

硫酸盐类晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的结晶方位与晶体的形貌*

仲维卓 王步国 施尔畏 华素坤
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文从硫酸盐类晶体中负离子配位多面体的结晶方位和相互联结的稳定性出发,探讨了硫酸盐类晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与晶体结晶形貌之间的关系;认为 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与金属阳离子 (Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ...) 结合时,由于晶体结构和生长条件(如温度、过饱和度等)的不同,在晶体各族晶面上的叠合速率和取向不同,晶体的结晶形貌迥然有别.晶体的结晶形貌与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体在晶体中的结晶方位密切相关,四面体的面和棱的法线 (L^2) 所对向的晶面,生长速率慢,顽强显露,均属晶体的板面;四面体的顶角所指向的晶面,生长速率快,显露面积小,经常消失.

关键词 硫酸盐晶体, 负离子配位多面体, 键合能, 结晶形貌

1 引言

晶体的结晶形貌主要是由晶体内部结构所决定的;但是一种晶体在不同的生长条件下的形貌可呈现多种形态,俗称晶体的结晶习性.研究晶体的结晶习性能反馈出晶体的生长过程和生长机理.关于晶体生长机理的研究,当前人们对表面粗糙化相变模型给予了极大的关注;近年来采用计算机对晶体生长过程进行模拟研究也发展较快^[1,2].D. Aquilano 等人从晶体中原子与原子间的势能函数出发,研究了 CaSO_4 晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 之间的键合,给出了晶体的结晶形貌^[3].在硫酸盐晶体中,金属阳离子 (Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ...) 和硫酸根 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 可结合成多种晶体,其中氧原子围绕硫原子构成 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体具有等轴对称特征,其结晶方位与晶体的结晶形貌密切相关.

2 几种硫酸盐晶体的结构与结晶形貌

2.1 重晶石(BaSO_4)

斜方晶系,对称性 $3L^23PC$,空间群 $Pnma$,晶体常呈板状,板面为 $c(001)$,而 $a(110)$ 和 $b(010)$ 面则很少显露,如图 1(a)~(d).晶体中有两种配位结构,一种是 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体,另一种是 $[\text{Ba-O}_{12}]^{2-}$ 立方八面体, Ba^{2+} 周围有七个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体并与其中的 12 个 O^{2-} 相连,配位数为 12.硫酸根 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体在晶体中的结晶方位是四面体棱的法线 (L^2) 方向对向 $c(001)$,四面体的顶角指向 $a(100)$ 和 $b(010)$,见图 1(c, f).

2.2 硬石膏(CaSO_4)

斜方晶系,对对称性 $3L^23PC$,空间群 $Cmcm$,晶体常呈板状, $m\{010\}$ 面族顽强显露, $c\{001\}$ 和 $a\{100\}$ 面族却十分罕见,如图 2(a, b).晶体中有两种配位结构,一种是 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体,另一种是 $[\text{Ca-O}_8]^{1+}$ 立方体, Ca^{2+} 周围有六个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与之相连,见图 2(c).

* 1995年10月23日收到初稿, 12月4日收到修改稿

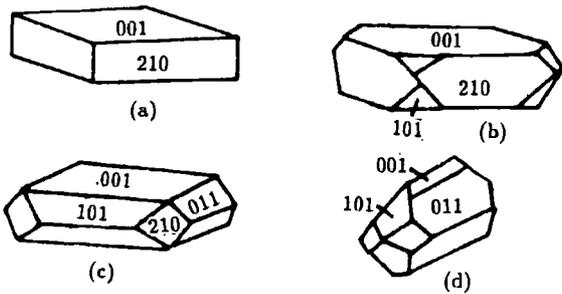


图 1(a~d) 重晶石晶体的结晶形貌
Fig.1(a~d) The morphology of barite crystals

在 c 轴方向 Ca^{2+} 有两个键与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体相连, 而在 a 轴和 b 轴方向只有一个键与之相连; 硫酸根 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的棱与 $b(010)$ 面平行, 四面体的顶角指向 $a(100)$ 和 $c(001)$ 面.

2.3 石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

单斜晶系, 对称性 L^2PC , 空间群 $C2/c$, 晶体常呈板状, 板面为 $b\{010\}$, 如图 3(a, b). 晶体中有两种配位结构, 一种是 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体, 另一种是 $[\text{Ca}-\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})]^{10-}$ 立方体, Ca 为八配位, 其中有六个氧和两个 H_2O 与之相连, Ca^{2+} 与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体构成双层结构, 见图 3(c), H_2O 分布于双层之间, 与 $b\{010\}$ 面族平行.

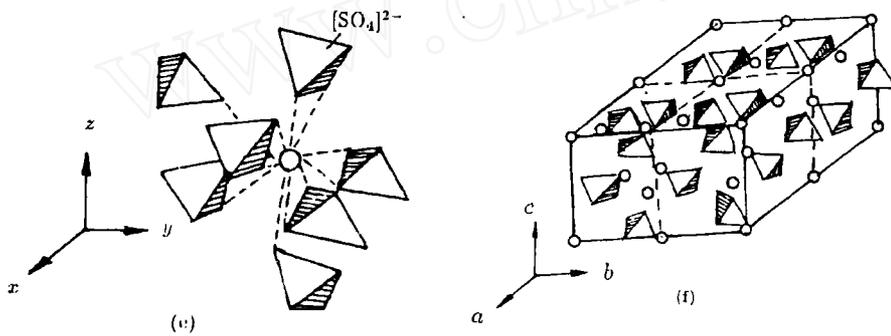


图 1(c, f) 重晶石晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ba^{2+} 结晶方位
Fig.1(c, f) The orientations of $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedra and Ba^{2+} in barite

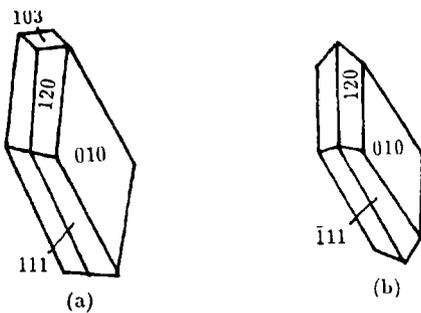


图 2(a), (b) 硬石膏晶体的结晶形貌
Fig.2(a), (b) The morphology of anhydrite crystals

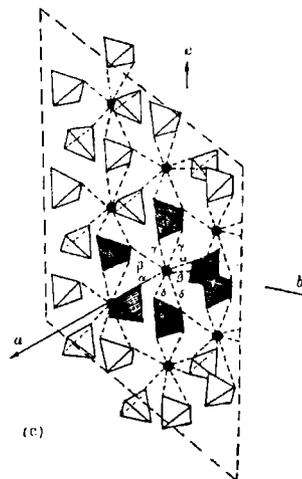


图 2(c) 硬石膏晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 结晶方位
Fig.2(c) The orientation of $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedra and Ca^{2+} in anhydrite

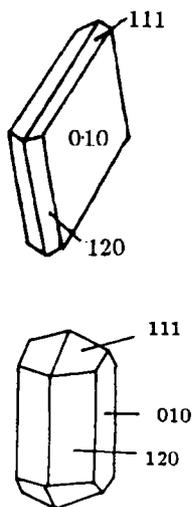


图 3(a), (b) 石膏晶体的结晶形貌
Fig.3(a), (b) The morphology of gypsum crystals

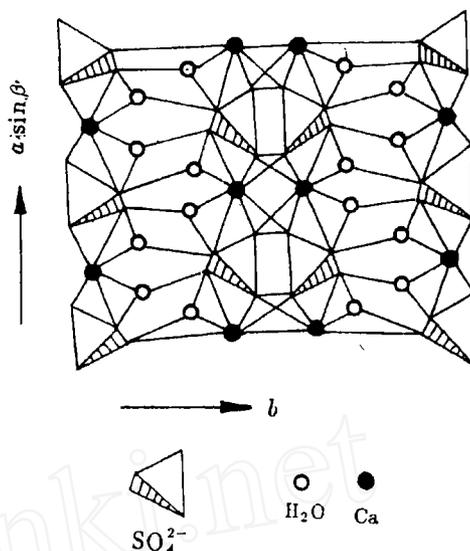


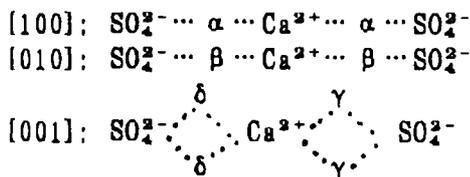
图 3(c) 石膏晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 和 H_2O 结晶方位
Fig.3(c) The orientation of $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedra and Ca^{2+} and H_2O in gypsum

3 硫酸盐类晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的结晶方位与晶体的结晶形貌

在硫酸盐类晶体中，金属阳离子 (M^{2+}) 与硫酸根 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体构成以板状为特征的晶体结晶形貌，具有明显的各向异性。从 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的结晶方位与晶体的结晶形貌的关系中可以看出， $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的棱之法线方向所对向的面族顽强显露，呈板面，四面体的顶角所指向的面族则十分罕见。显然，这是一个结晶化学方面的问题，现从 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 键合的角度来进行分析。

3.1 硬石膏晶体中 Ca^{2+} 与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的键合

硬石膏中 Ca^{2+} 与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体间的键合形式可以从图 2(c) 中看出，有 α 、 β 、 γ 和 δ 四种形式，即：



对其键长和势能间的关系，D. Aquilano 等人曾进行过计算^[3]，结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出，在 a 轴方向 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 相连，距离最近，势能最大，四面体的棱与成键方向一致，故该方向生长速率快； b 轴方向 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体 Ca^{2+} 的距离较远，势能小，成键方向与四面体棱形成一定的角度，造成了该方向生长速度慢；而 c 轴方向 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 之间有两个成键，增加了联结的稳定性，尽管每个顶角距 Ca^{2+} 较远，但有两个自由端可以成键，因而促进了在 c 轴方向的快速生长。

3.2 硬石膏 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体结晶方位在不同方向上的有效线度

硬石膏中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体为正四面体, 结晶过程中在不同方向上的有效线度不同. 四面体的棱线度最长, 其次是四面体的顶角到面, 以棱与棱之间的距离最短. 因此, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体在往晶面上叠合时由于叠合取向不同(角、棱和面), 在晶面法线方向上产生的有效线度不同.

表 1 硬石膏中 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 的键合能

Table 1 The bonding energy between SO_4^{2-} and Ca^{2+} in anhydrite

Ca-O bonds	Bonding length/nm	Bonding energy/ 10^{10} erg
α	0.2340	-0.16222
β	0.2464	-0.15660
γ	0.2510	-0.15431
δ	0.2563	-0.15167

3.3 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体 Ca^{2+} 联结的稳定性

根据鲍林第三法则, 在一个配位体的结构中, 公用棱特别是公用面的存在, 会降低这个结构的稳定性^[4], 这是因为配位体以面相联结时, 两个配位体中的阳离子之间的距离最近, 斥力最大, 以四面体的顶角相联结时斥力最小, 以棱联结时斥力居于两者之间. 在硬石膏中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 $[\text{CaO}_8]^{14-}$ 是以顶角联结, 但是四面体中氧原子与 Ca^{2+} 之间的键长、键角和势能各不相同(如图 2c 和表 1). 因此 Ca^{2+} 与 S^{6+} 之间在 a 、 b 、 c 方向的斥力之大小顺序为: $[010] > [100] > [001]$, 与实际晶体的相对生长速率是吻合的. 由于 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 在 (001) 面上叠合时的稳定性好、生长速率快, 因而容易消失; 在 (010) 面上叠合时稳定性最差, 故 $\{010\}$ 面族顽强显露. 同样, 重晶石(BaSO_4)中的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体是以棱之法线方向所对向 $\{001\}$ 面族, 以四面体的顶角指向 $\{100\}$ 和 $\{010\}$ 面族, 故晶体的板面常为 $\{001\}$, 而 $\{001\}$ 和 $\{010\}$ 两个面族由于生长速率快, 极易消失, 故十分罕见, 如图 1(a~d).

4 讨论

从硫酸盐类晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 结晶方位与晶体各个面族的对应关系以及四面体与各族晶面上阳离子(Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} ...)联结的稳定性和有效线度来讨论晶体的结晶形貌形成机理.

4.1 硫酸盐类晶体中各个面族的生长速率与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 的结晶方位

$[\text{SO}_4]^{2-}$ 为硫酸盐类晶体中的基本结构单元, 分布在阳离子的周围. 硬石膏中 Ca^{2+} 位于四个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体之间, 被八个氧包围, 构成立方体 $[\text{CaO}_8]^{14-}$; 重晶石中 Ba^{2+} 位于七个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体中, 被 12 个氧所包围, 构成立方八面体; 在石膏中 Ca^{2+} 与四个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体和两个 H_2O 分子相连接, 形成八面体, 晶体中的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 负离子配位多面体是以顶角相联结, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体在晶体各面族晶面上联结的稳定性和各族晶面生长速率的关系, 前面已进行过讨论. 另外, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体往各族晶面上叠合时的有效线度也是影响晶体生长速率差异的一个重要因素. 四面体棱的法线方向所对向的晶面, 在晶面法线方向上, 该四面体的有效线度最短; 顶角所对向的晶面, 在晶面法线方向上的有效线度大, 故同一个四面体, 以棱的法线(L^2)方向与晶面联结和以顶角方向与晶面联结时的有效线度不同. 故影响了在不同方向上的生长速率.

4.2 硫酸盐类晶体中的生长单元

从 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体的结晶方位和四面体往晶体各族晶面上联结的稳定性考虑, 在晶体生长过程中以 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体作为生长单元和阳离子联结, 构成大维度的生长单元往晶体各面

族上叠合, 能够合理解释各族晶面生长速率的差异和晶体结晶形貌的形成机理. M. Rubbo^[3] 等人从化学键的势能函数出发, 计算给出了泻利盐 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 晶体中 $[\text{Mg}-\text{O}_6]^{10-}$ 八面

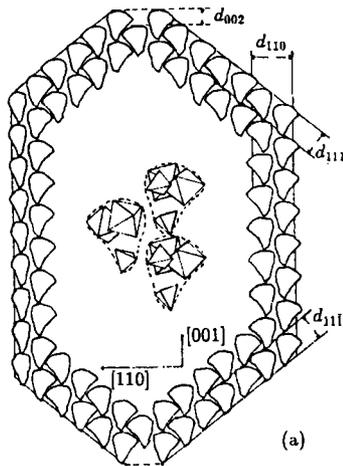


图 4(a) 泻利盐晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体和 $[\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ 八面体结晶方位与 (110) 和 (111) 面的对应关系

Fig.4(a) The corresponding relation between the orientations of $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedra and $[\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ octahedra in epsomite and (110), (111) faces of the crystal

4.3 硫酸盐类晶体的结晶习性

以 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 为晶体的生长基元, 考虑生长基元在晶体各面族上叠合时的取向和金属阳离子联结的稳定性, 合理解释了晶体结晶形貌的形成机理. 众所周知, 同一种晶体可以有数种结晶形貌, 图 1, 2 所示. 从晶体的生长基元的角度分析, 在不同的温度、压力和介质等物理化学条件下, 溶液的结构和过饱和度将发生变化, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 与阳离子联结的能力不同, 生成不同维度的生长基元, 而不同维度的生长基元在晶体各面族上叠合时的取向和速率各不相同, 表现在晶体结晶形貌的差异上, 在氧化物晶体中是十分普遍的^[6]; 硫酸盐类晶体的结晶习性和形貌也说明了这一点.

总而言之, 硫酸盐类晶体的结晶化学特征是以 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体结构基元与金属阳离子 (M^{2+} 、 M^+) 所构成. $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体分布于金属阳离子周围, 四面体中的氧与金属阳离子形成六配位、八配位和十二

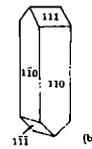


图 4(b) 泻利盐晶体的结晶形貌

Fig.4(b) The morphology of epsomite crystal and $[\text{SO}_4]^{2-}$ 所构成的结构基元与晶体结晶形貌间的对应关系, 如图 4(a) 所示. 从图 4(a) 中可以看出, 晶体中 $[\text{Mg}-\text{O}_6]^{10-}$ 八面体棱的法线方向和 (110)、(111) 面的法线平行, 故它们的晶面生长速率慢, 顽强显露; 而 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体和 $[\text{Mg}-\text{O}_6]^{10-}$ 八面体的顶角指向 (001), 故 (001) 面生长速率快, 经常消失, 图 4(b) 是泻利盐晶体的结晶形貌. 再如, 在黄钾铁矾 ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$) 中 $[(\text{KFe})(\text{OH})_6]^{2-}$ 的八面体与晶面 $c(0001)$ 面平行^[6], 如图 5, 与刚玉 (Al_2O_3) 中的 $[\text{Al}-\text{O}_6]^{9-}$ 的八面体结晶方位相同^[6], 其晶体的 $c(0001)$ 面都是比较发育而屡见不鲜的.

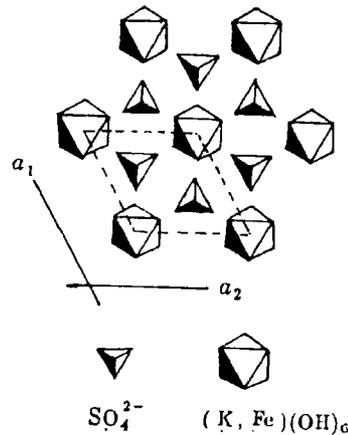


图 5 黄钾铁矾晶体中 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体和 $[(\text{K}, \text{Fe})\text{O}_6]^{8-}$ 八面体的结晶方位与晶体中 $c(0001)$ 面的对应关系

Fig.5 The corresponding relation between the orientations of $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedra and $[(\text{K}, \text{Fe})\text{O}_6]^{8-}$ octahedra in jarosite and (0001) face of the crystal

配位的结构, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体中的氧与金属阳离子之间的键长和键角即它们之间的势能大小决定了 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体在晶体中的结构取向和结晶方位, 四面体的结晶方位与晶体的结晶形貌是息息相关的. 四面体的面和棱的法线方向所对向的晶面, 生长速率慢, 顽强显露, 均属晶体的板面, 四面体的顶角所指向的晶面, 生长速率快, 显露面就小, 经常消失. 由此可见, 晶体的结晶形貌与晶体中结构基元的取向密切相关, 负离子配位多面体生长基元在各面族上叠合时的取向和稳定性受晶体结构和生长时的物理化学条件的制约, 合理解释了晶体各族晶面生长速率的差异和晶体结晶形貌的多样性, 硫酸盐类晶体的结晶习性也不例外.

研究晶体的结晶习性, 有助于对晶体形成机理的了解, 通过对晶体结晶习性的了解和形成机理的研究, 就可以运用晶体结晶习性的规律对晶体生长进行设计和改进, 为生长理想优质晶体提供理论依据.

参 考 文 献

- 1 Liu X Y, Bennema P. *J. Cryst. Growth*, 1994, **139**: 179.
- 2 Rubbo M, Aquilano D, Franchin-angel M. *J. Cryst. Growth* 1985, **71**: 470.
- 3 Aquilano D, Rubbo M, Catti M. *J. Cryst. Growth*, 1992, **125**: 519.
- 4 唐有祺. 结晶化学. 北京: 高等教育出版社, 1957. 182.
- 5 Blackburn W H, Dennen W H. *Principles of Mineralogy*. Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, Iowa, 1988. 289.
- 6 仲维卓著. 人工水晶. 北京: 科学出版社, 1994. 547.

Relationship Between the Orientation of Tetrahedral $[\text{SO}_4]^{2-}$ in Sulfate Crystals and Their Morphology

ZHONG Weizhuo WANG Buguo SHI Erwei HUA Sukun

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The relationship between the orientation of tetrahedral $[\text{SO}_4]^{2-}$ in sulfate crystals such as barite, anhydrite, epsomite and jarosite and their morphology was studied from the standpoint of crystal chemistry, and the formation mechanism of their morphology was analysed according to the structural orientation of tetrahedral $[\text{SO}_4]^{2-}$ and the bonding energy between $[\text{SO}_4]^{2-}$ and metal ions $[M^{2+}]$ during growth. It was found that the morphology of sulfates is related to the orientation of tetrahedral $[\text{SO}_4]^{2-}$ in the crystal, i.e., the faces, the edges and faces of the tetrahedra normal to, are expected to grow slowly and observed in final form; in contrast, the faces, the vertices of the tetrahedra pointing to, usually grow fast, and will disappear.

Key words sulfate crystals, anion coordinated polyhedra, bonding energy, morphology