

晶体构造和晶体性质

H. G. F. 温克勒

科学出版社

53.12

1

晶体構造和晶体性質

H. G. F. 温克勒

邵克勤译

科学出版社

1960

Helmut G. F. Winkler

Struktur und Eigenschaften der Kristalle

Springer-Verlag Berlin 1955

內 容 簡 介

本书是作为一部关于几何结晶学、晶体化学和晶体物理学导論而編写的教学参考书。其內容共分三部分：

I. 概述了几何结晶学的一般原理以及晶体的几何性質与物理-化学性質之間的关系；

II. 从晶体构造出发，闡述了晶体的物理-化学性質；包括晶格內鍵的类型、类质同象和同质多象以及理想晶体和实际晶体的差别等；

III. 論証了晶体的物理化学性質（如热导性、压缩性、热延展性、光学性質、硬度和解理等）与晶体内部构造之間的关系。

可供学习矿物结晶学的地质专业学生和有关的研究人員参考。

晶体构造和晶体性質

H. G. F. 温克勒著

邵克忠译

*

科学出版社出版（北京朝陽門大街117号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960年8月第一版

书号：2275

1960年8月第一次印刷

字数：293,000

(京) 精：1-5,500

开本：787×1092 1/27

平：1-4,000

印张：12 26/27 插頁：7

定价：精装本 2.25 元
平装本 1.80 元

16607/19
第二版序言

本书第一版在問世四年后已經銷售淨尽，我愉快地借此再版的机会，作了一番修訂，以資滿足多方面的，尤其是学生們的需要，使它不仅限于附录內所引列的內容，而且也涉及到研究晶体化学和晶体物理学所必需的几何結晶学原理的深入探討。本书第一部分，以簡洁形式着重地闡明了空間羣的几何結晶学原理；第二部分，对于晶体化学原理以及理想晶体与实际晶体差別，作了一些重要的修改和补充，放弃了对构造型的系統描述，因为在这方面并未搜集到新的材料。在第一版本中提出的构造分类——将晶体构造分为等向的、层状的、鏈状的、层-鏈状的各种类型，为了节省篇幅，不在本版重复；第三部分，只对当研究某种物理性質时，一定的晶体构造所体现的影响部分，作了少量的修改。

本书为初学者的需要打算，尽量采用易于理解的方式，对青年学生們，尤其是学习矿物学、化学、地質学和物理学的学生們，闡述了各項問題；并且通过与其他自然科学間的相互关系，把本书的題材組織得更有趣些。

也許有人要問，为什么不更多地闡述一些其他的性質？这是因为象晶体生长、晶体形态与晶体构造間的关系，由于生长制压而构成的双晶和电磁性、电导性、晶体弹性以及固态范围内的一些反应等，均只是在涉及到每种晶体构造时始能論述的性質。关于这些性質，不拟在此闡述，因为要闡述这些性質需要罗列較丰富的实际資料。再者一方面有关这些性質已經有过論著发表；另一方面也因为这些性質不可能用压縮的篇幅作到深入的闡明。为此，我将尽力不使本书內容增加过多，以便給予青年学生們一本关于晶体几何学、晶体化学和晶体物理学的教科书。我特別感謝斯普林格出版社 (Springer Verlag) 多方体会我的这样意图，該社一直是

以認真的态度来滿足我的全部希望的。

我十分感謝同事昆恩先生 (Kollegen H. Kuhn) 令人兴奋的討論, 并且再度热誠地感謝布瑞勒博士 (Dr. B. Brehler) 在校閱中的帮助。

馬堡/萊因; 1955年6月

馬堡大学矿物学系

H. G. F. 温克勒

第一版序言节要

这一本小册子,是从1949年夏季我在哥廷根大学矿物学系授课的讲稿中摘要编纂而成的。这些讲授不仅是针对学习矿物学和地质学的学生们,而且同样也是面向着学习物理学和化学的学生们的。为了这些讲授所搜集到的材料,以及这些材料所激发起来的兴趣,使我有勇气把这些材料加以扩充,为广大的自然科学爱好者,尤其是结晶学的爱好者们编成一书。

假若人们对于晶体构造不只是理解到结晶格子以及晶格的化学上的物质状态,而是同时也涉及到作用于构造质点之间的键力类别,并且考虑到一种实际晶体与一种理想晶体在构造质点三度空间上的无限周期性排列的差别时,则将会发现晶体构造与晶体的物理和化学性质之间,存在着相辅相成的关系。这种关系特别在近十五年来,我们对它了解得愈来愈多,并且已经把许多问题导向系统地处理和解决。这些问题不但在科学上引起注意,而且一部分确实也是具有相当重要的工业意义。

本书的范围,适处于结晶学与化学、物理学、物理化学、冶金学、矿物学之间的境界上。因此,它涉及到很多的独特问题,而在这里是从中作了某些选择的。但是,我却企求阐明晶体构造和晶体性质之间的关系,能使这一论著得以体现为一本晶体化学和晶体物理学导论,也就是物理结晶学和化学结晶学导论。

除了作为绪论的第一部分而外,整个论述分做两部分,这两部分的标题,乍看来,其间几乎没有区别:即“晶体构造和晶体性质”以及“晶体性质和晶体构造”(“Kristallstruktur und Eigenschaften” bzw. “Eigenschaft und Kristallstrukturen”)。为此必须指出:前者是从晶体构造出发,论述晶体的许多不同性质;而后者则是从某一种性质出发,指出这种性质在不同晶体构造中的表现如何。除了一些不可避免的重叠外,在后一部分内将提出前一部分尚未能适当

加以处理的問題。通过这样的論述方式，我們可以說把物理結晶学和化学結晶学領域划分成着眼点不同的两个剖視面，借以求得更好的理解。

本书各表中所列举的物理数据，如果未注明原始文献的話，則均采自下列文献：

德安斯·拉克斯：化学家物理学家手册。(D' Ans, J., u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer 1943 und 1948.)

毕尔希·夏联尔、斯皮赛：物理常数手册。(Birch, F., J. F. Schairer u. H. C. Spicer: Handbook of physical Constants. Geolog. Soc. Amer., Special papers 1942, Nr. 36.)

兰道尔特-布恩斯坦：物理-化学表册。(Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Auflage. Hrsg. v. W. A. Roth und K. Scheel. 2 Bde 1923. I. Erg.-Bd. (1927). II. Erg.-Bd. 1. u. 2. Teil (1931). III. Erg.-Bd. 1. u. 2. Teil (1935), 3. Teil (1936). Berlin: Springer.)

拉森、伯尔曼：透明矿物的显微鏡鑑定。(Larsen, E. S., u. H. Berman: The microscopic determination of the nonopaque minerals. Geolog. Surv. of America, Bulletin 1934, 848.)

尼格里：普通矿物和特殊矿物学表 (Niggli, P.: Tabellen zur allgemeinen und Speziellen Mineralogie. Berlin 1927.)

斯托德：物理化学手册。(Staude, H.: Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Leipzig 1945.)

巴拉齐、伯尔曼、弗朗德尔：系统矿物学 (Palache, Ch., H. Berman u. C. Frondal: The system of mineralogy (Dana 7. Auflage), Bd. 1. New York und London 1944 und 1946.)

关于晶体构造的資料，主要是获自“构造通报 (Strukturbrichten)” 1—7 卷。

考伦斯博士 (Professor Dr. Carl W. Correns) 允許我录用了他的“矿物学导論” (“Einführung in die Mineralogie”, Springer Verlag 1949) 一书內的大量图版，在此致以衷心的感謝。

哥廷根，1950年8月

哥廷根大学矿物学結晶学系

H. G. F. 温克勒

目 录

第二版序言	i
第一版序言节要	iii
I. 緒論和几何結晶学原理	1
1. 晶体化学萌芽时期的一般定律	1
2. 几何結晶学原理	3
3. 晶体性质(在晶体內这些性质的方向从属性已經 可以通过显观对称叙述).....	47
II. 晶体构造和晶体性质	56
(I) 键的类型	57
1. 异极键(离子键)	57
2. 同极键(共价键)	95
3. 中間型键	118
4. 金属键	158
5. 温德华键	186
6. 氢键	189
(II) 类质同象和同质多象	194
1. 类质同象关系	194
2. 同质多象	204
3. 多相型	228
(III) 理想晶体和实际晶体	233
1. 无序排列	234
2. 构造殘缺	249
III. 晶体性质和晶体构造	260
1. 热导性	260
2. 压缩率	268

3. 热延展性	273
4. 光学性质	281
5. 硬度	296
6. 解理	316
附录: 离子半径	337
分子式和名词索引	341
图版 I. 32 晶类	
图版 II. 原子和离子半径	

I. 緒論和几何結晶学原理

1. 晶体化学萌芽时期的一般定律

在十八世紀末叶，人們开始从科学的意义上研究晶体的多面形。在研究过程中，人們着手測量晶面相互构成的夾角，这样就产生了記述的几何結晶学。同时，物質的化学分类学开始发展，因而很早就提出了关于晶体形态和化学化合物之間的关系問題。一百多年来，已有上千种晶体被測量过。这些晶体的面角、軸截部、对称要素(晶类)已被确定；并且，这些数据提供了与所測晶体的化学物質状态的关系。葛罗茲 (P. von Groth)¹⁾ 的五卷著作，总结了晶体化学的早期研究。

晶体化学萌芽时期中几个最重要的一般法則，可概括为下列几点：

郝羽宜 (Haüy) 定理 在一般情况下，每种化学組分均一的物質都具有作为表征該种物質的一种晶面組合，因而两种物質的相似性或相异性可以完全借助于晶体形态而被确认。(而那些属于等軸晶系的物質自然除外，因为在这些物質中，晶面的相互位置都完全依对称原則而固定配列。)

迄今，这一定理依然是晶体化学的基础，因为它理解到：一种物質的晶体构造是視其化学組份而定的，化学組份的变化一般地都引起晶体构造的变化。

但是，郝羽宜定理的应用范围，却由于另四項更重要的发现受到了限制。这四項发现是：

米秋利赫 (E. Mitscherlich, 1819) 发现了“类质同象”(Isomor-

1) v. Groth, P.: Chemische Kristallographie (化学結晶学)。来比錫, 1906—1919。

phie); 因此,在化学成分不同,但却具有相似組合的物质中,晶体形态可以显得相似。

米秋利赫(1822)也发现了“同质多象”(Polymorphie); 这一现象指出,在不同的物理条件下,同样的化学物质能形成不同的晶体。

巴斯图(L. Pasteur, 1860)认识到分子构造的镜象对称同素异性物和在不同的化学组份情况下出现的镜象对称晶形(左右对称形)之间的关系。这种情况最初是在酒石酸的右晶和左晶上觉察到的。对于这种以分子的构造为基础的左右对称形,必须区别

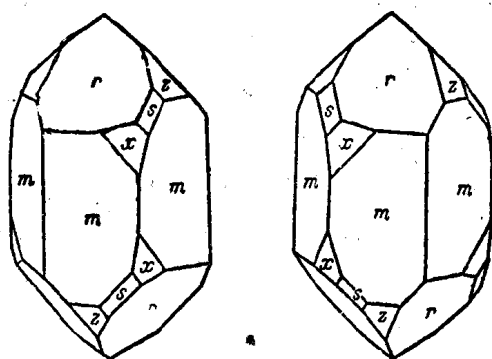


图1 左形石英和右形石英

出另一种情况,这种情况将归根于结晶格子内呈球形对称的构造质点的排列,如象右形石英及左形石英所呈现的那样(图1)。

最后,郝羽宜定理由于瑞奈(F. Rinne, 1894—1897)所叙述的特性而更进一步地受到限制。这种特性指出,化学组份极不相同的物质,如Mg和ZnO,可以显示出极为相似的晶体形态。这种现象被称做“等型构造”(Isotypie); 产生这种现象的原因,很晚才被阐明,并将其原因归于晶体的一定轴比在几何学上的特性; 尤其是六方紧密球体堆积的轴比 $c : a = 1.63 : 1$ 等型构造这一词的意义,其本身即有变化。由于人们把等型构造的物质理解为具有相同晶格型的物质。因而, Mg和ZnO的关系(Mg依六方紧密球体堆积而结晶, ZnO组成为纤维锌矿-型的六方晶格), 已

不再符合等型构造的概念]。

同时,在化学结晶学的最初研究过程中,也曾多方面地考虑到阐明晶体的原子结构,因而初步可以获得关于晶体真正内部构造的肯定事实。其后,即被用为借以判定质点在晶体内的实际排列以及作用于质点之间力的类型的工具。这就是借助于伦琴射线的晶体构造鉴定,以及利用伦琴图解的富里埃组合(Fourier-Synthese)所进行的质点间电子密度分配的确定。现在已经不再单靠化学组份与晶体外部形态的比较了,而能够就有关的化学物质状态,提供出质点的空间排列、质点大小以及晶格内质点之间的联结力(化学键),并且在“化学结晶学”的基础上产生了近代的晶体化学。这一学科是探讨晶体构造和化学作用之间的规律性联系的。当这一近代学科开始发展时,布拉格(W. L. Braggs, 1920)的研究已经能够注意到变化狭窄的化合物(碱质卤化物)系列内的原子距离。自彼时起,一些基本的法则即为人們所了解。这些法则的建立,使人們能够系统地揭露了化学组份与晶体构造间的关系。现在,在发展的过程中已经认识到,除了化学特性而外,物理性质和晶体构造间也存在着紧密的联系。因此,晶体化学问题的范畴就更加扩大了,晶体物理学与晶体化学趋向于并列发展。晶体化学和晶体物理学概括了对于一种物质的晶体构造和该物质的物理及化学性质关系的研究;因此,应当称之为物理和化学结晶学。此一课程的目的,在于阐明晶体内原子的特有排列,并从晶体构造去解释一系列的物理和化学性质。下面的叙述,就从这样的角度出发。此外,还应当特别注意晶体的范界,并且首先指出晶体的几何学原理。因为这些原理对于晶体构造和晶体性质间相互关系的理解,是必要的。

2. 几何结晶学原理

何 謂 晶 体

就其字面的意义来看,我们将到处遇到晶体。例如:水泥馬路

的蓋层、玄武岩或花崗岩的石块路面，都是由許多小晶体組成的。岩石是由各种不同晶体(即由矿物)所組成的混合体，因此是不均匀的。但另一方面，晶体本身則属于均匀的固体，此种固体的組份一般可以借化学式来确定。例如，对于冰糖來說，人們常常可以觉察到它的由平的面和直的稜所界限的晶体形状。但是，此种完好的晶体形状，只有在晶体生长过程中不受空間阻碍的情况下才能形成；否則，晶体即不可能体现出它的特有形态，因而就不呈“自形”(idiomorph)而成长为“他形”(allotriomorph)。然而，当結晶作用不受空間阻碍时，則生成一个由平面所界限的形体，而且生成的形体，是基于它特有的原子排列类型而出現的：在每种均匀固体內(也就是当該固体可以被称为晶体或品質体时)，原子或分子质点的重心即在三度空間內，永远依固定的距离(周期)而排列。三度空間的无穷的周期性原子排列，是每种晶体的基本性質。人們所称为“无定形”(amorph)的非品質均匀固体，則不存在严格的原子周期性排列，例如玻璃。人們很容易用实验方法确定这种差别；因为，在类似的情况下，正如同光波对于光栅¹⁾发生干涉并产生折射

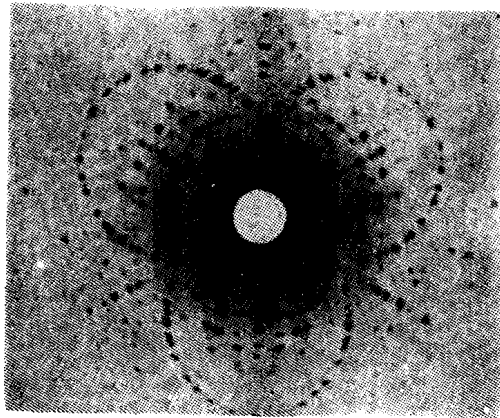


图2 三方晶系高- $K_2Li(AlF_6)$ 在 c -軸方向上的劳埃图象
該晶体属于晶类中的 $3m-C_{3v}$ ；干涉斑点的排列符合于环绕一
对称中心增长了的对称 $3m-D_{3d}$ 。

1) 一种光栅就如同一个黑板，其上配列着为数众多的平行而距离(如为 0.1 毫米)恆等的直綫罅裂。

綫束一样。因此,当波长极短的伦琴射綫通过晶体时,这种射綫也呈現同样的效应(图 2)。此种关系在 1912 年由劳埃 (Max von Laue)、弗利德利赫和克尼平 (Friedrich u. Knipping) 所进行的实验証实了。不仅証明了晶体內原子的严格周期性排列,而且也証明了伦琴射綫的光波性質;而另一方面,具非周期性原子排列的非晶质固体,却不能发生显著的伦琴射綫干涉。

为要出現显著的伦琴射綫干涉作用,1000Å ($1\text{Å} = 1 \cdot 10^{-8}$ 厘米) 左右边长的容积,最少必須显示出一个周期性原子排列。現在,当伦琴射綫在通过一种固体的行程中不发生显著的干涉时,其原子排列尚未完全为无序的状态,而也可能依然存在特別小的(例如,只有 100Å 大小范界的)周期性排列。因此,我們尚无法証实理論上的非晶质体态,所以不如称为“伦琴-非晶质”(röntgen-amorph) 更适宜些。

作为每种晶体基础的三度空間的周期性原子排列,必須多少进行比較詳細的解释。例如,我們来观察一幅近代花毯中的一段(图 3),首先辨識出八个单位图案点(星、叶、各种不同的花朵),这些单位图案点就造成了花毯的繼續重复的总图案。此种总图案自行重复,在 a 方向內依长度 a_0 重复,而在 b 方向內 (b 方向于此与 a 构成一任意角 118°),各点达于单位周期的行进长度永远为 b_0 。二度空間的这种花毯图案,可以通过单位案样的移动組成。从而,位移量(位移周期)在 a 方向內为长度 a_0 ,而在 b 方向內为长度 b_0 。假如和現在我們所面对的花毯部段是由八个单独案样組成的情况相似,每一个組合由八个不同或相同的原子所体现,并且我們更考虑到具有与 a_0 及 b_0 不同位移量的第三个位移方向 c (它和 a 及 b 不位于同一平面),則我們面前所呈現的,就是一个理論上可能的,其間具有三度空間无限延續周期性原子排列的結晶构造。这样的构造,也就是一个晶体的最基本的标志。而为我們直接从晶体界所熟知的具有极大复杂性的对称,却未必絕對存在。我們已經知道一些晶体,例如重鉻酸鉀的晶体,即全然不具对称。

除最小的位移周期 a_0 和 b_0 而外,在图 4 內尚可識出許多較大的位移周期,例如,在二虛綫所表画的直綫格子行列上。这里,在

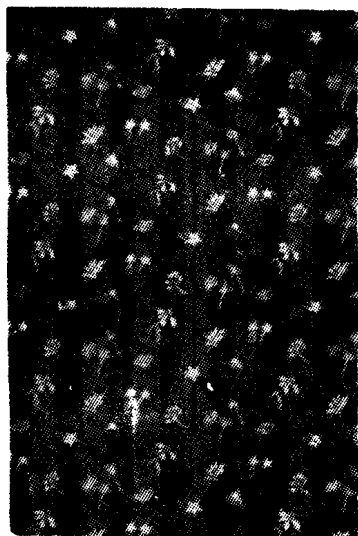


图3 近代花毯,其間划定 a, b 方向以及位移周期 a_0 和 b_0

所显示的一般情况下,是把最小的位移周期作为“单位周期”,对单位周期所概括的空间称做“单位晶胞”。由于无穷多单位晶胞无间隙地相互结合,晶体构造就建成了。单位晶胞具有一定的容积、一定的形状以及一定的原子数;在图4所给定的条件下,单位晶胞包含有一个大的原子和两个不同的小型原子。然而,假若我们不把单位晶胞的顶端置于大号原子的重心,而置于其他原子的重心,或置于这些重心之间,则可以考虑另外一种情况,如在图4

中右下方和右上方依虚线(点线)所圈划的晶胞。

图4表示了理想晶体构造的一幅平面图,从该图可以显然看出,一般情况下,在晶体的每一方向内各以不同的疏密度配列着原子重心。它将受到一定控制的限制;一些固定的、被称做向量的性

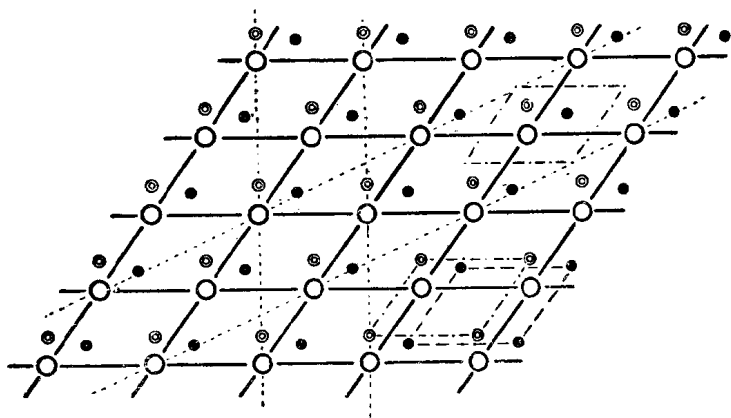


图4 晶体构造的平面图

質(例如,光的传播、压缩性、硬度等),在晶体的不同方向上各不相同。这样的性质就称为“非均质性”(Anisotropie)。每种晶体至少都呈现为具有某一些向量性质的非均质体;而非晶质的均匀固体(例如玻璃),在各个方向都呈现出相同的性质,因而就是“均质体”(isotrop)。

面角不变定律

受三度空间周期性原子排列控制的非均质性,也表现在晶体的形态上。假如晶体生长速度在不同方向上并无差别时,则其发育的形态必然是一个球体。但是,当晶体生长不受阻碍时,晶体即为坦平的面所界限。史丹森 (Niels Stensen, 1669)¹⁾, 尤其是罗迈·德·利尔 (Romé de L'Isle, 1783) 早已认识到:在同一晶类的所有晶体内,介于同类晶面之间的夹角是相同的(在同样的温度和同样的压力下)。此种受周期性原子排列限制而体现的所谓“面角不变定律”,可由图 5 的图解说明;其中,从一理想的晶体形态出发,也表示出各种的所谓“歪扭形”(参阅图 6),例如,这些歪扭形态可以从一侧离子的供给而发生。这里就十分明显,晶面的大小并无

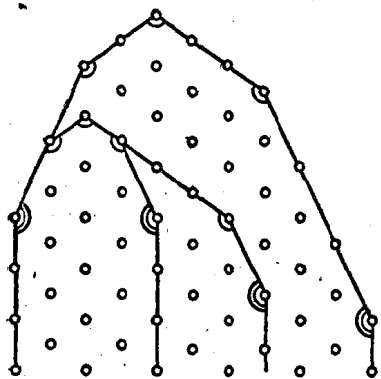


图5 面角不变定律。

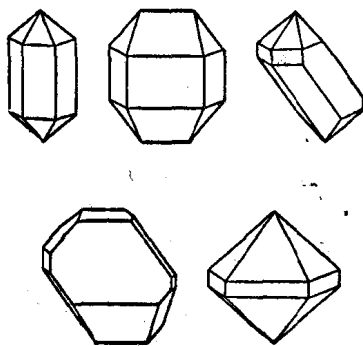


图6 理想的未歪扭的石英晶体,和三个不同程度的歪扭石英晶体

1) 比较赛福特 (Seifert) 从历史上所作的考虑,参看 Sudhoffs Archiv 38, 29 (1954)。

一定的意义,而只有介于晶面間的夾角始具有特征性。晶面是为原子质点依一定周期所占有的二度空間的平面(即所謂的“网面”),而晶稜則是为原子依周期性占有的一度空間的直綫(即所謂的“晶格綫”)。

为要广义地說明晶体构造的原理,首先我們在图4中所考虑的只是一种原子的重心陣,而这里并将补充第三个空間內的周期性重心排列(如图7所示)。单位周期的大小各不相同, $a_0 \neq b_0 \neq c_0$,并且单位晶胞各稜之間的角度也同樣具不同的大小且不等于 90° 。单位晶胞各稜的方向 a 、 b 、 c 称做“結晶軸”,各晶軸間的夾角依下列的方式表示:

$$\text{角 } a \wedge b = \gamma$$

$$\text{角 } a \wedge c = \beta$$

$$\text{角 } b \wedge c = \alpha$$

簡單的原始布拉維格子

一种质点的排列,单独是由于在三个非同平面的方向上一种点的无限重复位移而产生的,称做“点格子”或“原始移动格子”。图7所表示的格子,由于三个軸互不相等,且相交均非 90° ,因此称做“三斜移动格子”。它的单位晶胞包含着一点;因为晶胞隅角所存在的每一个点,是属于在每一隅角交会的八个晶胞所共有的。所

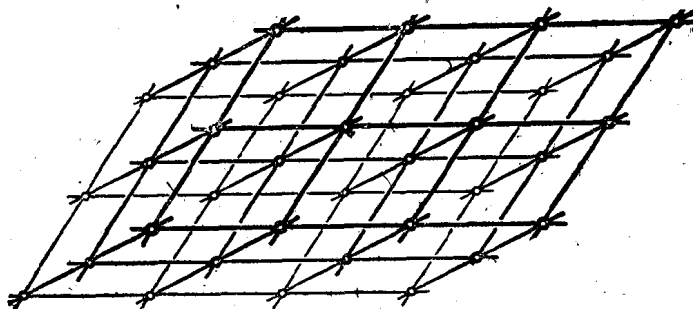


图7 简单的原始三斜点格子