体的单位晶胞

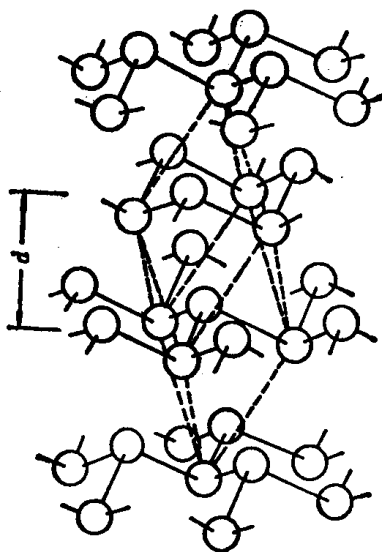


图 1-13 砷的晶体结构

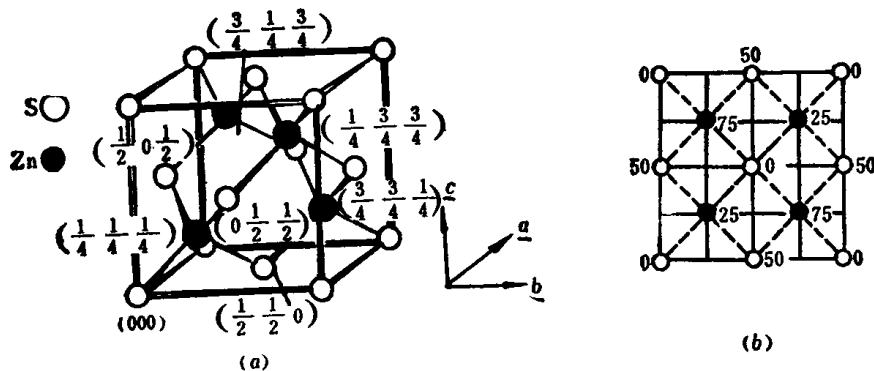


图 1-14

(a)立方ZnS晶胞结构；(b)立方ZnS晶胞的(001)晶面

IV A族元素S、Se和Te在晶态时，每个原子与两个近邻原子共价键合，并且分子形成有规律的排列，靠范德瓦耳键联系在一起。

面心立方ZnS（闪锌矿）和六方ZnS（纤锌矿）晶体中的化学键是具有极性的共价键，它们属于共价晶体，其晶体结构形式是共价晶体结构的两种典型代表。图1-14所示是立方ZnS的晶胞结构。可看出，一套面心立方结构的Zn原子，和另一套S原子的面心立方格子，互相错位 $\frac{1}{4}(a+b+c)$ 穿插配置，构成了立方ZnS的晶胞结构。故其四个Zn原子的座标位置分别为 $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ 和 $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ ，而四个S原子的座标是 $(0\ 0\ 0)$ 、 $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ 。图1-14(b)是晶胞的顶视图，即 $(0\ 0\ 1)$

晶面，图中的数字是各个原子在c轴上的相对标高位置。立方ZnS结构中的Zn和S的配位数都是4，如果用Zn原子为中心原子，周围配置四个S原子，则成四面体的配置形状，四面体的四个顶角表示S原子所在位置，四面体的中心为Zn原子所在处，这时，晶胞的立方结构可改为如图1-15(a)所示的以 $[ZnS_4]$ 四面体表示的结构图。将此图以体对角线为轴，由倾斜转变成垂直于纸面，使四面体的一个顶角朝上，则 $[ZnS_4]$ 四面体堆积如图1-15(b)所示的形式，显露出ABCABC……的堆积方式。

金刚石结构与单晶硅结构是最典型的共价晶体（图1-12）。如果将立方ZnS结构（图1-14）中的所有Zn和S两种原子均更换为碳原子（或硅原子），同时所有键长都等于碳—碳单键的键长（或硅—硅单键的键长），即成为金刚石结构（或单晶硅结构）。所以，通常就称金刚石（或单晶硅）的晶体结构属于立方ZnS型。

图1-22是共价晶体SiO₂的一种变体——方石英（白硅石）的结构，它和立方ZnS（图1-14）是相似的。如果将立方ZnS结构中的Zn原子和S原子全部更换成Si原子，同时在每两个Si原子联线的中心处放置一个O原子，即成为方石英结构，只是配位数不同。方石英结构也属于立方ZnS型。

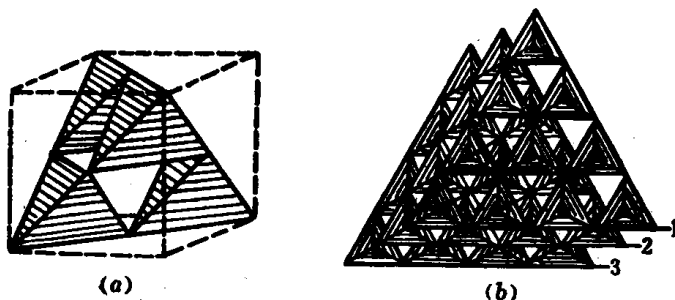


图 1-15
(a)立方ZnS的 $[ZnS_4]$ 结构图，(b)立方ZnS结构中的 $[ZnS_4]$ 层配置图

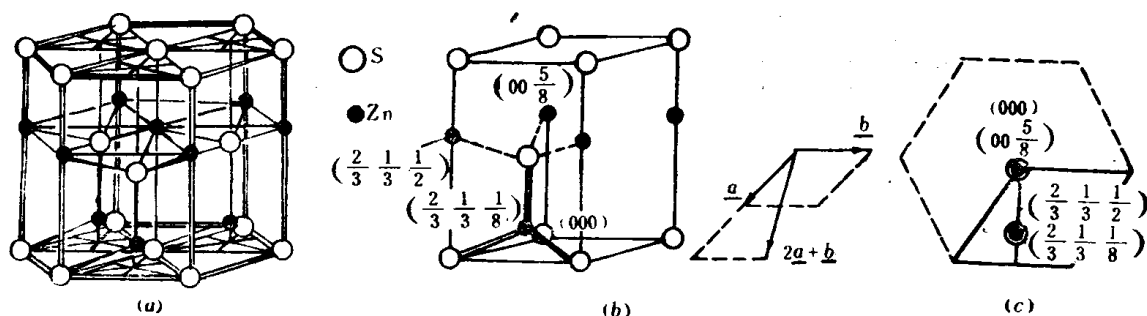


图 1-16
(a)六方ZnS的晶体结构，(b)六方ZnS的小晶胞结构，(c)六方ZnS晶胞的(001)晶面

六方ZnS晶体结构如图1-16表示。它是由Zn原子和S原子的简单六方格子各一套，在a、b轴向重合，而在c轴向错位 $\frac{5}{8}$ ，穿插配置而成。当简单六方格子的两个S原子定为 $(0\ 0\ 0)$ 、 $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2})$ 时，则Zn原子的座标必为 $(0\ 0\ \frac{5}{8})$ 及 $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{8})$ 。图1-16(b)

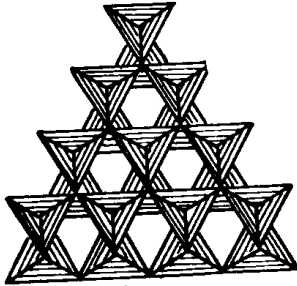


图 1-17 六方ZnS结构中的 $[ZnS_4]$ 层配置图

和(c)清楚地表明了六方晶系晶体的轴向定位法以及原子在主轴向的投影位置及标高。六方ZnS结构中的两种原子的配位数都是4，如果以 $[ZnS_4]$ 四面体堆积表明其结构，则得图1-17所示的配置图，图中重现ABABAB……的六方密堆积方式，并且明显地呈现出六方对称性的排布。

磷石英是 SiO_2 的一种变体，属六方晶系，其结构如图1-23所示。在磷石英的结构图中，画出其六方晶胞的轮廓，就能看出与六方ZnS结构(图1-16)的相似性，故可称磷石英结构是属于六方ZnS型。

§ 1-4 离子晶体

大量的氧化物、氮化物、碳化物、硫化物和卤化物均是以离子键结合的晶体而存在，但完全由离子键合的晶体是极少的，只能说许多晶体都具有很大程度的离子键合，把它们划归到离子晶体一类中。

离子键不具方向性。离子晶体中的堆积则由离子具有的电荷数和离子的相对大小决定，为保持整个晶体的电中性，决定了构成晶体的正离子和负离子的相对数量；离子的堆积形式决定于较小的正离子半径(r_+)与较大的负离子半径(r_-)之比，每个正离子倾向于由尽可能多的负离子包围它，限制的条件是：负离子之间既不重叠，但又与中心的正离子相接触。于是，设想离子晶体内部的结构是这样：负离子有规则地在三维空间成紧密堆积；正离子有规律地分布在负离子堆积体的空隙中。可以说，最常见的负离子三维密堆积，和前述的原子晶体中等大球体密堆积相同或相似，甚至更简单。

以一个正离子为中心，周围配置着最邻近的数个负离子，将这些配位的各个负离子的中心连接起来，则成一个多面体，称负离子配位多面体。配位多面体的形状取决于负离子的数量多少，或成正四面体，或为正八面体，或其它形状；配置于正离子周围的负离子数(即负离子配位数)又为正、负离子的半径比(r_+/r_-)大小所决定。所以，正、负离子的半径比，负离子配位数和配位多面体形状三者之间是互相相关的，其关系列于表1-1。

负离子配位多面体的形状示于图1-18中。

离子晶体内正、负离子的堆积规律以CsCl和NaCl两结构为例说明。Cs⁺和Na⁺离子均为单价，但Cs⁺离子的 $r_+=1.69\text{Å}$ ，Na⁺离子 $r_+=0.95\text{Å}$ 而Cl⁻离子 $r_-=1.81\text{Å}$ 。CsCl离子晶体中的正、负离子半径比 $r_+/r_-=0.933$ ，预计其负离子配位数为8；NaCl晶体结构中的 $r_+/r_-=0.524$ ，预计配位数应是6。图1-19是CsCl结构的立方晶胞，Cs⁺离子周围有八个排成立方的Cl⁻离子；图1-20则是NaCl的晶胞结构，Na⁺离子周围有六个Cl⁻配位，在图1-20(b)中，画出了Cl⁻离子的正八面体的结构形式。上述两种晶体的预计配位数与现实结构配位数是完全符合的。如果NaCl具有CsCl那样的结构，则Cl⁻离子就会重叠

起来, 或者Na⁺离子不能接触到(或尽量靠近)周围的负离子, 这样所得结构的能态将高得多, 必然是不稳定的。

离子半径比、配位数和配位多面体的关系

表 1-1

负离子配位数	离子半径 ^① (r_c/r_A)范围	负离子配位多面体	负离子配位数	离子半径 ^① (r_c/r_A)范围	负离子配位多面体
2	0~0.155	线	6	0.414~0.732	正八面体
3	0.155~0.225	等边三角形	8	0.732~1.000	立方体
4	0.225~0.414	正四面体			

① 离子半径是指离子在晶体中的接触半径, 即以晶体中相邻的正、负离子中心之间的距离作为正、负离子半径之和。由于求取的方法不同, 离子半径可分为三种: 哥希密特(Goldschmidt)离子半径, 离子的晶体半径(也称鲍林Pauling离子半径)和肖纳-柏莱威脱(Shannon-Prewitt)离子半径。前两者数值的求算, 均以配位数为6的NaCl型离子晶体为准, 对于配位数不等于6的晶体构型, 必须乘以相应的修正系数(表1-2)。

附录1所列出的各元素的实测离子半径。

离子半径的修正系数与配位数的关系

表 1-2

负离子配位数	12	8	6	4
修正值	1.12	1.03	1.00(标准)	0.94

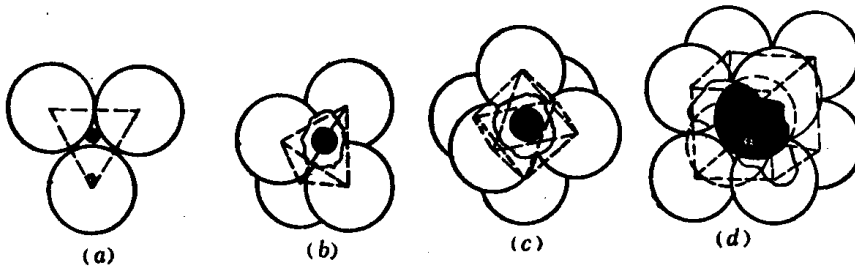


图 1-18 负离子配位多面体形状

由图1-19可见, Cs⁺离子和Cl⁻离子的简单立方格子各一套, 以 $\frac{1}{2}(a+b+c)$ 相错穿插, 构成CsCl晶胞结构, Cl⁻离子座标为(0 0 0), 则Cs⁺必位于 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 。不能将CsCl误作为体心立方结构看待。

NaCl和CsCl是离子键合晶体的AB结构类型中的典型。作为典型的晶体结构, 除AB类型外, 其它如AB₂结构类型中的CaF₂(萤石, 属面心立方格子)、TiO₂(金红石, 属简单四方格子)、ABO₃结构类型的CaTiO₃(钙钛矿, 属简单斜方格子)等。表1-3列出了典型晶体结构的分类。

某些离子晶体的预计配位数和实际的

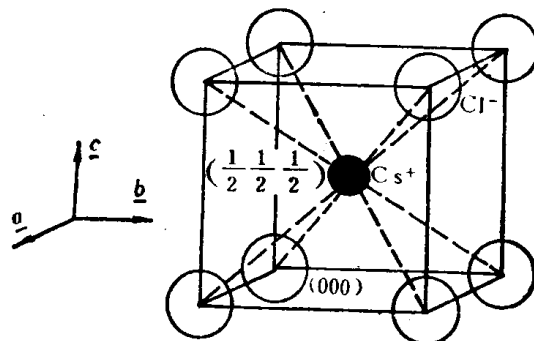


图 1-19 CsCl结构的立方晶胞

典型晶体结构分类

表 1-3

结构代号	结构名称	配位数	负离子堆积方式	正离子位置	举 例
AB	CsCl	3:8 AB	简单立方	全部立方体空隙	CsCl, CsBr, CsI
AB	岩 盐 (NaCl)	6:6 AB	立方密堆	全部八面体空隙	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
AB	砷化镍 (NiAs)	6:6 AB	六方密堆	全部八面体空隙	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
AB	闪 锌 矿 (ZnS)	4:4 AB	立方密堆	1/2四面体空隙	ZnS, BeO, SiC
AB	纤 维 锌 矿 (ZnS)	4:4 AB	六方密堆	1/2四面体空隙	ZnS, ZnO, SiC
AB ₂	萤 石 (CaF ₂)	8:4 AB ₂	简单立方	1/2立方体空隙	CaF ₂ , ThO ₂ , CeO ₂ , PrO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ , AmO ₂
AB ₂	金 红 石 (TiO ₂)	6:3 AB ₂	畸变的 立方密堆	1/2八面体空隙	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
AB ₂	硅 石 型 (SiO ₂)	4:2 AB ₂	互联的 四面体	—	SiO ₂ , GeO ₂
A ₂ B	反 萤 石	4:8 A ₂ B	立方密堆	全部四面体空隙	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, 硫化物
A ₂ B ₃	刚 玉 (Al ₂ O ₃)	6:4 A ₂ B ₃	六方密堆	2/3八面体空隙	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Rb ₂ O ₃
ABO ₃	钙 钛 矿 (CaTiO ₃)	12:6:6 ABO ₃	立方密堆	1/4八面体空隙(B)	CaTiO ₃ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ , SrZrO ₃ , SrHfO ₃ , BaTiO ₃
ABO ₃	钛 铁 矿 (FeTiO ₃)	6:6:4 ABO ₃	六方密堆	2/3八面体 空隙(A、B)	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
A ₂ BO ₄	橄 榄 石	6:4:4 A ₂ BO ₄	六方密堆	1/2八面体 空隙(A) 1/8四面体 空隙(B)	Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
AB ₂ O ₄	尖 晶 石	4:6:4 AB ₂ O ₄	立方密堆	1/8四面体 空隙(A) 1/2八面体 空隙(B)	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄
B(AB)O ₄	尖 晶 石 (倒反型)	4:6:4 B(AB)O ₄	立方密堆	1/8四面体 空隙(B) 1/2八面体 空隙(A、B)	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄

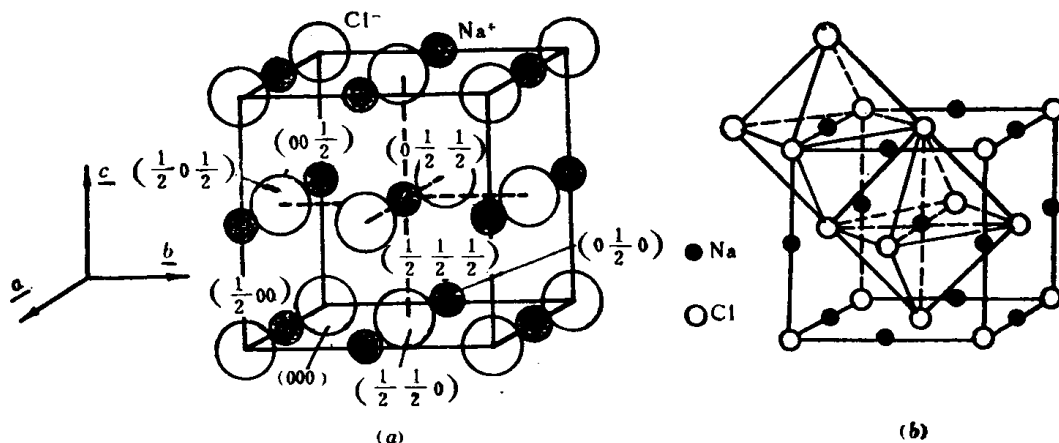


图 1-20 NaCl结构的立方晶胞

(a) 每个Na⁺与六个排成八面体形式的Cl⁻配位；(b) 晶胞中的正八面体结构

配位数有偏离，如Al₂O₃，其 $r_c/r_A=0.36$ ，预计配位数应是4，而实际结构型式是配位数为6的正八面体。发生偏离的原因在于配位数不仅与离子半径有关，也与键合中出现部分共价特征有关。由于各个元素的电负性（附录2）的不同，会使晶格中原子的电荷发生偏移，化学键产生极化效应，由此产生了部分离子性共价键或部分共价性离子键。极化效应的大小，可由两元素电负性的差值（ $X_A - X_B$ ）判断。利用图1-21所示曲线，可由（ $X_A - X_B$ ）值查出该键合中离子键所占成份的多少。

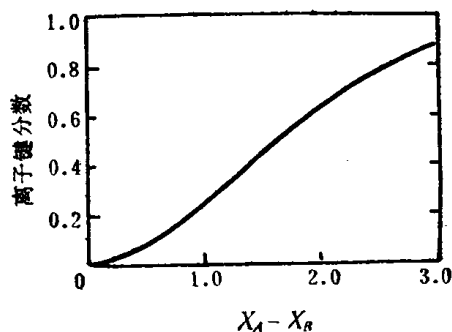


图 1-21 化学键中离子性分数的判别

SiO₂的键合中，离子键和共价键成分各占50%，它虽属共价晶体，但具有离子晶体的堆积规律性。如果将硅、氧原子作为Si⁴⁺和O²⁻离子看待，则正、负离子半径比 $r_c/r_A=0.26$ ，预计的氧离子配位数为4，与其正四面体结构型式是一致的，如图1-18(b)，正四面体中心是正离子Si⁴⁺。

对晶体结构长期鉴定的基础上，鲍林提出了五项规则。这些规则不仅对复杂的离子晶体结构的理解上具有重要的实用意义，而且对于共价键合并具有部分离子键性质的晶体，也同样富有意义。对于主要为共价键合性质的晶体，这些原则是不适用的。

鲍林第一规则：围绕每一个正离子，负离子的排列是占据一个多面体的各顶角位置。正、负离子的间距决定了离子半径的总和；负离子配位数决定于正、负离子半径的比率。此规则在前面已作了为例不少的叙述。

第二规则：处于最稳定状态的离子晶体，其晶体结构中的每一个负离子所具有的电荷，恰恰被所有最邻近的（相互接触的）正离子联系于该负离子的静电价键所抵消。图1-20所示的NaCl结构中，正离子Na⁺为六个负离子Cl⁻所配位；同样，Cl⁻也被六个Na⁺包围，负离子Cl⁻表现为所有这些正八面体型的负离子配位多面体所共享的一个多面体的顶角。每个氯离子的一价负电荷被价强度为1/6的六个Na—Cl键所抵消，结构的位能处于最小值，而晶格能相当大，故NaCl晶体是最稳定结构。在尖晶石（MgAl₂O₄）中，O²⁻离子周围最邻近的是一个Mg²⁺和三个Al³⁺正离子；同时，O²⁻离子是一个配位四面体

[MgO₄]和三个[AlO₆]配位八面体的公共顶角。于是，一个O²⁻离子的两价负电荷被价强度为2/4的一个Mg—O键与价强度为3/6的三个Al—O键所抵消，所以，第二规则在尖晶石结构中是满足的。

第二规则也称静电价规则，可借此规则以验证某一种结构所处稳定状态的可能性。某些晶体的结构，对此规则不能精确地得到满足，然而，太大的偏差在能量上是不允许的，实践中也没有发现过。

第三规则，也称负离子配位多面体的共棱和共面规则：共棱数愈大，尤其是共面数愈大，则离子排列趋于愈不稳定，此种效应用于具低配位数的高价正离子更为显著。当半径比率接近于某一种配位多面体稳定性的下限值时（如接近正四面体的0.225值时），此规则尤其重要。

负离子配位多面体在共顶角、共棱边或共基面相联结时，则介于负离子多面体中心的

负离子配位多面体中心
正离子之间的距离 表 1-4

负离子配位多面体	配位多面体的联接方式		
	共顶(基准)	共 棱	共 面
四面体	1	0.58	不可能实现
八面体	1	0.71	0.58

正离子之间的距离表现出大幅度地缩减，其值见表1-4所列。共棱成共面的联接，必然促使结构的位能增值，也就导致晶格能的降低，从而导致结构稳定性的减弱。在硅酸盐晶体中，[SiO₄]配位四面体或是孤立存在，或是相互以一个、两个、三个甚至所有四个顶角联接。公用硅氧四面体的棱边，在硅酸盐结构中是绝少发生的。

当具有低配位数的负离子多面体，以共棱或共面联接时，配位多面体出现“变形”，在保持着配位多面体内正、负离子的距离条件下，公共棱缩短而其它棱相应加长，使得中心正离子之间距离会有些增大。也可这样解释，由于中心正离子之间的排斥作用，引起负离子配位体的变形，促使公共棱边的缩短。相反，以公共面相联接的负离子配位多面体，其中三条公共棱的长度不是缩短，而是增长，这就标志了具有非离子键合性质的特征。

第四规则：高电价和低配位数的正离子，具有尽可能相互远离的趋向；含有此类中心正离子的配位多面体尽可能彼此互不联接。

第五规则，又称节约规则：所有相同的离子，在可能范围内，它们和周围的配位关系往往是相同的。换句话说，在同一晶体中，本质上不同组成的构造亚单元的数目，趋向于最低值。例如在某个硅酸盐晶体中，不会同时存在[SiO₄]⁴⁻和[Si₂O₇]⁶⁻等不同组成的构造亚单元——络阴离子团，仅容许其中的一个出现在晶体结构中。

鲍林规则虽早在1928年提出，但在以后又通过几千个晶体结构分析，一再得到证实的。

§ 1-5 硅 酸 盐

地壳大部分是由硅石和各种硅酸盐构成，氧和硅是地壳中最丰富的两种元素。

Si和C虽同属ⅣA族的非金属元素，但Si不同于C，它不能大量地自相结合，因此Si不能形成与有机化合物那样的一系列化合物。然而，Si和O能结合在一起，成为硅氧烷聚合物和硅酸盐矿物(晶态和玻璃态)的基础。Si和O结合时，形成一个四面体形的亚单元，如图1-18(b)，称硅—氧四面体结构，以符号[SiO₄]表示。由于Si—O键具有极性，