中 国 科 学
1988 年 9 月　　B 辑　　第 9 期

等结构化合物中离子半径的晶胞体积效应

张金民　　叶大年
（中国科学院地质研究所，北京）

摘　　要

本文从晶体结构的角度，证明等结构化合物晶胞边长、晶胞体积与离子半径之间存在以下关系：

（1）多元化合物 $A_mB_n\cdots X_p$ 的晶胞体积 V 与某种阳离子如 A 的半径之间有关系式：

$$V = (a + br_A)(r_X + r_A)^3 \qquad (a, b \text{ 为常数}).$$

（2）对于二元化合物关系式为：

$$V = k(r_X + r_A)^3 \qquad (k \text{ 为常数}).$$

（3）由以上关系式可推得二元化合物 V 与 r_A^3 成近似直线关系，多元化合物 V 与 r_A^3 之间易表现为曲线关系，但 r_A 变化不大时仍近似为直线，另外 V 与 r_A 也成近似线性关系。

（4）二元化合物晶胞边长与 r_A 成线性关系，多元化合物无此线性关系。

关键词：等结构化合物，晶胞体积，离子半径

一、引　　言

离子半径是晶体化学中的重要概念。Shannon 和 Prewitt 所提出的有效离子半径被广泛引用，而他们发现了一个惊人的结果，即等结构化合物晶胞边长 a 与阳离子半径 r，或单位晶胞体积 V 与 r^3 之间成线性关系[1,2]。这种线性关系可用来预测新化合物的形成、固溶体的体积效应、过渡族离子的电子自旋状态，也可用来检验晶胞参数的精度，以至当无结构数据时可预测离子半径，实际上，Shannon 和 Prewitt 的有效离子半径中有些数据便是由此得到的。但这一关系的晶体化学机制尚不清楚，因此还是一种经验关系。只有从晶体结构的特点证明这种关系的成立，才能由经验上升为理论，也才能更好地使用这一线性关系，更合理地解释偏离直线的异常。本文的目的就在于从晶体内部结构出发，弄清这一关系成立的机制和条件，同时引出了几种其他类型的关系。

二、关系式的推导

考虑三元等结构化合物 $A_mB_nX_p$，对于二元化合物 A_mX_p 可简化（见下文），对于更复杂的化合物则可类推。

1987 年 4 月 15 日收到修改稿。

图 1 为 $A_mB_nX_p$ 的单位晶胞示意图. 若将原点设在某一离子质点上，经过若干化学键 A—X 和 B—X，即通过若干键向量 $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ 和 $\boldsymbol{\omega}_j$，总可以找到一条途径，沿 $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ 和 $\boldsymbol{\omega}_j$ 所组成的键链，由原点 $O(0,0,0)$行进至 $E(1,1,1)$，于是 $\boldsymbol{OE}=\sum_i \boldsymbol{\varepsilon}_i+\sum_j \boldsymbol{\omega}_j$ $(i,j=1,2,3,\cdots)$.

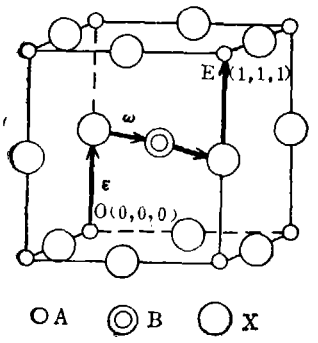

图 1 晶体结构中键链示意图 (沿粗线所示键链由(0,0,0)行至(1,1,1)).

$\boldsymbol{OE}$ 在三个晶轴上的投影即 a，b 和 c，分别为各个 $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ 和 $\boldsymbol{\omega}_j$ 在相应轴上的投影之和，于是

$$a=\sum_i \varepsilon_i\cos\alpha_i+\sum_j \omega_j\cos\alpha_j,$$

$$b=\sum_i \varepsilon_i\cos\beta_i+\sum_j \omega_j\cos\beta_j,$$

$$c=\sum_i \varepsilon_i\cos\gamma_i+\sum_j \omega_j\cos\gamma_j,$$

其中 $\alpha_i,\beta_i,\gamma_i$ 分别是 $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ 与 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 或 $\boldsymbol{c}$ 的夹角，而 $\alpha_j,\beta_j,\gamma_j$ 分别表示 $\boldsymbol{\omega}_j$ 与 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 或 $\boldsymbol{c}$ 的夹角. 按照 Pauling 第一规则，键长等于阴、阳离子半径之和，即 $\varepsilon_i=r_X+r_A$，$\omega_j=r_X+r_B$，所以

$$a=\sum_i (r_X+r_A)\cos\alpha_i+\sum_j (r_X+r_B)\cos\alpha_j, \tag{1}$$

$$b=\sum_i (r_X+r_A)\cos\beta_i+\sum_j (r_X+r_B)\cos\beta_j, \tag{2}$$

$$c=\sum_i (r_X+r_A)\cos\gamma_i+\sum_j (r_X+r_B)\cos\gamma_j. \tag{3}$$

容易理解，在三元化合物 $A_mB_nX_p$ 中，即使 X 和 B 相同而只是 A 不同，A 离子半径的变化也将导致结构的调整，因为这时必须满足配位多面体匹配的要求. 因此，这时的原子分数坐标有较明显的变化，故 $\alpha_i,\beta_i,\gamma_i$ 等不为恒定值，所以晶胞边长与 r_A 之间不存在良好的线性关系.

从方程(1)—(3)所表示的晶胞边长可得到晶胞体积. 设 X—B 键长为 X—A 键长的 t 倍，于是 $r_X+r_B=t(r_X+r_A)$，代入(1)—(3)式得

$$\begin{aligned}a&=\sum_i (r_X+r_A)\cos\alpha_i+\sum_j t(r_X+r_A)\cos\alpha_j\\&=(r_X+r_A)\left(\sum_i \cos\alpha_i+t\sum_j \cos\alpha_j\right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}b&=\sum_i (r_X+r_A)\cos\beta_i+\sum_j t(r_X+r_A)\cos\beta_j\\&=(r_X+r_A)\left(\sum_i \cos\beta_i+t\sum_j \cos\beta_j\right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c&=\sum_i (r_X+r_A)\cos\gamma_i+\sum_j t(r_X+r_A)\cos\gamma_j\\&=(r_X+r_A)\left(\sum_i \cos\gamma_i+t\sum_j \cos\gamma_j\right).\end{aligned}$$

于是直角晶胞体积为：

$$V = abc = (r_X + r_A)^3\left(\sum_i \cos\alpha_i + t\sum_i \cos\alpha_i\right)$$
$$\times\left(\sum_i \cos\beta_i + t\sum_i \cos\beta_i\right)\left(\sum_i \cos\gamma_i + t\sum_i \cos\gamma_i\right). \tag{4}$$

当阴离子X固定时，等结构化合物 $A_mB_nX_p$ 中只有 r_A 和 r_B 为变量，因此可以合理地假设各夹角 α_i，β_i，γ_i 等为 r_A 和 r_B 的函数，又 t 也为 r_A 和 r_B 的函数，所以(4)式中 $(r_X + r_A)^3$ 之后各项乘积为 r_A 和 r_B 的函数，于是直角晶胞体积可表示为：

$$V = f(r_A, r_B)(r_X + r_A)^3. \tag{5}$$

对于非直角晶胞，轴角也可以表示为 r_A 和 r_B 的函数，因此其体积同样可表示为方程(5)。

对于同一个问题，还可以从另一个角度考虑。首先考虑一个配位多面体的体积。由X离子组成的包围A离子的八面体体积为：

$$V_o = \frac{4}{3}(r_X + r_A)^3.$$

对于正四面体和正立方体，其体积分别为：

$$V_t = \frac{8\sqrt{3}}{27}(r_X + r_A)^3,$$

$$V_c = \frac{8\sqrt{3}}{9}(r_X + r_A)^3.$$

一般地，可以证明，任意一个配位正多面体的体积可写做

$$V_p = C(r_X + r_A)^3 \quad (C \text{ 为常数}),$$

再考虑单位晶胞体积。若 $A_mB_nX_p$ 的晶胞中分子数为 Z，则阳离子A占据 Zm 个配位多面体。假设这些配位多面体的体积之和占整个晶胞体积的 $p\%$，则晶胞体积为：

$$V = 100/p \cdot Zm \cdot V_p = 100/p \cdot Zm \cdot C(r_X + r_A)^3$$
$$= p'(r_X + r_A)^3. \tag{6}$$

同样地，对于 $A_mB_nX_p$，当X固定时，只有 r_A 和 r_B 为变量，所以可设 $p' = f(r_A, r_B)$，这时便得到(5)式。

假定 $f(r_A, r_B)$ 在等结构所容许的阳离子半径范围内有直到 n 阶偏导数，根据二元函数的 Taylor 公式得：

$$f(r_A, r_B) = f(r_A^0, r_B^0) + \left[(r_A - r_A^0)\frac{\partial}{\partial r_A} + (r_B - r_B^0)\frac{\partial}{\partial r_B}\right]f(r_A^0, r_B^0)$$
$$+ \frac{1}{2!}\left[(r_A - r_A^0)\frac{\partial}{\partial r_A} + (r_B - r_B^0)\frac{\partial}{\partial r_B}\right]^2 f(r_A^0, r_B^0) + \cdots$$

其中 r_A^0，r_B^0 分别为某一A离子和某一B离子的半径。由于 $(r_A - r_A^0)$ 和 $(r_B - r_B^0)$ 一般都很小，二次项以后各项可略去，于是得到

$$f(r_A, r_B) \approx f(r_A^0, r_B^0) - r_A^0\frac{\partial}{\partial r_A}f(r_A^0, r_B^0) - r_B^0\frac{\partial}{\partial r_B}f(r_A^0, r_B^0)$$
$$+ r_A\frac{\partial}{\partial r_A}f(r_A^0, r_B^0) + r_B\frac{\partial}{\partial r_B}f(r_A^0, r_B^0)$$
$$= a_0 + a_1 r_A + a_2 r_B. \tag{7}$$

表 1 三元化合物 $V/(r_O + r_A)^3$ 与 r_A 的关系

化合物	r_A	$V/(r_O + r_A)^3$	化合物	r_A	$V/(r_O + r_A)^3$	化合物	r_A	$V/(r_O + r_A)^3$
$AlSbO_4$	0.61	8.92	$YFeO_3$	1.10	3.83	$YCrO_3$	1.10	3.77
$CrSbO_4$	0.70	8.21	$GdFeO_3$	1.14	3.74	$GdCrO_3$	1.14	3.67
$GaSbO_4$	0.70	8.22	$EuFeO_3$	1.15	3.75	$EuCrO_3$	1.15	3.65
$FeSbO_4$	0.73	7.92	$SmFeO_3$	1.17	3.68	$SmCrO_3$	1.17	3.59
$RhSbO_4$	0.75	7.84	$NdFeO_3$	1.20	3.62	$NdCrO_3$	1.20	3.52
			$PrFeO_3$	1.22	3.58	$PrCrO_3$	1.22	3.49
			$LaFeO_3$	1.26	3.51	$LaCrO_3$	1.26	3.39
σ_{n-1}	0.05	0.43	σ_{n-1}	0.05	0.11	σ_{n-1}	0.05	0.13
线性相关系数	−0.998		线性相关系数	−0.995		线性相关系数	−0.999	

a_0, a_1, a_2 为常数. 当 B 离子也相同时,(7)式退化为:

$$f(r_A, r_B) = a + br_A,$$

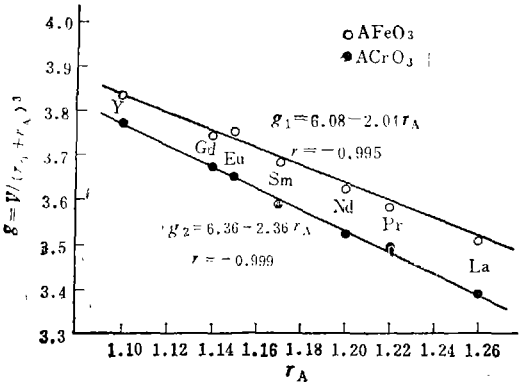

图 2 钙钛矿型化合物 $AFeO_3$ 和 $ACrO_3$ $V/(r_O + r_A)^3$ 与 r_A 的关系

代入方程(5)得晶胞体积表达式:

$$V = (a + br_A)(r_X + r_A)^3 \quad (a, b \text{ 为常数}). \qquad (8)$$

根据方程(8),比值 $V/(r_X + r_A)^3$ 将随 r_A 呈线性变化. 实际晶体资料还表明, b 经常为负值,即比值 $V/(r_X + r_A)^3$ 与 r_A 成负相关关系.

表 1 列出了 $ASbO_4$, $AFeO_3$ 和 $ACrO_3$ 型化合物的 $V/(r_O + r_A)^3$ 比值以及 A 离子的半径,晶体结构数据取自文献 [4], 离子半径取 Shannon 和 Prewitt(1970) 的有效离子半径[5]. 随着 r_A 的增大,比值 $V/(r_O + r_A)^3$ 有规律地减小,二者之间的线性关系非常显著,即有关系式:

$$V/(r_O + r_A)^3 = a + br_A \quad (a, b \text{ 为常数})$$

证明方程(8)成立. 在上述实例中, b 为负值.

图 2 表示了钙钛矿型化合物 $AFeO_3$ 和 $ACrO_3$ 的 $V/(r_O + r_A)^3$ 比值 g 与 r_A 的关系,为很好的负斜率直线.

根据方程(8), V 对 $(r_X + r_A)^3$ 作图将得一曲线,且因 b 常为负值,即曲线的斜率随着 r_A 的增大(于是 $(r_X + r_A)^3$ 增大)而减小, 因而常形成上弯曲线. 曲线的弯度视方程 (8) 中 b/a 比值而定,一般情况下弯度不大,接近一条直线.

如果阳离子 B 不同,方程(5)中 $f(r_A, r_B)$ 也将不同,这时若以 V 对 $(r_X + r_A)^3$ 做图, 含有不同 B 离子的化合物将形成一组曲线簇.

二、二元化合物时的简化

对于二元化合物 A_mX_p, 方程(1)—(3)简化为:

$$a = \sum_i (r_X + r_A)\cos\alpha_i = (r_X + r_A)\sum_i \cos\alpha_i, \tag{9}$$

$$b = \sum_i (r_X + r_A)\cos\beta_i = (r_X + r_A)\sum_i \cos\beta_i, \tag{10}$$

$$c = \sum_i (r_X + r_A)\cos\gamma_i = (r_X + r_A)\sum_i \cos\gamma_i. \tag{11}$$

等结构 (isostructuralism) 有时又称为等型 (isotypism)，按照 Bloss[3] 的定义，是指两种或两种以上的化合物，其中原子的排列属相同的结构类型，亦即组成原子在结构位置上有着一一对应的关系．理想情况下，等结构的不同化合物，其晶胞只是尺寸的相似放大或缩小，其中原子的相对位置即分数坐标不变．对于简单的二元化合物，结构中不存在前述多元化合物中不同配位多面体间匹配的问题，因此原子的分数坐标对于同一个等结构系列基本为常数，若沿相同的路径从(0,0,0)行至(1,1,1)，所经各键的方向角，即方程(9)—(11)中 α_i, β_i, γ_i 近似为定值．同时，即使各个方向角略有差异，但其余弦值变化很小，接近常数，因为存在下列近似关系：

$\cos(\alpha_i + \Delta\alpha_i) - \cos\alpha_i \approx \dfrac{d\cos\alpha_i}{d\alpha_i} \cdot \Delta\alpha_i = -\sin\alpha_i \cdot \Delta\alpha_i$，而 $-1 \leqslant \sin\alpha_i \leqslant 1$，$\Delta\alpha_i \approx 0$，所以 $\sin\alpha_i \cdot \Delta\alpha_i \approx 0$，从而

$$\cos(\alpha_i + \Delta\alpha_i) \approx \cos\alpha_i.$$

因此(9)—(11)式中 $\sum_i \cos\alpha_i$, $\sum_i \cos\beta_i$, $\sum_i \cos\gamma_i$ 均接近于常数，于是有

$$a = k_1(r_X + r_A), \tag{12}$$

$$b = k_2(r_X + r_A), \tag{13}$$

$$c = k_3(r_X + r_A), \tag{14}$$

k_1, k_2, k_3 为常数．

所以，当阴离子相同时，晶胞边长与阳离子半径 r_A 成线性关系．

对于直角晶胞，其体积为：

$$V = abc = (r_X + r_A)^3 \sum_i \cos\alpha_i \sum_i \cos\beta_i \sum_i \cos\gamma_i$$

$$= k(r_X + r_A)^3 \quad (k \text{ 为常数}).$$

对于非直角晶胞，等结构系列轴角近似相等，不难证明，其体积仍可写做

$$V = k(r_X + r_A)^3.$$

因此，对于二元等结构化合物，恒有下式：

$$V = k(r_X + r_A)^3 \quad (k \text{ 为常数}). \tag{15}$$

表 2 列出了几个等结构系列二元化合物的单位晶胞体积与 $(r_X + r_A)^3$ 的比值，数据来源同表 1．

从表 2 可以看出，同一等结构系列，其 $V/(r_X + r_A)^3$ 值近似为一常数，表明方程(15)成立．

结合方程(6)，(15)式的成立意味着方程(6)中 p' 从而 p 也为常数，这表明，对于二元等结构系列，被充填配位多面体体积在整个晶胞体积中所占比例恒定，进而表明，阳离子半径的增

表 2 等结构化合物晶胞体积与 $(r_X + r_A)^3$ 的比值

NaCl 结构		金红石结构		萤石结构		氟铈矿结构		方铁锰矿结构	
化合物	$V/(r_X+r_A)^3$	化合物	$V/(r_X+r_A)^3$	化合物	$V/(r_X+r_A)^3$	化合物	$V/(r_X+r_A)^3$	化合物	$V/(r_X+r_A)^3$
NiO	7.93	CoF_2	8.14	AmO_2	12.28	AmF_3	8.62	Dy_2O_3	101.07
MgO	7.84	FeF_2	8.11	CmO_2	12.26	CeF_3	8.73	Fr_2O_3	100.30
NbO	7.94	MgF_2	7.91	NpO_2	12.21	EuF_3	8.71	Eu_2O_3	101.42
CoO	7.82	MnF_2	8.13	PaO_2	12.22	NdF_3	8.76	Gd_2O_3	101.25
MnO	7.92	PdF_2	8.12	PoO_2	12.36	PrF_3	8.71	Ho_2O_3	100.69
CdO	7.98	ZnF_2	8.05	HfO_2	12.40	PuF_3	8.66	In_2O_3	99.98
CaO	8.05	GeO_2	8.05	PrO_2	12.29	SmF_3	8.73	Lu_2O_3	99.82
BaO	8.01	MnO_2	8.09	PuO_2	12.26	HoF_3	8.96	Nd_2O_3	102.59
EuO	8.02	SnO_2	8.30	TbO_2	12.32	TmF_3	8.95	Sc_2O_3	98.74
		TaO_2	8.25	ThO_2	12.39	UF_3	8.65	Sm_2O_3	101.97
		TiO_2	8.16	UO_2	12.13			Tb_2O_3	101.48
								Tl_2O_3	100.19
								Tm_2O_3	99.94
								Y_2O_3	100.60
								Yb_2O_3	99.87
								Mn_2O_3	99.54
平均值 $\bar{X}$	7.95	平均值 $\bar{X}$	8.12	平均值 $\bar{X}$	12.28	平均值 $\bar{X}$	8.75	平均值 $\bar{X}$	100.59
$\sigma_{n-1}/\bar{X}$	0.0099	$\sigma_{n-1}/\bar{X}$	0.013	$\sigma_{n-1}/\bar{X}$	0.0066	$\sigma_{n-1}/\bar{X}$	0.013	$\sigma_{n-1}/\bar{X}$	0.0099

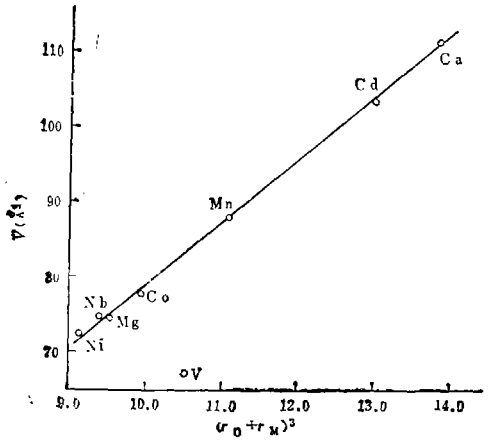

图 3 NaCl 结构化合物 MO 晶胞体积与 $(r_O + r_M)^3$ 的关系

大不仅引起它所充填的配位多面体的增大，同时还导致晶胞其余部分体积的增大，而且增大的速率与被充填配位多面体相同.

根据方程(15)，对于同一个等结构系列，若将晶胞体积对 $(r_X + r_A)^3$ 作图，必得一直线. 如果某一化合物的点对该直线有较多偏离，若非晶胞参数有误，则其晶体结构一定有异常，即较多地偏离了等结构的理想情况.

图 3 为 NaCl 结构氧化物 MO 单位晶胞体积对 $(r_O + r_M)^3$ 的图，除 VO 外，其余氧化物的点都落在直线上. VO 大大偏离直线，是因为其晶格中有着 15% 的离子空位[11]，晶胞体积的异常小是显而易见的.

四、晶胞体积与 r_A 的关系

Shannon 和 Prewitt[1] 将晶胞体积 V 对阳离子半径的三次方 r^3 作图，得到一级近似的直线关系. 前面证明了，对于等结构二元化合物有关系式 $V = k(r_X + r_A)^3$. 但若以 $(r_X + r_A)^3$ 对 r_A^3 作图，将得图 4. 两条曲线的 r_X 分别取六次配位 O^{2-} 的半径(1.32)和四次配位 F^- 的半径(1.23). $(r_X + r_A)^3$ 与 r_A^3 的关系，根据方程(15)即 V 与 r_A^3 的关系，真实情形为一曲线. 但

我们注意到，这种曲线的弯度很小，在相当大的离子半径跨度内很接近直线．图 4 中横坐标所相当的 r_A 范围为 0.79—1.09，已包括了大部分阳离子的半径值．而且，当以实际晶胞体积对 r_A^3 做图时，由于实验值本身的误差，数据点将在图 4 所示曲线上下波动，容易掩盖实质上的曲线关系，而给出较好的回归直线．

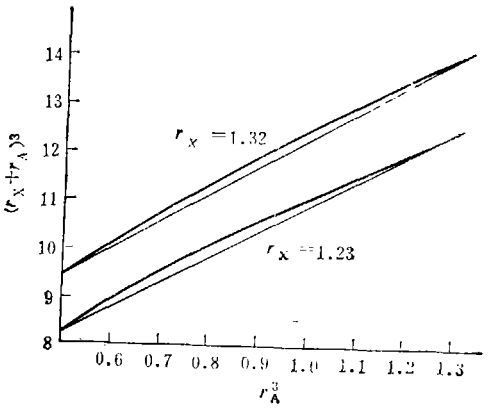

图 4　$(r_X + r_A)^3$ 与 r_A^3 的关系曲线

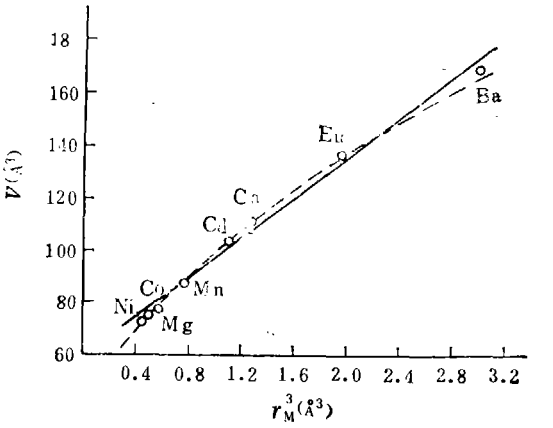

图 5　NaCl 型氧化物 MO 晶胞体积与 r_M^3 的关系

图 5 为 NaCl 结构氧化物 MO 单位晶胞体积对 r_M^3 的图，V 与 r_M^3 的关系可回归成图中直线，且线性显著，但实际关系为图中曲线（虚线），其方程为 $V = 7.95(1.32 + r_M)^3$，括号前系数取自表 2.

对于多元化合物，由于晶胞体积与 $(r_X + r_A)^3$ 常呈上弯曲线关系，而 $(r_X + r_A)^3$ 对 r_A^3 的曲线也表现为上弯，两种曲线的复合，使得 V 对 r_A^3 的曲线常呈较明显的上弯．这在多元化合物中是普遍现象而非异常．曲线能否明显表现出来，取决于方程(8)中 b/a 比值，离子半径跨度以及数据的精度或系统性．

当三元化合物 $A_mB_nX_p$ 中 B 离子不同时，已知 V 对 $(r_X + r_A)^3$ 作图得一组曲线簇，显然，V 对 r_A^3 作图也得一组曲线簇，实例见图 6.

总之，对于二元化合物，由于 V 与 $(r_X + r_A)^3$ 成比例关系，而 $(r_X + r_A)^3$ 对 r_A^3 的曲线弯度很小，所以 V 与 r_A^3 成近似直线关系；对于多元化合物，V 与 r_A^3 之间容易表现出上弯曲线关系，但当离子半径跨度不大时仍可近似地视为直线．

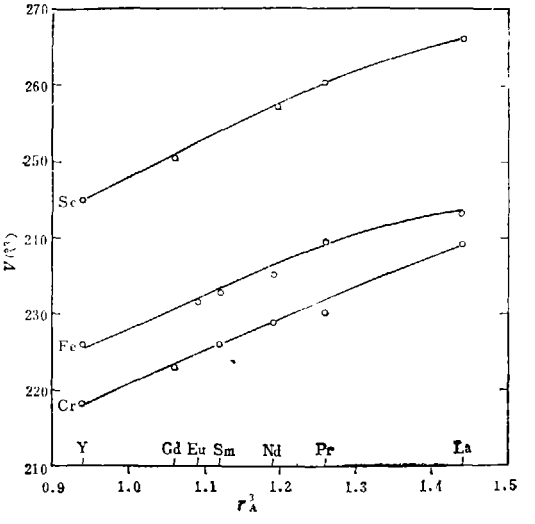

图 6　$GdFeO_3$ 结构化合物 ABO_3 晶胞体积与 r_A^3 的关系

五、晶胞体积与 r_A 的近似线性关系

已知二元等结构化合物 A_mX_p 晶胞体积关系式为 $V = k(r_X + r_A)^3$，即 V 与 $(r_X + r_A)$

成立方曲线关系. 从作图和数学上都可以证明,立方曲线 $y = ax^3$ 在点 $(1, a)$ 以上十分接近一条直线.因为 O^{2-} 和 F^- 的离子半径都大于 1,所以氧化物和氟化物的晶胞体积与$(r_X + r_A)$的关系曲线都属立方曲线在 $(1, a)$ 点以上的部分,此时 V 与 $(r_X + r_A)$ 即 V 与 r_A 的关系可用直线来代替,即

$$V = Ar_A + B.$$

图 7 为萤石结构氧化物 MO_2 晶胞体积对 r_M 的关系图,二者线性关系显著,可用直线

$$V = 182.13r_M - 32.26$$

来拟合,线性相关系数 $r = 0.999$.

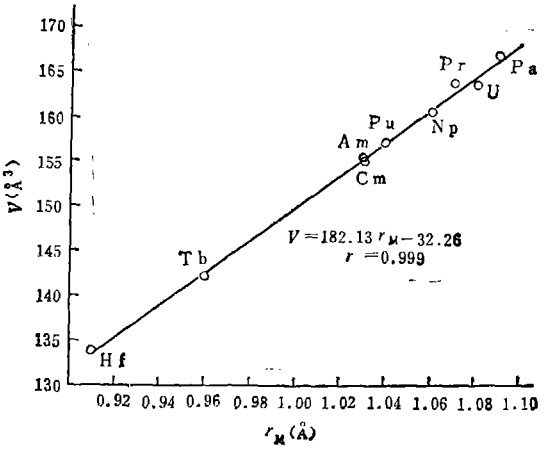

图 7 萤石结构氧化物 MO_2 晶胞体积与 r_M 的近似线性关系

对于多元化合物,V 对 $(r_X + r_A)^3$ 的曲线弯度不大,且由于这种曲线的上弯与立方曲线的下弯部分相抵,使得 V 对 r_A 的关系也近似为直线.

六、结 论

理想情况下,等结构二元化合物 A_mX_p 晶胞体积 V 与离子半径存在以下关系:

$$V = k(r_X + r_A)^3 \quad (k \text{ 为常数}),$$

而晶胞边长与 r_A 成线性关系. 对于直角晶胞,上述关系成立的充分必要条件是原子的分数坐标不变,对于非直角晶胞还要求轴角不变. 在实际晶体中,原子的分数坐标近似恒定,非直角晶胞轴角变化不大,上式近似成立. 如果某种化合物较多地偏离这种关系,若非晶胞参数有误,则一定是原子的分数坐标由于某种原因发生了明显变化.

由等结构二元化合物 V 与 $(r_X + r_A)^3$ 正比关系的成立,还得出结论: 阳离子半径的增大除引起它所充填的配位多面体的增大外,还引起晶格其余部分的增大,且增大的速率与被充填多面体相同,被充填配位多面体体积之和占晶胞总体积的百分数为常数. 对于多元化合物,某种阳离子所充填的配位多面体体积之和在整个晶胞中所占的百分数随该阳离子半径的增大而有所增大.

多元化合物晶胞边长与阳离子半径不再呈良好的直线关系. 当其他离子相同时,晶胞体积 V 与某种阳离子 A 的半径 r_A 之间存在关系式

$$V = (a + br_A)(r_X + r_A)^3,$$

其中 b 常为负值，因此 V 对 $(r_X + r_A)^3$ 作图常呈上弯曲线，但一般可近似为直线．当其他阳离子不同时，得一组曲(直)线簇．

由以上关系可以导出，二元化合物晶胞体积 V 与阳离子半径三次方 r^3 成良好的近似直线关系，多元化合物 V 与 r^3 的关系易表现为上弯曲线，但当离子半径变化不大时仍近似为直线．进一步还可以导出，V 与阳离子半径 r 也成良好的近似直线关系．

文稿蒙欧阳志远、关雅先教授和毕于润副教授审阅并提出宝贵意见，特此致谢．

参　考　文　献

[1] Shannon, R. D. & Prewitt, C. T., *J. inorg. nucl. Chem.*, 32(1970), 1427—1441.
[2] Prewitt, C. T., *Am. Miner.*, 70(1985), 443—454.
[3] Bloss, F. D., *Crystallography and crystal chemistry. Holt*, Rinehart and Winston, Inc., 1971, 249—250.
[4] Wyckoff, R. W. G., *Crystal structures, second edition*, Vol. 1, 2, Interscience Publishers, 1963.
[5] 王濮、潘兆橹、翁玲宝等，系统矿物学，上册，地质出版社，1982.