

Э.И. Перов, М.К. Котванова

К ВОПРОСУ О СИСТЕМАТИКЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Стехиометрия, т.е. целочисленное соотношение атомов, образующих сложные химические соединения, лежит в основе атомно-молекулярного учения. Однако отклонения от стехиометрии и переменный состав характерны не только для твердых растворов, но и для многих классов кристаллических веществ: оксидов, сульфидов, селенидов, теллуридов, нитридов, карбидов, гидридов и др.

В обзорных статьях и работах монографического характера прежних лет [1-3] вопросы систематики нестехиометрических соединений не ставились, не были ясны и принципы такой систематики. С другой стороны, в основе всех известных на сегодняшний день классификаций химических веществ – состав, кристаллическая структура, тип химической связи. Отметим, что большинство таких классификаций содержит, как правило, по два системообразующих признака.

Так как большая часть нестехиометрических соединений имеет «базовые» вещества постоянного состава, необходима систематизация уровней и видов нестехиометрии, а не индивидуальных веществ. В соответствии с этим авторы выделяют четыре уровня нестехиометрии: надмолекулярную, смесевую, структурную и концентрационную.

Уровни нестехиометрии «сшиты» друг с другом способами разупорядочения кристаллических структур (второй классификационный признак). В целом, такая «двухпараметрическая» схема классификации представляет собой матрицу с горизонтальными уровнями нестехиометрии и вертикальными столбцами способов нарушения ближнего и дальнего порядка.

1. Надмолекулярная нестехиометрия

Первому уровню нестехиометрии соответствуют молекулярные и атомно-молекулярные композиции, известные в литературе как соединения включения. В зависимости от геометрии основного структурного мотива композиции можно разделить на каркасные, слоистые и цепочечные (к последним достаточно близко примыкают каналные, с параллельной ориентацией каналов). Полости в них представляют собой различные полиэдры: куб, гексагональную призму, ромбический додекаэдр, вытянутый

додекаэдр и кубооктаэдр. Возможны также комбинации различных полиэдров.

К соединениям включения каркасного типа, в которых молекулы внедренного компонента располагаются в изолированных полостях, относятся гидраты. В полости каркасной структуры воды могут быть включены молекулы галогена, инертных газов, хлороформа, простых алифатических углеводородов и др. На каждую ячейку гидрата хлора приходится две додекаэдрические и шесть тетраэдрических полостей (46 молекул воды). Если все восемь полостей будут заняты молекулами Cl_2 , то в таком случае состав гидрата хлора будет отвечать формуле $5\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$, или $23 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{Cl}_2$; если же будут заняты лишь более крупные тетраэдрические полости, реализуется состав $7\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$, или $23 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{Cl}_2$. Предельный состав при образовании соединений включения, как правило, не достигается.

Цеолиты – еще один пример каркасных соединений включения. Это алюмосиликаты, содержащие в своей структуре достаточно крупные полости, соединенные друг с другом в каналы различного диаметра. Наиболее крупные полости в цеолитах: 26-эдрические (фюзит), 20-эдрические (шабазит), 14-эдрические (содалит). Размеры 26-эдрической полости таковы, что в нее может быть вписана сфера диаметром

11,4 Å. Такая полость может включать 29 молекул воды, 20 NH_3 , 16 N_2 , 16 O_2 , 15 H_2S , 10 SO_2 , 9 CO_2 , 5 J_2 , 4 н- C_4H_{10} [2].

Канальные молекулярные композиции. Молекулы основного компонента обычно связаны водородными связями, в результате чего образуется клеткоподобная полимерная решетка, способная захватывать второй компонент. Связи между компонентами – ван-дерваальсовы.

Устойчивость молекулярной композиции мочевины – н-парафин обусловлена прочными водородными связями между атомами водорода NH_2 -групп и атомами кислорода соседних молекул мочевины, а также межмолекулярным взаимодействием между молекулами мочевины и н-парафина. При удалении углеводорода канальная структура мочевины немедленно разрушается.

Другие примеры канальных аддуктов: тиомочевина – CCl_4 , тиомочевина – нафта-

лин, тиомочевина – н-парафин, целлюлоза – н-парафин, целлюлоза – J₂, гидрохинон – H₂S, гидрохинон – HCN, гидрохинон – CH₃OH, гидрохинон – C₂H₂.

В отдельную группу нестехиометрических молекулярно-атомных композиций (соединений включения) можно выделить так называемые интеркалаты (от лат. *intercalatus* – вставленный, добавленный), образующиеся в результате обратимого внедрения определенных компонентов в межслоевое пространство слоистых структур (графит, силикаты, урановые слюды, некоторые сульфиды). Формально интеркалаты можно рассматривать как молекулярные комплексы с частичным переносом заряда или перераспределением электронной плотности между основным и внедренным компонентом (Li^{σ+} TiS₂^{σ-}, K^{σ+} MoS₂^{σ-}, K^{σ+} C₈^{σ-}). Включение атомов металла или молекул органических соединений в межслоевое пространство приводит к существенным изменениям электронной структуры, а значит, комплекса физических свойств. Интеркалаты – перспективные проводящие и сверхпроводящие материалы [4].

2. Смесевая нестехиометрия

Нестехиометрия этого уровня возникает как результат твердофазного смешения на атомном уровне двух и более соединений (солей) стехиометрического состава. Такие гомогенные твердофазные смеси называются, как известно, твердыми растворами и образуются по механизму изоморфного замещения атомов (ионов) в одной или обеих подрешетках.

Несмотря на то, что теория твердых растворов широко используется при интерпретации нестехиометрии разных уровней, изоморфизм неорганических соединений в учебной и научной литературе по нестехиометрии, как правило, не рассматривают.

Изоморфизм (ИМ) как явление взаимного замещения атомов разных химических элементов, находящихся в эквивалентных позициях кристаллической структуры, представлен двумя видами: изовалентным ИМ и гетеровалентным ИМ [5].

В изовалентном ИМ встречается изоструктурный ИМ, когда компоненты твердого раствора изоструктурны: Ag(Br, J), Zn_xCd_{1-x}S, (Ba, Sr)SO₄, и изодиморфизм, когда компоненты обладают различными структурами: системы K₂CO₃ – K₂SO₄, NaNO₃ – KNO₃.

Гетеровалентный ИМ может быть собственно гетеровалентным – без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке

твердого раствора. При этом возможны три варианта:

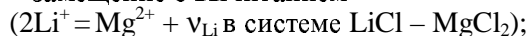
– сопряженное замещение в катионной и анионной подрешетках (ZnS – GaAs, KNbO₃ – KMgF₃, K₂BeF₄ – K₂SO₄);

– замещение двух одинаковых атомов на два различных атома с той же суммарной валентностью (Fe₂O₃ – FeTiO₃, 2 PbS – AgBiS₂);

– замещение двух пар различных атомов (NaAlSi₃O₈ – CaAl₂Si₂O₈).

Также выделяют гетеровалентный изодиморфизм – с изменением числа атомов в элементарной ячейке. В этом случае возможны два варианта:

– замещение с вычитанием



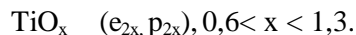
– замещение с внедрением (Si⁴⁺ = Al³⁺ + Na⁺ в алюмосиликатах 2SiO₂ – NaAlSiO₄; Ca²⁺ = Y³⁺ + F_i в системе CaF₂ – YF₃).

3. Структурная нестехиометрия

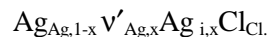
Третий уровень нестехиометрии представлен индивидуальными химическими соединениями с несовершенной структурой. Отклонения от идеальной структуры, обусловленные присутствием в кристалле точечных дефектов, характерны практически для всех твердых веществ при T > 0 К.

В соответствии с принципом электронейтральности нарушение стехиометрии должно сопровождаться появлением электронных дефектов. Например, в нестехиометрическом Fe_{1-δ}O, имеющем вакансии в подрешетке железа, электронейтральность обеспечивается появлением электронных дефектов – ионов Fe³⁺_{Fe}.

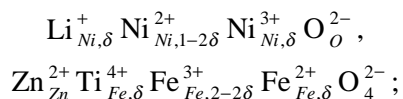
В вакансионной нестехиометрии можно выделить следующие сочетания: анионные вакансии и связанные электроны – NaCl_{1-δ} (e_δ); катионные вакансии и связанные положительные дырки – Fe_{1-x}O (p_{2x}); катионные и анионные вакансии в неодинаковых количествах, электроны и дырки, локализованные на вакансиях, –



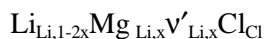
Межузельная нестехиометрия включает в себя следующие случаи: избыточные катионы в междоузлиях и связанные электроны – Zn_{1+δ}O (e_{2δ}); катионы в междоузлиях и вакансии в катионной подрешетке –



В примесной нестехиометрии возможны: примесные ионы с гетеровалентными зарядами, связанные электроны или положительные дырки –

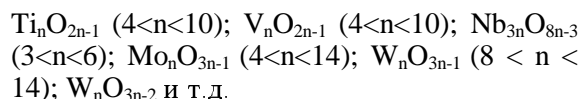


примесные ионы с гетеровалентными зарядами и вакансии в соответствующей подрешетке –



в системе $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2$.

Сдвиговая нестехиометрия. Безвакансионный способ образования нестехиометрических фаз с дефицитом кислорода, характерный для оксидов титана, ванадия, ниобия, молибдена и вольфрама, связан со сжатием структуры вдоль некоторых кристаллографических плоскостей с последующим объединением полиэдров в направлении сдвига. Если непрерывный структурный мотив прерывается параллельными и равноотстоящими плоскостями разрыва, образуются гомологические ряды низших оксидов. Такие фазы (фазы «Магнелли») имеют составы, выраженные формулами:



Например, в соединении Ti_5O_9 октаэдры TiO_6 отдельных блоков, построенных из пяти октаэдров, имеют общие грани. Вдоль плоскостей кристаллографического сдвига отношение кислород/титан уменьшается. Нестехиометрические фазы образуются при изменении ориентации или частоты повторения плоскостей кристаллографического сдвига.

В кубической структуре ReO_3 кислородные октаэдры связаны вершинами с шестью соседними октаэдрами, и структурный мотив простирается бесконечно в трехмерном пространстве. В структурах низших оксидов общей формулы $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ имеются двумерные блоки матричной структуры ReO_3 , которые соединены друг с другом по ребрам граничных октаэдров с образованием структуры сдвига (например, в Mo_9O_{26}) [3].

Дефекты упаковки. Известны смешанные соединения, кристаллическая решетка которых образована последовательностью блоков, различных по структуре и составу. Если блоки соединены между собой произвольно, то образуются фазы переменного состава. Возможна также периодическая укладка блоков. В этом случае возникает последовательность фаз определенного состава, имеющих общую формулу – гомологический ряд. К таким соединениям относятся оксиды и оксигалогениды висмута, титанаты щелочных металлов, смешанные оксиды со структурой перовскита, гексагональные ферриты бария, гидраты оксидов ванадия.

В системе $\text{SrO} - \text{ZrO}_2$ в зависимости от способа укладки блоков образуются или нестехиометрическое соединение $\text{SrZr}_{1-x}\text{O}_{3-2x}$, или стехиометрические соединения постоянного состава гомологического ряда $\text{Sr}_n\text{Zr}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$ ($n = 2, 3, 4$) и SrZrO_3 .

Б.Ф. Ормонт [6] предлагает различать нестехиометрические соединения, т.е. соединения с нецелочисленным соотношением индексов (например, Mo_9O_{26}), и соединения переменного состава (например, TiC_x , где x может принимать все непрерывные значения от $\sim 0,51$ до $0,99$). В современной литературе термины «нестехиометрические соединения» и «соединения переменного состава» используются как равнозначные и употребляются как в первом, так и во втором случае.

Валентная нестехиометрия. В структурах бронз общей формулы A_xBO_3 , где A – чаще одновалентный металл, B – d-металлы V, Mo, W и др., металлы типа A внедряются в пустоты матричной решетки оксида BO_3 . Октаэдры BO_6 сочетаются различным образом: только вершинами, вершинами и ребрами, реже – гранями, при этом образуются пустоты (индивидуальные, туннельные) или формируются слои. Образование бронз связано с понижением степени окисления металла B , причем содержание внедренных атомов (ионов) типа A эквивалентно содержанию металла $B(V)$. В структурном плане атомы металлов $B(VI)$ и $B(V)$ неразличимы – правильнее говорить о промежуточной нецелочисленной степени окисления металла B .

4. Концентрационная нестехиометрия фаз переменного состава

Концентрационную нестехиометрию фаз переменного состава бинарных и многокомпонентных систем представляют дальтонидные фазы, бертоллиды, псевдобинарные соединения типа оксикарбонитридов металлов и двойные (смешанные) соединения металлов.

Наиболее представительную группу нестехиометрических соединений, образующих дальтонидные фазы переменного состава и бертоллиды, составляют так называемые фазы внедрения. Атомы углерода, азота, кислорода, бора, серы, фосфора, внедряясь в октаэдрические пустоты плотнейших упаковок большого числа переходных металлов ($La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Fe$), образуют соответствующие карбиды, нитри-

ды, оксиды, бориды, сульфиды и фосфиды, структура и свойства которых отличаются от таковых для соответствующих металлов [6]. В указанных соединениях отношения радиусов атомов удовлетворяют правилу Хэгга: $0,41 < R_x/R_M < 0,58$.

В отдельный подвид выделяются интерметаллические соединения, или интерметаллиды, состав которых часто выражается сложными «нестехиометрическими» формулами. При этом на диаграммах состояния некоторые интерметаллиды могут иметь как узкие, так и достаточно широкие области гомогенности. Так, фазы Юм-Розери (β , γ и ϵ) с электронными концентрациями $3/2$, $21/13$ и $7/4$ соответственно имеют довольно широкие области гомогенности.

Последний подвид четвертого уровня нестехиометрии составляют смешанные «псевдобинарные» соединения типа $(M' M'')C_x$, например, $Ti_xZr_{1-x}S$, и $M(C_xO_yN_z)$, например, $TiC_xO_yN_z$, где $x + y + z \leq 1$.

Способы нарушения состава и структуры соединений

Разделение всех типов нестехиометрических соединений по уровням нестехиометрии в значительной мере условно, так как не учитывает всего многообразия реально существующих переходных форм. Как следует из таблицы, нестехиометрические соединения, относящиеся к различным уровням, в большинстве случаев имеют общие способы нарушения стехиометрии и разупорядочения структуры.

Сравнительный анализ литературных данных по составу и особенностям кристаллических структур таких соединений позволил авторам выделить шесть основных способов нарушения стехиометрии, реализующихся в результате структурных изменений в твердых телах: включение, вне-

дрение, замещение, вычитание, сочетание и гетеровалентное сопряжение.

Так, надмолекулярная нестехиометрия атомно-молекулярных композиций возникает в результате включения «гостевых» молекул и атомов в полости, каналы и межслоевое пространство структур основных компонентов. Этот же способ нарушения стехиометрии характерен для некоторых ванадиевых, молибденовых и вольфрамовых бронз, имеющих полости и каналы достаточно крупных размеров. Известно, что все твердые растворы образуются по механизмам внедрения, замещения и вычитания. Способы нарушения стехиометрии, связанные с пространственными дефектами (кристаллографическим сдвигом, дефектами упаковки, дислокациями, блочностью и мозаичностью структур поликристаллических образцов), авторы обозначают как «сочетание».

Термин «гетеровалентное сопряжение» введен для обозначения взаимодействия, связанного с перераспределением электронной плотности в решетке, когда формально присутствуют атомы одного элемента в разных степенях окисления.

Гетеровалентность элемента возникает не только при изменении соотношения металл/неметалл (кристаллографический сдвиг), но и при образовании вакансий в случаях примесной и структурной нестехиометрии. В наибольшей мере сопряжение атомов разных степеней окисления проявляется в оксидных бронзах. Для компенсации заряда и стабилизации структуры с перераспределенной электронной плотностью в состав бронз входят заряженные ионы, занимающие различные пустоты (внедрение), а также полости и каналы более крупных размеров (включение). Наибольшее разнообразие способов нарушения состава присуще, как и следовало ожидать, структурной нестехиометрии.

Уровни нестехиометрии и способы нарушения стехиометрического состава

Уровни и типы нестехиометрии		Включение	Внедрение	Замещение	Вычитание	Сочетание	Гетеровалентное сопряжение
1. Надмолекулярная нестехиометрия	Каркасные композиции	+					
	Канальные композиции	+					
	Слоистые композиции	+					+
2. Смесевая нестехиометрия	Изовалентно-изоморфные твердые растворы			+			
	Гетеровалентно-изо-						

	морфные твердые растворы		+	+	+		+
3. Структурная нестехиометрия	Вакансионная нестехиометрия Межузельная нестехиометрия Примесная нестехиометрия Сдвиговая нестехиометрия Дефекты упаковки Валентная нестехиометрия				+		+
		+				+	
			+		+		
				+			
						+	
						+	
4. Концентрационная нестехиометрия фаз переменного состава	Дальтонидные фазы Бертоллиды Интерметаллиды Смешанные «псевдобинарные» соединения		+		+		
			+		+		
				+			
			+	+	+		

ЛИТЕРАТУРА

1. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М., 1975.

2. Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Манделькорна. М., 1971.

3. Коллонг Р. Нестехиометрия. М., 1974.

4. Елизарова Н.В., Первов В.С.,

Фалькенгоф А.Т. и др. Интеркалирование смешанных халькогенидов тантала и рения // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. №7.

5. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М., 1987.

6. Ормонт Б.Ф. Соединения переменного состава. Л., 1970.