

## 实验二 化合物的晶体结构

### 一、实验目的

巩固化合物晶体结构知识。

### 二、实验原理

典型的化合物的晶体结构有：

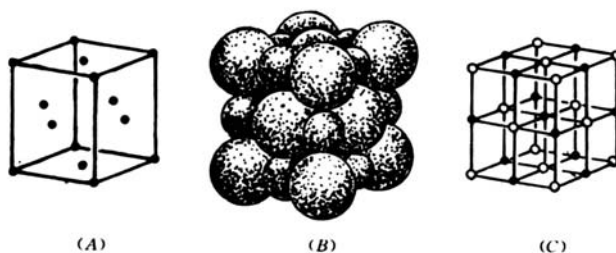
#### 1. NaCl 型结构

NaCl晶体结构是如图 1 所示的立方面心格子，属立方晶系 $Fm\bar{3}m$ 空间群， $a_0=0.5628\text{nm}$ 。阴离子按立方最紧密方式堆积，阳离子充填于全部的八面体空隙中，阴、阳离子的配位数都是 6。

属于 NaCl 型晶体结构的晶体有很多，列于表 1 中。

表 1 NaCl 型结构的晶体

化合物	晶胞参数(nm)	化合物	晶胞参数(nm)	化合物	晶胞参数(nm)	化合物	晶胞参数(nm)
NaCl	0.5628	BaO	0.5523	NiO	0.4168	CrN	0.4140
NaI	0.6462	CdO	0.4700	TiN	0.4235	ZrN	0.4610
MgO	0.4203	CoO	0.4250	LaN	0.5275		
CaO	0.4797	MnO	0.4435	TiC	0.4320		
SrO	0.5150	FeO	0.4332	ScN	0.4440		



(A) 立方面心格子 (B) 晶胞 (C) 晶胞绘制图

图 1 氯化钠晶体结构

#### 2. CsCl 型结构

CsCl晶体结构是立方原始格子(图 2)，属立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 空间群， $a_0=0.411\text{nm}$ 。Cl<sup>-</sup>处于立方原始格子的八个角顶上，Cs<sup>+</sup>位于立方体中心，阴、阳离子的配位数都是 8。

属于CsCl型晶体结构的晶体有CsBr、CsI、TlCl、NH<sub>4</sub>Cl。

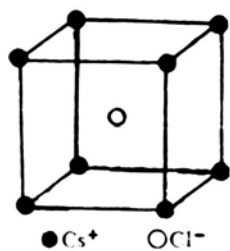


图 2 CsCl 晶体结构

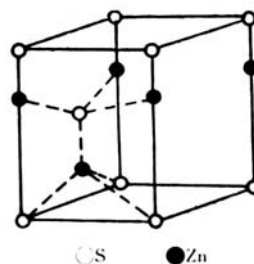


图 3 纤锌矿晶体结构

### 3. 纤锌矿( $\alpha$ -ZnS)型结构

纤锌矿( $\alpha$ -ZnS)的晶体结构属立方晶系 $P6_3mc$ 空间群,  $a_0=0.382\text{nm}$ ,  $c_0=0.625\text{nm}$ ,  $Z=2$ 。在纤锌矿结构中(图 3),  $S^{2-}$ 按六方紧密堆积排列,  $Zn^{2+}$ 充填于  $1/2$  的四面体空隙中, 阴、阳离子的配位数都是 4。

属于纤锌矿( $\alpha$ -ZnS)型晶体结构的晶体有 BeO、ZnO 和 AlN。

### 4. 闪锌矿( $\beta$ -ZnS)型结构

闪锌矿( $\beta$ -ZnS)的晶体结构属立方晶系 $F\bar{4}3m$ 空间群,  $a_0=0.540\text{nm}$ ,  $Z=4$ 。如图 4 所示的闪锌矿结构是立方面心格子,  $S^{2-}$ 位于立方面心的结点位置,  $Zn^{2+}$ 交错地分布于立方体内的  $1/8$  小立方体的中心, 阴、阳离子的配位数都是 4。如果将 $S^{2-}$ 看成是作立方最紧密堆积, 则  $Zn^{2+}$ 充填于  $1/2$  的四面体空隙中。

属于闪锌矿( $\beta$ -ZnS)型晶体结构的晶体有 $\beta$ -SiC、GaAs、AlP 和 InSb。

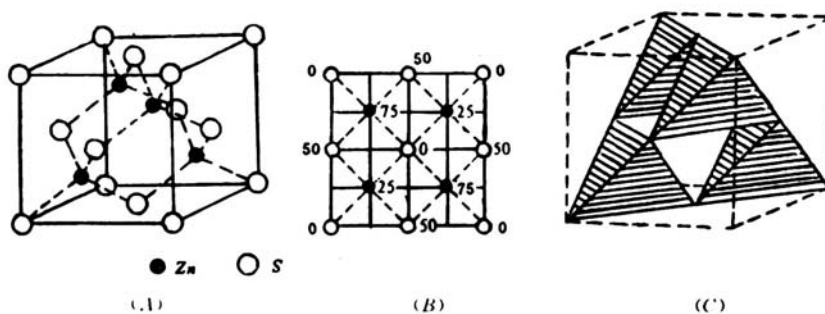


图 4 闪锌矿的晶体结构

### 5. CaF<sub>2</sub>型结构

萤石的晶体结构如图 5 所示, 属立方晶系 $Fm\bar{3}m$ 空间群,  $a_0=0.545\text{nm}$ ,  $Z=4$ 。Ca<sup>2+</sup>位于立方面心的结点位置, F位于立方体内的八个小立方体的中心, Ca<sup>2+</sup>的配位数是 8, F的配位数是 4。在萤石结构中可以将Ca<sup>2+</sup>看成是作立方紧密堆积, F充填于全部四面体空隙中, 而全部的八面体空隙都没有被充填, 因此, 在结构中八个F离子之间就形成一个“空洞”, 这

些“空洞”为F离子的扩散提供了条件。

属于萤石型晶体结构的晶体有BaF<sub>2</sub>、PbF<sub>2</sub>、SnF<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>和UO<sub>2</sub>，还有一些晶体的结构与萤石的完全相同，只是阴、阳离子的位置完全互换，如Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O等。

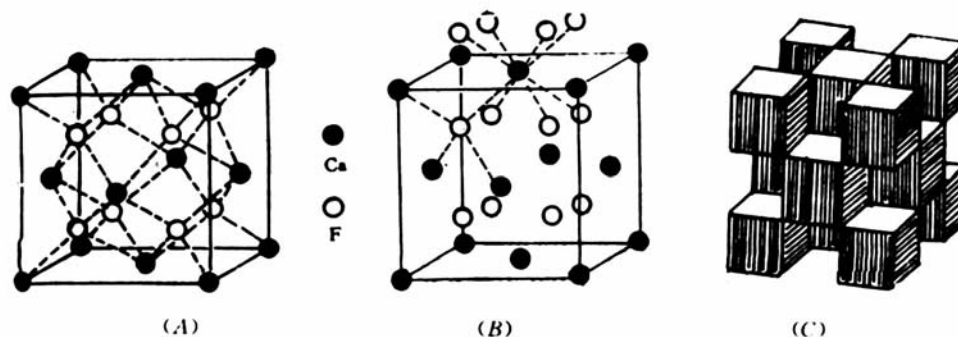


图5 萤石晶体结构

## 6. 金红石(TiO<sub>2</sub>)型结构

金红石(TiO<sub>2</sub>)的晶体结构以及结构中Ti—O八面体链的排列示于图6中，金红石结构属四方晶系P4<sub>2</sub>/mnm空间群，a<sub>0</sub>=0.459nm，c<sub>0</sub>=0.459nm，Z=2。金红石结构为四方原始格子，Ti<sup>4+</sup>位于四方原始格子的结点位置，体中心的Ti<sup>4+</sup>自成另一套四方原始格子，O<sup>2-</sup>在晶胞中处于一些特定位置上，Ti<sup>4+</sup>的配位数是6，O<sup>2-</sup>的配位数是3。

金红石结构中Ti-O八面体以共棱的方式排成链状，晶胞中心的链和四角的Ti-O八面体链的排列方向相差90°，链与链之间由Ti-O八面体以共顶相连。如果把O<sup>2-</sup>看成近似于六方紧密堆积，则Ti<sup>4+</sup>位于1/2的八面体空隙之中。

属于金红石型晶体结构的晶体有GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>、NbO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、CoO<sub>2</sub>、MnF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>。

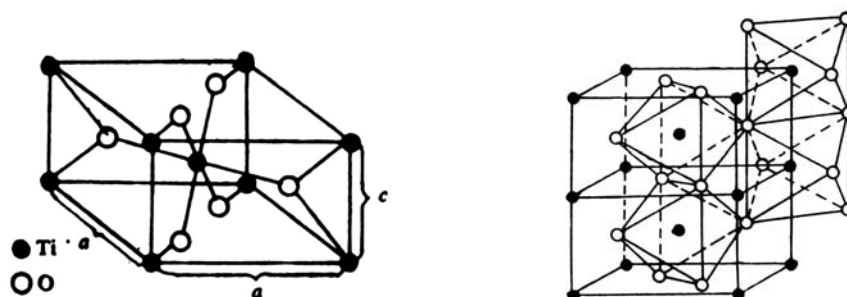


图6 金红石晶体结构以及结构中 Ti-O 八面体链的排列

## 7. CdI<sub>2</sub>型结构

CdI<sub>2</sub>型晶体结构属于三方晶系P $\bar{3}m$ 空间群，a<sub>0</sub>=0.424nm，c<sub>0</sub>=0.684nm，Z=1。Cd<sup>2+</sup>在单位晶胞中占有六方原始格子的结点位置，I交叉分布在三个Cd<sup>2+</sup>形成的三角形中心的上、下

方，因此， $\text{CdI}_2$ 结构就相当于两层 $\text{I}^-$ 离子中间夹一层 $\text{Cd}^{2+}$ 离子。 $\text{Cd}^{2+}$ 的配位数是 6， $\text{I}^-$ 的配位数是 3。

属于 $\text{CdI}_2$ 型晶体结构的晶体有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 等。

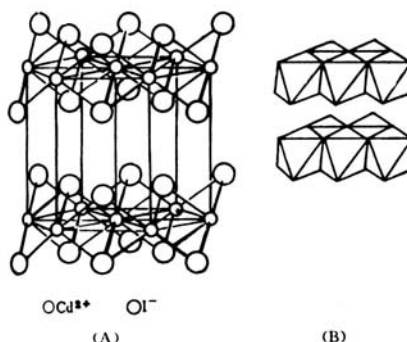


图 7  $\text{CdI}_2$ 型晶体结构(A)及层状多面体连接方式(B)

### 8. $\alpha$ -方石英型结构

$\alpha$ -方石英属于立方晶系 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 空间群， $a_0=0.713\text{nm}$ ， $Z=8$ 。如图 8 所示， $\alpha$ -方石英的晶胞中 $\text{Si}^{4+}$ 占有全部面心立方结点的位置和立方体内相当于八个小立方体中心的四个。每个 $\text{Si}^{4+}$ 都和四个 $\text{O}^{2-}$ 相连，硅氧四面体层与层之间以顶角相连。

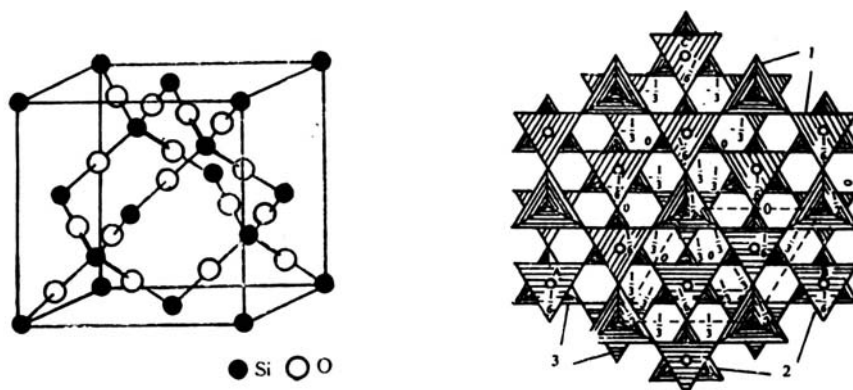


图 8  $\alpha$ -方石英的晶体结构及结构中硅氧四面体的连接方式

### 9. 刚玉( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )型结构

刚玉( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )型晶体结构属三方晶系 $R\bar{3}c$ 空间群， $a_0=0.514\text{nm}$ ， $\alpha=55^\circ 17'$ ， $Z=2$ 。如果用六方大晶胞表示， $a_0=0.475\text{nm}$ ， $c_0=1.297\text{nm}$ ， $Z=6$ (图 9)。刚玉结构中 $\text{O}^{2-}$ 按六方紧密堆积排列， $\text{Al}^{3+}$ 充填于  $2/3$  的八面体空隙， $\text{Al}^{3+}$ 在结构中有如图 9 中所示的三种分布形式。

属于刚玉型晶体结构的晶体有 $\text{a-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 等。

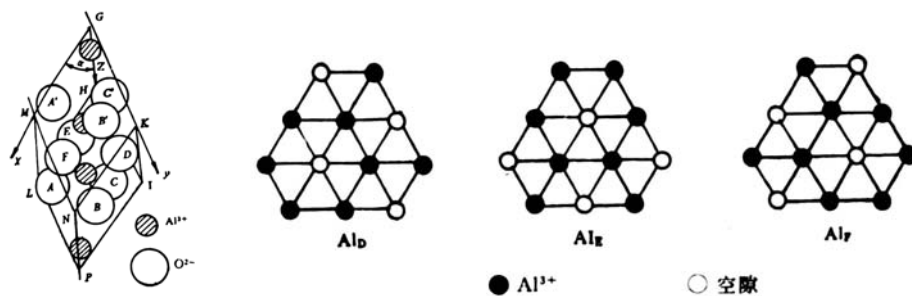


图9 刚玉晶体结构(菱面体晶胞)和结构中 $Al^{3+}$ 的三种不同排列方式

### 10. 钙钛矿型结构

钙钛矿的通式是 $ABO_3$ ，其中A代表一价或二价金属离子，B代表四价或五价金属离子。

具有钙钛矿型晶体结构的主要晶体列于表2中，其典型矿物为 $CaTiO_3$ 。

$CaTiO_3$ 在高温下属于立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 空间群， $a_0=0.385nm$ ， $Z=1$ 。低于 $600^\circ C$ 时为正交晶系 $PCmm$ 空间群， $a_0=0.537nm$ ， $b_0=0.764nm$ ， $c_0=0.544nm$ ， $Z=4$ 。 $CaTiO_3$ 结构中 $Ca^{2+}$ 占有立方体心的角顶位置， $O^{2-}$ 处于立方体心的面心位置，所以， $CaTiO_3$ 结构可以看成是由 $O^{2-}$ 和半径较大的 $Ca^{2+}$ 共同组成立方紧密堆积， $Ti^{4+}$ 充填在 $1/4$ 的八面体空隙中(图10)， $Ti^{4+}$ 的配位数是6， $Ca^{2+}$ 的配位数是12。

### 11. 尖晶石型结构

尖晶石的通式是 $AB_2O_4$ ，其中A代表二价金属离子，B代表三价金属离子，典型晶体是 $MgAl_2O_4$ ，其晶体结构以及结构中多面体的连接方式如图11所示，属于立方晶系 $Fd\bar{3}m$ 空间群， $a_0=0.808nm$ ， $Z=8$ 。结构中 $O^{2-}$ 可看成是立方紧密堆积， $Mg^{2+}$ 充填于 $1/8$ 的四面体空隙中， $Al^{3+}$ 充填于 $1/2$ 的八面体空隙中，八面体之间以共棱方式、八面体与四面体之间以共顶方式相连。

具有尖晶石型晶体结构的主要晶体列于表3中。

表2 具有钙钛矿型结构的主要晶体

氧化物 (1+5)	氧化物 (2+4)			氧化物 (3+3)	氧化物 (1+2)
$NaNbO_3$	$CaTiO_3$	$SrZrO_3$	$CaCeO_3$	$YAlO_3$	$KNgF_3$
$KNbO_3$	$SrTiO_3$	$BaZrO_3$	$BaCeO_3$	$LaAlO_3$	$KniF_3$
$NaWO_3$	$BaTiO_3$	$PbZrO_3$	$PbCeO_3$	$LaCrO_3$	$KZnF_3$
	$PbTiO_3$	$CaSnO_3$	$BaPrO_3$	$LaMnO_3$	
	$CaZrO_3$	$BaSnO_3$	$BaHfO_3$	$LaFeO_3$	

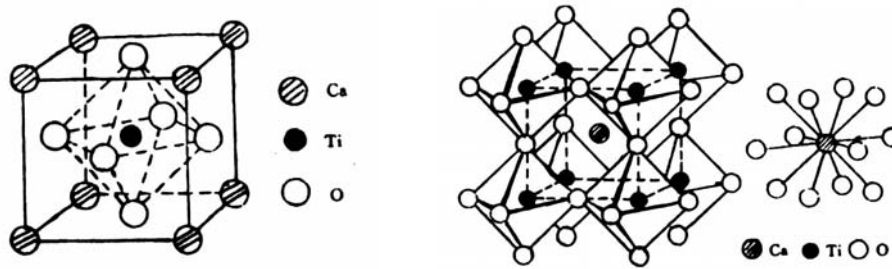


图 10  $\text{CaTiO}_3$ 的晶体结构

表 3 具有钙钛矿型结构的主要晶体

氟、氰化合物	氧化物				硫化物
$\text{BeLi}_2\text{F}_4$	$\text{TiMg}_2\text{O}_4$	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	$\text{CoCo}_2\text{O}_4$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{MnCr}_2\text{S}_4$
$\text{MoNa}_2\text{F}_4$	$\text{VMg}_2\text{O}_4$	$\text{CdCr}_2\text{O}_4$	$\text{CuCo}_2\text{O}_4$	$\text{MnAl}_2\text{O}_4$	$\text{CoCr}_2\text{S}_4$
$\text{ZnK}_2(\text{CN})_4$	$\text{MgV}_2\text{O}_4$	$\text{ZnMn}_2\text{O}_4$	$\text{FeNi}_2\text{O}_4$	$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	$\text{FeCr}_2\text{S}_4$
$\text{CdK}_2(\text{CN})_4$	$\text{ZnV}_2\text{O}_4$	$\text{MnMn}_2\text{O}_4$	$\text{GeNi}_2\text{O}_4$	$\text{MgGa}_2\text{O}_4$	$\text{FeNi}_2\text{S}_4$
$\text{MgK}_2(\text{CN})_4$	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\text{TiZn}_2\text{O}_4$	$\text{CaGa}_2\text{O}_4$	
	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	$\text{MgIn}_2\text{O}_4$	
	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$		$\text{FeIn}_2\text{O}_4$	

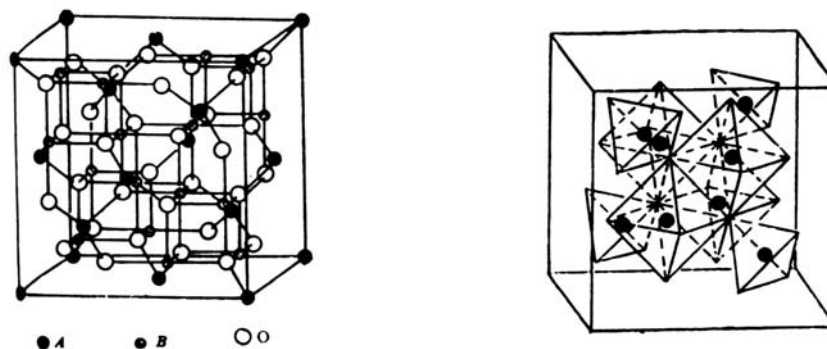


图 11 尖晶石的晶体结构以及结构中多面体的连接方式

### 三、实验仪器设备及流程

各种晶体结构模型。

### 四、实验操作步骤

1. 就以上 11 种典型的化合物晶体结构，对照模型，搞清各晶体结构中正负离子的配位关系、密堆关系，熟悉其晶胞。
2. 试作 1~2 种晶体模型。

### 五、数据处理

请在试验过程中完成下表

典型晶体结构

类型	名称	配位关系		密堆关系		单位晶胞内“分子数”	晶系
		正离子 CN	负离子 CN	负离子堆 积方式	正离子填 充方式		
	氯化钠						
	氯化铯						
	纤锌矿						
	闪锌矿						
	碘化镉						
	金红石						
	萤石						
	钙钛矿						
	尖晶石						

## 六、分析讨论题

1. 试列举 10 种典型的化合物晶体结构。
2. 请说明你所制作的晶体模型的晶体结构特征。