

CHEMICAL
PECULIARITIES
OF NON-MOLECULAR
(COORDINATIVE)
STRUCTURES

Ya. A. UGAI

The general principles of the coordination crystal chemistry are discussed in this paper. The contemporary definition of the chemical compound is formulated. A boundary discipline, physical-chemical microelectronics, is described.

На базе имеющегося собственного материала по химии полупроводников обсуждаются общие вопросы координационных структур. Дано современное определение химического соединения, а также пограничной науки – физико-химической микроэлектроники.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ НЕМОЛЕКУЛЯРНЫХ (КООРДИНАЦИОННЫХ) СТРУКТУР

Я. А. УГАЙ

Воронежский государственный университет

ПОСТОЯНСТВО И ПЕРЕМЕННОСТЬ СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ

Как известно, подавляющее большинство неорганических веществ при комнатной температуре находится в твердом состоянии. А для твердых тел обычным и устойчивым состоянием является кристаллическое. Подавляющее большинство (95 – 97%) кристаллов неорганических соединений не имеет дискретных молекул в узлах кристаллической решетки, то есть характеризуется координационной структурой. Например, в твердой поваренной соли отсутствуют отдельные молекулы хлорида натрия, они образуются только при сублимации этой соли в парообразном состоянии. В этом заключается принципиальное различие между органическими веществами в любом агрегатном состоянии и неорганическими твердыми телами. Первые всегда имеют атомно-молекулярное строение, между их молекулами, например, в твердом, состоянии действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. В неорганической химии молекулы существуют в основном в паро- и газообразном состоянии. В конденсированном состоянии, особенно в твердом, на первый план выступает атом-атомное взаимодействие с образованием координационных структур. Правда, небольшая доля (3 – 5%) неорганических твердых тел, подобно органическим веществам, имеют молекулярную структуру. Хорошо известными примерами являются твердый иод, кислород, азот, диоксид углерода, благородные газы в твердом состоянии и т.д. Общей между органической и неорганической химией является природа межатомного взаимодействия, основанная на возникновении парноэлектронной ковалентной связи по обменному или донорно-акцепторному механизму.

Во времена Д.И. Менделеева химические соединения считались определенными, то есть имеющими постоянный и неизменный состав. В качестве неопределенных соединений с переменным химическим составом Д.И. Менделеев приводил примеры растворов и сплавов. В настоящее время установлено, что к соединениям переменного состава относятся не только металлические соединения (металлиды), а вообще вещества с координационной структурой. Так, многочисленные оксиды,

сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды относятся к соединениям переменного состава. Более того, галогениды щелочных и щелочноземельных металлов в твердом состоянии также представляют собой соединения переменного состава (например, поваренная соль), хотя для доказательства этого требуются современные неразрушающие физические (электрические и оптические), а не химические методы.

Постоянство же состава свойственно лишь соединениям с молекулярной структурой. Существование соединений постоянного и переменного состава служит отражением общей идеи о единстве непрерывности и дискретности при химических взаимодействиях. Соединения постоянного состава символизируют так называемую “привилегию дискретности” в химии, поскольку для химического взаимодействия характерно скачкообразное изменение состава и свойств продуктов при некоторых определенных соотношениях компонентов. Для соединений переменного состава в пределах области нарушения стехиометрического состава (области гомогенности или однородности) соотношения компонентов изменяются непрерывно. В соответствии с этим непрерывно изменяются и свойства вещества.

Оказалось, что постоянство и переменность состава соединений непосредственно обусловлены характером химической связи и вытекающими отсюда особенностями кристаллической структуры этих соединений. В наибольшей степени переменность состава свойственна металлическим соединениям, в которых доминирующим типом химической связи является металлическая связь. Это обусловлено не только ненаправленностью и ненасыщенностью металлической связи, но и дефицитом и делокализацией валентных электронов. В веществах с большой степенью ионности области нестехиометрии невелики, что объясняется особенностями электростатического взаимодействия с соблюдением принципа электронейтральности соединения. Поэтому возможны сравнительно незначительные отклонения от стехиометрического состава, заметно не нарушающие электронейтральность кристалла. В соединениях с преимущественно ковалентной связью отклонения от стехиометрии возможны лишь для координационных структур. При этом области однородности невелики из-за насыщенного и направленного характера ковалентной связи.

ОТКЛОНЕНИЕ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Природа отклонений от стехиометрии в соединениях переменного состава состоит в том, что при любых температурах, отличных от абсолютного нуля, в реальном кристалле существуют дефекты структуры. При повышении температуры концентрация этих дефектов возрастает, что приводит к уве-

личению энтропии системы. Абсолютно упорядоченной структурой обладает так называемый идеальный кристалл, в котором каждый атом занимает предназначенный ему узел в подрешетке. При этом все узлы заняты, а междоузлия вакантны. Такая идеализированная структура обладает полным порядком (энтропия равна нулю) и может быть реализована только при температуре абсолютного нуля. При повышении температуры нарушения идеальной структуры возможны за счет возникновения незанятых узлов в кристаллической решетке, появления атомов в междоузлиях или существования в узлах решетки чужеродных атомов. Описанные типы дефектов в кристалле являются простейшими. В реальных случаях возможно появление комбинации указанных дефектов. Возникновение таких дефектов в реальных кристаллах приводит к образованию ограниченных твердых растворов и появлению области нестехиометрии.

Кроме того, для веществ с координационной структурой на первый план выдвигается закон больших чисел. Действительно, в кристалле поваренной соли нельзя очертить отдельные молекулы, так как их там нет. Поляризованные атомы хлора и натрия в решетке хлорида натрия не связаны попарно между собой. Поэтому формула NaCl является истинной для молекул, находящихся в парообразном состоянии, а истинная же формула кристаллической поваренной соли может быть представлена как формула полимерного вещества $(\text{NaCl})_n$, где n — большое число порядка числа Авогадро. Здесь происходит переход количества в качество. Для молекул NaCl нарушение стехиометрии невозможно, ибо это ведет к ликвидации молекул. Для координационных кристаллов появляется новое качество — нарушение стехиометрического состава в определенных пределах. Академик Н.Н. Семенов утверждает, что никакой кристалл не имеет строгого стехиометрического состава. Даже такой простой кристалл, как CaF_2 , имеет какой-то недостаток атомов фтора, и состав его частично выражается формулой CaF , то есть наблюдается нарушение стехиометрического состава.

Приведем еще некоторые реальные примеры отклонения от стехиометрии для неорганических соединений координационной структуры. Так, известно, что состав природного (пирротин) и искусственно полученного сульфида железа FeS характеризуется “избыточным” содержанием серы против стехиометрии. Согласно стехиометрическому составу, в FeS на один атом железа приходится атом серы, то есть 50 ат. % Fe и 50 ат. % S. В действительности оказалось, что сульфид железа содержит не избыток серы, а в нем недостает атомов железа по сравнению со стехиометрическим составом. В синтетических образцах FeS состав его меняется от 45 до 50 ат. % Fe. Таким образом, формулу сульфида железа правильнее писать в виде Fe_{1-x}S , где x меняет значения от нуля (50% Fe) до 0,05 (45% Fe). Для

природных кристаллов сульфида железа x колеблется в пределах $0,1 - 0,2$, то есть наблюдается недостаток от 10 до 20% атомов железа против формульного состава. Это значит, что условия формирования пирротина в земной коре были существенно иными по сравнению с синтетическим сульфидом железа. В то же время природный сульфид железа представляет собой пример истинного нестехиометрического соединения, для которого состав FeS (1 : 1) является идеальным, а не реальным ($x = 0,1 - 0,2$).

Хорошо изученным соединением переменного состава является и оксид железа FeO . Как и для моносульфида, в оксиде железа ($2+$) наблюдается недостаток атомов железа по сравнению со стехиометрическим составом. Поэтому формулу оксида железа ($2+$) следует изображать Fe_{1-x}O . Нестехиометричность оксида железа в сторону недостатка железа понятна, если учесть химическую аналогию кислорода и серы. Для оксида железа ($2+$) впервые установлен факт повышения температуры плавления с нарушением стехиометрического состава. Так, для $\text{Fe}_{0,93}\text{O}$ ($x = 0,07$) т.пл. 1378°C . $\text{Fe}_{0,91}\text{O}$ ($x = 0,09$) и $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ ($x = 0,11$) плавятся соответственно при 1382 и 1387°C . Для координационных кристаллов температура плавления характеризует прочность соединения. Таким образом, до определенного предела устойчивость оксида железа растет вместе со степенью нарушения стехиометрического состава. Кроме того, оксида железа ($2+$) как соединения эквиатомарного (1 атом Fe на 1 атом O) просто не существует, так как область нестехиометрии на самом деле не включает стехиометрический состав.

Для оксида титана ($2+$), кристаллизующегося в структуре NaCl , нарушение стехиометрического состава наблюдается относительно обоих сортов атомов. В TiO в зависимости от условий получения (температура, давление кислорода) атомная доля кислорода может меняться от $0,58$ до $1,33$. Это значит, что все составы оксида титана ($2+$) от $0,58$ до $1,00$ будут характеризоваться недостатком атомов кислорода (соответственно избытком атомов титана) против стехиометрии. А составы от $1,00$ до $1,33$ будут иметь избыток атомов кислорода (или недостаток атомов титана) по сравнению со стехиометрическим составом. Таким образом, формула оксида титана ($2+$) с учетом нарушения стехиометрического состава может быть представлена $\text{TiO}_{0,58-1,33}$. Для оксида титана ($2+$) область гомогенности простирается от $0,58$ до $1,33$ доли кислорода. При этом стехиометрический состав соединения ($1,00$ доля кислорода) лежит внутри области гомогенности. Такие соединения называются двусторонними. А сульфид и оксид железа ($2+$) являются примерами односторонних соединений, так как область гомогенности для них наблюдается по одну сторону от стехиометрического состава. Однако соединения переменного состава не обязательно должны иметь очень широкие области гомогенности, как это было в приведенных примерах. Ширина области гомоген-

ности прежде всего зависит от физико-химической природы самого соединения. Примером двусторонней фазы с узкой областью гомогенности может служить сульфид свинца $\text{PbS}_{0,9995-1,0005}$. Еще меньшую область гомогенности имеет сульфид кадмия CdS , представляющий собой одностороннюю фазу с недостатком атомов серы против стехиометрического состава.

Таким образом, постоянный и неизменный химический состав наблюдается только для молекул (например, NH_3 , H_2O , SO_2 и т.п.), а также кристаллов с молекулярной структурой. А последних среди твердых неорганических веществ очень мало, и они представляют исключение. Следовательно, молекулы являются одной из форм существования химических соединений, но не единственной. Для типичных твердых неорганических простых веществ и соединений характерна немолекулярная форма существования вещества. Стехиометрические законы химии – постоянства состава, эквивалентов и кратных отношений – были в свое время сформулированы применительно к молекулам, а потому справедливы для молекулярной формы существования вещества. Для немолекулярных структур постоянство состава и вытекающие из него следствия не являются уже критерием образования химических соединений. Поэтому в настоящее время стехиометрические законы химии формулируются с учетом единства молекулярной и немолекулярной форм существования вещества.

Закон постоянства состава. Состав молекулярного соединения остается постоянным независимо от способа его получения. В отсутствие молекулярной структуры в данном агрегатном состоянии его состав зависит от условий получения и предыдущей обработки. Возьмем, например, аммиак. Независимо от способов получения (прямой синтез из элементов, разложение аммонийных солей, действие кислот на нитриды активных металлов и т.п.) состав молекулы аммиака всегда постоянен и неизменен: на атом азота приходится 3 атома водорода. А для оксида титана ($2+$) состав соединения зависит от условий получения: температуры и давления пара кислорода. В молекуле аммиака, состоящей лишь из четырех атомов, исключается изменчивость состава. Оксид же титана ($2+$) представляет собой фазу, состоящую из огромного числа атомов (порядка постоянной Авогадро), которая и определяет свойства этого соединения. Это – ярчайший пример перехода количества в качество: коллектив из колоссального числа частиц обладает уже новым качеством – непостоянством состава.

Закон эквивалентов. Для молекулярных соединений массовые количества составляющих элементов точно соответствуют их химическим эквивалентам; при отсутствии молекулярной структуры в данном агрегатном состоянии массовые количества составляющих элементов могут отклоняться от значений их

химических эквивалентов. В аммиаке на 1 мас. часть водорода (его химический эквивалент) точно приходится 14/3 мас. части азота. Последняя величина и есть химический эквивалент азота в аммиаке. Для оксида титана (2+) стехиометрического состава $TiO_{0,82}$ 47,90/2 мас. части Ti (эквивалент титана в этом соединении) соединяются с 8 мас. частями кислорода. В оксиде титана состава $TiO_{0,82}$ то же количество титана соединяется с $16 \cdot 0,82/2 = 6,56$ мас. частями кислорода, то есть на $8 - 6,56 = 1,44$ меньше его химического эквивалента. Итак, если валовый состав соединения содержит дробные индексы, массовые количества составляющих элементов отличаются от их химических эквивалентов.

Закон кратных отношений. Если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то массовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовое количество другого, относятся между собой как небольшие целые числа. Для соединений, не имеющих молекулярной структуры, массовые количества одного из них, приходящиеся на одно и то же количество другого, могут относиться как дробные числа.

Нетрудно подсчитать, что в оксидах углерода CO_2 , CO и C_2O_3 массовые части углерода, приходящиеся на одну и ту же массовую часть кислорода, например на 16, относятся как простые целые числа: 1 : 2 : 3. Отношения массовых частей кислорода, приходящиеся на одну и ту же массовую часть титана, в оксидах переменного состава $TiO_{0,58-1,33}$, $TiO_{1,45-1,56}$ и $TiO_{1,9-2,0}$ выражаются дробными числами. Только у оксидов стехиометрического состава TiO , Ti_2O_3 , $TiO_{1,5}$ и TiO_2 массовые количества кислорода на постоянную массовую часть титана относятся как 2 : 3 : 4.

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ И ИХ СВОЙСТВА

Фундаментальная задача химии — изучение зависимости между химическим строением вещества и его свойствами. Свойства вещества являются функцией его химического строения. До работ А.М. Бутлерова считали, что свойства вещества определяются их качественным и количественным составом. Он впервые сформулировал основное положение своей теории химического строения так: *“химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частиц, количеством их и химическим строением”*. Это знаменитое положение может быть по праву названо законом Бутлерова и приравнено к фундаментальным законам химии. В переводе на современный язык закон Бутлерова утверждает, что свойства молекулы определяются природой составляющих ее атомов, их количеством и химическим строением молекулы. Таким образом, первоначально теория химического строения относилась к химическим соединениям,

имевшим молекулярную структуру. Это одна из причин, почему она считалась теорией строения органических соединений. Между тем А.М. Бутлеров считал созданную им теорию химического строения (1861 год) общехимической теорией и для ее обоснования пользовался примерами как органических, так и неорганических молекул.

В твердых неорганических веществах, как указывалось выше, на 95 — 97% отсутствуют молекулы. Поэтому на первый взгляд может показаться, что теория химического строения Бутлерова неприменима для типичных неорганических соединений. На самом же деле такой вывод не является корректным. Дело в том, что основная идея Бутлерова о взаимозависимости между химическим строением и свойствами остается в силе и для веществ, не имеющих молекулярной структуры. Это и правильно, поскольку более широкое понятие химического строения включает в себя структуру, то есть внутреннее строение вещества. А структурой обладает любое вещество независимо от того, образуют составляющие атомы дискретные молекулы или не образуют. Не случайно поэтому учение о химическом строении пронизывает такие разделы неорганической химии, как химия комплексных соединений, химия неорганических полимеров, химия полупроводников и т.д.

В настоящее время есть все основания считать теорию Бутлерова фундаментальной общехимической теорией строения химических соединений и зависимости их свойств от химического строения. Эта теория — продолжение и развитие атомно-молекулярного учения Ломоносова, являющегося фундаментом всей химии. Только для веществ, не имеющих молекулярного строения, вводится понятие кристаллохимического строения. Кристаллохимическое строение — порядок расположения и природа связи атомов в пределах элементарной ячейки, их взаимное влияние друг на друга, а также распределение электронной плотности, величины эффективных зарядов. Как видно из определения, понятие кристаллохимического строения представляет собой превращенную форму химического строения молекул применительно к координационным структурам. Вот почему теория химического строения Бутлерова — общехимическая теория, в одинаковой мере приложимая как к органическим, так и к неорганическим объектам.

Главным объектом исследования в химии являются химические соединения. Понятие химического соединения в химии играет такую же роль, как понятие биологического вида в биологии. Поэтому научно обоснованное определение того, что называется химическим соединением, для химии имеет фундаментальное значение.

Химическое соединение — однородное вещество постоянного или переменного состава с качественно отличным химическим или кристаллохимическим строением, образованное из атомов одного или

нескольких химических элементов. Характерной особенностью химического соединения является его однородность. В “Основах химии” Д.И. Менделеев пишет: “Ближайший предмет химии составляет изучение однородных веществ... Химия занимается только однородными телами”. “Химическим соединением вообще называют такое соединение двух или более тел, продукт которого представляется нам однородным, однообразным во всех своих мельчайших частицах... Это есть единственное определение, какое можно дать химическому соединению, и в этом отношении неопределенные соединения также совершенно ему подчиняются” (“Лекции по теоретической химии”).

Таким образом, один из основателей современной химии Д. И. Менделеев отмечал существование однородных неопределенных соединений, то есть веществ переменного состава в области гомогенности. К тому же современное учение не делает принципиального различия между химическими соединениями постоянного и переменного состава. Поэтому состав химического соединения может быть как постоянным (молекулы), так и переменным (координационные кристаллы). В этом также заключается характерная черта определения химического соединения.

Однако переменным составом обладают и растворы. В случае газовых растворов, несмотря на их однородность, имеем смесь молекул (например, молекул кислорода, азота, двуокиси углерода и т.п. в воздухе). В жидких растворах также отсутствуют молекулы с качественно новым химическим строением по сравнению с химическим строением исходных компонентов. Для твердых растворов характерно кристаллохимическое строение компонента-растворителя, то есть твердый раствор не обладает качественно отличным кристаллохимическим строением. В отличие от них твердое химическое соединение переменного состава характеризуется присутствием только ему кристаллохимическим строением. Поэтому в противоположность твердым растворам свойства соединений переменного состава резко отличаются от свойств составляющих веществ. Итак, качественно отличное химическое или кристаллохимическое строение — важная особенность химического соединения.

Наконец, классическая химия к химическим соединениям относилась лишь к химическим индивидам, состоящие из атомов различных элементов. Поэтому, например, молекула кислорода с характерным для нее химическим строением и специфическими свойствами не считалась химическим соединением. В действительности понятие химического соединения относится к соединению атомов друг с другом. Соединяющиеся атомы могут принадлежать либо одному, либо нескольким химическим элементам. Поэтому все простые вещества также являются химическими соединениями. Молекулы газов (водо-

род, азот, кислород, и т.д.) состоят из двух атомов, а простых твердых веществ — из огромного числа одинаковых атомов, соизмеримого с числом Авогадро.

Химическому соединению присуще только ему свойственное химическое или кристаллохимическое строение. В химическом или кристаллохимическом строении главное — химическая связь, ее природа. Именно химические соединения отличаются от смесей наличием химической связи. С этой точки зрения молекулы и кристаллы, построенные из одинаковых атомов, являются гомоатомными химическими соединениями. Атомы в молекуле водорода связаны ковалентной связью. Все свойства (физические, химические, спектральные и т.п.) молекулярного водорода отличны от атомарного. А по Д.И. Менделееву, в результате химического взаимодействия образуется тело, отличное от взаимодействующих веществ. Еще большее отличие в свойствах, например, металлической меди (атомы связаны металлической связью) от свойств составляющих атомов меди. Вообще кажется странным, почему классическая химия считала, что в результате процесса $H + F \rightarrow H-F$ образуется химическое соединение, а в случае $H + H \rightarrow H-H$ или $F + F \rightarrow F-F$ они не возникают? Это по меньшей мере нелогично. Естественно признание как гетероатомных (например, HF), так и гомоатомных химических соединений (H_2 , F_2 , металлы и т.п.).

В заключение остановимся на особенностях металлических соединений. Самым общим понятием в учении о металлических соединениях является термин металлиды — продукты взаимодействия металлов между собой, а также с некоторыми неметаллами, если они обладают металлическими свойствами. Необходимо подчеркнуть, что металлиды и интерметаллические соединения (или интерметаллиды) не являются синонимами. Интерметаллиды (межметаллиды) подчеркивают происхождение соединения, то есть они являются продуктами взаимодействия только металлов между собой. Поэтому среди интерметаллидов могут встречаться вещества, не обладающие металлическими свойствами, например Li_4Pb , Mg_2Sn , Ca_3Sb_2 и др. Подобные соединения подчиняются правилам формальной валентности, и преобладающая в них химическая связь — ковалентная с определенной долей ионной связи. В то же время в большинстве интерметаллических соединений доминирующей химической связью является металлическая.

Истинные металлические соединения — металлиды — из-за ненасыщенности и ненаправленности химической связи, а также делокализации и дефицита валентных электронов не подчиняются правилам классической валентности. Так, например, в латуни (сплав меди с цинком) существуют металлиды $CuZn$, Cu_5Zn_8 и $CuZn_3$. Металлиды представляют собой пример соединений, для которых наблюдаются очень широкие области однородности.

Другими словами, металлиды – это вещества с сильно нарушенной стехиометрией. (Например, область гомогенности для металлида Cu_5Zn_8 простирается от 58 до 67% цинка). Формульный же состав металлидов в первую очередь определяется стремлением ввиду недостатка электронов (против парноэлектронной связи) образовать наиболее плотно упакованную структуру. Поэтому, исходя из положения металлических элементов – компонентов металлидов в Периодической системе, априори предсказать их формульный состав невозможно. В установлении формульного состава металлидов, а также в определении зависимости нарушения стехиометрии от температуры исключительно важную роль играет физико-химический анализ Н.С. Курнакова. В настоящее время исследования металлидов и металлических твердых растворов составляют новый и основополагающий раздел неорганической химии. Классическая же неорганическая химия изучала в основном взаимодействия металлов с неметаллами и неметаллов между собой. В то же время более 80% элементов Периодической системы при обычных условиях в форме простых веществ представляют собой тела металлические.

ЛИТЕРАТУРА

1. Угай Я.А. Научно-педагогическая школа по химии полупроводников и физико-химической микроэлектронике // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. 2. Естественные науки. 1993. № 1. С. 153 – 170.
2. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа. 1-е изд., 1965; 2-е изд., 1975.
3. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высшая школа. 1-е изд., 1977; 2-е изд., 1984.
4. Угай Я.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1989.
5. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1995.

* * *

Яков Александрович Угай, профессор Воронежского государственного университета, доктор химических наук, академик Международной академии наук высшей школы, лауреат Государственной премии СССР, Заслуженный деятель науки России, Соросовский Профессор. Число научных публикаций превышает 500, из которых половина статей опубликована в центральной и зарубежной печати. Автор и соавтор 10 книг (учебников, учебных пособий и монографий). Имеет 41 авторское свидетельство.