



# 第八章 晶体化学

在前面课程中我们研究过晶体内部结构的对称性，是将晶体内的所有质点按几何点来考虑的。但实际晶体中这些点是各种具体的原子、离子和分子，它们是晶体的化学组成。本章的内容要将晶体内部质点作为原子、离子来考虑了。

晶体化学主要研究晶体的化学组成与晶体结构之间的关系，在此基础上，进一步探讨晶体的化学组成、内部结构与晶体的外形、性能及其形成、变化条件之间的关系。



# 主要内容

- 一、最紧密堆积原理
- 二、配位数与配位多面体
- 三、类质同像
- 四、同质多像



# 一、最紧密堆积原理

晶体结构中，质点之间倾向于尽可能的相互靠近以占据最小空间；使彼此之间的作用力达到平衡状态，以达到内能最小，使晶体处于最稳定状态。

## 为什么可将某些晶体内的质点作为球体来考虑？

在**离子键**和**金属键**的晶体结构中，由于离子键和金属键**没有方向性和饱和性**，核外电子云的分布是球形，可以作为球形来考虑。所以对于离子键和金属键的晶体结构，从几何学的角度来看，可以用球体**最紧密堆积原理**来研究。



**方向性:** 是指一个原子与周围原子形成的共价键具有的  
一定的方向，角度。

共价键是原子通过电子云的重叠形成的作用。所以既有方向性，也有饱和性。要使得共价键达到最稳定状态，电子云要按照一定方向的重叠，就有了一定的方向性。

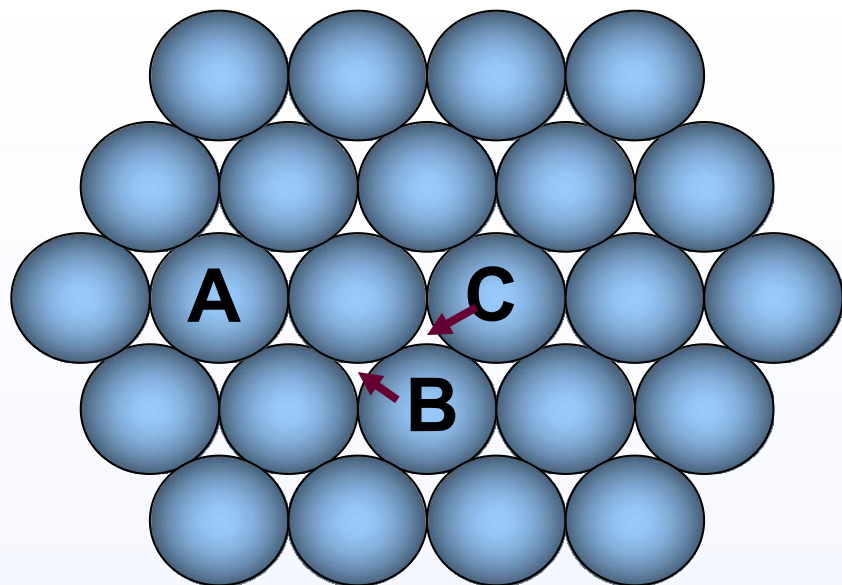
**饱和性:** 即形成了特定数目的作用力。

共价键中的原子都具有自己特定的成键数目。例如H<sub>2</sub>O分子中，O原子具有两个未成对电子，它只能跟H原子的未成对电子配对，因此共价键具有饱和性。

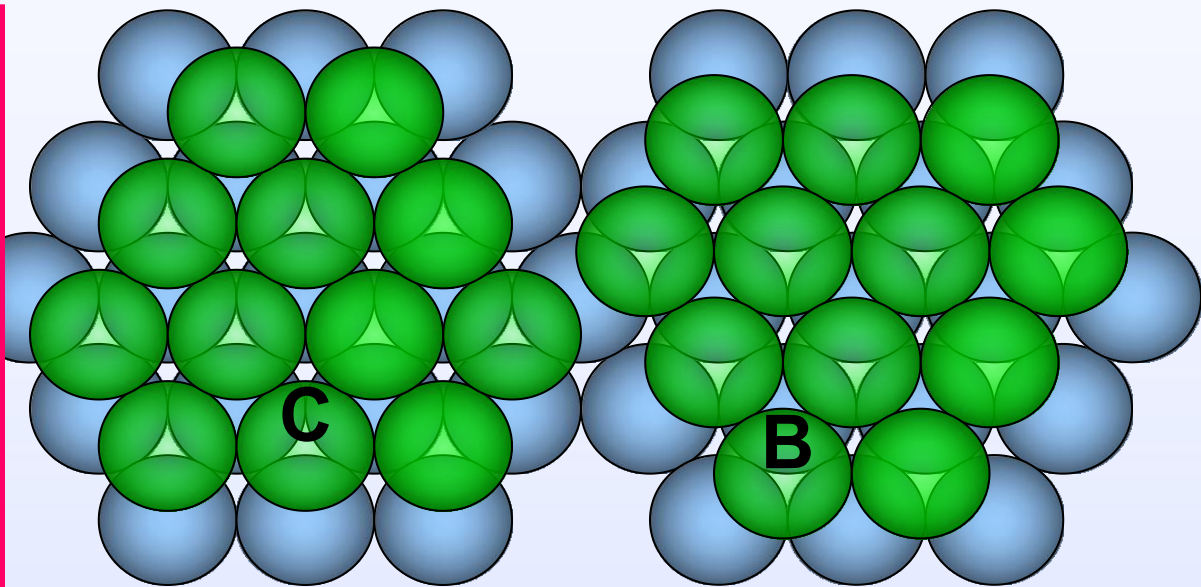
# 首先考虑等大球最紧密堆积

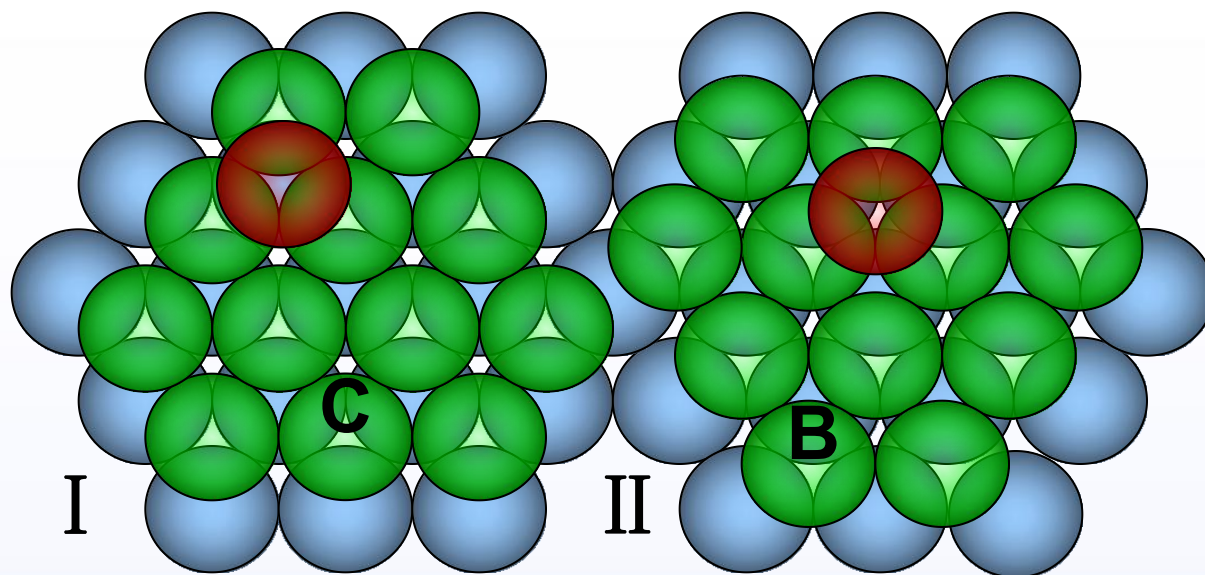
## 1、堆积过程与基本形式

第一层堆积：形成两种三角形空隙B位、C位（第1层球所在位置标注为A）



第2层堆积：只能在上述B位或C位堆积，不能同时在这两种位置上堆积，即形成AB或AC，AB与AC是等效的。



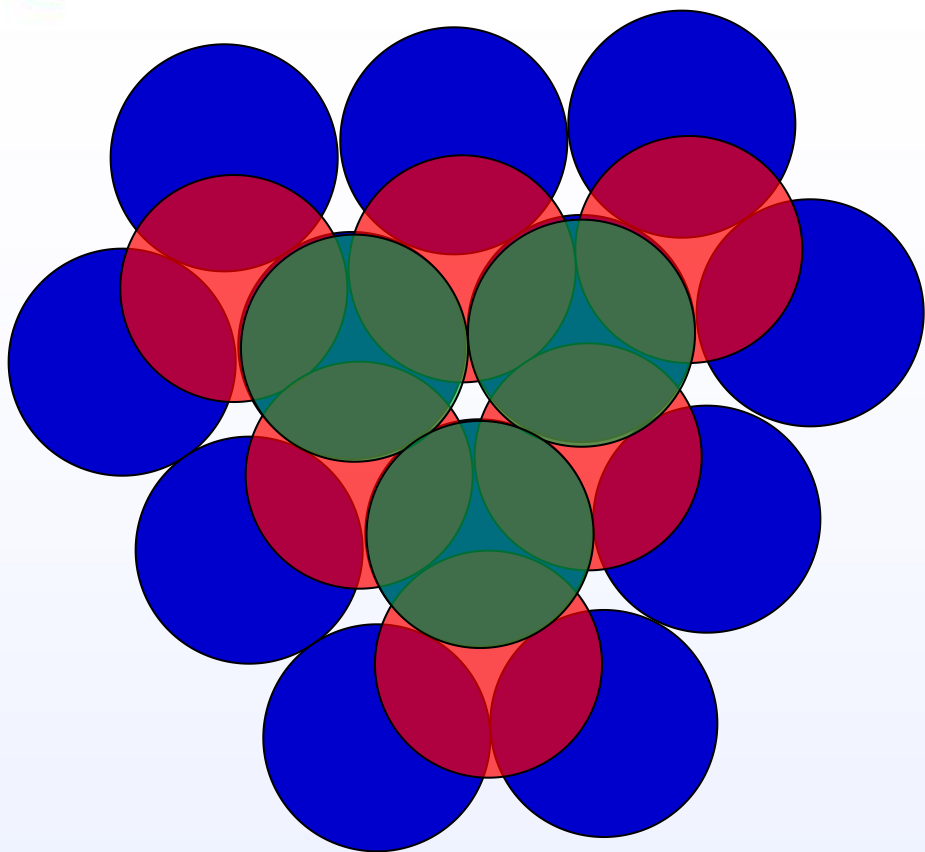


第三层球体堆积有二种方式：有可能与第1层所处的位置完全相同，即形成ABA堆积形式；也可能与第1层、第2层不同位置，形成ABC堆积形式。

第4层、第5层……堆积：只能在A、B、C位置上任选一种，不可能超出这3种位置，并且不能与最临近的一层相同。



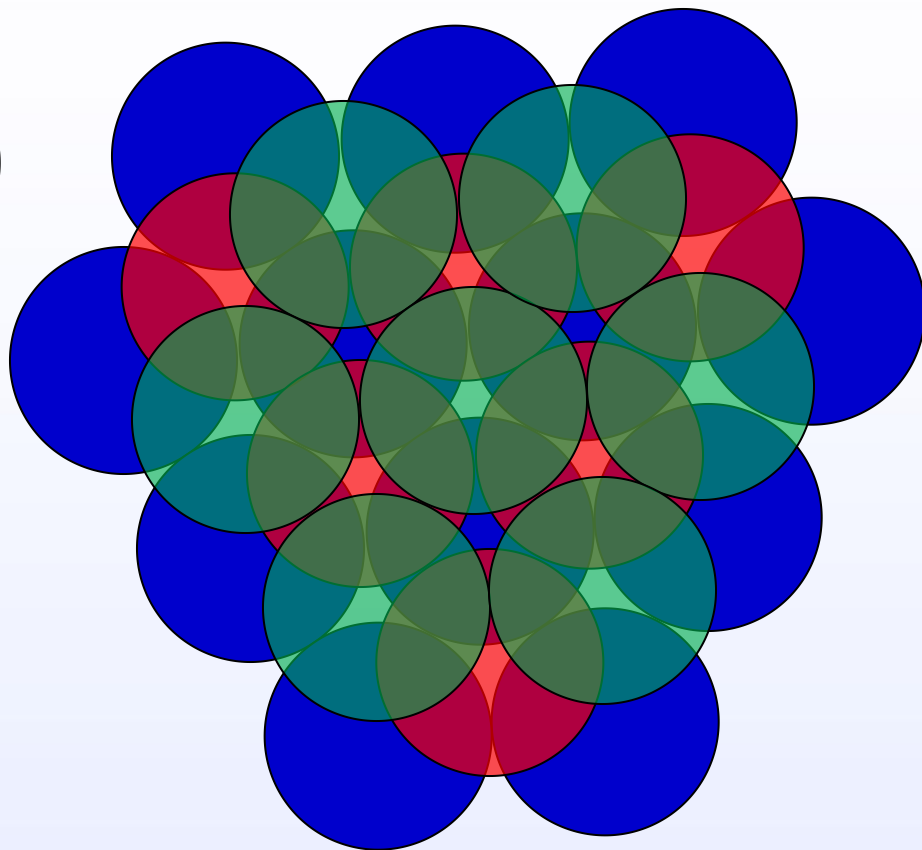
## 第一种情况



六方最紧密堆积

ABABABAB.....

## 第二种情况

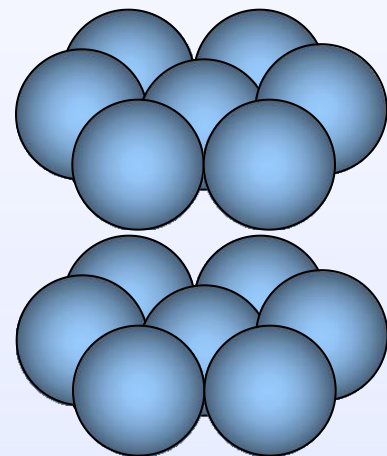
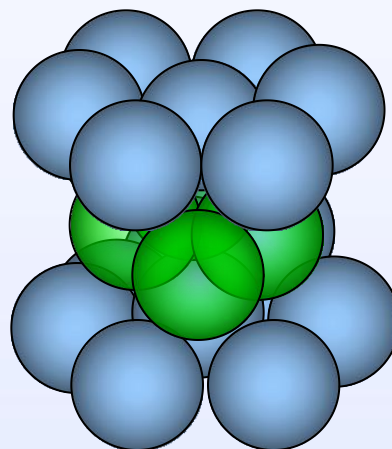
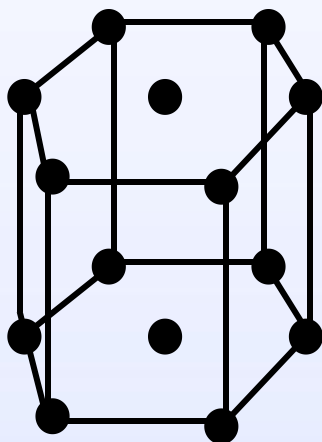
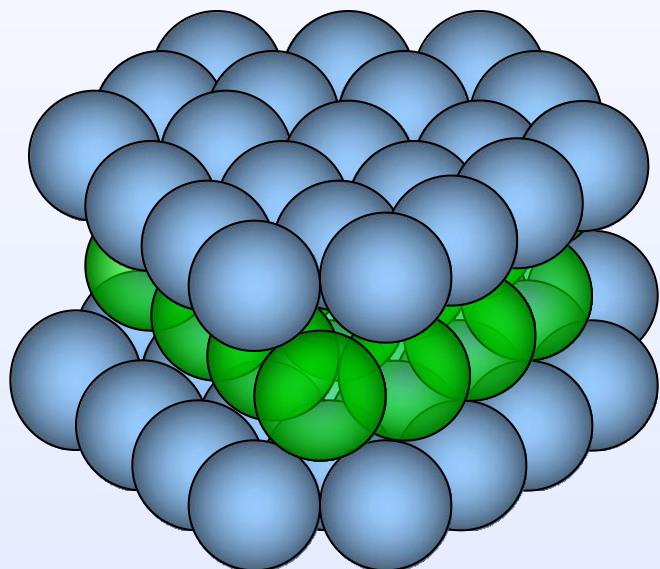
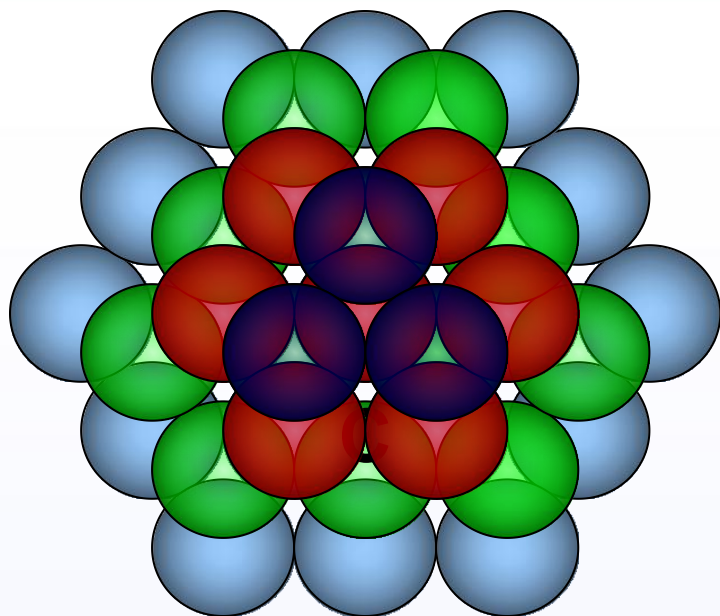


立方最紧密堆积

ABCABCABC.....

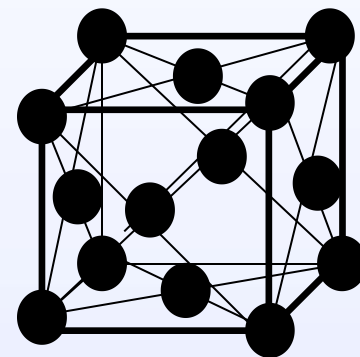
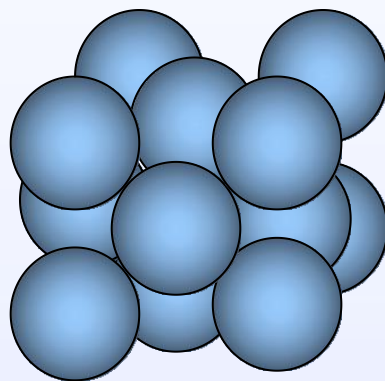
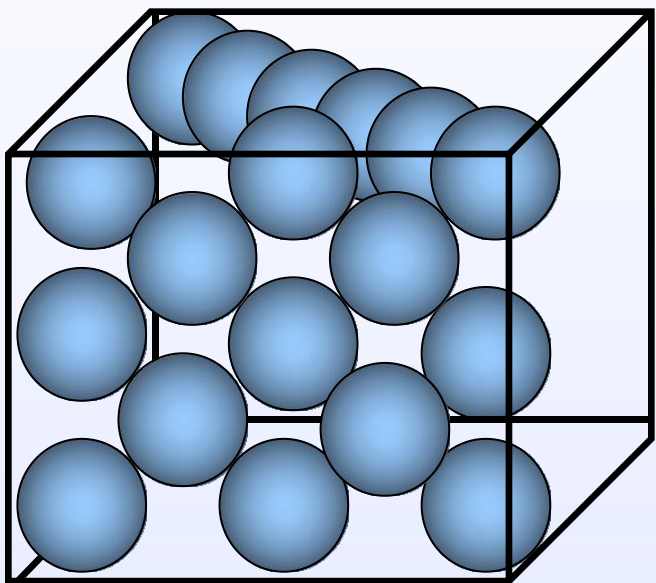
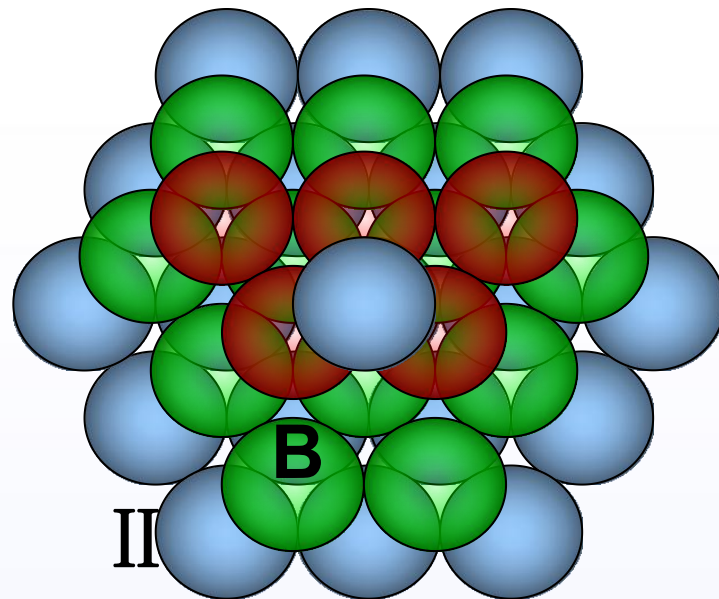
## 2、堆积结构的对称性

在 I 种方式中，使第四层球体与第二层重合，即按 **ABABAB....**或**ACACAC....**规律堆积，与空间格子中的六方格子一致，称为六方最紧密堆积

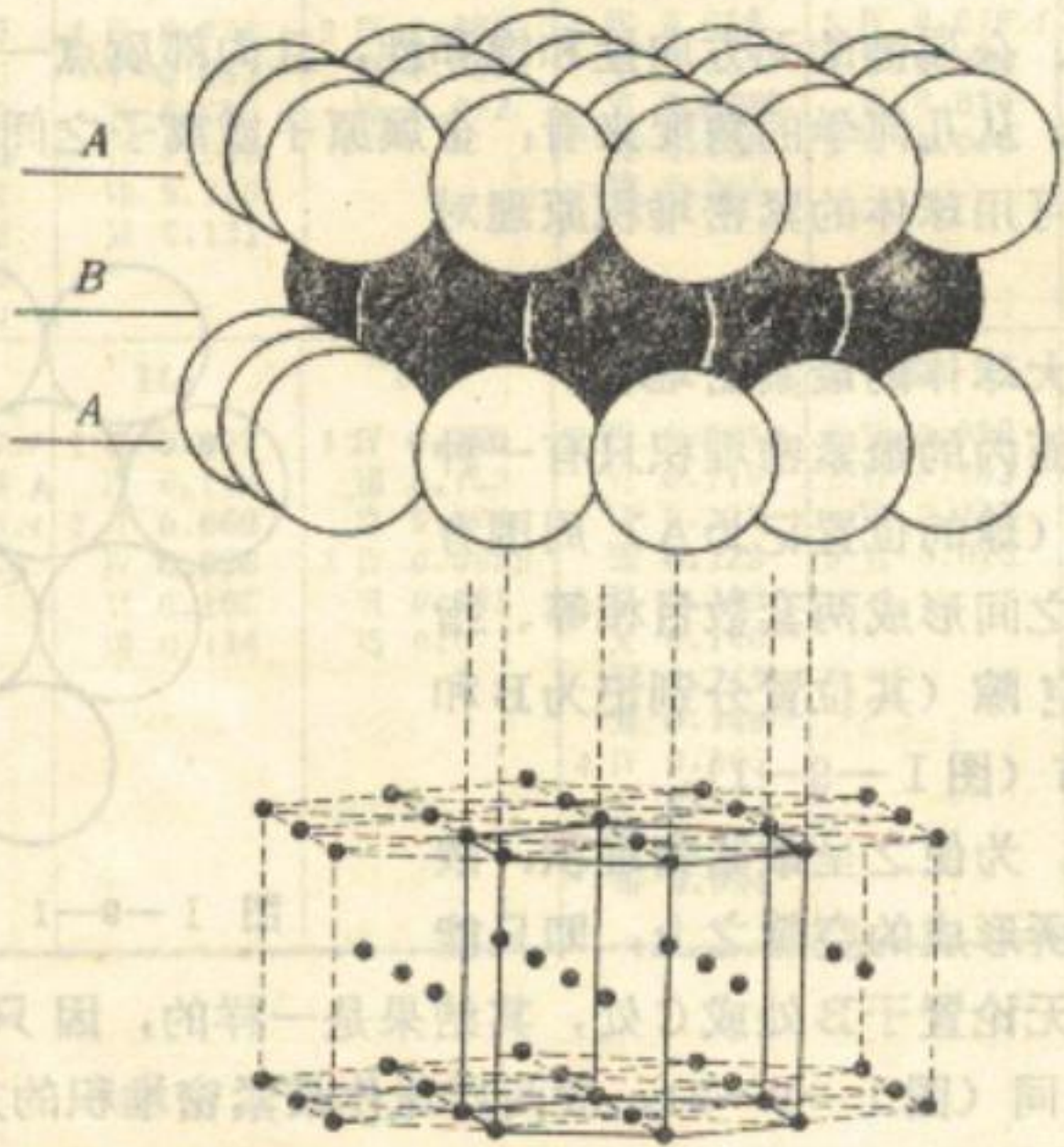




第三层球体在第二种方式基础上，第四层与第一层重复，即按**ABCABC**。。。堆积，则球体的分布与空间格子中立方方面心格子一致，称为立方最紧密堆积，平行于立方格子 $\langle 111 \rangle$ 方向。



立方面心格子



**六方最紧密堆积图示**  
(六方原始格子)

图 I—9—3 六方最紧密堆积

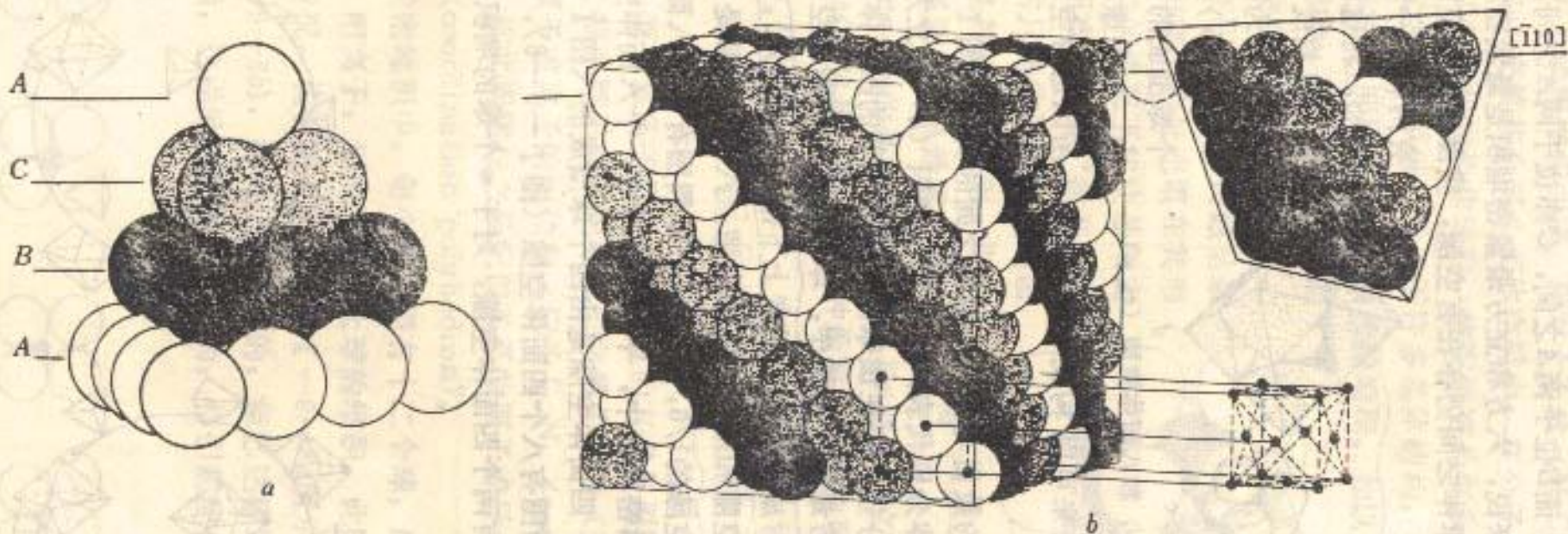


图 I—9—4 立方最紧密堆积

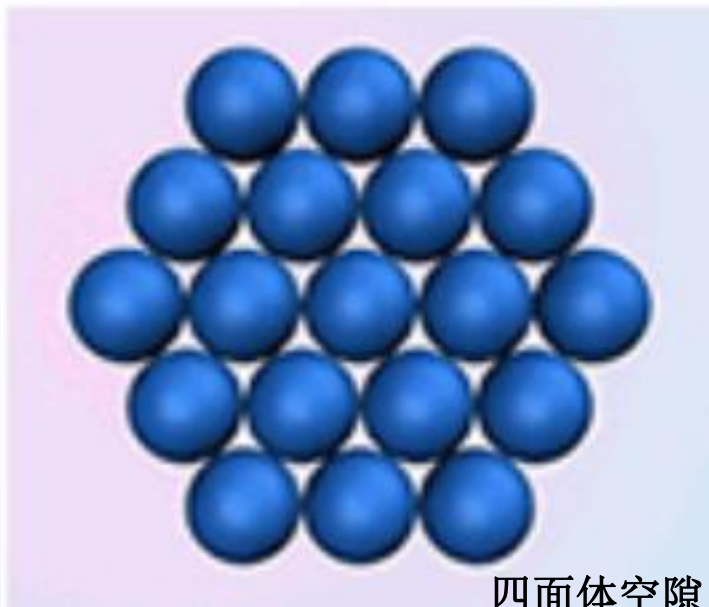
a. 球体堆积的重复规律；b. 球体的分布与立方面心格子一致（图右上角球体构成的四面体表示在 $[110]$ 方向上球体的堆积与图 a 的情况一致）

**立方最紧密堆积图示**  
**（立方面心格子）**

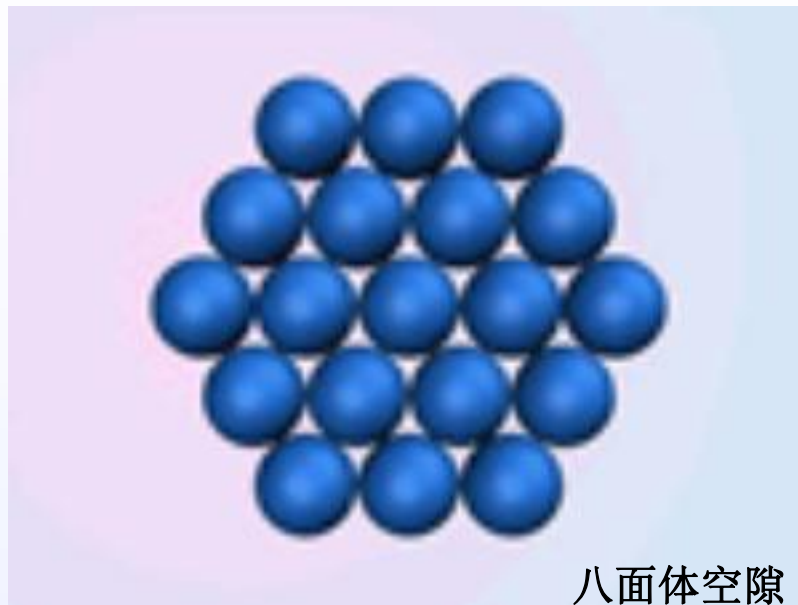
### 3、堆积结构中的空隙

等大球最紧密堆积结构中，空隙占25.95%。

空隙存在形成有两种：**四面体空隙**和**八面体空隙**。



四面体空隙



八面体空隙

**四面体空隙**：处于四个球体包围之中的空隙，此四个球体中心之连线恰好联成一个四面体的形状。

**八面体空隙**：处于六个球体包围之中，此六个球体中心之连线恰好联成一个八面体的形状。

不管是立方最紧密堆积还是六方最紧密堆积，一个球周围分布**8**个四面体空隙和**6**个八面体空隙。



- **等大球体的最紧密堆积**

第一层(A)时: 两种空隙位置(三角形的方向)

第二层(B)时: 两种可能堆积方式, 两种空隙位置(穿透,未穿透层)

第三层(C)时: 两种不同的堆积方式,

六方密堆积(HCP): ABAB...

立方密堆积(CCP): ABCABC...

- **最紧密堆积的空隙**

**四面体空隙:** 处于四个球体包围之中的空隙, 此四个球体中心之连线恰好联成一个四面体的形状

**八面体空隙:** 处于六个球体包围之中, 此六个球体中心之连线恰好联成一个八面体的形状

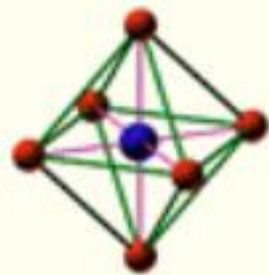
当有 $n$ 个等大球体作密堆积时, 必定有  $n$ 个八面体空隙与 $2n$ 个四面体空隙存在!

## 二、配位数与配位多面体

- 在晶体结构中，原子间或异号离子间相互结合而形成的相互配置关系，便是所谓的配位(coordination)关系。
- **配位数(coordination number)**，缩写为CN)：晶体结构中每个原子或离子的周围，与之最为临近的（呈配位关系的）原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数。
- **配位多面体(coordination polyhedron)**：晶体结构中，以任一离子或原子为中心，将其周围与之成配位关系的原子或异号离子的中心连线所构成的几何图形称为配位多面体。

离子键晶体和金属键晶体的最紧密堆积结构中，有哪些配位多面体？

**金属键晶体**：可视为同种金属原子的等大球最紧密堆积，空隙中并不充填原子，因此，原子的配位数为**12**，配位多面体为立方八面体。





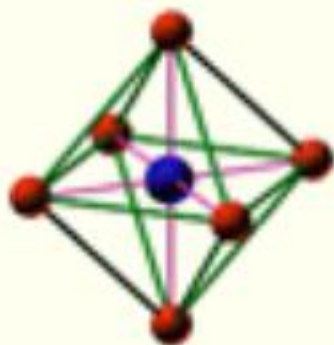
实际晶体结构中，配位数可以是多种多样的，情况较为复杂（P104表9-2，图9-10）。

但总的来说，配位数有如下规则：

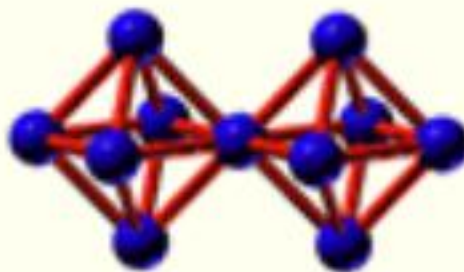
- 1、如果是离子键，则配位数与阴、阳离子的半径比有关。  
(为什么？请见下述的波林法则)。
- 2、如果是共价键，则配位数与原子的电子构形有关。

实际晶体结构中，一个原子或阴（阳）离子通常和若干阴阳离子配位，因而中心原子、阴（阳）离子一般共用原子、阴（阳）离子连接，而配位多面体一般以共角顶、共棱、共面三种方式连接。

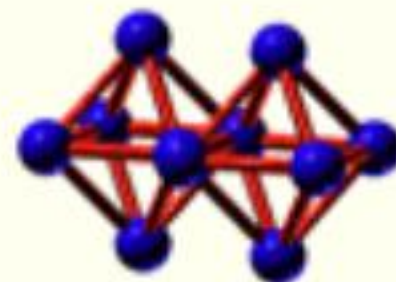
晶体结构可视为这些配位多面体连接而成。



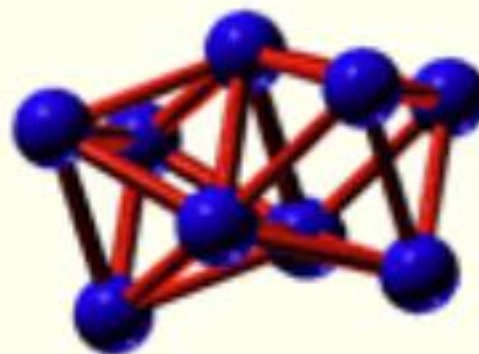
共棱共角顶连接



共角顶连接



共棱连接



共面连接



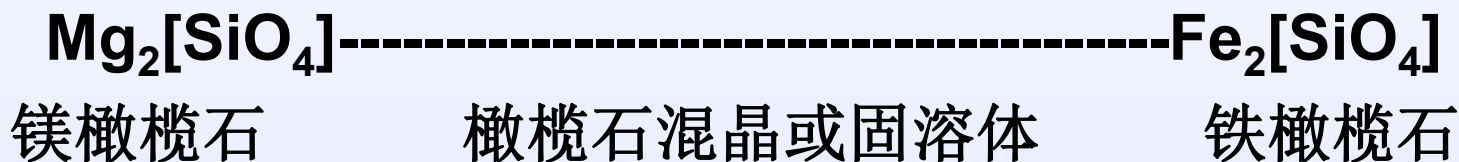
# 三、类质同像

## 1. 类质同像的概念


晶体结构中某种质点(原子、离子或分子)为它种类似的质点所代替, 仅使晶格常数发生不大的变化, 而结构型式并不改变, 这种现象称为类质同像。分为完全类质同像和不完全类质同像。

例如: 镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 晶体, 其晶格中 $\text{Mg}^{2+}$ 可以被 $\text{Fe}^{2+}$ 所替代占据, 由此形成的橄榄石  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 晶体。

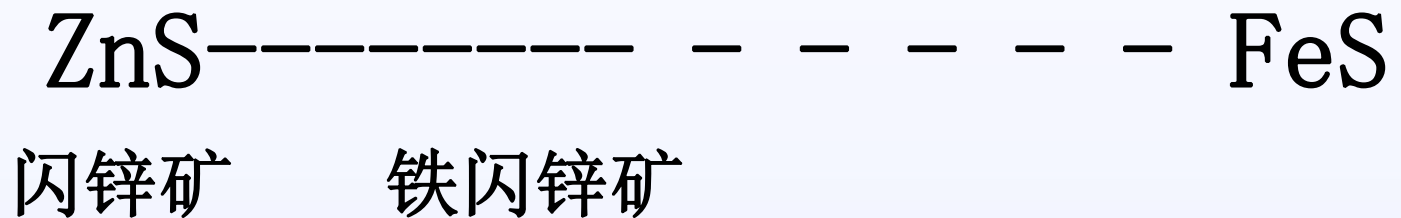
并且  $\text{Mg}^{2+}$ 被 $\text{Fe}^{2+}$ 替代可以任意比例, 形成一个系列:



——这种情况称完全类质同像系列。



但是，在闪锌矿 $\text{ZnS}$ 中，部分的 $\text{Zn}^{2+}$ 可被 $\text{Fe}^{2+}$ 类质同象替代，其替代量最大只达到原子数的30.8%，如果代替量大于30.8%，闪锌矿的结构将被破坏。



—这种情况称**不完全类质同像系列**。

在类质同像系列的中间产物称类质同像混晶，它是一种固溶体。

所谓固溶体，是指在固态状态下一种组分溶于另一组分中，分两种：

(1) 填隙固溶体

(2) 替位固溶体----类质同像混晶

晶体化学式中类质同像的表示方法：把成类质同像关系的两个原子用小括号括起来，中间用逗号隔开。如：  
橄榄石  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$  晶体。



- 下面两种情况不能称为类质同像
- (1) 例如，在白云石 $\text{CaMg}[\text{CO}_3]$ ，其Ca: Mg的原子数之比必须是1:1，不能写为  $(\text{Ca}, \text{Mg})[\text{CO}_3]$
- (2) 例如，金红石 $\text{TiO}_2$ 与锡石 $\text{SnO}_2$ 结构相同，但Ti与Sn之间并没有代替关系。

- 类质同像的类型

- 完全类质同像系列 ----- 不完全类质同像系列

- (前面已经介绍)

- 等价类质同像-----异价类质同像

- 例如：霓辉石  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$

- 存在两种取代:  $\text{Na}^+ \text{-----} \text{Ca}^{2+}$        $\text{Fe}^{3+} \text{-----} \text{Fe}^{2+}$

- 取代后总电价平衡

- 成对类质同像和不成对类质同像。



## 2. 影响类质同象的因素 (条件)

### 内因:

- **原子或离子的大小**: 大小越接近, 越容易发生替代;
- **离子的类型和键型**: 类型和键型应相同;
- **电价平衡**: 替代前后电价应平衡, 这是先决条件; 如果发生异价替代, 则要求同时发生多个替代来达到总电价平衡。

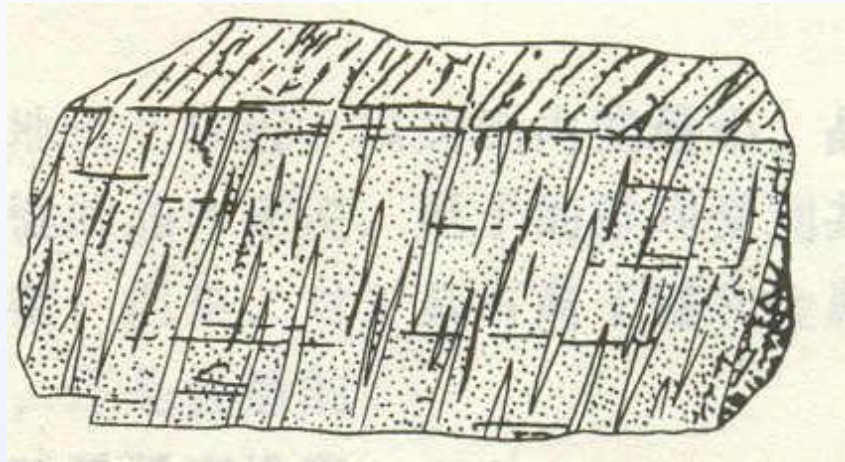
异价替代时电价平衡是主要条件, 半径大小退居次要地位。

### 外因:

- **温度**: 温度是影响类质同象的最主要外因。高温易发生, 低温不易发生, 而且还会发生固溶体离溶 (条纹长石离溶形成钾长石和钠长石);
- **压力**: 高压不易发生;
- **组份浓度**: 晶体的化学组成是具有一定量比关系的, 周围环境的某离子浓度越高越容易替代进入晶格。

### 3、类质同像混晶的分解（固溶体离溶或出溶）

原来均匀混在一起的两个或多个组分，当温度下降或压力提高等条件下，会发生分离，形成不同组分的多个物相。通常不同组分的多个物相会形成条带状相间定向排列。如条纹长石，是由碱性长石（钾、钠长石混晶）出溶成钾长石与钠长石条带定向排列形成的。



### 4、研究类质同像的意义：

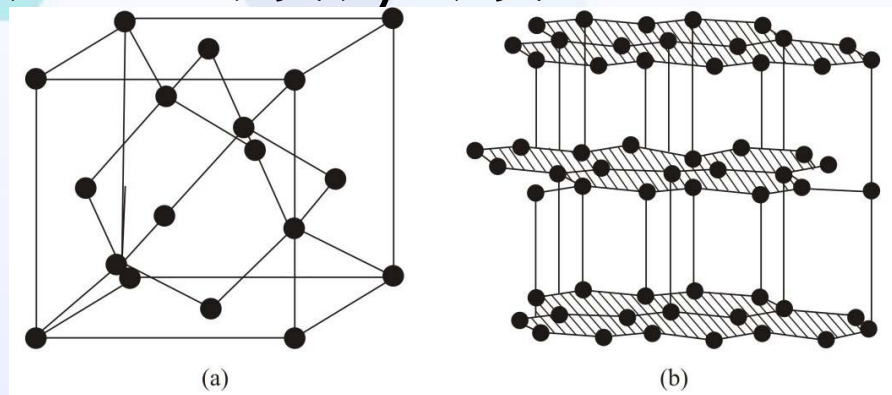
- 1) 矿物晶体成分变化的主要原因；
- 2) 了解稀有元素的赋存状态；
- 3) 反映矿物的形成条件

## 四、同质多像

### 1、同质多像的概念

同种化学成分的物质，在不同的物理化学条件(温度、压力、介质)下，形成不同结构的晶体的现象，称为同质多像。这些不同结构的晶体，称为该成分的同质多像变体。（通常以 $\alpha$ -代表低温变体， $\beta$ -、 $\gamma$ -代表高温变体。）

例如：金刚石与石墨， $\alpha$ -石英和 $\beta$ -石英。



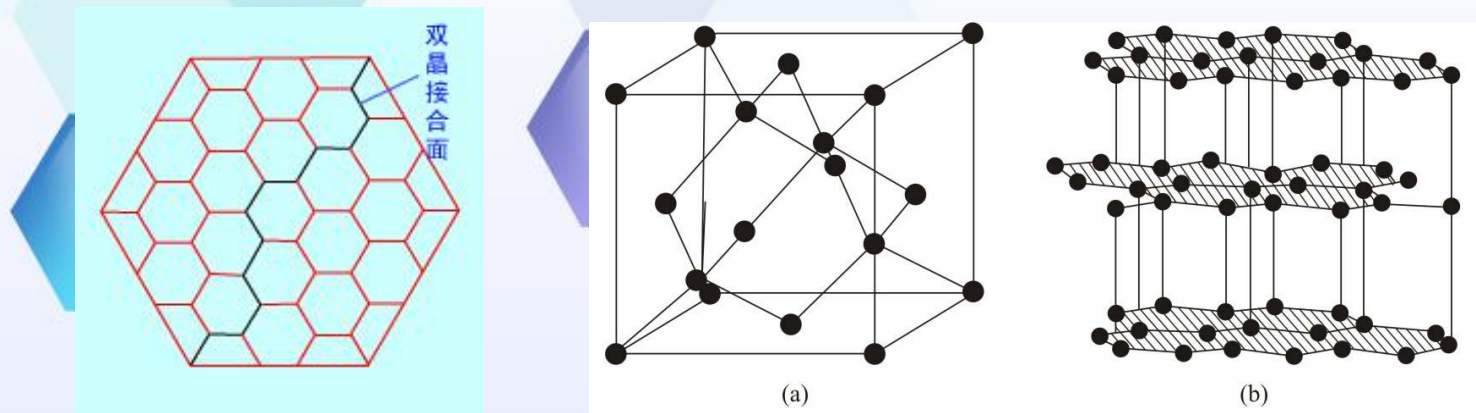
### 2. 同质多像变体的转变

一种物质的各同质多像变体均有自己特定的形成条件和稳定范围。当外界条件（主要是温度和压力）改变到一定程度时，各变体之间会发生转变。

同质多像变体间的转变温度在一定压力下是固定的，所以在自然界的矿物中某种变体的存在或某种转化过程可以帮助我们推测该矿物所存在的地质体的形成温度。因此，它们被称为“地质温度计”。

例如： $\alpha$ -石英  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -石英，是在573°C发生，并且是可逆的；  
文石 $\rightarrow$ 方解石，是不可逆的。

此外还有：位移型转变（ $\alpha$ -石英与 $\beta$ -石英）、重建型转变（金刚石与石墨）



一种变体继承了另一种变体之晶形的现象，称为**副象**，它的存在是判断曾发生过同质多像转变的重要证据。

例如： $\beta$ -石英(六方双锥)转变为 $\alpha$ -石英后,依然保留六方双锥形状。