

## 晶 体 的 構 造

苏联科学院通訊院士

H. B. 别 洛 夫

晶体的結構和性能在國民經濟各个部門的学者和实际工作者中間引起了愈來愈濃厚的兴趣。这种兴趣因何而起，这个科学領域又有什么实际用途呢？

这些問題很容易回答。学者們断言，几乎整个世界全是結晶的。事实上我們周圍差不多所有的固体，無論是天然的，或是人的双手創造的，都具有結晶構造。甚至于那些看起來不是結晶的物質，如粘土，也是由最微小的結晶顆粒構成的。由此可以說，地壳中一切礦物、金屬、許多建筑材料——所有这些都是結晶物質。何况，关于結晶構造的觀念現在已經擴展到纖維物質、橡膠甚至最微小的不可見的實物——微（濾）子方面了。学者們正在談論着这些物質的結晶現象。

到目前为止，金屬的結晶結構研究引起了研究者最大的兴趣。这是易于理解的，因为金屬在發展國民經濟方面起着首要作用。而我們則集中注意于矽酸鹽的構造研究。这样做并不是偶然的。地壳的95%就是矽酸鹽組成的。矽酸鹽的基礎是同某种金屬氧化物結合起來的矽和氧的化合物。大部分固体岩石都是由这种化合物構成的。关于矽酸鹽的性質及它們的結構的知識有助于普查礦產，并可減輕地質勘探者的工作。

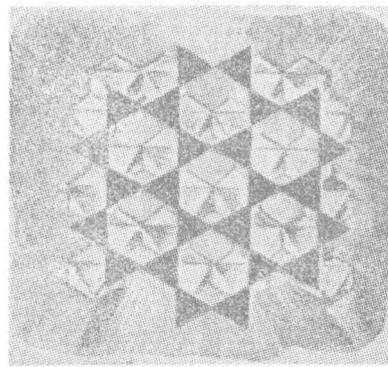
到現在为止，化学还不能回答作为矽酸鹽基礎的氧化矽究竟是什么东西這一問題。对于它們來說，科学中还不存在多少展開了的構造式。关于矽酸鹽間互相作用的反应，也沒有任何概念。这是因为化学和物理化学上的所謂構造式直至最近才根据所研究化合物的特有化学反应确定了下來，而絕大部分这样的反应只可能發生在液体中間。何况要溶解矽酸鹽而又不使它發生分解則在任何溶剂中都是不可能的。因此原有的物理化学方法已不能用來建立矽酸鹽的構造式。

看起來似乎科学已經智窮計盡了，而研究矽酸鹽已沒有可能。但事实并非如此。X射綫出來帮助了学者，应用X射綫一般說可以研究一切化合物，包括矽酸鹽，并且不使它遭到破坏，不須要放進溶液里。X射綫攝影術和X射綫構造分析法有助于創立一門新

的从未有过的矽化学。

矽酸鹽的头几次X射綫構造研究就揭示出用普通化学分析方法所以不能進行研究的基本原因。原來矽酸鹽基本上也是按照例如像碳酸鈉、硝石、食鹽和瀉利鹽等普通化合物所借以構成的同樣的原則構成的，这些化合物都不是由分子而是由离子構成的，这些离子以不同的电荷而互不相同；帶正电的是陽离子，帶負电的是陰离子。

但是在一般鹽类里面，这些离子或者就是單个的原子(例如，鈉陽离子、鎂陽离子、氯陰离子)或者是由小原子团構成(例如，硫酸陰离子、硝酸陰离子)。在矽酸鹽里面氧化矽陰离子的基本部分是不可分割的，是从晶体的一个晶面到相对的晶面以鏈或片不断、无限地延長的。



云母的構造

矽原子总是有四个彼此相鄰接的氧原子包圍着的。因此，四个氧原子圍繞着一个矽原子形成一个几何圖形——四面体。

然而自然界中的氧原子不足以使所有的矽原子都配上四个，但必須以四个氧原子來包圍一个矽原子的情况就是在化合物中氧不足的时候也会出现。如果氧原子同矽原子数之比值小于四（例如3:1），那么部分氧原子就同时進入两个四面体圍繞两个矽原子。这样，每一个四面体就具有三个“自身的”氧原子和两个“半边的”原子，即一个同时屬於两个四面体的共用原子。

于是就形成了在相同方向上互相联系的四面体鏈。它們可以“无限”延長，即从晶体的一个面到相对的面。这个鏈構成占据整个地壳大約17%的輝石的晶



鑽石的構造

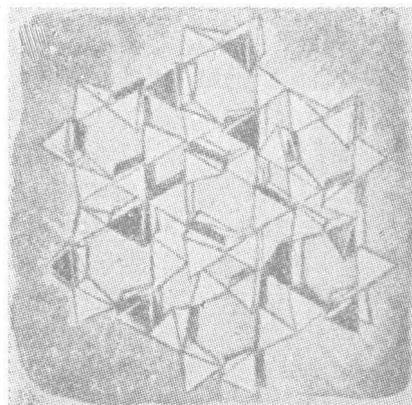
架。

如果氧原子数同矽原子数之比为 5:2, 那么矽氧四面体就連結成像粘土、云母和同它們類似的板狀矽酸鹽那樣的無限的片。晶體的相對晶面的範圍以內每一公分就容納了大約 3000 万个矽和氧原子。

陰離子的無限大小說明了為什麼矽酸鹽甚至這樣難以過渡為膠體溶液，反之，為什麼這樣難於使它從熔體里結晶出來。正常的矽酸鹽熔體只能冷卻成一種原子和離子分布得很雜亂的非晶質體。

如果氧原子同矽原子之比值為 2:1, 那么矽原子受四個氧原子的包圍只能在下面的情況下才有可能，

即每一個氧原子同時屬於兩個矽原子。結果得到的不是在一個方向無限的鏈，不是在兩個方向無限的片，而是在三個方向無限的骨架，這種骨架是



綠寶石的構造

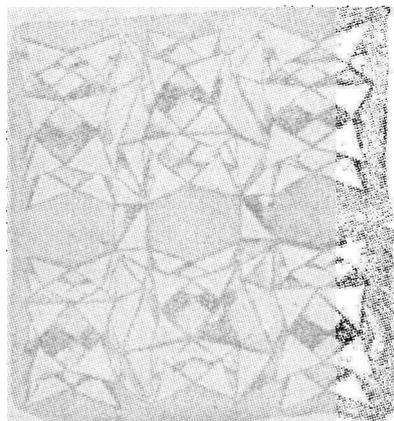
占地殼大約 60% 的石英和長石所特有的。

在特殊條件之下，四面體的矽氧鏈可以閉合成三個或者六個環。在純綠寶石和綠柱石中可以看到這種環。在自己的工作中我們初次看到了一種新型的矽氧環，在這些環中有十二個四面體以每六個排列成兩層，但它們之間的聯繫仍然像一層中的六面體間的那種聯繫。這些環曾經在綠柱石和電氣石中發現過。

根據這一點我們曾經很科學地論證過自己工作中一些由實踐所確定的方法，就是把由氟和鎂的原子——氟和氧的原子團構成的所謂礦化劑放到矽酸鹽的熔體里促進矽酸鹽的結晶作用。結果這些原子和原子團具有同氧的矽酸鹽原子相同的大小，但離子電荷小了一半，雜亂地交織在溶體的各個方向的矽氧鏈的大

小。發生了縮減。由此溶體就變得更具有結晶能力了。

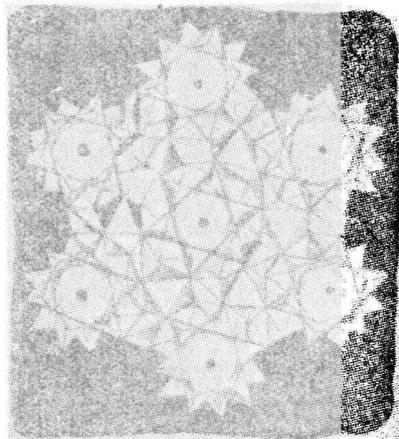
從上面所談的可以看出，結晶構造受著自己嚴格的規律所支配。像許多花磚的重複出現就成了一整塊拼花地板一樣，晶體中的原子互相結合起來就形成一種空間排列的關係，這種排列關係的多次重複便是晶體構造。這種重複性使我們能夠這樣表述，即晶體就是一個由原子、離子或分子構成的空間格子。一種元素或幾種元素能夠進入這個空間格子，並且所研究的化合物的分子式愈複雜或不同的原子進入空間格子愈多，



綠柱石的構造

那么空間格子的構造就愈複雜，物質性能間的差異就愈多。

晶格中原子的分布情況在同一種化學成分構成的物質的物理性能方面起着怎樣的作用，在金剛石和石墨的例子中可以特別清楚地看出來。金剛石和石墨這兩種物質同碳黑、木炭和煤一樣都是由同一種化學元素——碳構成的，但這些原子在晶格里的堆積情形不同。金剛石中原子的堆積特點決定了它的高硬度、透明度和比重。石墨中碳原子的堆積次序與金剛石不同，所以石墨的特性與金剛石的特性亦毫無共同之點。石墨性軟，不透明，易分裂成碎屑，因此它適于作固體塗料。



綠柱石的構造

要解決原子在晶格中的分布情況的任務並不容易。這方面甚至電子顯微鏡也無濟于事，因為電子顯微鏡放大的倍數不足以看清各個原子和它們的相互關係。

如同上面所講過的，我們已經利用了 X 射綫來研究晶體。X 射綫的光束通過晶體時（對 X 射綫構造分

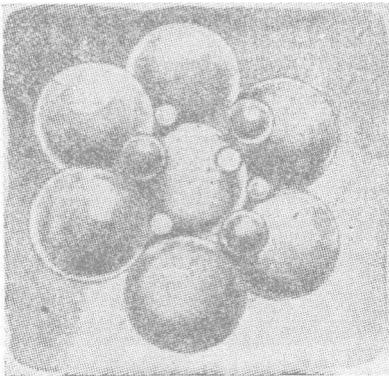
析來說，晶体的最适宜的繞狀大小不得超過0.5mm)擴散到構成晶格的原子上，并在膠卷上定影下來。這樣便得到了晶体的X射綫繞射譜。利用這種繞射譜和利用傳出的俄羅斯結晶學者E. C. 費道洛夫所創的結晶構造對稱定律，就可以借助算術計算製造出晶体的原子構造模型。

從費道洛夫的學說出發，我們有一系列的實例可以論證并發展晶体中質點的最緊密堆積原理。這個原理在我們的著作“晶体离子構造學”和“構造礦物學概論”中獲得了最完整的論述。

現在，科學已經精確地測定了每個原子和离子的所謂离子半徑，在這個半徑的範圍內其他的原子都不能穿過。并且还確定了，陰离子的离子半徑比陽离子的离子半徑大得多。從這個概念出發，可以非常如实地以各種大小的球體來表現陰离子和陽离子。以這些球體塑成的模型有助於比較清楚和比較正確地提供出晶体構造的概念，并且有助於解釋它的許多特點。

大家都很清楚，氣體可以壓擠到千分之一。液體受到的擠壓要小得多。而在固體里面，原子堆砌得最為緊密，一個個靠得最近，但保持自己的球形。由此可以得出一個重要的結論，這個結論從下面的例子中可以看出得很清楚。如果取一個由較大而堆砌得很緊密的圓球構成的錐體，那麼就可以看出圓球中間有許多空隙，里面很容易放進比較小的圓球。在大部分礦物都按照陰离子和陽离子的最緊密堆積原理堆砌起來的那些晶体的原子構成中也有這種情況存在。

如果尽可能使這些圓球堆積得緊密些，那就易于選信，陰离子在平面上最緊密的堆積是六角形，每個圓球都被六個同樣的圓球包圍着。而在空間，當堆積得最緊密的時候，每個圓球就被十二個同樣的圓球包圍住。陽离子則充實在这些圓球中間的空隙里，由此可以很清楚地看出，它們或者被四個陰离子，或者被六個陰离子包圍



晶体中質點的最緊密的堆積  
大圓球—陰离子，小圓球—陽离子

着。陰离子和陽离子最緊密的空間堆砌情況有兩種最基本的型式——兩層堆砌和三層堆砌。大部分天然化合物都是按照這些原則堆砌起來的。

緊密堆砌方法使我們確定了許多科學技術上很重要的矽酸鹽類晶体：透視石、电气石、褐矽鈉鈦礦和許多其他晶体的原子分布情況。此外，我們還成功地解釋了礦物共生的許多規律性。我們証明了，不僅同樣的礦物而且不同的礦物的共生都總是發生在最緊密的面上的。這個發現有助於闡明各種天然物體的生長的許多規律性。

最緊密堆砌原理現在已成了從事于解釋晶体構造的一切蘇聯實驗室的基本方法。

必須說明，外國學者也在從事矽酸鹽原子構造的研究，但他們並沒有創立關於這些化合物的一般理論。特別是英國，在本世紀的20年代，在確定矽酸鹽的展開了的化學公式方面的工作只限于15種礦物。英國學者甚至於不知道，他們從這些矽酸鹽所得出的一些規律是否具有普遍性，或僅是局部情況。從事這方面研究的美國學者和日本學者在自己的試驗中有較大的錯誤。我們在研究天然矽酸鹽的原子構造方面支付了十五年的勞動，從而得以闡明并確定了屬於這一類礦物的一般規律。

只要知道了晶体中原子的排列情況，原子間的距離，并取得物理、化學和地質學資料的幫助，我們現在就可以作出關於晶体中質點間聯結力的結論，揭示出礦物成因和生長的規律性，提出技術上最重要的矽酸鹽和鋁矽酸鹽的全面分類法，而矽酸鹽和鋁矽酸鹽則在冶金工業和化學工業上起有重大作用并且是建筑材料工業上的基本原料。收斂材料性能上的變化，獲得質量合乎要求的物質的規律性就不能徹底闡述清楚，如果沒有關於這種材料的晶体在不同工藝過程中會發生什麼，以及在晶体的原子構造中怎樣和在哪个方向發生重新堆積的知識。原子構造的知識是解釋晶体的電性、磁性、光性、機械性和其他性能的鑰匙。

只要解決了物質的構造同性能間的相互關係的課題以後，我們就不僅能夠闡明，為什麼這種或那種晶体具有特定的特點，還能預言怎樣和在哪个方向需要改變它的構造，以及為了獲得具備我們需要的性能的新構造而須要將什麼樣的原子引到里面去。

汪鼎輯 譯自“科學與生活”

1952年8月號