

713751

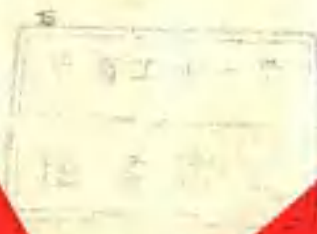


FEIJINSHU
KUANG
CHANKUANG
WU
XUE

非金属材料 矿物学

高等学校试用教材

张冠英 编



武汉工业大学出版社

高等学校试用教材

非 金 属 矿 产 矿 物 学

张 冠 英

武 汉 工 业 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本教材以结晶学、矿物学为基础,阐述了晶体结构的基本理论及十四种非金属矿产矿物的用途、结构、化学成分变化、成因产状、性质。可作为地质专业本科生、研究生教材,采、选矿专业选修课教材及有关人员参考书。

非 金 属 矿 产 矿 物 学

主 编 张冠英

责任编辑 高鸣涵

※

武汉工业大学出版社出版

湖南省华容县印刷厂印刷 湖北省新华书店发行

※

开本787×1092 1/16 印张15.025 字数37.54字

1989年7月第1版 1989年第1次印刷

ISBN 7-5629-0165-1/TD·0006

印数0001-1500

定价3.15元

前 言

近年来,非金属矿产在国民经济中的作用,越来越显得重要了。但当前国内对非金属矿产矿物的研究还比较薄弱。有些院校开设了非金属矿产矿物学课程,但还没有见到有关的教材公开发行。本教材的编写出版是开创性的,将对非金属矿产矿物的教学和研究起到很好的促进作用。

非金属矿产矿物学以结晶学及矿物学为基础,进而在某些方面做了很好的拓宽与深化。

突出了晶体结构是本书的一大特色。作者在这方面作了成功的阐述,并提供了系统、丰富的资料。

做为矿产矿物学,本书对矿物的应用和开发前景做了较详尽的介绍,对矿物的成因产状和现代测试也侧重做了阐述。这对矿产资源的开发和矿物材料的检测都至关重要。对当前国内亟待加强的应用矿物学研究,也将是一个很好的推动。

本书注意反映近代矿物学研究的新成就,并引入了作者本人某些研究成果。对每一矿物种的研究历史和争论问题,做了阐述和讨论,对于学习和研究很有启发性。

本书列出了必要的图表和附录,并给出了一些实用数据,既有利教学,也便于实际工作参考。

限于出版时间紧迫和作者提出应贯彻举一反三的原则,本书仅重点阐述了十四个矿物种。随着本书的再版,可望矿物种会更有所增多。

潘兆椿

1988年8月

目 录

导 论

第一节 一些有关的基本概念.....	(1)
第二节 本教材的内容安排.....	(2)
第三节 晶体结构的数据.....	(3)
一、化学式.....	(3)
二、空间群.....	(4)
三、单位晶胞常数.....	(5)
四、单位晶胞中化学式的数目.....	(8)
五、原子坐标.....	(9)
第四节 晶体结构的描述.....	(12)
一、配位数和配位多面体.....	(12)
二、键长和键角.....	(14)
三、晶体结构的基型.....	(15)
四、键长的计算.....	(16)
五、键角的计算.....	(17)
第五节 晶体结构的一些基本原理.....	(19)
一、晶体结构的对称性原理.....	(19)
二、晶体结构的化学原理.....	(27)
三、晶体结构的几何学原理.....	(30)
四、晶体结构的热力学原理.....	(34)
第六节 晶体结构中的一些现象.....	(36)
一、类质同象和固溶体.....	(36)
二、多型性.....	(39)
三、有序与无序.....	(40)
四、晶体缺陷.....	(43)
主要参考文献.....	(45)
第一章 金刚石	(47)
第一节 用途.....	(47)
第二节 晶体结构.....	(48)
第三节 化学成分的变化.....	(52)
第四节 成因产状.....	(54)
第五节 性质.....	(56)
第二章 石墨	(64)
第一节 用途.....	(64)
第二节 晶体结构.....	(65)
第三节 化学成分的变化.....	(68)
第四节 成因产状.....	(70)
第五节 性质.....	(72)

第三章 萤石	(80)
第一节 用途	(80)
第二节 晶体结构	(81)
第三节 化学成分的变化	(83)
第四节 成因产状	(85)
第五节 性质	(86)
第四章 方解石和白云石	(90)
第一节 用途	(90)
第二节 晶体结构	(91)
第三节 化学成分的变化	(97)
第四节 成因产状	(98)
第五节 性质	(98)
第五章 硬石膏和石膏	(105)
第一节 用途	(105)
第二节 晶体结构	(106)
第三节 化学成分的变化	(114)
第四节 成因产状	(116)
第五节 性质	(116)
第六章 硅灰石	(122)
第一节 用途	(122)
第二节 晶体结构	(123)
第三节 化学成分的变化	(130)
第四节 成因产状	(131)
第五节 性质	(132)
第七章 滑石和叶蜡石	(137)
第一节 用途	(137)
第二节 晶体结构	(138)
第三节 化学成分的变化	(147)
第四节 成因产状	(151)
第五节 性质	(152)
第八章 金云母和白云母	(161)
第一节 用途	(164)
第二节 晶体结构	(162)
第三节 化学成分的变化	(169)
第四节 成因产状	(172)
第五节 性质	(173)
第九章 高岭石	(180)
第一节 用途	(180)
第二节 晶体结构	(181)
第三节 化学成分的变化	(189)
第四节 成因产状	(191)

第五节 性质.....	(192)
第十章 纤蛇纹石石棉.....	(205)
第一节 用途.....	(206)
第二节 晶体结构.....	(207)
第三节 化学成分的变化.....	(211)
第四节 成因产状.....	(214)
第五节 性质.....	(215)
参考文献 (第一至第十章)	(222)
附 录.....	(224~
一、230种空间群.....	(224)
二、点群和空间群的国际符号和圣弗利斯符号.....	(230)
三、单位晶胞的转变.....	(232)
四、x射线粉末法衍射数据中 k_{α} 和 k_{β} 线的关系.....	(236)
五、图表目录.....	(237)

后记

导 论

第一节 一些有关的基本概念

非金属矿产矿物学是矿物学的一部分，它的研究对象是非金属矿产矿物。

矿物是天然形成的单质和化合物。它一般是指地壳中各种地质作用的产物。来源于地球以外各种天体的矿物称为宇宙矿物，其中包括陨石矿物和月岩矿物。矿物以固态晶体物质为主，也包含非晶质固态、液态和气态物质。矿物一般是无机物，也有少量的有机化合物，称为有机矿物。人工合成的矿物称为合成矿物或人造矿物。合成矿物以外的其他所有矿物，则统称为天然矿物。

矿产是指一切在地壳中的可供人类利用的天然矿物资源。矿产的种类和数量随着人类社会的进步而不断增加。实际上，人类社会进步的重要标志之一就是对天然矿物的利用程度。矿产按用途一般分为三大类：金属矿产、非金属矿产和燃料或能源矿产。金属矿产是指可供提取金属元素的天然矿物资源。非金属矿产是指可供提取非金属元素或直接加以利用的天然矿物资源。燃料或能源矿产则是指可供作为燃料或能源而利用的天然矿物资源。

矿产矿物是指各种矿产中的有用矿物，非金属矿产矿物则是指各种非金属矿产中的有用矿物。矿产是由矿物组成的，但不是组成某种矿产的所有矿物对该种矿产都是必不可少的。对于某种矿产必不可少的矿物，是该种矿产的有用矿物，该矿产中的其余矿物则统称为无用矿物。我们只是在这种意义上来使用有用矿物和无用矿物这两个概念。例如，某种非金属矿产可供提取某种非金属元素，但不是组成该种矿产的所有矿物对于提取该种非金属元素都是必不可少的；对于提取该种非金属元素必不可少的矿物是该种矿产的有用矿物，即非金属矿产矿物，而该种矿产中的其余矿物则是该种矿产的无用矿物。再如，某种非金属矿产可作为某种用途而直接加以利用，但不是组成该种矿产的所有矿物对于该种用途必不可少的；对于该种用途必不可少的矿物是该种矿产的有用矿物，即非金属矿产矿物，而该种矿产中的其余矿物则是该种矿产的无用矿物。

矿产矿物是指各种矿产中的有用矿物，也就是说，某种矿物只要是某一种矿产中的有用矿物，它就是矿产矿物，但是它在其他矿产中完全可以作为无用矿物出现。

矿产矿物，特别是非金属矿产矿物，其种类随着社会的发展不断增加。社会越进步，矿产的种类越多，相应地，矿产矿物的种类也越多。在第二次世界大战以后，非金属矿产的开采和利用发展得很快，其种类也增加了许多。非金属矿产矿物的种类也增多了，原有的非金属矿产矿物，有的又有了新的用途。因此，对非金属矿产矿物的研究就显得更加重要了。

第二节 本教材的内容安排

矿物学是一门古老而年轻的学科。它已有许多分支，其中的一个分支可以叫作专门矿物学，即专门研究某一种、某一族或某一类矿物的学科。非金属矿产矿物学就是一种专门矿物学。它是专门研究非金属矿产矿物的学科。随着非金属矿产矿物日益广泛的应用，非金属矿产矿物学也越来越受到重视。

非金属矿产矿物学作为一门课程，是为大学地质专业本科生开设的。本书就是为这门课程编写的教材。对这门课程的设想是，在结晶学及矿物学课程的基础上既有针对性又有普遍意义地加深地质专业大学生的矿物学知识。针对性是指本课程中只着重讲十几种主要的非金属矿产矿物。非金属矿产矿物是很多的，而且还在不断地增加，在一门课程中要比较深入地讨论所有非金属矿产矿物不仅不可能，而且没有必要。普遍意义是指，虽然本课程只着重讲十几种非金属矿产矿物，但是希望通过本课程的学习能作到举一反三，提高对矿物的理解能力。为此，本课程突出对矿物晶体结构的研究，因为对矿物的晶体结构没有深入的理解就很难对矿物的其他各方面进行深入的理解。

根据对本课程的设想，本教材的内容分为两部分：第一部分是导论，第二部分是按矿物种编写的各章。在导论里除了前一节和本节之外，主要是介绍有关晶体结构的一些基础知识。本课程的重点是矿物的晶体结构，导论就是主要为以后各章中讲述矿物的晶体结构而编写的。它包括晶体结构的数据和描述、键长和键角的计算、晶体结构的一些基本原理和晶体结构中的一些现象等内容。掌握好这些内容对于以后各章的学习很必要，对于理解其他矿物的晶体结构也是必要的。

着重讲述主要的非金属矿产矿物的各章，根据其化学成分和晶体结构，由简到繁依次排列。这和矿物学的一般分类顺序基本上是一致的。对于着重讲述的每种主要的非金属矿产矿物，按其用途、晶体结构、化学成分的变化、成因产状和性质的顺序分为五节予以叙述。先讲用途是要先明确该种矿物的经济价值，也就是该种矿物作为非金属矿产矿物的重要性。矿物的用途是由矿物的性质决定的，在没有讲矿物的性质之前就先讲矿物的用途好象不太合适，但是，我们的课程是在结晶学及矿物学课程的基础上进行的，在那里对这些矿物已作过介绍，本课程的任务是加深对这些矿物的认识，先讲用途不会有什么困难，而且有助于引起对该矿物加深了解的兴趣和重视。矿物的晶体结构和化学成分的变化是讲述的重点，所以这两节编写得比较详细，篇幅占得也较多。矿物的成因产状一节编写得比较扼要，也没有列举产地实例，以免与非金属矿产地质学课程的内容重复太多。讲述矿物性质的一节放在最后，是考虑到矿物的性质是由其晶体结构、化学成分的变化和成因产状所决定的。在这一节中叙述矿物的晶体形态、普通光学和物理性质、 x 射线粉末衍射、热学性质和红外吸收光谱等。

第三节 晶体结构的数据

晶体结构的数据是指这样一些特征的数据：化学式、空间群、单位晶胞常数、单位晶胞中化学式的数目和原子坐标。把它们具体地列出来，晶体结构就唯一地被确定了。

一、化学式

矿物的化学式是表达矿物化学成分常用的一种方式。矿物的化学成分和矿物的晶体结构一般是作为两个并列的概念，这当然不是没有道理的。但是，也可以把晶体结构这个概念的外延扩大到包括化学成分，因为晶体结构总离不开构成它的质点（原子或离子）。从这个意义上讲，化学成分是晶体结构的第一要素。于是，我们把化学式列为晶体结构的第一个数据。

化学式有两种，即实验式和结构式。实验式仅表示出化学成分中元素的种类和原子数量之比。例如，白云母的实验式为 $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ，或者按元素的简单氧化物组合形式为 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。结构式不仅能表示出化学成分中元素的种类和原子数量之比，还能在一定程度上反映在结构中原子之间的关系。例如，白云母的结构式为 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。可以从这个结构式中看出，在白云母中至少有两种结构位置不同的铝；同样，氧至少也有两种， $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ 为络阴离子， (OH) 为附加阳离子。

结构式的书写规则如下：

1. 基本原则是阳离子在前，阴离子在后。例如：石英 SiO_2 ，萤石 CaF_2 。
2. 如果有络阴离子时，则用方括号把络阴离子括起来。例如，方解石 $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ，硅灰石 $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ 。
3. 附加阴离子，如 (OH) ， F ， Cl 等，通常写在主要阴离子的后面。例如，滑石 $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ，高岭石 $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_3$ 。
4. 含水化合物的水分子写在化学式的最后，并用圆点把它与其他组分隔开。例如，石膏 $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
5. 互为类质同象代替的元素用圆括号括起来，它们之间以逗号分开，含量高者在前。例如，金云母 $(\text{K}, \text{Mn})\text{Mg}_3((\text{Si}, \text{Fe}, \text{Mn})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。在复盐中阳离子按碱性由强至弱的顺序排列。如果互为类质同象代替元素的原子数目已知，则在结构式中标明。例如，有一个含云母的结构式为 $\text{K}_{0.95}(\text{Mg}_{2.80}\text{Li}_{0.20})((\text{Si}_{3.25}\text{Al}_{0.75})\text{O}_{10})\text{F}_2$ ，此式还可写成 $\text{K}_{0.95}(\text{Mg}_{2.80}\text{Li}_{0.20})_{3.00}((\text{Si}_{3.25}\text{Al}_{0.75})_{4.00}\text{O}_{10})\text{F}_2$ 。对于变价离子在结构式中最好说明离子的电价。例如，金云母 $(\text{K}, \text{Mn}^{2+})\text{Mg}_3((\text{Si}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。

化学式是根据矿物的化学全分析计算得出来的。近年来也根据电子探针 x 射线显微分析计算得出。但这样得到的只是实验式。要写出矿物的结构式则要根据已有的晶体结构分析资料和晶体化学知识。

化学全分析的矿物样品要有较高的纯度。如果分析数据中仍有少量的杂质，则在计算时应予排除；如果不能明确判断是否为杂质，则在计算时权作类质同象组分。

矿物的化学全分析的结果一般用元素含量或氧化物含量的重量百分比表示。实验式的求得是把元素含量或氧化物含量的重量百分比除以原子量或氧化摩尔质量，求出原子数或氧化物摩尔数之比，然后再把它们化简为近似的简单整数比。在表1中列出了石膏的化学实验式的计算，这是一个很简单的实例。

石膏的化学实验式的计算

表 1

组 分	重量百分数	摩尔质量	摩尔数之比	近似的摩尔数之比	化学实验式
CaO	32.44	56.08	0.578	1	H_4CaSO_4 或 $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
SO ₃	46.61	80.06	0.582	1	
H ₂ O	20.74	18.02	1.151	2	
总 计	99.79	/	/	/	

获得了矿物的实验式之后，在此基础上再利用已有的晶体结构分析的资料和晶体化学的知识，则可得出结构式。在有关矿物化学式计算方法的论著中，都着重说明如何利用已有的晶体结构分析资料和晶体化学知识获得较准确的结构式。

二、空间群

晶体结构最基本的特征是对称性。晶体结构的对称性决定了晶体在各种性质上表现的对称性。在一个晶体结构中所有对称要素的集合构成一个对称要素系，这样一个对称要素系包含的所有对称操作构成一个空间对称操作群（这里所说的群符合数学上关于群的定义），简称为空间群或费多罗夫群（费多罗夫是第一个推导出230种空间群的俄国学者）。一个晶体结构中所有原点（原子、离子、离子团或分子）在空间的排布必定符合某一种空间群的要求，也就是说，一个晶体结构必定而且只能属于某一种空间群。所以，空间群是晶体结构的极其重要的数据。

空间群共计有230种（见附录一），每种空间群可以用一个圣弗里斯符号、或一个国际符号、或一个序号来表示，但通常是用一个圣弗里斯符号加上一个国际符号来表示。例如，金刚石的空间群是 $O_h^1 - Fd3m$ 。（空间群的圣弗里斯符号和国际符号的说明，见附录二）。圣弗里斯符号的优点是每一个圣弗里斯符号只与一种空间群相对应，其缺点是不能直观地看出空间格子型式和在什么方向有什么对称要素。国际符号的优点是能直观地看出空间格子型式和在什么方向有什么对称要素，其缺点是同一种空间群由于晶轴选择的不同以及其他因素可以写成不同的国际符号。例如，空间群 $C_{2h}^2 - C2/c$ ，它的国际符号可以写成 $C2/c$ 、 $A2/a$ 、 $I2/c$ 、 $I2/a$ 、 $A2/n$ 和 $C2/n$ 等，而它的圣弗里斯符号只有一个，即 C_{2h}^2 。因此，一种空间群通常是用一个圣弗里斯符号加上一个国际符号来表示。有时也用序号来表示空间群。例如，说金刚石的空间群是N0. 227，也就是说它的空间群是 $O_h^1 - Fd3m$ 。（空

间群的序号、圣弗利斯符号和国际符号的对应关系见附录一)。

指出了晶体结构所属的空间群也就指明了晶体所属的点群(对称型)和晶系。根据空间群的国际符号或圣弗利斯符号很容易判断晶体属于什么点群和什么晶系。所以只要标明晶体的空间群,就不必再标明晶体的点群和晶系了。在表2中列出了晶系、点群(对称型)和空间群的隶属关系。

230种空间群可分为两类。即第一类空间群和第二类空间群。第一类空间群是指只包含第一类对称操作的空间群。第一类对称操作是指平移和旋转。第一类空间群共计65种(见附录一,其中序号的右上角有“ Δ ”和“十”者为第一类空间群)。第二类空间群是指除了包含第一类对称操作之外,还包含第二类对称操作的空间群。第二类对称操作是指反映和倒反。第二类空间群共计165种(见附录一,其中序号的右上角没有“ Δ ”和“十”者为第二类空间群)。

属于第一类空间群的晶体结构有左形和右形之分,而属于第二类空间群的晶体结构则没有左形和右形之分。在第一类空间群中有11对空间群,即22种空间群,其中每对空间群的对称要素系互为对映对称关系,称为对映对称空间群(见附录一,其中序号的右上角有十者为对映对称空间群)。属于这22种空间群的晶体结构,其左形属于一种空间群,其右形属于另一种空间群,这两种空间群的对称要素系互为对映对称关系,即为一对对映对称空间群。属于第一类空间群的其余43种空间群的晶体结构,其左形和右形属于同一种空间群。

空间群的数目为230种,是经过严格的理论推导得出来的,并为晶体结构分析的实践所证实。尽管如此,鉴于上面关于左右形和空间群关系的论述,我们在这里还要提出空间群数目的另外两个数字。如果认为左形和右形都是属于同一种空间群,那么晶体结构空间群的数目就是 $230 - 11 = 219$ 种。如果认为晶体结构的左形和右形都是分属于不同的空间群,那么空间群的数目就是 $230 + 43 = 273$ 种。

空间群的测定主要是靠晶体的 x 射线衍射以及电子衍射等方法,并辅之以晶体外形和其他性质的研究。根据 x 射线衍射的消光规律和对称要素的方位可以测定出122种衍射群。219种空间群中一种空间群只与一种衍射群相对应的有61种。也就是说,这61种空间群根据 x 射线衍射的消光规律和对称要素的方位是可以唯一地被确定的。219种空间群中的其余158种空间群是两种以上的空间群与一种衍射群相对应。也就是说,这158种空间群只根据 x 射线衍射的消光规律和对称要素的方位是不能唯一地被确定的。要唯一地确定这158种空间群,还要利用 x 射线衍射的强度分析和其他研究方法,直至完全地测定出晶体结构。至于每对对映对称空间群的区分以及晶体结构左右形的区分,则是或者在晶体结构完全测定以后,或者要借助某些特殊的测试研究方法。

三、单位晶胞常数

晶胞是晶体结构的基本单位。整个晶体结构,或者说整个晶体,就是由晶胞在三维空间周期性地重复排列堆砌而成的。晶胞的形状一定是平行六面体,但其三个棱的长度和夹角可以是各种各样的。晶胞的形状和大小由晶胞参数 a_0 、 b_0 、 c_0 和 α 、 β 、 γ 来决定(图1)。从图1可以看出, a_0 、 b_0 和 c_0 是晶胞三个棱的棱长,这三个棱分别选为 x 、 y 和 z 或

晶系、点群（对称型）和空间群

表 2

晶 系	点 群 （对称型）			空间群的序号
	序 号	圣弗利斯符号	国际符号	
三 斜	1	C_1	$\bar{1}$	1
	2	C_2	2	2
单 斜	3	C_2	2	3—5
	4	C_s	m	6—9
	5	C_{2h}	2/m	10—15
斜 方	6	D_2	2 2 2	16—24
	7	C_{2v}	mm 2	25—46
	8	D_{2h}	mmm	47—74
四 方	9	C_4	$\frac{4}{\bar{4}}$	75—80
	10	S_4	$\frac{4}{\bar{4}}$	81—82
	11	C_{4h}	4/m	83—88
	12	D_4	422	89—98
	13	C_{4v}	4mm	99—110
	14	D_{2d}	$\frac{4}{\bar{4}}$ 2m	111—122
	15	D_{4h}	4/mmm	123—142
三 方	16	C_3	3	143—146
	17	C_{3i}	$\frac{3}{\bar{3}}$	147—148
	18	D_3	32	149—155
	19	C_{3v}	3m	156—161
	20	D_{3d}	$\frac{3}{\bar{3}}$ m	162—167
六 方	21	C_6	6	168—173
	22	C_{3h}	6	174
	23	C_{6h}	6/m	175—176
	24	D_6	622	177—182
	25	C_{3v}	6mm	183—186
	26	D_{3h}	$\frac{6}{\bar{3}}$ 2	187—190
	27	D_{6h}	6/mmm	191—194
立 方	28	T	23m	195—199
	29	T_h	m 3	200—206
	30	O	432	207—214
	31	T_d	$\frac{4}{\bar{3}}$ m	215—220
	32	O_h	m 3m	221—230

a 、 b 和 c 三个晶轴，所以， a_0 、 b_0 和 c_0 称为轴单位； α 、 β 和 γ 为三个晶轴的夹角，称为轴角。

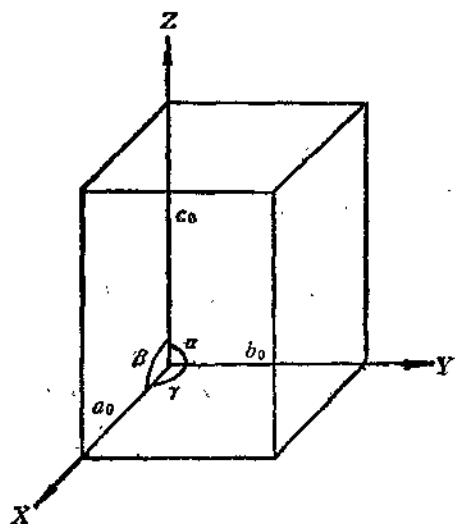


图1 晶胞参数和晶轴

特征和需要测定的参数（见表3）。单位晶胞的参数经过测定获得具体的数值，就称为该晶体的单位晶胞常数。例如，金刚石的单位晶胞常数是 $a_0 = 3.567 \text{ \AA}$ 。

一种晶体的单位晶胞常数只是随着热力学条件的不同和类质同象组分的变化，而有很小的变化。所以它是晶体结构极其重要的数据，是 x 射线晶体结构分析中首先要测定的。

晶系和单位晶胞类型

表3

晶系	单位晶胞参数特征	需要测定的参数
三斜	$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$
单斜	$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	a_0, b_0, c_0, β
斜方	$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a_0, b_0, c_0
四方	$a_0 = b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a_0, c_0
菱面体晶胞		
三方	$a_0 = b_0 = c_0, \alpha = \beta = \gamma \neq 60^\circ, 90^\circ, 109^\circ 28'$	a_0, α
六方晶胞		
	$a_0 = b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a_0, c_0
六方	$a_0 = b_0 \neq c_0, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a_0, c_0
立方	$a_0 = b_0 = c_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a_0

四、单位晶胞中化学式的数目

在晶体的化学式、空间群和单位晶胞常数确定之后，还必须确定单位晶胞中化学式的数目 z 。为此必须先测定出晶体的密度 D_0 。根据单位晶胞的 a_0 、 b_0 、 c_0 、 α 、 β 和 γ 的数值可以计算出单位晶胞的体积 V_0 。对于三斜晶系单位晶胞体积 V_0 按下式计算：

$$V_0 = a_0 b_0 c_0 (1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{\frac{1}{2}}$$

对于其他晶系，上式则可化简。

根据晶体的密度 D_0 和单位晶胞体积 V_0 ，就可以计算出单位晶胞中所含物质的质量 m ：

$$m = V_0 \cdot 10^{-24} \cdot D_0$$

式中 10^{-24} 来源于 $1 \text{ \AA}^3 = (10^{-8} \text{ cm})^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$ ， V_0 的单位是 $\text{\AA}^3$ ， D_0 的单位是 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，于是 m 的单位为 g 。

若以 M 代表化学式的摩尔质量， N 为阿佛加德罗常数($N = 6.02 \times 10^{23}$)，则一个化学式的质量为：

$$M/N = M/6.02 \times 10^{23} = 1.66 \times 10^{-24} \cdot M$$

于是，单位晶胞中所含物质的质量 m 又可以从一个化学式的质量和单位晶胞中化学式的数目 Z 乘积中求得：

$$m = 1.66 \times 10^{-24} \cdot M \cdot Z$$

按上述两种方法求得的单位晶胞中所含物质的质量 m 应当相等，于是

$$1.66 \times 10^{-24} \cdot M \cdot Z = V_0 \cdot 10^{-24} \cdot D_0$$

从而求得单位晶胞中化学式的数目 Z ：

$$Z = \frac{V_0 \cdot D_0}{1.66 \cdot M}$$

已知单位晶胞体积 V_0 、晶体密度 D_0 和化学式的摩尔质量，根据上式就可以计算出单位晶胞中化学式的数目 Z 。由于 D_0 和 V_0 测定时出现的误差，计算得到的 z 通常不是整数，要把它化成简单整数。

如果 V_0 、 M 和 Z 为已知，则可按下式计算晶体的密度 D_x ：

$$D_x = \frac{1.66 \cdot M \cdot Z}{V_0}$$

单位晶胞中化学式的数目 z 是晶体结构的一个重要数据，只有它为已知时才能知道单位晶胞中各种原子的数目。

五、原子坐标

原子坐标在这里是指各种原子在单位晶胞中的分数或小数坐标。它是晶体结构数据中最重要的一个。前面讲的晶体结构的四个数据都已知了,但是原子坐标还是未知的,就不能说这种晶体结构是完全已知的。某种晶体结构原子坐标的确定标志着对该种晶体结构分析的完成。

原子坐标的三个参数 x 、 y 、 z 相应地以单位晶胞的棱长 a_0 、 b_0 、 c_0 作为度量单位。在单位晶胞内的原子其 x 、 y 、 z 都是分数或小数,在单位晶胞面上的原子有一个坐标为0或1,在单位晶胞棱上的原子有两个坐标为0或1,而在单位晶胞角顶上的原子其三个坐标都为0或1。

原子在单位晶胞中是按等效点系分布的,原子的坐标就是等效点系的坐标。等效点系是在每一种空间群中从一个起始点用该空间群的所有对称操作推导出来的规则点系。等效点系与空间群的关系如同单形与点群的关系。每一种空间群有一定数目的等效点系。230种空间群的等效点系可以在x射线晶体学国际表中查到。

等效点系分为一般等效点系和特殊等效点系。这和单形分为一般单形和特殊单形的情况相同。一般等效点系的起始点不位于空间群的点对称要素上,也就是说它本身不具有任何的对称性,即它的点对称性为1。每一种空间群都有一种一般等效点系。特殊等效点系的起始点位于空间群的点对称要素上,也就是说它本身具有那个点对称要素的对称性,即它的点对称性不为1。一种空间群是否有和有多少特殊等效点系,则视具体情况而定。

一个等效点系是由数目无限的点组成的,这些点由空间群的对称操作联系起来,所以其中的每个点都是等效的,称为等效点。一个等效点系在单位晶胞中等效点的数目,称为该等效点系的点数。

一个等效点系在单位晶胞中等效点的坐标,称为该等效点系的坐标。在单位晶胞中每个等效点的三个坐标也是以单位晶胞的三个棱长 a_0 、 b_0 和 c_0 作为度量单位,因此也都是分数或小数坐标。

每一种等效点系,不管是一般等效点系还是特殊等效点系,其点数和点对称性是一定的,其坐标用一定的形式表示。每一种等效点系以一定的符号标记,这种符号称为韦考夫符号。表4列出了空间群 C_{2h}^2-C2/c 的所有等效点系。

从表4可以看出,空间群 C_{2h}^2-C2/c 有六种等效点系,其中五种特殊等效点系和一种一般等效点系。在每种空间群中一般等效点系都是点数最多的那个等效点系。在空间群 C_{2h}^2-C2/c 中也是如此,它的一般等效点系的点数是8。空间群 C_{2h}^2-C2/c 的其余五种等效点系为特殊等效点系。

除了按点数之外,还可以按点对称性或坐标来区分一般的和特殊的等效点系。一般等效点系的点对称性必为1,特殊等效点系的点对称性都不为1。一般等效点系的坐标中必有一个等效点的坐标为 x, y, z ,而在特殊等效点系中没有这样的坐标。在表4中,韦考夫符号为 f 的等效点系为一般等效点系,韦考夫符号为 a, b, c, d 和 e 的五种等效点系为特

空间群 C_{2h} — C_2/C 的等效点系

表 4

点 数	韦考夫符号	点对称性	坐 标
			$(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) +$
8	f	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$
4	e	2	$0, y, 1/4; 0, \bar{y}, 3/4$
4	d	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 1/2; 3/4, 1/4, 0$
4	c	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 0; 3/4, 1/4, 1/2$
4	b	$\bar{1}$	$0, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2$
4	a	$\bar{1}$	$0, 0, 0; 0, 0, 1/2$

殊等效点系。

从表4可以看出，等效点系的韦考夫符号是小写的字母，用一个字母标记一种等效点系，字母从头开始按字母顺序使用。等效点系则是按其点数由少至多的顺序排列。若等效点系的点数相同，则按其坐标由简到繁的顺序排列。在每一种空间群中等效点系的韦考夫符号都是这样得出的。

现在来看表中4的a等效点系。它的点数是4，也就是说，它在单位晶胞中有4个等效点。它的点对称性为 $\bar{1}$ ，也就是说，它的等效点都位于对称中心上。在表4中，a等效点系的坐标一栏中列出了两个点的坐标，即0, 0, 0和0, 0, 1/2。但在坐标这一栏的上边还标记着 $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$ ，这意味着要用0, 0, 0和 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ 分别去与0, 0, 0和0, 0, $\frac{1}{2}$ 相加。0, 0, 0与0, 0, 0和0, 0, $\frac{1}{2}$ 相加，仍得到0, 0, 0和0, 0, $\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ 与0, 0, 0和0, 0, $\frac{1}{2}$ 相加，则得到 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ 和 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。所得到的4个点的坐标：0, 0, 0；0, 0, $\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ 和 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ；就是a等效点系在单位晶胞中4个等效点的坐标。对于其他等效点系的理解可依此类推。

在这里要讲一下等效点系的种数和个数的问题。虽然每种空间群有一定种数的等效点系，但其等效点系的个数则可以是无限多的。每种空间群都有而且只有一种一般等效点系，但一般等效点系的个数则可以是无限多的。这是因为，一般等效点系的坐标中的x, y, z是三个可变的参数等效。一种特殊的点系个数则视其坐标中有无可变的参数而定：若有可变的参数，则这种特殊等效点系的个数可以是无限多的，如表4中的等效点系e；若没有可变的参数，则这种特殊等效点系的个数只有一个，如表4的等效点系a、b、c和d。