

# 无机 固体 化学

(日) 古山昌三 著

袁启华  
张克立 译  
方佑龄

526

武汉大学出版社

## 内 容 简 介

本书是根据日本三共出版株式会社出版的理学博士古山昌三所著的“无机固体化学”1981年版译出的。

全书分结构、物性和反应三篇，从物质结构的观点概括地阐明了固体无机材料的物性，并通过典型物质的制备合成介绍了固体无机材料的主要反应和规律。是一本很好的材料化学入门书。可供从事电磁学、光学、半导体电子学、冶金、陶瓷及精密无机合成材料研究的科技人员以及高等院校有关专业的师生阅读。

## 无机固体化学

(日) 古山昌三 著  
袁启华  
张克立 译  
方佑龄

武汉大学出版社出版  
(武昌路珈山)

新华书店湖北发行所发行 通城县印刷厂印刷

787 × 1092毫米 1/32 6.25印张 134千字

1987年12月第一版 1987年12月第一次印刷

印数：1—1400

ISBN 7—307—00173—X/O·17

统一书号：13279·54 定价：1.05元

## 序 言

无机固体化学，顾名思义是研究固体无机物质的结构、物性、反应性及合成方法等的科学，它向来被认为是无机化学和物理化学两门学科中的一大分支。无机固体化学的特征就在于它有此边缘学科的性质。在化学上它和有机固体化学相接壤，又与其它的自然科学如固体物理学、冶金金相学、电子机械材料学等有共同的领域。这些学科既相互联系又相互影响，近年来有着非常迅速的发展，对工业材料的开发产生了巨大的作用。因此，产生把无机固体化学作为一门独立的学科安排在大学教学中开设的趋势是理所当然的。

但是，无机固体化学是发展中的学科，按照其边缘学科的性质，课程教学计划还不十分完整，教师必须根据既定的教学时数和学生的学习水平、各自制定本身的讲课计划。在这种情况下，与讲授其它已系统化的课程相比，所付出的辛劳和取得的效果是很不相称的。

本书是著者以冈山大学理学部化学专业的学生（主要是三年级）为对象而着重编成的课程讲义。课程学习期限为半年，因此要包罗很多的内容是不可能的。而内容较深的教科书又已有另外各式各样的版本发行。出于这种原因，本书着重注意了如下的特征：

1. 内容浅显易懂，对其基本原理举出具体的例子予以通俗而直观的说明。为此，固体内的电子和原子运动尽量使用微观的能级去描述。

2.把工业上重要的固体合成方法和物性作详细的说明，强调与材料科学的相互联系。

3.尽量与TOPICS系统（完整联机程序和信息系统）知识相联系，以使人感到这是学科发展的潮流。

在以上方针指导下，本书编写成三篇十三章。由于各种原因，本书有数处不得不省略的地方。对于这些地方还想找机会去补充。另外有些地方由于著者水平有限，还没有说明得充分透彻，错误的解释甚至错字等也在所难免，对此，如蒙读者给予指正将是荣幸的。无论怎样，本书若能为无机固体化学的发展起到一些作用，著者就感到十分满意了。

在写本书的时候，得到了各方面的关怀，冈山大学理学部的柏野副教授、山寄副教授、山下博士等在有关内容和表达方法上给予了各种中肯指教。学院的研究生须田、森山、若狭、青井、松冈诸人和四年级的宫崎、长门两同学轮番阅读著者的手稿，对表达方式和语言的准确性进行了讨论。著者仅对以上各方人士表示衷心感谢。另外，在图表的引用上，很快得到各有关人士的许可，这里也表示深切的谢意。本书从计划到编辑出版承蒙三共出版社的两尾文一氏和山慎二氏给予诸多帮助和照顾，在此一并表示感谢。

（下略）

1981年4月 于冈山

# 目 录

序 言 .....	1
-----------	---

## 结 构 篇

第一章 晶体结构 .....	1
§ 1.1 晶体的分类 .....	2
§ 1.2 金属键型晶体 .....	2
§ 1.3 共价键型晶体 .....	7
§ 1.4 离子键型晶体 .....	8
§ 1.5 分子型晶体 .....	15
第二章 电子结构 .....	17
§ 2.1 分子轨道法的解释 .....	17
§ 2.2 自由电子近似模型 .....	22
§ 2.3 能带理论 .....	27
§ 2.4 费米-狄拉克统计 .....	30
§ 2.5 晶体场理论 .....	33
第三章 不完整的结构 .....	36
§ 3.1 点缺陷 .....	36
§ 3.2 线缺陷 .....	39
§ 3.3 面缺陷 .....	42
§ 3.4 非晶态固体的结构 .....	43

## 物 性 篇

第四章 电学性质 I —— 导电性 .....	45
-------------------------	----

§ 4.1	金属 .....	46
§ 4.2	超导 .....	48
§ 4.3	半导体 .....	53
§ 4.4	半导体的用途 .....	58
§ 4.5	绝缘体·高阻抗体 .....	62
第五章	电学性质 II ——介电性 .....	64
§ 5.1	极化和介电体的种类 .....	64
§ 5.2	强介电体 .....	67
§ 5.3	强介电体的用途 .....	70
第六章	磁学性质 .....	73
§ 6.1	电量和磁量的比较 .....	73
§ 6.2	铁磁体 反铁磁体 铁氧磁体 .....	77
§ 6.3	顺磁体 反磁体 完全反磁体 .....	83
第七章	光学性质 .....	86
§ 7.1	光和固体的相互作用 .....	86
§ 7.2	反射 .....	88
§ 7.3	折射和双折射 .....	89
§ 7.4	吸收 .....	94
§ 7.5	发光和光离子化 .....	96
§ 7.6	透过和干涉 .....	98
§ 7.7	全反射 .....	100
§ 7.8	宝石 .....	102
§ 7.9	场致发光 .....	102
第八章	机械性质 .....	104
§ 8.1	应力和变形 .....	104
§ 8.2	弹性系数 .....	104
§ 8.3	塑性变形 .....	108
§ 8.4	固体材料的强化 .....	110
第九章	热性质 .....	113

§ 9.1	导热率 .....	113
§ 9.2	等容比热 .....	115
§ 9.3	热膨胀系数和熔点 .....	122
§ 9.4	耐热无机材料 .....	123

## 反 应 篇

第十章	结晶化反应 .....	126
§ 10.1	晶核的形成 .....	127
§ 10.2	晶体的生长 .....	133
§ 10.3	晶核发生过程的控制 .....	135
§ 10.4	晶体生长过程的控制 .....	137
§ 10.5	外延 .....	139
第十一章	相转变反应 .....	140
§ 11.1	单一组分体系的相平衡 .....	140
§ 11.2	二组分体系的相平衡 .....	142
§ 11.3	相转变的种类 .....	146
§ 11.4	相转变的机理 .....	148
§ 11.5	钢的相变化 .....	150
第十二章	扩散过程及扩散速度控制反应 .....	152
§ 12.1	扩散的机理 .....	152
§ 12.2	柯肯德尔效应 .....	154
§ 12.3	扩散的速度式 .....	155
§ 12.4	金属原子的扩散系数 .....	158
§ 12.5	离子的扩散系数 .....	159
§ 12.6	扩散速度控制反应 I —— 氧化反应 .....	163
§ 12.7	扩散速度控制反应 II —— 固体间反应 .....	164
第十三章	无机固体的合成 .....	167
§ 13.1	超导体 .....	167
§ 13.2	硅半导体 .....	169

§ 13.3	钛酸钡 .....	173
§ 13.4	铁酸盐 .....	175
§ 13.5	金刚石 .....	175
§ 13.6	水晶 .....	178
§ 13.7	玻璃 .....	181
§ 13.8	结晶萤光体 .....	183
§ 13.9	碳化硅 .....	184
§ 13.10	氮化硼 .....	186
§ 13.11	须晶硅 .....	186
§ 13.12	非晶态硅 .....	188



# 结 构 篇

物质不论是气体、液体或者固体都有某种结构。这种结构的不同赋予各种物质以特有的物理性质（物性）和化学性质（反应性）。因此，对于结构的学习，是掌握物质物性和反应性的基础。当我们学习无机固体物质时，首先要从其结构讲起。

## 第一章 晶体结构

固体中，虽也有以原子、分子或离子的形式无序排列的非晶体，然而在多数情况下还是以晶体形式存在的。晶体中存在着单位晶格，即决定原子和离子排列规则性的最小单位，其在三维空间规则地重复排列着。单位晶格的形状、大小、对称性与固体组成元素的种类和键型等密切相关。因此，为了深入理解无机固体物质的结构，必须详尽地了解单位晶格的类型以及在晶格中原子、离子的排列方式。但是由于本书不是专门研究晶体结构的，所以虽然确定要掌握电子结构和各种物性、反应性的关系，但主要还是以配位数和密堆积结构这些通俗的概念来说明晶体结构。

## § 1.1 晶体的分类

无机晶体，从组成上可分为两类，一类仅由一种元素组成（单质），另一类由两种以上元素组成（化合物）。从键型上可分为金属键型晶体、共价键型晶体、离子键型晶体以及分子型晶体。然而在实际的晶体中，中间的键型也多有发现。表1-1列出了无机晶体的分类及其代表物质。

表 1—1 无机晶体的分类和代表物质

键 的 类 型	单 质	化 合 物
金 属 键 型	Au, Ag, Fe, Na	AgAu, CuZn
— 中 间 —	Ge, ( $\alpha$ -Sn), Bi	
共 价 键 型	C, Si	SiC (金刚石型)
— 中 间 —	—	SiO <sub>2</sub> , CdI <sub>2</sub> , BN (金刚石型)
离 子 键 型	—	NaCl, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CaTiO <sub>3</sub>
分 子 型	I <sub>2</sub> , S <sub>8</sub> , P <sub>4</sub>	P <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
— 混 合 — (和其它键型)	C (石墨)	BN (石墨型)

## § 1.2 金属键型晶体

### (1) 单质

以后仅将属于该类型的晶体简称为金属。

金属原子间的键几乎没有方向性。因此，决定金属原子排列主要的是最大配位和最大密堆积的原理（即与尽可能多的原子邻接且间隙最小）。满足该原理的最佳原子排列是示

于图1-1中的六方最密堆积和立方最密堆积。比这些间隙稍大的排列有如图1-2(a)中的体心立方结构。

首先从两种最密堆积结构说起。

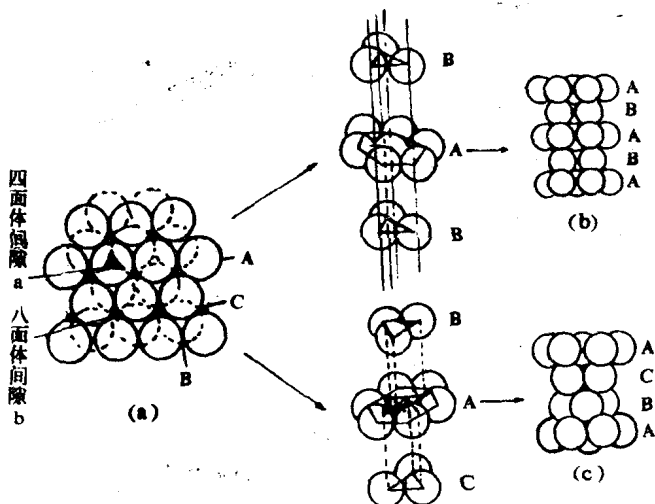


图1-1 最密堆积结构

(a) 水平面视图 (O A层,  $\odot$  B层, X C层)

(b) 六方最密堆积结构 (c) 立方最密堆积结构

如图1-1所示，在两种结构中，任一原子都和某个面内的六个原子接触。即在那个面内形成了平面六方晶格。另外，这个面内的各原子和紧接的上下两面内的三个原子以相同的距离接触。因此形成了一个原子与12个原子接触（配位数为12）的构型。但是，两者的原子排列有所不同，在六方最密堆积结构中，邻接上下两层的原子〔如图1-1(b)〕规则地重复排列，而在立方最密堆积结构中则不同，它是以如图1-1(c)的形式重复排列的。

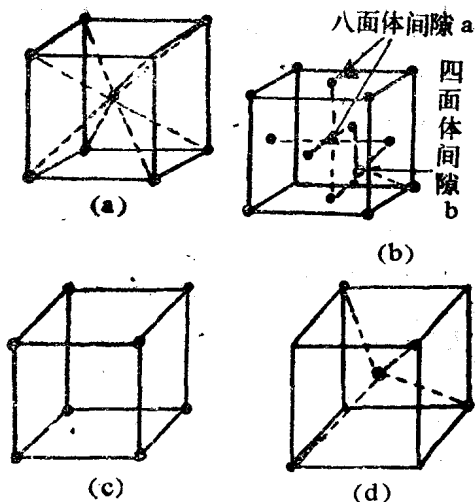


图1-2 立方晶格

(a)体心立方晶格 (b)面心立方晶格  
(c)简单立方晶格 (d)四面体结构

其次，是计算最密堆积结构的堆积率。为此，以立方最密堆积结构为例，它实际上是如图1-2(b)所示的面心立方结构，可以计算出其堆积率。在面心立方的单位晶格中有四个原子，若设其原子半径为 $r$ ，则晶格一边的长 $a$ 为 $2\sqrt{2}r$ ，堆积率为 $(4 \times \frac{4\pi r^3}{3}) \times 100 / (2\sqrt{2}r)^3 = 74\%$ 。六方最密堆积结构的堆积率也同为74%，两个结构的区别可以理解为仅在于原子的排列不同。

由图1-2(a)可知，在体心立方结构中，1个原子分别与8个原子接触（8配位）。这个单位晶格由于含有两个原子，故堆积率为 $(2 \times \frac{4\pi r^3}{3}) \times 100 / (4r/\sqrt{3})^3 = 68\%$ 。图1-2中示出了其它6配位的简单立方晶格，即正八面体结

表1—2 金属的晶体结构

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIB	IVB	VB		
Li	Be									Al				
(B)	(H)									(F)				
Na	Mg													
(B)	(H)													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
(B)	(F, H)	(F, H)	(H, B)	(B)	(B, H)	(1)	(B, F)	(H, F)	(H, F)	(F)	(H)	(2)	(4)	(6)
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
(B)	(F)	(H)	(H, B)	(B)	(B)	(H)	(H)	(F)	(F)	(F)	(H)	(3)	(4, 5)	(6)
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
(B)	(B)	(H, F)	(H)	(B)	(B, H)	(H)	(H)	(F)	(F)	(F)		(H, B)	(F)	(6)

F: 立方最密堆积结构, H: 六方最密堆积结构, B: 体心立方结构;

1: 复杂的结构; 2: 斜方晶系; 3: 畸形立方最密堆积结构;

4: 正四面体结构; 5: 2种同素异形体; 6: 砷型结构.

构和4配位的正四面体结构。这些结构的堆积率约分别为52%和51%，比最密堆积结构小相当多。表1-2中列出了一系列金属单质的晶体结构。值得注意的是，尽管体心立方结构比最密堆积结构的配位数和堆积率都小些，但是取这个结构的金属为数甚多。特别是在室温下碱金属稳定的相都是体心立方结构，这是令人感兴趣的。体心立方结构和两个最密堆积结构的自由能差是很小的。关于铁的结构变化(相变)，在§11.1中叙述，它随着温度上升发生 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 的相变。其中 $\alpha$ 、 $\beta$ 、和 $\delta$ 相是体心立方结构，仅 $\gamma$ 相是面心立方结构。

## (2) 化合物

一般称为合金，根据组成而取各种不同的结构。它分为两组。第一组称为置换型合金，是在主成份元素A和副成份元素B的原子半径没有显著不同时生成的。置换型合金可进一步分为几个副组。第一副组是在A、B元素的大小大致相等且晶体结构也相同的情况下(例如金和银)生成的，两种元素可以任意比例均匀混合。这样的合金称作固溶体。

第二副组是由不同族间的元素组成的合金，成份比可任意变化，不但置换位置已确定，而且根据成份比不同取不同的结构。锌和镉，铜和锌(黄铜)、铜和锡(青铜)等是代表性的例子。这样的合金，一般叫做金属间化合物。这里出现了令人感兴趣的现象：在CuZn和Cu<sub>5</sub>Sn中，成份不同，成份比也不同，然而晶体结构极其相似。这是因为两种合金的 $A = \text{总价电子数} / \text{总原子数}$ ，都为21/14。同样，A值为21/13，21/12时，不管合金的种类如何，都呈现出固有的结构。具有这样的相本身称作电子化合物，电子化合物呈现的规则性称作休姆—罗瑟里规则。

第三副组是根据条件的不同可以成为固溶体也可以成为

金属间化合物的合金。例如金和铜的合金，在高温下是两者以任意比例无序混合的固溶体。但在转变温度以下，Au与Cu的比为1比1时，金和铜的层会相间而出现；为1比3时则如图1-3那样，成为金位于立方体的角点，铜位于其面心的立方系晶体。以转变温度为分界，构造从有序结构向无序结构变化的现象，即有序一无序转变，这在许多合金中都可发现。

合金的第二组称为间充型合金，是在第二成份元素比第一成份元素的原子半径小很多的情况下生成的。如含有硼、碳、氮等的合金就属于此类。这些元素进入基体金属的晶格间隙中，但并不形成晶格。铁—碳合金（钢）是间充型合金的代表例子。钢是工程上重要的材料，对其已进行过非常详细的研究。关于钢的结构变化，在§11.5中叙述。

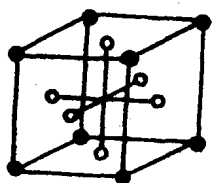


图1-3 Au与Cu为1:3的合金 ●: Au, ○: Cu

其已进行过非常详细的研究。关于钢的结构变化，在§11.5中叙述。

### § 1.3 共价键型晶体

#### (1) 单质

区别共价键型单质晶体和金属键型单质晶体的因素是键的方向性和键合电子的定域化。在共价键型单质中，键有方向性，取如图1-2(d)或图1-4所示的四面体结构。因此，在固体内产生较大的间隙（49%），但原子彼此的位置交换不易发生，这赋予该类晶体以大的硬度。另外，键合电子基本上定域在两个原子间，使电导性变小。金刚石和硅即属于此类。IV族的其它元素，锗和 $\alpha$ -锡（灰锡）也和金刚石一样，取四面体结构，但键合电子不一定定域在两原子间，具

有半金属的物性。 $\beta$ -锡(白锡)已不取四面体结构,至于铅则取面心立方结构,它们都呈现金属的性质。V族和VI族元素除磷和硫外,都呈半金属和半导体的性质,结构也不只一种(参看表1—2)。

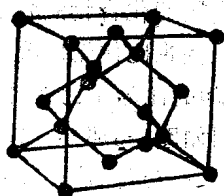


图1-4 金刚石型  
(四面体)结构

## (2) 化合物

在碳化硅( $\text{SiC}$ )和氮化硼( $\text{BN}$ )中有两种变形,具有金刚石型四面体结构的变态就属于其一。这两种化合物的硬度仅次于金刚石,常用作研磨剂(参看§13.9, §13.10)。

### §1.4 离子键型晶体

构成此类晶体(以下称离子晶体)的单元是正负离子。两者以静电力结合,其键没有方向性。由于键合电子定域在阴离子周围,所以离子晶体的导电性一般说来很小,这一点不同于合金。离子晶体有很多种化合物,晶体结构也有多种。但是,如果分别考察阳离子和阴离子排列的话,则可知在多数情况下,阳离子和阴离子分别取图1-1和图1-2所示的基本排列,或者取以此为标准的排列之一,它们在一定的方向上互相交错重叠,形成一个晶体。现以下面的例子加以说明。

#### (1) AB型盐

有五种代表性的结构:

(a)  $\text{CsCl}$ 型盐 如图1-5(a)所示,在该类盐中,阳离子和阴离子都形成同样大小的简单立方晶格。这些晶格在三个轴向 $1/2, 1/2, 1/2$ 处相互穿插。由于每个离子同8个相



反的离子相连接,故称作8:8配位盐。常在阳离子与阴离子半径的比为0.73以上的情况下出现, CsCl、CsBr、CsI都属于此类型, RbCl在低温下也为CsCl型。

(b) NaCl型盐 如图1-5(b)所示,在该类盐中,正负离子都构成同样大小的面心立方晶格,在三个轴向1/2、

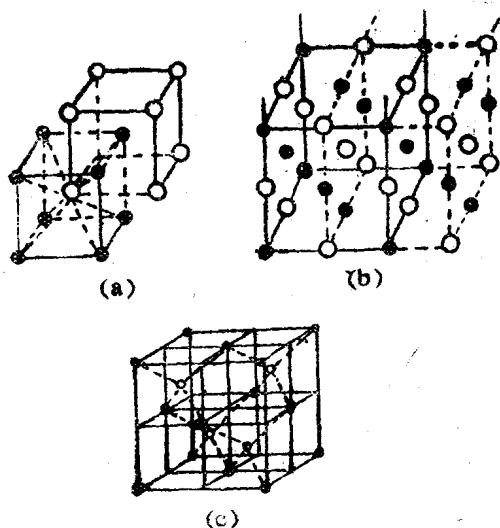


图1-5 AB型盐的晶体结构

(a) CsCl型盐 (b) NaCl型盐 (c) ZnS(闪锌矿)型盐

0、0处互相穿插。每个离子与6个相反的离子相连接,故称为6:6配位盐。其出现在阳离子与阴离子半径比为0.73至0.41的场合。

(c) ZnS(闪锌矿)型盐 正负离子都形成同样大的面心立方晶格,这些晶格在三个轴向1/4、1/4、1/4处互相穿插,形成1对1置换型的金刚石型结构。每个离子与4个相反的离