

# 第九章 晶体化学

## crystal chemistry

前面

晶体外部对称特点：

对称型→晶体对称分类（晶族晶系）→定向（三轴、四轴）、晶体常数（轴率、轴角）→晶面符号→单形（单形符号）→聚形

晶面及对称要素投影—工具

多种晶体有规律生长—双晶

晶体内部对称特点：对称轴、平移轴、螺旋轴、对称面、滑移面—几何点

空间群国际符号——对称型国际符号基础上

晶体的化学构成+构造 → 决定晶体性质，晶体化学

成份相同，构造不同如C，

构造相同成份不同如NaCl和PbS

# 一、紧密堆积原理 the principle of closet packing

金属晶格常为等轴晶系如自然金、六方晶系如自然铁—等大球体最紧密堆积

离子晶格—阴离子近似等大球体最紧密堆积，如磁铁矿

## 1. 等大球最紧密堆积 closest packing of equal balls

一层球紧密堆积

(1) 六方最紧密堆积 (hexagonal closest packing) :

两层一反复ABAB·····六方格子

(2) 立方最紧密堆积 (cubic closest packing) :

三层一反复ABCABC·····立方面心格子

## 2. 空隙类型和空隙数

(1) 四面体空隙 tetrahedral spacing

(2) 八面体空隙 octahedral spacing

(3) 空隙数

N个等大球体最紧密堆积时，一种球体周围有**6个八面体空隙**、**8个四面体空隙**。构成八面体空隙需6个球、四面体空隙需4个球。

1个球的八面体空隙： $6 \times 1/6=1$

四面体空隙： $8 \times 1/4=2$

N个等大球体最紧密堆积时，有

**N 个八面体空隙、2N 个四面体空隙**

## 二 配位数和配位多面体 coordination number and polyhedron

配位数 (C.N. coordination number) :

原子或离子周围与之最为临近的原子或异号离子的数目

配位多面体(coordination polyhedron):

呈配位关系的原子或异号离子的中心连线形成的级和多面体。

## 阳离子配位数与阳、阴离子半径比值 $r_c/r_a$ 的关系

离子半径比值	配位数	配位多面体
0.00 0- 0.15 5	2	<u>哑铃状</u>
0.15 5-	3 (cation, anion)	<u>三角形</u>

■ 配位数为6时计算  $r_c/r_a$  的图解

# 三、化学键和晶格类型

## chemical bond and crystal type

1. 离子晶格 ion crystal 离子键，无方向饱和性，透明，硬度较大，NaCl
2. 原子晶格 atom crystal 共价键，方向性，不最紧密堆积，硬度大，金刚石
3. 金属晶格 metal crystal 金属键，自然金
4. 分子晶格 molecule crystal 范德华力，热膨胀率大，自然硫
5. 氢键晶格 hydrogen bond crystal 氢原子，矿物中无，矿物中具有氢键，如氢氧化物，含水化合物，层状硅酸盐

**实际矿物晶体构造中：**存在单纯的一种键力如金刚石；更多的是多种键力的存在如含氧盐，团内以共价键为主，团外离子键；许多晶体中过渡型键如 $Al_2O_3$ ，以共价键为主。



## 四、经典构造分析

### analysis of typical structure

构造类型 structure type

#### NaCl型:

NaCl型构造: 方铅矿

方解石构造: NaCl构造沿 $L^3$ 压 $\rightarrow$ 方解石构造

#### ZnS型:

黄铜矿构造: 是ZnS构造的衍生

# 五、类质同象 Isomorphism

刚玉：Cr红宝石，Ti蓝宝石

金刚石：N顺磁性，B半导体性

黄铁矿：N型导电 (Co, Ni) ， P型导电 (As, Sb)

Fe金属：立方面心格子，六方格子，Co、Ni出现磁性

## 1. 概念：

类似质点替代→构造形式不变，晶体常数变化不大。

例：Mg[Co<sub>3</sub>]---Fe[Co<sub>3</sub>]，Mg, Fe任意百分比，类质同象混晶

Mg<sub>2</sub>[sio<sub>4</sub>]---Fe<sub>2</sub>[sio<sub>4</sub>]，Mg, Fe任意百分比

ZnS类质同象 Fe→Zn <27%

# 类质同象与固溶体 solid solution:

固溶体：在固态条件下，一种组分溶于另一种组分而形成的均匀的固体。

固溶体：1. 替代固溶体—**类质同象混晶**  
2. 填隙固溶体（侵入固溶体）

类质同象是固溶体的一种类型

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/168065112041006132>