



Е.А.УСТИНОВА

ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Книга 1

Химические
понятия



Е. А. УСТИНОВА

ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Книга 1
ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

МОСКВА
ОАО ИНИЦ «ПАТЕНТ»
2012

УДК [347.771:54](035.3)

ББК 24у

У80

У80 Устинова, Елена Алексеевна.

Химические понятия и химические изобретения: Книга 1 : Химические понятия / Е. А. Устинова. – М.: ИНИЦ «ПАТЕНТ», 2012. – 404 с.: табл.; ил. ISBN 978-5-91808-077-1.

Книга 1 монографии относится к области химии, хотя толчком к ее созданию послужило исследование, связанное с патентным правом, когда автором была обнаружена взаимосвязь проблем патентования в области химии с проблемами химического понятийного аппарата. Дальнейшие исследования переросли в глубокий и основательный анализ химической терминологии и определений химических понятий на основе сопоставления сведений из монографий лидеров химической науки, начиная с известного доклада Н. С. Курнакова «Соединение и химический индивид» (1914 г.), в которых рассмотрены вопросы терминологии, информации из энциклопедической, справочной, учебной литературы, а также из Интернета.

Для химиков (теоретиков и изобретателей) и специалистов в области патентного права.

УДК [347.771:54](035.3)

ББК 24у

ISBN 978-5-91808-077-1

© Устинова Е. А., 2012

© Оформление, ОАО ИНИЦ «ПАТЕНТ», 2012

Посвящаю моим дорогим и любимым –
внучке Евгении и внуку Алексею

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Каждый обязан свои лучшие силы посвятить делу большинства».

С. В. Ковалевская

Монография «Химические понятия и химические изобретения» состоит из трех частей (книг): книга 1 «Химические понятия»; книга 2 «Химические изобретения»; книга 3 «Новые принципы выявления патентоспособных химических объектов».

Книга 1 относится к области химии и предназначена в первую очередь для химиков. Однако поводом для ее создания послужило исследование, связанное с патентным правом, когда автором была обнаружена взаимосвязь проблем патентования в области химии с проблемами химического понятийного аппарата. Результаты исследований нашли отражение в монографии «Химия и патентное право» (2005), где современные представления о двух формах существования химических соединений были изложены преимущественно на основе изучения работы В. И. Кузнецова «Диалектика развития химии» (1973) и справочной химической литературы (химические энциклопедии, химические справочники). Было показано, что эти представления не приняты во внимание отечественной методологией патентования, создавая тем самым проблемы для химиков-изобретателей.

Дальнейшие, более глубокие исследования существующих представлений о химической организации вещества, химических системах, химических структурах, а также связанных с ними многочисленных терминов и понятий, были построены на сопоставительном анализе:

– ряда монографий и статей, в которых в той или иной степени рассматривались вопросы терминологии (работы В. И. Кузнецова, Г. Б. Бокия, В. И. Михеевой, З. И. Шептуновой, В. Б. Алесковского, П. М. Зоркого и др.);

– материалов Совещания по определению понятия химического соединения (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва, 1953 г.) и Семинара-дискуссии по определению понятия «стеклообразное состояние» (1994);

– информации, полученной из химических энциклопедий, учебников, справочников, словарей, изданных в разные годы, преимущественно за период 1960–2009 гг.;

– информации из Интернета.

Результаты исследований без преувеличения можно назвать шокирующими. Оказалось, что:

– все важные и основополагающие для химии понятия (молекулы, химического соединения, химической структуры, химического индивида, химической системы, химического вещества, индивидуального соединения, дальтонилов, стехиометрических и нестехиометрических соединений и т. д.) в разных источниках имеют различное толкование;

– в Интернете распространены невежественные формулировки, которым практически нечего противопоставить, поскольку в солидных справочных изданиях (химические энциклопедии, химические справочники) многие термины и понятия либо вообще отсутствуют, либо определены таким образом, что не дают четких и однозначных представлений.

Изучение специальной литературы, относящейся к области методологических проблем химии, позволило сделать выводы о том, что:

– вопросы, связанные с понятийным аппаратом, относятся к методологическим или философским проблемам химии, которые время от времени рассматриваются лидерами химической науки, при этом подчеркивается их сугубо теоретический характер;

– для подавляющего большинства химиков они представляются не имеющими практического значения.

В то же время многолетняя работа автора в сфере патентного права вполне определенно свидетельствует о том, что здесь всегда существовала и существует именно практическая необходимость в четких дефинициях и однозначных представлениях по целому ряду химических вопросов, таких как разделение химических объектов по их принадлежности к тому или иному типу веществ (индивидуальное химическое вещество или механическая смесь) и характеристика сущности химического объекта в тех терминах и понятиях, которые позволяют отличить его от других.

Из специальной химической литературы следует, что история развития химии – это в значительной степени история поиска критериев различия между химическим соединением и механической смесью, точка в которой не поставлена до настоящего времени. Отношение химиков к этому вопросу очень точно охарактеризова-

но в докладе Е. С. Макарова, сделанном еще в 1953 г. на Совещании по определению понятия химического соединения, проведенном в Институте общей и неорганической химии АН СССР: «Это понятие (Химическое соединение. – Е. У.) считается настолько тривиальным, что сама его постановка вызывает удивление. Можно сказать, что в настоящее время каждый определяет понятие химического соединения по-своему в соответствии со своей компетенцией в этом вопросе» (ЖНХ. 1954. Т. I, вып. 7. С. 1583–1596).

Не менее важной и сложной, как считают сами химики, является задача «преодоления трудностей на пути раскрытия сущности химического объекта» (*Будрейко Н. А.* Философские вопросы химии. М.: Высш. шк., 1970. С. 254).

Эти обстоятельства всегда создавали и создают проблемы при патентовании, т. е. когда необходимо соотнести конкретный экспериментальный материал с правилами патентования, сформулировать его сущность в адекватных технических (химических) терминах. Именно техническая сущность, изложенная согласно требованиям патентного права в формуле изобретения, определяет объем прав патентовладельца и служит основой для идентификации технического (химического) объекта.

Профессор Хельсинского технического университета Юкки Кемпинен назвал патентно-правовую методологию «территорией двух традиций: патентного права и техники». Однако учитывать традиции химии в патентной методологии чрезвычайно сложно по следующим причинам:

- многие химики, патентоведы и тем более юристы не подозревают о том, что причинами проблем патентования в химии являются методологические проблемы самой химии, что существует взаимосвязь критериев патентоспособности и химической терминологии;

- большинство химиков не сомневаются в том, что сфера патентования – преимущественно правовая или даже юридическая дисциплина;

- крайне запутано и до конца неясно истинное состояние химического понятийного аппарата, который, собственно, и образует одну из «территорий» патентной методологии.

Эти вопросы не лежат на поверхности, а требуют проведения сложнейших аналитических исследований как в области химии, так и в области права. Подобным исследованиям посвящена книга 2 монографии.

Изучение методологий, применяемых в разное время в различных патентных системах (Германия–ФРГ, СССР–Россия, Международная патентная система), показало, что правила патентования, во-первых, опираются на так называемую общепринятую химическую терминологию, а во-вторых, формулируются без учета пред-

ставлений о химической сущности объектов, относящихся к химии и смежным областям. В то же время, как показали наши исследования, изложенные в книге 1 монографии, общепринятой терминологии в химии фактически не существует, а та терминология, которая принимается за таковую, является противоречивой и зачастую несостоятельной.

Кроме того, устоявшаяся терминология в принципе не может учитывать новейшие достижения, которые требуют разработки и новых понятий, и новой терминологии. Последнее означает, что патентное право, являясь областью, которая имеет дело именно с новейшими разработками, препятствует защите новых химических систем, характеристика или описание которых не укладываются в рамки «общепринятых» понятий и терминов.

В книге 2 также рассмотрены проблемы, которые имеют место в современной международной патентной системе при патентовании химических соединений, в частности речь идет о так называемых структурах Маркуша. Это искусственная форма защиты, созданная в США и получившая распространение во всем мире, которая позволяет в одном патенте защитить миллионы гипотетических химических соединений, создав феномен «бумажной» химии.

Некоторые зарубежные авторы полагают, что такие формы защиты способны сделать патентную систему саморазрушающейся, другие пытаются обосновать их правомерность, привлекая для доказательств превратно толкуемые химические понятия.

На основе исследований химического понятийного аппарата и патентно-правовой методологии нами были разработаны новые подходы к выявлению патентоспособных химических систем, практике применения которых посвящена книга 3 монографии.

Большинство изобретателей и специалистов вряд ли усматривает различие между выявлением и оценкой патентоспособности технических решений. А различие есть, и оно очень существенное.

Оценка патентоспособности чаще всего предполагает, что объект изобретения уже определен автором самостоятельно или с помощью патентного поверенного, но в любом случае изначально выбор объекта происходит с ориентацией на требования официальных правил. Правила патентования предлагают упрощенный и краткий перечень объектов патентования, а именно: способ, устройство и вещество, при этом вещество подразделяется на химические соединения и композиции (смеси), но представления о химическом соединении не соотнесены с теми, которые имеют место в химии.

С другой стороны, в химической литературе до сих пор не существует общепринятого определения понятия химического соединения, которое бы включало все типы химической организации вещества.

В результате своеобразные, принципиально новые химические системы не могут получить адекватной патентной защиты, поскольку не укладываются в рамки традиционных представлений о химическом соединении. Более того, даже такие «древние» системы, как стекла, которые в настоящее время не считаются механическими смесями, до сих пор патентуются в виде композиций. Многие каталитические системы, которые в статьях химии называют поверхностными соединениями, патентуются как композиции, т. е. как составы, состоящие из отдельных компонентов, хотя в действительности конечный объект – «унитарная система». Значительные сложности возникают при характеристике биохимических систем, в частности топологических или молекулярных конструкций (МОЛКОН).

Химик-изобретатель, сталкиваясь с понятийными проблемами при защите своего объекта, вынужден либо отказываться от патентования, либо соглашаться на диктуемую патентно-правовой методологией неадекватную форму защиты, которая связана с потерей объема прав или даже с получением патента-фикции, о чем большинство химиков зачастую не догадываются.

Новый подход, предлагаемый автором, предусматривает анализ результатов научной и экспериментальной деятельности, при этом выбор объекта, а точнее, его выявление, осуществляется на основе представлений о химической организации вещества. Метод основан на глубоком исследовании химической сущности технического решения, еще не облеченного в какую-либо конкретную форму, ориентированную на официальную методологию.

Такая работа предполагает, что патентовед:

- имеет представления о химической организации вещества и химических системах, а также умеет ими пользоваться в конкретной ситуации, т. е. в ходе обсуждения возможных вариантов с разработчиком;

- умеет ориентироваться во всех вопросах патентной методологии и соотносить их с имеющимся химическим материалом.

Предложенный метод помогает изобретателю правильно увидеть свой объект – не через призму представлений официальной методологии патентования, а через призму существующих в современной химии представлений.

Я благодарна тем, кто внес вклад в создание этой книги и выражаю горячую признательность моему другу, коллеге и единомышленнику Александру Михайловичу Андриевскому за многолетнюю и неизменную помощь и поддержку и моей дочери Ольге Вячеславовне Чельшевой за непосредственное участие в исследованиях и практическом применении их результатов.

ВВЕДЕНИЕ

«Наука часто смотрит на мир взглядом, затуманенным всеми человеческими страстями».

Ф. Бэкон

Химические понятия и терминология относятся к области методологических и даже философских проблем химии, которые время от времени рассматриваются лидерами химической науки, а иногда обсуждаются на специальных совещаниях; при этом подчеркивается их теоретический характер. Изучение химического понятийного аппарата было начато автором предлагаемой монографии вследствие практической необходимости применения химических понятий в сфере патентного права. В первую очередь речь идет о понятии «химическое соединение», а также о таких понятиях, как «гомология», «изомерия», «структурная аналогия». Результаты исследований были опубликованы в монографии «Химия и патентное право» (2005 г.).

В дальнейшем работа переросла в более глубокое и обширное изучение собственно химической литературы, в которой в той иной степени нашли отражение вопросы, связанные с химическими понятиями и терминами.

Поиск и отбор источников, соответствующих нашим задачам, оказался сложной работой, в которой Интернет играл самую незначительную роль. Еще более сложным был анализ каждого источника, а затем сравнительный многоаспектный анализ полученных из них сведений. Проблема заключалась в том, что в течение почти столетия в химической литературе в области понятийного аппарата складывалась беспрецедентная по запутанности ситуация, которую объяснить только объективной сложностью и диалектическим развитием химии невозможно. На сегодня не существует ни одного важного для химии понятия, которое имело бы однозначное определение. Более того, в различных источниках приводятся определения одного и того же понятия не просто не согласованные между собой, а имеющие несовместимое смысловое значение.

Последняя редакция «Химической энциклопедии» (М.: Сов. энциклопедия, 1988–1996) не содержит определений таких важных понятий, как «химическое соединение», «химический индивид», «индивидуальное химическое соединение», в то время как в учеб-

никах и в Интернете распространяются невежественные с точки зрения химии и логики определения.

Любой анализ предусматривает разбор фактов, суждений, явлений с позиции учения о силлогизмах и понятиях как составной части логики, а также с позиции представлений соответствующей области науки. Логика – это навыки упорядочения представлений, вырабатываемых людьми в процессе деятельности.

Изложение представлений в виде суждений или определений должно быть правильным как с точки зрения формальной логики, так и с точки зрения неких устойчивых и принятых в науке понятий. Однако оказалось, что в химии определенных и непротиворечивых представлений о таких важных понятиях, как молекула, химическое соединение, химический индивид, химическая структура, химическое вещество, индивидуальное химическое соединение, химическая структура и т. д., не существует. Кроме того, очень часто они изложены в учебниках, монографиях, справочниках, статьях, энциклопедиях и в Интернете без соблюдения обычных требований логики. Более того, некоторые солидные авторы утверждают, что у каждого ученого может быть своя логика, иные же противоречат в своих суждениях не только другим авторам, но и самим себе. Какие-либо общепризнанные и согласованные определения, на которые можно было бы опираться, в химической литературе отсутствуют.

Понятно, что изучение и сопоставление такого материала без преувеличения оказалось очень тяжелой работой. Выбранные для анализа источники информации можно подразделить на две группы:

- публикации ученых (монографии и статьи) и материалы совещаний, которые в той или иной степени специально посвящены вопросам, связанным с химическими понятиями;

- информация, полученная из энциклопедий, справочников, учебников, словарей, изданных в разные годы (преимущественно за период 1960–2000 гг.), в которых даны определения химических понятий, а также из Интернета.

К первой группе относятся:

- материалы Совещания по определению понятия химического соединения, проведенного в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (ИОНХ АН СССР) в 1953 г.;

- монографии:

З. И. Шептуновой «Химическое соединение и химический индивид» (1972);

В. И. Кузнецова «Диалектика развития химии» (1973);

А. А. Аппена «Химия стекла» (1974);

В. Б. Алесковского «Химия твердых веществ» (1978) и «Химия надмолекулярных соединений» (1990);

– материалы Семинара-дискуссии по определению понятия «стеклообразное состояние», проведенного в Институте химии силикатов РАН в 1994 г.;

– статьи:

П. М. Зоркого «Критический взгляд на основные понятия химии» (1996), «О фундаментальных понятиях химии» (1996);

А. Я. Угая «Особенности химии немолекулярных (координационных) структур» (1996);

М. М. Шульца и О. В. Мазурина «Современные представления о строении стекол и их свойств» (1988);

М. М. Шульца «Стекло: структура, свойства, применение» (1996).

Ко второй группе относится информация из «Химической энциклопедии», «Энциклопедии полимеров», «Краткой химической энциклопедии», «Химического энциклопедического словаря», «Большой Советской Энциклопедии» (БСЭ), учебников по химии Г. Реми (1966), Н. Л. Глинки (1977), Н. В. Коровина (1998), Н. С. Ахметова (2001), С. Т. Жукова (2002), Ю. Д. Третьякова (2006), А. В. Суворова и А. Б. Никольского (2007), а также из Интернета (Википедия и др.).

При сопоставительном анализе были также использованы работы Н. С. Курнакова, С. А. Шукарева, В. И. Михеевой, Ю. А. Жданова, Н. А. Будрейко, Г. Б. Бокия, А. Уэллса, Б. Ф. Ормонта и др.

Собственно вопросам развития химического понятийного аппарата в историческом аспекте посвящено только две монографии – В. И. Кузнецова и З. И. Шептуновой. Работы В. Б. Алесковского и статьи других авторов содержат лишь отдельные фрагменты, так или иначе связанные с химическими понятиями. Значимость этих материалов определяется тем, что в процессе сравнительного анализа они служат доказательством запутанности и противоречивости имеющихся представлений о химических системах и используемой терминологии.

В XX в. единственным форумом, специально посвященным химическим понятиям, в первую очередь понятию химического соединения, было совещание, проведенное в ИОНХ АН СССР в 1953 г. Совещание рассматривалось как «назревшая потребность в критическом рассмотрении главных понятий химии в связи с накоплением новых данных».

К тому времени прошло 40 лет после знаменитого доклада Н. С. Курнакова, в котором получило развитие учение о химическом индивиде, доказывалось существование химических соединений переменного состава и вводились понятия о дальтонидах и бертоллидах. В последующие годы была заново создана наука о строении вещества (Н. С. Курнаков исследовал фазы до введения методов структурного анализа).

Ученые сочли необходимым рассмотреть вопросы о том, не возникают ли противоречия между общепринятым учением о химическом индивиде и химическом соединении и новыми фактами и представлениями в химии. Обсуждению подлежали проблемы непреходящей для химии важности: об определении понятия «химическое соединение», о химических индивидах и химической индивидуальности, о сущности понятий «дальтонида» и «бертоллида», о молекулярных и немолекулярных соединениях, о таких терминах, как «гигантская молекула» и др.

Ситуация с определением понятия «химическое соединение» была охарактеризована как крайне неудовлетворительная. Обнаруженные противоречия между химическими реалиями и «общепринятым» определением химического соединения были признаны тормозом дальнейшего развития химии. Было отмечено, что при отсутствии в учебниках четко сформулированного общего определения химического соединения большинство химиков считает само собой разумеющимся, что химическими соединениями могут быть названы только вещества, состоящие из молекул, соотношение элементов в которых подчиняется закону постоянства состава и другим стехиометрическим законам. В то же время развитие химии достоверно показало, что многие химические соединения переменного состава состоят не из молекул, и что молекула не является единственной формой существования химического соединения.

Общепризнанного определения понятия «химическое соединение» на совещании сформулировано не было.

С представлениями о химическом соединении непосредственно связано учение Н. С. Курнакова о дальтониде и бертоллиде, при толковании которого в докладах совещания также можно обнаружить разночтения.

Б. Ф. Ормонт, В. И. Михеева, Г. Б. Бокий рассматривали дальтонида как фазы переменного состава, содержащие сингулярные точки с постоянным составом, т. е. в полном соответствии с учением Н. С. Курнакова.

Е. С. Макаров считал дальтонидом только те соединения постоянного состава, которые соответствуют сингулярной точке.

Следует иметь в виду, что учение Н. С. Курнакова было создано до открытия методов структурного анализа, позволяющих провести структурные исследования фаз переменного состава. Позднее Г. Б. Бокий на основании именно структурных исследований совершенно определенно утверждал, что учение Н. С. Курнакова не имеет отношения к молекулярным, т. е. стехиометрическим, соединениям.

На совещании было также отмечено, что термин «гигантская молекула», который уже в то время получил распространение в целом ряде учебников как «общепризнанный», является неудачным

применительно к немолекулярным соединениям, например кристаллам. Один из участников совещания – Д. А. Петров – высказался по данному поводу весьма категорично, подчеркнув, что авторы подобных учебников даже не замечают, как нарушаются последние условия логического мышления.

Молекула, по определению, наименьшая частица вещества, которая не может дробиться без потери свойств, а «гигантская молекула» («кристалл») – безразмерное образование, которое может дробиться с сохранением свойств.

Материалы совещания послужили своеобразной точкой отсчета и основой для сравнительного анализа с более поздними публикациями. Прошло более полувека. Химия, по утверждению многих авторов, превратилась в структурную химию, появились возможности глубоких исследований структуры химического вещества, строения твердого тела и т. д., которые принципиально изменили некоторые представления.

Однако за прошедший период была опубликована только одна работа, в которой «шаг за шагом» исследовалось развитие представлений о химическом соединении, химическом индивиде, химической индивидуальности и других важных для химии вопросах – это работа З. И. Шептуновой «Химическое соединение и химический индивид» (1972), вышедшая под редакцией и при участии В. И. Кузнецова.

Автор приводит определение понятия химического соединения как единой квантовомеханической системы взаимодействующих между собой дискретных частиц, между которыми образуются как полновалентные, так и неполновалентные связи.

В очерке показано, как со временем менялось конкретное содержание химической индивидуальности, которая ранее была критерием отличия химического индивида от механической смеси, т. е. критерием неделимости системы.

З. И. Шептунова предложила кардинально изменить подход к оценке химической индивидуальности, рассматривать ее в другой плоскости – как совокупность свойств и характеристик, позволяющих отличить один индивид от всех других.

Подобный подход представляется не вполне обоснованным и правомерным, поскольку при этом меняется смысл слова «индивид» (неделимый). Характеристика объекта с помощью неопределенного набора свойств или признаков не является доказательством того, что объект представляет собой унитарную (неделимую) систему.

Надо сказать, что З. И. Шептунова не подводит черту ни под данным ею определением понятия химического соединения, ни под новыми представлениями о химической индивидуальности. Автор также подчеркивает, что не ставила перед собой задачу пересмотра

истории становления представлений о дальтонидах и бертоллидах. В то же время толкование ею термина «дальтонида» носит двойственный характер: с одной стороны, утверждается, что дальтонида нельзя отнести к обычным молекулярным химическим соединениям, а с другой – они признаются стехиометрическими, т. е. молекулярными, соединениями.

Рассматривая понятия «молекула» и «гигантская молекула» («кристалл»), З. И. Шептунова отмечает, что в обоих случаях имеет место единая квантовомеханическая система, однако кристалл состоит из структурных единиц, а не из молекул. Ссылаясь на работы Р. В. Гарковенко и Ю. Ф. Жданова, автор указывает на то, что индивидуальные молекулы и не способные к самостоятельному существованию структурные единицы представляют собой разные пути развития вещества.

Первый путь – возникновение индивидуальных частиц различной степени сложности, которые не могут быть расчленены без полной потери их качественного своеобразия; второй – бесконечное повторение структурных единиц, образующих макротело, которое может быть разделено без потери свойств.

Строение макромолекулы полимера, с точки зрения З. И. Шептуновой, занимает промежуточное положение между молекулой и кристаллом, поскольку она может сохранять свойства при некотором изменении состава, но не в такой степени, как кристалл.

В очерке рассмотрено также новое понятие, предложенное В. И. Кузнецовым, – «химическая организация вещества» – в его первоначальном варианте, по поводу которого были сделаны некоторые замечания. Эти замечания были им учтены в работе «Диалектика развития химии», вышедшей в 1973 г. Ранее уже говорилось, что именно эта публикация определила характер нашей исследовательской работы (см. книгу «Химия и патентное право», 2005 г.).

А. Н. Родный в статье, посвященной памяти ученого, говорит о том, что для творчества В. И. Кузнецова главным было изучение исторического и логического в химии и что благодаря его исследованиям возрос интерес к методологическим проблемам науки и техники¹.

К сожалению, приходится признать, что представления В. И. Кузнецова о химической организации вещества, химических системах и химической структуре не получили распространения, несмотря на то, что еще в 1970 г. Н. А. Будрейко охарактеризовал их как наиболее приемлемые в качестве основы для дальнейшего

¹ История науки в философском контексте: Посвящается памяти Владимира Ивановича Кузнецова. СПб.: Изд-во Рус. христианской гуманитарной академии, 2007.

уточнения и развития. Концепция рассматривалась автором как развитие структурных представлений в химии и в первую очередь как результат поиска критериев различия между химическими соединениями любого типа и механическими смесями.

Абсолютно новым и принципиально важным является то, что В. И. Кузнецов впервые применил терминологию системно-структурного анализа, а также системный метод, который в тот период получил развитие в литературе по логике и философии, к изучению обширного и сложного химического материала.

Заметим, что попытки современных авторов применить терминологию системного анализа при изложении представлений о химических системах оказались более чем неудачными.

В результате некорректного толкования общеметодологического понятия «система» под понятие «химическая система» стало возможным подвести любой объект, относящийся к химии, что лишает само понятие конкретного содержания и, конечно, никоим образом не соотносится с концепцией В. И. Кузнецова. Сущностью системы, согласно системологии, является структура. Применение этого понятия к химическим системам оказалось сложной проблемой.

В классической химии единственной химической системой считалась молекула, а ее структура рассматривалась как химическая структура вещества, хотя, как замечает В. И. Кузнецов, правильнее было бы говорить о химической структуре молекулы. Открытие химических соединений немолекулярного типа потребовало пересмотра понятия химической структуры. Однако определение такого понятия в «Диалектике развития химии» не было дано.

Позднее В. И. Кузнецов и А. А. Печенкин (1978) указывали на то, что это понятие вызывает массу вопросов, связанных с тем, что химики вкладывают в него неодинаковое содержание.

В 1996 г. П. М. Зоркий, утверждая, что понятие химической структуры является одним из важнейших в химии, в то же время признает, что сформулировать универсальное определение понятия «структура» в химии крайне затруднительно и в принципе необязательно, поскольку важнее уяснить сущность многоликого и многоуровневого понятия структуры.

После работ З. И. Шептуновой и В. И. Кузнецова нами не обнаружено ни одной публикации, которая была бы полностью посвящена рассмотрению вопроса о химических понятиях. Но, как уже было сказано, за это время химия превратилась в структурную химию, в которой представления о структуре и строении химического вещества стали преобладающими.

Немаловажно и то, что появились несколько редакций «Химической энциклопедии», «Энциклопедии полимеров», целый ряд справочников по химии, множество учебников и, наконец, информация на сайтах Интернета, в которых читателю предлагаются раз-

личные определения химических понятий как «общепризнанные» и вполне определенные. Кроме того, авторы ряда монографий и статей, в той или иной степени рассматривая химические термины и понятия, иногда приводят собственные толкования, не согласующиеся друг с другом.

Сопоставительный анализ сведений, полученных из указанных источников, позволяет увидеть противоречивость и неоднозначность представлений:

1) о понятии «химическое соединение»:

– последняя редакция «Химической энциклопедии» (1988–1996) не содержит определения этого понятия;

– по мнению некоторых авторов, общепринятого определения понятия химического соединения не существует;

– в новейших учебниках по химии и в Интернете имеют место определения химического соединения как соединения постоянного состава, состоящего из молекул, т. е. определения, не принимающие во внимание учение Н. С. Курнакова и не признающие доказанное современными методами существование немолекулярных химических соединений;

2) о понятии «дальтони́д»:

– дальтони́ды из фаз переменного состава с сингулярными точками, что соответствовало учению Н. С. Курнакова, «превратились» в стехиометрические (молекулярные) соединения, к которым, по утверждению ряда авторов (Г. Б. Бокий, В. И. Макеева, Б. Ф. Ормонт и др.), учение Н. С. Курнакова не относится;

– именно последнее значение дальтони́да было приписано Н. С. Курнакову, став «общепринятым», если судить по учебникам, справочникам, информации из Интернета;

– последняя редакция «Химической энциклопедии» (1988–1996) дает два взаимоисключающих определения понятия «дальтони́д»: 1) стехиометрическое химическое соединение (в статье «Вещество»); 2) нестехиометрическая фаза с сингулярной точкой (в статье «Нестехиометрия»);

– в Интернете (Википедия) появились так называемые «новые» взгляды на дальтони́д, в соответствии с которыми представления о дальтони́де как стехиометрическом соединении признаются «устаревшими», а «новым» взглядом считаются представления о дальтони́де как веществе, лишь включающем стехиометрический состав;

– в отечественной химической литературе произошла удивительная метаморфоза – сначала Н. С. Курнакову приписали не соответствующие его учению воззрения, затем сочли их устаревшими, а за «новый» взгляд выдали его действительные представления;

3) о понятиях «определенные соединения» и «неопределенные соединения».

После доклада Н. С. Курнакова «Соединение и химический индивид» (1914) фактически сложилась ситуация, когда одинаковым термином «определенное химическое соединение» стали называться два, по существу, различных вида химических соединений:

- определенные соединения по Прусту – истинные химические соединения с постоянным, не зависящим от способа получения составом, т. е. стехиометрические или индивидуальные и

- определенные соединения по Н. С. Курнакову, которые существенно отличались от первых, поскольку представляли фазы переменного состава, а постоянство состава наблюдалось только в сингулярных точках, которые были названы автором дальтонидами.

Эта ситуация, не получив правильной и четкой оценки со стороны ученых, во многом послужила причиной путаницы в химической терминологии, которая имеет место до настоящего времени и заключается в следующем:

- дальтонидами стали называть определенные соединения по Прусту, т. е. соединения постоянного состава;

- к индивидуальным химическим соединениям (определенные соединения постоянного состава) стали относить соединения переменного состава, при этом ссылаясь на учение Н. С. Курнакова.

Сейчас на смену терминам «определенные» и «неопределенные» соединения пришли термины «стехиометрические» и «нестехиометрические» соединения, однако четкие представления о нестехиометрических соединениях отсутствуют.

Некоторые авторы считают, что нестехиометрические соединения не существуют, а представления о них – «плод недоразумений», поскольку стехиометрические законы химии применимы к любым соединениям, если имеются методы воспроизводимого их синтеза (В. Б. Алесковский); другие, наоборот, полагают, что слишком большое влияние стехиометрических законов на формирование химических мировоззрений приводит к неверному пониманию поведения твердых тел (Ю. Д. Третьяков);

4) о понятиях «индивидуальное химическое соединение» и «химический индивид».

В химической литературе имеет место искаженное толкование учения Н. С. Курнакова, утверждающее, что им якобы установлено существование двух типов индивидуальных химических соединений – постоянного и переменного состава. В действительности, Н. С. Курнаков говорил о существовании двух типов химических индивидов постоянного и переменного состава, проводя при этом различие между химическим индивидом и химическим соединением.

Н. С. Курнаков обратил внимание на то, что химический индивид и химическое соединение относятся к разным логическим типам по-

ятий. Они были им разграничены, причем в объем понятия «химический индивид» стали включаться фазы переменного состава.

При такой ситуации химический индивид или индивидуальное вещество перестали быть, как во времена Пруста, равнозначными индивидуальному химическому соединению, которое, по определению, должно иметь постоянный состав.

В подавляющем большинстве источников информации (энциклопедии, учебники, справочники, Интернет) учение Н. С. Курнакова не принято во внимание. Действительно:

- химический индивид определен как химически чистое вещество постоянного состава и определенного строения, т. е. без учета химических индивидов (веществ) переменного состава;

- термин «индивидуальное вещество» применяется как равнозначный и химическому индивиду, и химическому соединению, характерными признаками которых признаются постоянство состава, не зависящего от способа получения, т. е. без учета как веществ переменного состава, так и различия между химическим веществом (фазой) и химическим соединением;

5) о понятии «гигантская молекула».

Понятие «гигантская молекула» было справедливо раскритиковано еще в 1953 г. на совещании в ИОНХ АН СССР.

Позднее Ю. А. Жданов указывал на то, что применение термина «гигантская молекула» по отношению к открытым системам лишает понятие молекулы главных ее качеств – быть в структурном отношении замкнутым, конечным агрегатом атомов; при этом подчеркивалось, что молекулярная структура и бесконечная, например трехмерная, структура – это разные структурные принципы образования химических систем.

В настоящее время это некорректное понятие не только укоренилось, но и дало «плоды» в виде невнятных, несогласованных, противоречивых формулировок, определений и представлений о строении химических систем.

В самых современных учебниках по химии, а также в последней редакции «Химической энциклопедии» уже без «как бы» и всяких кавычек молекулами признаются «куски» угля, стекла, полимера.

В настоящей монографии показано, что толкования и определения понятий, не принимающие во внимание существование разных принципов строения (организации, усложнения) вещества, непременно приводят к нарушению внутренней логики всего строя химического понятийного аппарата.

В этом отношении особенно показательна ситуация, обнаруженная нами в области терминологии, связанной с полимерами и, в частности с неорганическими полимерами, – понятием с несуществующим внятным определением.

В «Химической энциклопедии» и «Энциклопедии полимеров» формулировки, касающиеся неорганических полимеров, не согласуются с общими определениями, относящимися к полимерам. По нашему убеждению, такая ситуация обусловлена непоследовательным применением существующих определений понятий «молекула», «макромолекула» (молекула полимера) и необоснованным распространением термина «гигантская молекула». По сути, речь идет об игнорировании двух принципов организации химического вещества – дискретного и непрерывного.

Согласно общепринятому определению, полимеры состоят из макромолекул (молекул полимера с большими, но конечными размерами), и в то же время к неорганическим полимерам отнесены кристаллические сульфиды, оксиды, нитриды и т. п., которые также по определению не содержат дискретных частиц (молекул или макромолекул) и представляют собой образования непрерывного немолекулярного строения.

Далее, кристаллический полимер по определению никогда не кристаллизуется нацело и всегда содержит аморфную фазу, тем не менее кристаллическими полимерами названы практически полностью упорядоченные периодические системы (оксиды, сульфиды, нитриды и др.).

В химических энциклопедиях, во многих химических справочниках, учебниках по химии, современных толковых словарях по химии отсутствует важнейшее понятие «химическая структура». Распространение получили термины «строение вещества» и «структура вещества», в которых прилагательное «химическое» отсутствует как по отношению к веществу, так и по отношению к строению.

Кроме того, «строение вещества» – это, с одной стороны, название дисциплины, которая изучает строение атома, молекулы, кристалла, конденсированных фаз (сюда же относится учение о химических связях, электронной структуре, агрегатном состоянии), а с другой – ряд «определений», согласно которым строение вещества либо отождествляется с агрегатным состоянием, либо в них утверждается, что все вещества построены из атомов, молекул или кристаллов, при том, что существует множество немолекулярных и некристаллических веществ, а также веществ, не содержащих атомы (плазма).

Обнаруженные в Интернете ссылки под названием «Строение вещества» либо опираются на некорректную классификацию веществ, исходящую из ошибочных представлений о том, что все вещества построены из атомов и молекул, либо классификация вообще не принимается во внимание.

В некоторых учебных программах (ознакомление с которыми, к сожалению, в настоящее время невозможно, поскольку материалы

курса в полном виде не доступны) предусматривается рассмотрение понятий «строение вещества» и «структура вещества».

По нашему мнению, с точки зрения положений логики и существующих представлений о веществе «строение» и «структура вещества» в принципе не могут быть точными понятиями. Правила логики требуют от определения понятия, в отличие от простого представления, точного изложения содержания с указанием существенных признаков, принадлежащих предмету. Такое условие не может быть выполнено в случае словосочетаний «строение вещества» и «структура вещества», поскольку понятие «вещество» может иметь разное содержание.

В химии вещество – это физическая субстанция со специфическим химическим составом и структурой; в физике – форма материи, обладающая, в отличие от поля, массой покоя; в биологии – материя, образующая ткани организма, входящая в состав органелл клеток. Химические вещества подразделяются на индивидуальные вещества и смеси, а индивидуальные вещества – на молекулярные и немолекулярные соединения, которые имеют принципиально различное строение.

Кроме того, до сих пор не существует общего определения понятия «химическое соединение», включающего немолекулярные соединения, которые могут иметь различное строение, а следовательно, и производного от него понятия «структура». Точное определение понятия «химическая структура (строение)» можно дать только для молекулярного соединения.

Отсутствие точной формулировки может быть компенсировано представлениями о строении вещества, изложенными с применением метода системного анализа, что невозможно без рассмотрения классификации веществ и принципов усложнения вещества, позволяющих оценить организацию вещества в целом, а не только строение отдельных элементов (атомов, молекул, кристаллов, фаз) и типов химических связей.

Проблемы строения химического вещества – это прежде всего проблемы изучения иерархии разных ступеней и степеней развития вещества, их взаимосвязей. По словам В. И. Кузнецова, строение вещества представляет собой «лестницу», иерархию структур: атом→молекула→макротело. Эта «лестница» может быть построена различными путями, т. е. различными могут быть связи и взаимодействия между ступенями и уровнями. Сама же химическая структура теперь предстает во взаимосвязи различных ее сторон: пространственных, энергетических, электронных.

Установление структуры вообще, в том числе структуры химической системы, – это описание отношений и связей между элементами в целостном виде. Характеристика системы в целом определяется не только характеристикой составляющих ее элементов.

Одни и те же элементы в зависимости от принципа, используемого для их объединения, могут образовывать различные системы. Это общее положение системологии относится и к химическим системам.

Основополагающие принципы (пути) построения химических веществ или организации упорядочения химических систем (на языке системологии) нашли отражение в работах Н. В. Курнакова, Ю. А. Жданова, В. И. Кузнецова, З. И. Шептуновой, Г. Б. Бокия, П. М. Зоркого и др. Согласно этим принципам существует два типа строения вещества – дискретное и непрерывное и, соответственно, два пути усложнения вещества – образование обособленных, индивидуальных молекулярных структур и повторение сложных структурно-химических единиц, не способных к самостоятельному существованию, – немолекулярных структур.

Здесь важно иметь представление о закрытых и открытых структурных образованиях, о макро- и микросистемах, о принципе множественности уровней строения вещества и возможности совместного проявления двух различных типов строения, а также о чередовании различных форм строения вещества, что значительно усложняет изучение таких веществ.

Закрытыми системами являются молекула и другие дискретные химические частицы, т. е. конечные структурные образования. Вещества, состоящие из связанных между собой структурно-химических единиц, являются открытыми, т. е. способными к бесконечному развитию (не следует путать с закрытыми и открытыми термодинамическими системами).

Бесконечное повторение первого типа структур (молекул как микросистем) и второго типа (несамостоятельных структурно-химических единиц), а также их агрегация ведут к образованию макротела; в первом случае макротело состоит из дискретных частиц, во втором – макротело это непрерывное структурное образование.

Непрерывное строение большинства немолекулярных веществ представляет собой пространственные структуры, в которых атомы связаны в группы бесконечной протяженности в одном, двух или трех направлениях.

Трехмерное строение твердых соединений связано с такими представлениями, как периодичность или ее отсутствие, степень упорядоченности, ближний и дальний порядок и др.

Характер связи, объединяющей частицы или структурные единицы в систему, также является необходимым аспектом строения или структуры вещества.

Представления о многоуровневой и многоаспектной упорядоченности химической системы не могут быть изложены ясно и непротиворечиво иначе как в рамках метода системно-структурного

анализа, что впервые было показано В. И. Кузнецовым. Подобный подход позднее использовал П. М. Зоркий при изучении некоторых структурных аспектов конденсированных систем.

Расчленяя систему на части и изучая их в отдельности, нельзя познать строение системы в целом. Никакая программа изучения строения вещества не может дать последовательных и непротиворечивых представлений, если в ней не будет предусмотрено ознакомление с принципами усложнения или развития вещества как целостной системы и классификацией веществ как понятия с различным содержанием и различным строением.

Отсутствие такой классификации и замена термина «химическое вещество» термином «вещество» представляется уловкой, позволяющей скрыть, т. е. как бы «решить», сложные проблемы, связанные именно с химическими веществами и химическим строением.

Задача предлагаемой публикации прямо противоположная — раскрыть беспрецедентную по запутанности ситуацию, сложившуюся в области химической терминологии и химических понятий. Сложностью задачи обусловлена необычная подача материала: первые четыре главы монографии содержат значительные по объему выдержки из публикаций, посвященных вопросам химической терминологии, которые сопровождаются нашими комментариями.

Если чтение и восприятие цитируемого текста покажется читателю затруднительным, рекомендуем начинать знакомство с монографией с комментариев, помещенных в концах разделов, глав, или с гл. 5, в которой представлены окончательные результаты сопоставительного анализа многочисленных первоисточников. При этом, по нашему убеждению, неизбежно возникнет необходимость непосредственного обращения к оригинальным материалам. Оригинальный материал изложен в авторской редакции, нами для удобства восприятия и сопоставительного анализа добавлена лишь нумерация отдельных тезисов.

ГЛАВА 1

УЧЕНИЕ Н. С. КУРНАКОВА О ХИМИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ И ХИМИЧЕСКОМ ИНДИВИДЕ

(по материалам Совещания в ИОНХ им. Н. С. Курнакова
АН СССР, посвященного определению понятия
химического соединения, Москва, 1953 г.)¹

В 1953 г. в ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР было проведено Совещание по определению понятия химического соединения, материалы которого опубликованы в 1956 г. в «Журнале неорганической химии» (т. I, вып. 7).

Из заслушанных на нем докладов и выступлений для более подробного рассмотрения нами выбраны доклады Е. С. Макарова, Б. Ф. Ормонта, Г. В. Бокия, Д. А. Петрова, а также резолюция совещания. На наш взгляд, именно эти материалы отражают проблему с разных точек зрения и дают наиболее полезную информацию для целей последующего сравнительного анализа с современными публикациями на ту же тему.

Значительные по объему выдержки из указанных докладов необходимы для проведения сравнительных аналитических исследований, которые позволяют сделать важные выводы относительно ситуации с химической терминологией. Сами тексты, будучи представленными в достаточно полном виде, служат наглядной иллюстрацией развития понятийного аппарата в области химии и являются непосредственным свидетельством разнообразия и противоречивости мнений ученых-химиков.

1.1. К вопросу об определении понятия химического соединения и общей классификации химических соединений (из доклада Е. С. Макарова)²

1. Совершенно ясно, что основные понятия каждой науки должны быть четко определены в соответствии с современным уровнем знаний в данной области науки. Понятие о химическом соединении есть одно из ос-

¹ Сборник докладов на Совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953; Материалы Совещания по определению понятия химического соединения // ЖНХ. 1956. Т. I, вып. 7.

² [1. С. 1583–1596].

новых понятий химии. Для каждого химика, да и не только химика, это понятие является той призмой, через которую преломляются все впечатления о данном теле, вынесенные из эксперимента, на основе чего определяются отношение к данному телу и подход к его осмыслению и дальнейшему изучению.

Сформулированное в 1806 г. Прустом определение: «Соединение есть привилегированный продукт, которому природа дала постоянный состав», содержало в себе прогрессивную для того времени идею о постоянстве состава химических соединений. Последующее развитие химии показало, что эта идея мобилизовала химиков на успешное открытие громадного числа соединений постоянного состава, которое продолжается и в наши дни.

Каково же современное состояние вопроса об определении понятия химического соединения?

Прежде всего, нужно отметить, что ни в советских, ни в иностранных учебных курсах химии, даже в самых лучших из них, таких как «Курс общей химии» В. Б. Некрасова или «Курс общей и неорганической химии» Б. Н. Меншуткина, не содержится четко сформулированного понятия химического соединения. Более того, во многих химических монографиях сквозит скептицизм в отношении возможности дать безупречное определение химического соединения вообще.

Можно сказать, что в настоящее время (1953 г. – Е. У.) каждый определяет понятие химического соединения по-своему в соответствии со своей компетенцией в этом вопросе.

Для большинства химиков вопрос об определении понятия химического соединения представляется настолько тривиальным, что сама постановка его вызывает обычно удивление. Считается само собой разумеющимся, что:

- химическими могут быть названы только такие соединения, которые построены из двух, трех и более различных элементов;
- количественные соотношения различных атомов и молекул данного соединения являются постоянными, простыми и удовлетворяющими определенной степени насыщения валентностей по водороду.

2. Однако уже со времени открытия комплексных соединений, а также интерметаллических соединений ощущается недостаточная общность этого определения, в особенности применительно к неорганическим соединениям. Достаточно напомнить, что приведенное определение не отражает в себе, например, таких бесспорно установленных в современной химии фактов, как:

- а) существование химических соединений переменного состава – бертоллидов, доказанных спустя сто лет после Бертолле Н. С. Курнаковым на новой экспериментальной базе;
- б) существование большого числа «нестехиометрических» соединений, не подчиняющихся закону простых атомных отношений;

в) неподчинение большинства комплексных и интерметаллических соединений валентности;

г) молекула H_2 и ей аналогичные есть химическое соединение атомов водорода. Если признать за определением понятия химического соединения некоторую организующую и направляющую функцию в развитии химии, то следует признать, что приведенное выше недостаточное определение является тормозом в развитии в первую очередь неорганической химии.

3. Каким же требованиям должно удовлетворять современное определение понятия химического соединения?

Основное условие, которое должно быть поставлено к определению любого понятия, состоит в том, чтобы определение отражало в себе, по возможности, сущность понятия. Если сущность понятия еще не ясна, то в определение должны входить наиболее существенные стороны (иначе существенные черты), характеризующие данное понятие. Это значит, что определение понятия химического соединения должно отражать в себе физическую сущность химического соединения на современном уровне его познания, а также его наиболее существенные стороны, поскольку речь идет о химических соединениях как физических телах.

4. Насколько близка в настоящее время химическая наука к познанию физической сущности образования химических соединений?

Во времена Пруста, 150 лет назад (на сегодня – более 200 лет назад. – Е. У.), о сущности процесса образования химических соединений не было ничего известно, и химические соединения постоянного состава казались загадочными «привилегированными продуктами природы». Как уже было отмечено выше, для характеристики химического соединения была взята одна из наиболее существенных и ясных для того времени сторон, а именно химический состав. Великой заслугой Н. С. Курнакова было доказательство того, что химические соединения могут иметь не только постоянный, но и переменный состав. Следовательно, постоянство состава является не такой уж универсальной чертой химического соединения.

Позднее, в 1930-х гг., когда результаты рентгеноструктурного анализа, благодаря работам Н. Б. Агеева и сотрудников, стали неотъемлемой составной частью учения о дальтонидах и бертоллидах, казалось возможным привлечь для определения понятия химического соединения другую существенную сторону, относящуюся к строению кристаллических тел, а именно расположение атомов в кристаллах.

Так, формулировка определения понятия химического соединения, данная Н. В. Агеевым в 1935 г., гласит: «Химические соединения – это фазы, имеющие упорядоченное расположение атомов и вследствие этого существующие при простом рациональном соотношении атомов компонентов».

Мы видим, что в формулировке Н. В. Агеева были объединены уже две важные стороны химических соединений – характеристики состава и структуры, однако физическая сущность химических соединений во всем

их многообразии все еще не была отражена и в этой формулировке. К тому же формулировка Н. В. Агеева исключает существование химических соединений переменного состава как таковых.

5. Последующее развитие кристаллохимии показало, что «упорядоченное расположение атомов», так же как и «постоянство состава», совсем не являются универсальным признаком химического соединения, поскольку имеется много фаз постоянного и переменного состава с частично или полностью неупорядоченным расположением (или даже вовсе некристаллических), которые тем не менее должны рассматриваться как химические соединения, например Ag_3Al , Cu_5Si , LiTiO_3 и др.

Таким образом, ни характеристики состава, ни кристалло-структурные признаки еще не отражают сами по себе той универсальной физической сущности химического соединения, которую желательно было бы положить в основу его определения.

6. Между тем современная химия стоит на правильном пути понимания процессов химического взаимодействия, приводящих к образованию химических соединений, а следовательно, и пониманию физической сущности самих химических соединений. Я имею в виду электронную трактовку химического взаимодействия, опирающуюся на современное физическое учение о строении атома.

Наличие химической связи между атомами в результате взаимодействия их электронов – вот что составляет физическую сущность любого химического соединения, и это положение должно лежать в основе общего определения понятия химического соединения.

Проблема химической связи будет признана при этом центральной проблемой теоретической химии, а усилия исследователей мобилизованы на изучение химической связи и отыскивание способов ее количественного описания для всего многообразия химических соединений.

7. Вопрос об определении понятия химического соединения имеет, конечно, главным образом теоретическое значение, поскольку для практики гораздо важнее знать, прежде всего, полный комплекс физико-химических свойств, определяющий практическую ценность данной фазы, нежели чем знать, что данная фаза является химическим соединением или не является таковым.

Однако несомненно, что правильная теоретическая трактовка всех объектов химии будет способствовать прогрессу этой науки в целом, включая ее практические приложения.

8. Для обсуждения понятия химического соединения необходимо принять *критерий образования химического соединения*.

Химическое соединение образуется в результате химического взаимодействия атомов, ионов и молекул. Наиболее общим критерием химического взаимодействия, приводящего к образованию соединения, является взаимодействие валентных электронов реагирующих атомов, приводящее к связыванию их в качественно новые однородные образования (фазы) постоянного или переменного состава.

9. Согласно старому определению химические соединения образуются только между атомами разных химических элементов. Однако соединяться между собой химически могут не только атомы разных химических элементов, но и атомы одного и того же химического элемента, при этом образуются элементарные простые тела, являющиеся простейшими химическими соединениями.

10. Недостаточность условия постоянства состава в старом определении понятия химического соединения выявляется совершенно отчетливо при ознакомлении с неорганической химией XX в. Это ознакомление необходимо делать не по учебникам химии, которые либо совершенно игнорируют этот вопрос, либо освещают его крайне слабо, а по оригинальным экспериментальным работам, опубликованным в научных химических журналах и монографиях.

К настоящему времени (1953 г. – Е. У.) трудами школы Н. С. Курнакова накоплен обширный экспериментальный материал о бертоллидах, и в том, что такой класс соединений существует, никто, по-видимому, не сомневается.

Не только промежуточные фазы, но также и все ограниченные и неограниченные жидкие и твердые растворы в металлических системах должны были бы, согласно принятому нами критерию, рассматриваться не как физические смеси атомов, а как своеобразные непрерывные химические соединения атомов разных химических элементов, объединивших свои валентные электроны при взаимодействии в момент сплавления.

Совершенно справедливо по этому поводу говорит С. Т. Конобеевский: «Атомы растворенного компонента, занимая в решетке позиции, ранее занятые атомами растворителя, могут трактоваться и как раствор, и как химическое замещение. Здесь два, казалось бы, различных типа связи – межмолекулярная и внутримолекулярная – объединяются. По-видимому, есть все основания считать твердое растворение за особый вид химического взаимодействия в духе Менделеева–Курнакова. Если принять, что кристаллы заступают место молекул, то на твердые растворы можно смотреть как на непрерывные химические соединения».

11. Очень часто попытки теоретического объяснения бертоллидов сводятся к отнесению их к тому или иному типу растворов. В соответствии с этим химическая формула из средства точного выражения экспериментального состава превращается в средство той или иной теоретической интерпретации фазы. Возникающее вследствие этого неверное представление результатов пагубно как для практики, так и для развития теории химии.

Несомненно, что независимо от теоретического толкования природы фаз химический состав их должен быть выражен формулой, отвечающей экспериментальным данным химического анализа с указанием границ однородности.

12. Относя фазы переменного состава к растворам, не следует забывать указания Д. И. Менделеева о том, что растворы являются химиче-

скими соединениями переменного состава – «неопределенными соединениями».

При определении понятия бертоллидов Н. С. Курнаков не проводил различия между растворами и химическими соединениями, употребляя наряду с определением бертоллида как химического соединения, также и определение бертоллида как раствора в «мнимом соединении» или как продукта диссоциации определенного соединения (понятно, что здесь имеется в виду случай химических растворов, а не идеальных физических смесей молекул).

Отнесение бертоллидных фаз к растворам не лишает эти фазы основных качеств химических соединений и не снимает вопроса об их количественном химическом объяснении с точки зрения учения о валентности.

Итак, условие постоянства состава в определении понятия химического соединения является недостаточно общим, так как не учитывает возможность образования химических соединений переменного состава, экспериментально доказанных в современной неорганической химии.

13. Закон *простых и кратных отношений*, выведенный для газообразных химических соединений, применим, конечно, для всех жидких и твердых соединений постоянного и простого стехиометрического состава.

Очевидно, что применительно к соединениям переменного состава, рассмотренным выше, закон простых и кратных отношений теряет силу. В данном случае отношения весовых количеств будет изменяться непрерывно в некоторых пределах, отвечающих границам концентрации соединения переменного состава.

Итак, условие простоты и кратности атомных отношений в старом определении химического соединения в общем случае является необязательным, так как оно не объясняет большого числа экспериментально установленных к настоящему времени (1953 г. – Е. У.) нестехиометрических соединений и соединений переменного состава.

14. Согласно «Большой Советской Энциклопедии» (1951. Т. 6. С. 562): «Валентность – свойство атома образовывать химические связи с определенным количеством других атомов. Валентность измеряется числом атомов водорода, с которыми соединен или которые замещает атом данного элемента в молекуле химического соединения». Далее там же совершенно справедливо указывается, что это понятие не охватывает всего многообразия химических соединений. Здесь можно указать на интерметаллические соединения и многие комплексные соединения, для которых данное выше понятие требует развития и уточнения.

Учение о валентности, как учение о причинах образования химических соединений, должно, в сущности, вытекать из общего учения о межатомном взаимодействии и межатомной связи, универсальная физическая теория которых также не развита.

Таким образом, условие подчинения химических соединений валентности элементов по водороду (кислороду) в общем случае является не всеобъемлющим и требуется дальнейшее развитие теории валентности.

15. Современное определение понятия химического соединения:

«Химическое соединение есть качественно новое соединение атомов одного или нескольких химических элементов, получающееся в результате образования стабильных электронных конфигураций взаимодействующих атомов (молекул) и объединения этих атомов в дискретные микромолекулы или в гигантские полимолекулы постоянного или переменного состава».

Химические растворы как электролитов, так и неэлектролитов даже только из-за эффекта сольватации должны рассматриваться как химические соединения.

Комментарии

1. В первую очередь необходимо подчеркнуть исключительно верное замечание Е. С. Макарова в адрес большинства химиков, которые не только не задаются вопросом о том, как определить понятие «химическое соединение», но и удивляются самой постановке вопроса. Такое утверждение остается справедливым и в настоящее время, т. е. спустя более полувека. При этом развитие химии, особенно биохимии, создало новые проблемы с определением понятия химического соединения, создав химические «дикивинки» – молекулы без химических связей или такие химические системы, как МОЛКОН (молекулярные конструкции) и др. [3–6].

Супрамолекулярная химия изучает топологические соединения, которые не связаны с критерием образования химической связи.

Справедливости ради следует заметить, что зарождение топологической химии относится к середине 1960-х гг., и Е. С. Макарову не могли быть известны новые факты о синтезе молекул без химической связи.

2. Положение о том, что «понятие химического соединения является призмой, через которую в сознании преломляются все впечатления о данном теле, вынесенные из эксперимента», представляется очень точным.

Это обстоятельство оказывается особенно важным, когда химик-исследователь имеет намерение защитить результаты своих исследований. Действительно, патентование следует после «осмысления» и «изучения» объекта. Но если эксперимент осмыслен химиком неверно, неоднозначно или противоречиво и на этих ошибочных основаниях сделан выбор объекта патентования, то исправить положение патентовед не в состоянии.

С другой стороны, можно ли ожидать от химика-изобретателя глубокого и правильного осмысления химического объекта, если большинство из них даже не задаются вопросом, что такое химическое соединение?

3. В докладе отмечается, что определение понятия должно отражать сущность объекта или, если она не ясна, его существенные

черты. Универсальной физической сущностью химического соединения предлагается считать «наличие химической связи между атомами в результате взаимодействия их электронов». Критерий образования предлагается как основной для обсуждения понятия химического соединения.

По поводу сущности химической системы и роли химической связи в ее характеристике необходимо отметить следующее.

Известно, что согласно учению А. М. Бутлерова сущностью химических соединений является химическое строение молекулы, которое характеризуется ее химической структурой. Это положение относилось к органическим соединениям, имеющим молекулярное строение.

В настоящее время понятие строения или структуры связано не только со строением молекулы как носителем свойств химической системы. По утверждению В. И. Кузнецова «познание сущности объекта как системы означает раскрытие структуры этой системы» [7. С. 63].

Таким образом, получается, что сущность химического соединения – это его структура.

В 1964–1970 гг. были получены молекулы без химической связи, что явилось доказательством того, что новая химическая структура может быть создана без образования химических связей, а следовательно, критерий образования химической связи перестал быть универсальным.

В то же время в определении понятия химического соединения содержится такая важная характеристика химического соединения, как образование стабильной электронной конфигурации, получившая развитие в работах З. И. Шептуновой и В. И. Кузнецова, в которых химическое соединение определено как «единая система взаимодействующих электронов», или «единая квантовомеханическая система».

4. В докладе отмечено важное обстоятельство – «учение о валентности, будучи еще не развитым, не охватывает всего многообразия химических соединений».

Любопытно заметить, что в наше время это понятие считается ненужным: «Попытки дать определение валентности “на все случаи жизни” малопродуктивны и вряд ли нужны. Фактически этот термин стал абстракцией. Недаром авторы многих современных учебников обходят его стороной» [8. С. 59].

5. В сфере патентования большое значение имеет отмеченное в докладе Е. С. Макарова несоответствие экспериментальных данных и приписываемых им химических формул, имеющее место в неорганической химии.

Дело в том, что согласно требованиям патентного права в формуле изобретения на химическое соединение указывается его

структурная химическая формула. По формуле изобретения проводится идентификация запатентованного и реализуемого продуктов, в том числе и при оценке факта нарушения патента.

Здесь особенно важно обратить внимание на критику в отношении «притянутых» к ближайшему стехиометрическому составу формул и несуществующих соединений.

6. Обращаем внимание на то, что автор доклада проводит различие между соединениями переменного состава и нестехиометрическими соединениями, полагая, что последние не подчиняются закону простых кратных отношений, а первые – закону постоянства состава.

1.2. Современное учение о химическом индивиде (из доклада Б. Ф. Ормонта)¹

«В развитии наук существуют периоды, когда накопление новых данных заставляет внимательно вглядываться в историю прошлого, при неудержимом движении вперед назревает потребность в критическом рассмотрении главных понятий, составляющих фундамент научного знания, путем всестороннего изучения. Должны быть указаны условия и границы применимости основных определений».

Н. С. Курнаков

1. Н. С. Курнаков развил учение о химическом индивиде, принятое до сих пор. Но за истекшие годы была заново создана наука о строении вещества. На этой основе прошли большой и интересный путь развития смежные дисциплины и, в частности, кристаллохимия, физика твердого тела и др.

Возникает вопрос, не проявляются ли и в наше время научные противоречия между общепринятым учением о химическом индивиде и новыми фактами или взглядами в химии или смежных дисциплинах; противоречия, тормозящие развитие химии.

Вопрос о соответствии учения о химическом индивиде требованиям современной теоретической и экспериментальной химии и запросам практики далеко не является праздным. Некоторые последователи классического учения Н. С. Курнакова высказывают мнение, что состояние этого учения и сегодня их вполне удовлетворяет. С этой точкой зрения мы не можем полностью согласиться.

2. Сложившееся в XIX в. дальтоновское учение о химическом индивиде подвергалось критике в работах Д. И. Менделеева, Д. П. Коновалова и Н. С. Курнакова.

¹ [1. С. 1458– 1471].

Н. С. Курнаков указывал, что непосредственным объектом изучения химии является фаза и что учение о фазах не делает принципиального различия между телами постоянного и переменного состава.

По Н. С. Курнакову химический индивид, принадлежащий определенному соединению, представляет фазу, которая обладает дальтоновской точкой, т. е. подчиняется стехиометрическим законам. Этими положениями Н. С. Курнаков доказывал, что неопределенные соединения Д. И. Менделеева могут рассматриваться с тех же позиций, что и определенные, если за состав соединения принимать не состав фазы вообще, а состав сингулярной дальтоновской точки. Взгляды Н. С. Курнакова имели большое прогрессивное значение. В то же время в этом учении обнаруживается в свете современной науки ряд слабых мест.

Это относится и к определению понятия «фаза», и к неучету выводов современной теории реального кристалла, и к переоценке роли дальтоновской точки в характеристике свойств фазы.

3. Сегодня понятие *химического индивида* охватывает следующие типы веществ:

а) химическое соединение постоянного состава;

б) фазы переменного состава, к которым относятся:

дальтонид-фаза, отличающаяся тем, что соединении, на котором она основана, лежит в пределах области ее гомогенности;

бертоллид-фаза, обладающая вырожденной сингулярной точкой; соединение, на котором она основана, лежит за пределами границ области ее гомогенности;

нормальные растворы – без ясно выраженных признаков химического взаимодействия.

Определение дано по работе В. И. Михеевой, опубликованной в «Известиях АН СССР» (Сер. химич. 1944. Вып. 6. С. 396).

4. Классическая формулировка стехиометрических законов не принимала во внимание агрегатного состояния. Соединением считалось вещество, образованное разнородными атомами, наименьшее количество которого представлено молекулой. Молекулы рассматривались как кирпичики, из которых строится вещество в любых агрегатных состояниях.

Сегодня совершенно невозможно отвлечься от агрегатного состояния. Все вещества в парообразном или газообразном состоянии состоят из молекул. Но далеко не все вещества состоят из молекул во всех агрегатных состояниях. Молекулы являются одной из типичных форм существования химического соединения, но не единственной. В отсутствие молекулярной структуры закон постоянства состава и другие стехиометрические законы могут в отдельных случаях соблюдаться, и соблюдаются, в частности, для некоторых немолекулярных кристаллов с ионной и даже металлической и ковалентной связями.

5. В случае немолекулярных кристаллов понятие молекул лишено физического смысла. Не молекула, а фаза, т. е. коллектив из N числа Авогадро-атомов, определяет свойства кристаллической решетки. Ничтожные

примеси влияют не локально, а на весь кристалл. Даже при постоянных составах атомы по-разному могут занимать узлы и междоузлия, образуя различные реальные структуры, вследствие чего реальные твердые фазы при одном и том же составе могут иметь совершенно различные свойства, в зависимости от условий образования.

6. В случае реальных твердых фаз классическое определение понятия «фаза» (гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела) не отвечает свойствам этих фаз.

Даже при одном и том же химическом составе твердые фазы могут различаться (в случае двух или более сортов атомов) упорядоченным или неупорядоченным и вообще различным размещением атомов в их позициях. Фазы переменного состава могут отличаться еще и разным соотношением количеств разнородных атомов.

Таким образом, унаследованный от классической химии и широко распространенный в настоящее время подход, принимающий, что:

а) где бы и как бы данное соединение ни получалось, его состав один и тот же;

б) одному и тому же составу отвечают одни и те же свойства, не обоснован, особенно в последнем, очень важном случае.

7. Многие соединения, считавшиеся фазами постоянного состава, часто подлежат проверке, не являются ли они фазами переменного состава.

Надо считать принципиальной ошибкой приписывание целочисленных стехиометрических составов немолекулярным кристаллам без проверки и доказательств прецизионными методами химического и рентгеновского фазового анализов и др.

8. Даже при одном и том же составе свойства могут сильно зависеть от условий образования.

9. Формула «исследование зависимости “состав–свойство”» превращается в формулу «исследование зависимости “условия образования–состав–строение–свойство”», которая должна быть расшифрована так: установление связи между условиями образования, химическим и фазовым составом системы, химическим составом и строением отдельных фаз, свойствами отдельных фаз и системы в целом.

10. Понятие «молекулярный вес» (М.В.) в случае молекулярных структур отвечает строению таких веществ и вполне может применяться.

В случае немолекулярных структур это понятие не отвечает химическому строению фазы и в этом случае не должно применяться. Целесообразно заменить его в этом случае понятием «формульный вес» (Ф.В.), который равен сумме атомных весов, умноженных на фактические стехиометрические индексы.

11. Недопустимо распределение найденного химическим анализом суммарного состава по предлагаемым фазам, не доказанным экспериментально рентгенографическим и другими методами, а также приписывание стехиометрическим индексам в формулах отдельных фаз произвольных, обычно целочисленных значений.

Создание современной общей теории реальных твердых фаз, особенно фаз переменного состава, устанавливающей зависимости состав–строение–свойство тормозится широко распространенными в практике и литературе нарушениями вышеизложенных требований.

12. Об определении понятия «химическое соединение».

Нам кажется правильным отнести к химическим соединениям лишь те фазы переменного состава, которые резко отличаются по строению (свойствам) от исходных веществ. Тогда понятие химического соединения определялось бы следующей формулировкой:

«Химические соединения – это сложные вещества, существующие в виде:

- а) фаз постоянного состава (молекулярные и другие структуры);
- б) дальтоновских точек переменного состава;
- в) фаз переменного состава, не имеющих дальтоновских точек, но резко (скачками) отличающихся по строению (и свойствам) от исходных простых веществ».

С таким ограничением не являются химическими соединениями фазы переменного состава, образующиеся, например, при растворении водорода в палладии или углерода в тантале с сохранением исходных решеток металлов и постепенным изменением свойств.

Комментарии

1. В материалах доклада Б. Ф. Ормонта представлено состояние вопроса о химических понятиях, и, в частности, о понятии химического соединения, на 1950-е гг. Тем не менее многие положения были с успехом использованы нами в практической деятельности при обосновании патентоспособности химических систем. Особенно следует выделить положение о том, что «унаследованный от классической химии принцип, широко распространенный до сих пор, согласно которому состав соединения один и тот же независимо от условий получения, а одному и тому же составу отвечают одни и те же свойства, следует считать необоснованным».

В то же время, как будет показано ниже, в современных учебниках по химии и в информации, размещенной в Интернете, т. е. спустя более полувека, имеют место определения, не принимающие во внимание указанный принцип.

2. Из материалов доклада следует, что уже в начале XX в. дальтоновское представление о химическом индивиде, как имеющем отношение только к определенным соединениям, перестало устраивать химическую науку и практику.

Как указывает докладчик, новое учение Н. С. Курнакова о фазах не делало принципиального различия между телами постоянного и переменного состава в силу того, что непосредственным объектом изучения в обоих случаях является фаза. Другими словами, различия не было с точки зрения термодинамики, а не с точки зрения

структурных представлений, исследования которых в те времена были ограничены.

3. В докладе приведено определение понятия химического индивида (со ссылкой на работу В. И. Михеевой) в виде перечня типов веществ, причем один из них назван химическим соединением, а другой – фазой.

Вероятно, правильное было бы говорить о фазе, основанной на химическом соединении постоянного состава, а не о химическом соединении, поскольку химический индивид – это фаза.

Вопрос о соотношении понятий «химический индивид» и «химическое соединение» подробно рассмотрен З. И. Шептуновой (см. гл. 2 настоящей монографии), а вопрос о соотношении понятий «химическое вещество» и «химическое соединение» – П. М. Зорким (см. разд. 4.1 настоящей монографии).

4. Обращаем особое внимание на то, что дальтони́д у Б. Ф. Ормонта – фаза переменного состава; что соответствует представлениям Н. С. Курнакова. В последующем дальтонидами стали называть химические соединения постоянного состава и, что особенно интересно, со ссылкой на Н. С. Курнакова (см., например: Химическая энциклопедия. Ред. 1965 и 1988 гг.).

5. Сформулированное Б. Ф. Ормонтом понятие химического соединения основано на применении следующих терминов – «фаза», «вещество», «структура», которые сами нуждаются в определении, а понятие фазы, по словам самого докладчика, нуждается в пересмотре. По мнению же П. М. Зоркого, оно вообще мало пригодно для этой цели (см. разд. 4.1 настоящей монографии).

6. Исключительно важным обстоятельством (это подчеркнуто и в других докладах) даже для настоящего времени является указание на то, что молекула является одной из типичных, но не единственной формой существования химических соединений.

Факт существования немолекулярных соединений считается экспериментально доказанным. Однако ситуация с терминологией, связанной с открытием этих соединений, оказалась крайне запутанной.

1.3. К теории дальтони́дов и бертолли́дов (из доклада Г. Б. Бокия)¹

1. С 1900 г. Н. С. Курнаков начал экспериментальное исследование химического взаимоотношения металлов друг с другом. Оказалось, что химические соединения, образованные из двух или более металлов, существенно отличались от обычных неорганических и органических соединений.

¹ [1. С. 1599–1602].

Во-первых, такие соединения не всегда удавалось выделить в чистом виде обычными препаративными методами.

Во-вторых, эти вещества имели в широких пределах переменный состав: в отличие от большинства обычных неорганических веществ, соединения металлов трудно было характеризовать каким-либо определенным составом.

Для преодоления этих затруднений Н. С. Курнаков исследовал равновесные системы из металлических компонентов методом физико-химического анализа с построением диаграмм состав–свойство.

Оказалось, что свойства таких соединений зависят от предшествующей истории. Эта особенность резко отличала интерметаллические соединения от обычных неорганических. Неорганическая соль, каким бы способом она ни была приготовлена, обычно обладает одинаковыми свойствами. Для интерметаллидов оказалось, что закаленные и отпущенные образцы одинакового состава имеют разные свойства, и это не связано с полиморфизмом.

2. Изучение диаграмм плавкости двойных металлических систем показало, что некоторые твердые фазы характеризуются отсутствием максимума на кривой ликвидус и солидус, другие же имеют максимум.

Твердые фазы, характеризующиеся максимумом, также делятся на две группы:

- у одной дистектическая точка подчиняется закону постоянства состава;
- у второй имеют место отклонения от этого закона.

Фазы второй группы Н. С. Курнаков назвал «неопределенными соединениями» в отличие от «определенных соединений» (первая группа). Для обеих групп соединений он указал, что имеет место изменяемость состава в твердом состоянии, что отличает их от «соединений постоянного состава».

В случае определенных соединений на изотермах диаграмм состав–свойство появляются особые «сингулярные точки», отвечающие рациональному составу. В случае фаз без максимума на кривой ликвидус и в случае неопределенных соединений диаграмма состав–свойство будет «несингулярного типа».

Максимум на кривых состав–свойство в случае неопределенных соединений смещается, т. е. изменяется по составу, при изменении факторов равновесия. Фазы последних двух типов Н. С. Курнаков предложил называть «бертоллидами», в отличие от «дальтонилов», или определенных соединений.

В последующих работах Н. С. Курнаков, пытаясь понять природу этих фаз, предложил различать бертоллиды с максимумом от бертоллидов без максимума. При этом он пользовался понятием неустойчивого или не существующего в чистом виде соединения или полиморфной модификации вещества, являющегося компонентом системы.

3. Н. С. Курнаков по вопросу о природе фаз, область распространения которых не доходит до чистых компонентов, писал: «Экспериментальное различие этих двух возможных случаев представляет немалые затруднения и может быть сделано только предположительно».

То, что казалось весьма затруднительным, а в ряде случаев невозможным, если пользоваться одними методами физико-химического анализа, может быть сравнительно легко решено, если воспользоваться для этой цели атомно-структурными данными.

4. Если под термином «дальтонид» подразумевать обязательно соединение строго постоянного состава, то, с атомно-структурной точки зрения, оно будет характеризоваться тем, что в кристаллической структуре разные ПСТ заняты атомами разных химических элементов, например NaCl , K_2PtCl_6 и др.

Все эти фазы в двойных системах на диаграмме состав–температура будут выражаться одной ординатой и, следовательно, никаких диаграмм состав–свойство в однофазных областях построить нельзя.

5. Учение Н. С. Курнакова особенно плодотворно применялось для фаз, имеющих определенную область однородности в зависимости от состава, что особенно характерно для систем, составленных металлами. Если такая фаза на диаграмме состав–свойство имеет сингулярную точку, то ее называют дальтони́дом, в отличие от бертолли́да, не имеющего такой точки.

Некоторые авторы называют дальтони́дом только вещество, отвечающее сингулярной точке, а всю фазу, содержащую дальтони́д, – дальтони́дной фазой. Это, может быть, несколько уточняет понятие дальтони́да, но имеет тот недостаток, что не позволяет уже противопоставить его понятию «бертолли́д».

Эти споры в основном терминологические, и мы не будем на них останавливаться. Здесь под терминами «дальтони́д» и «бертолли́д» мы будем понимать фазы, как это следует из духа учения Н. С. Курнакова. В обоих случаях это – фазы переменного состава.

Комментарии

1. Доклад является иллюстрацией сложившейся в химии неоднозначной ситуации, для которой характерны:

- различия в интерпретации учения Н. С. Курнакова;
- терминологическое несоответствие при толковании одинаковых объектов;
- объективная сложность оценки фактического материала с помощью однозначных понятий.

Из доклада видно, что с начала XX в. и до его середины (1953 г.) учение о фазах, в частности представление о сущности дальтони́дов и бертолли́дов, находилось в процессе исследования.

2. В отличие от других докладчиков Г. Б. Бокий, по всей видимости, не ставил себе задачу прояснения ситуации с понятием хи-

мического соединения или связанных с ним понятий, и не считал нужным останавливаться на «терминологических спорах». Тем не менее именно в его докладе наиболее полно раскрыты представления о дальтонидах и бертоллидах, определенных и неопределенных соединениях, исходя непосредственно из учения Н. С. Курнакова.

Определенные соединения по Н. С. Курнакову (в изложении Г. Б. Бокия) – это не соединения постоянного состава, а фаза переменного состава, содержащая точку, подчиняющуюся закону постоянства состава.

Неопределенные соединения – это фаза переменного состава, либо вообще не имеющая максимума на кривых ликвидус и солидус, либо в точке максимума имеет место отклонение от закона постоянства состава.

Г. В. Бокий подчеркивает, что и определенные, и неопределенные соединения по Н. С. Курнакову отличаются от соединений постоянного состава. Определенные соединения названы им дальтонидами. При этом делается оговорка, что «некоторые авторы называют дальтонидами только вещество, отвечающее сингулярной точке, а всю фазу – дальтонидной». Считая этот вопрос чисто терминологическим и не желая на нем останавливаться, докладчик в то же время четко определяет свою позицию – под терминами «дальтонид» и «бертоллид» следует понимать фазы переменного состава, что соответствует духу учения Н. С. Курнакова.

1.4. О неправильных взглядах в химии по вопросу о химическом соединении и химической связи (из доклада Д. А. Петрова)¹

1. Попытка рассматривать химическое взаимодействие в отрыве от вещества приводит к выдвиганию на первый план проблемы связи между частицами вещества.

Но связь между частицами проявляется не только в химических явлениях, но и в процессе конденсации из парообразной фазы, при переходе металла из жидкого состояния в твердое, вообще при изменении агрегатного состояния вещества, в явлениях полимеризации и т. д.

Как в случае образования химического соединения, так и в случае конденсации или кристаллизации связь между атомами осуществляется посредством электронов. Но в первом случае проявление электронной связи ведет к образованию нового вещества из других веществ, во втором – к изменению физического состояния вещества, остающегося в химическом отношении неизменным.

Следовательно, критерий связи не может быть положен в основу определения химического взаимодействия, ибо в таком случае все, что про-

¹ [2. С. 5–37].

исходит в природе в результате проявления сил связи, может оказаться зачисленным в категорию химических соединений.

В случае образования нового вещества электронная связь выступает действительно как химическая связь, в случае же конденсации или кристаллизации – как связь физическая.

2. О гигантской молекуле

Так как обычно с химическим соединением связывается представление о молекуле, то для обоснования допущения, что кристаллические образования, в частности простые тела, являются химическими соединениями, выдвигается представление о гигантской молекуле-кристалле.

Эванс следующим образом обосновывает это представление: «Гомополярная структура алмаза ясно указывает на идентичность химических сил с силами сцепления кристалла в целом... Молекула в такой структуре имеет неопределенную протяженность и охватывает весь кристалл в целом».

Представление о гигантской молекуле-кристалле с некоторых пор настолько укоренилось в химии, что в настоящее время применяется во всех химических руководствах как нечто установившееся и общепризнанное. Так, у Глинки в «Общей химии» читаем: «Строго установленное в химии понятие о молекулах газообразных веществ неприменимо к твердым кристаллическим веществам, образующим ионные решетки. У таких веществ весь кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу.

Судя по твердости алмаза, силы, действующие между атомами, очень велики и, вероятно, являются силами химической валентности. Весь кристалл представляет собой одну огромную молекулу углерода».

У Б. В. Некрасова в «Курсе общей химии» читаем: «Мы не имеем оснований объединять те или иные атомы в отдельные молекулы, а должны рассматривать весь кристалл как одну гигантскую молекулу».

Кристалл отождествляется, таким образом, с химической частицей – молекулой. Но молекулой в химии является «наименьшая частица вещества, которая способна существовать самостоятельно и не может дробиться дальше без потери основных химических свойств данного вещества» (определение, взятое у Глинки).

Самые сложные молекулы органических высокомолекулярных соединений могут содержать до нескольких сотен тысяч атомов. Но такие молекулы по справедливости называют молекулами-гигантами, потому что им свойственно все то, что входит в указанное выше определение. Как бы ни была велика молекула-гигант, размеры ее предельны.

В кристаллических телах, в частности в металлах, составляющие их атомы во всем сходны друг с другом своим проявлением в кристалле. Подобная ассоциация атомов построена путем повторения одной и той же структуры в трех направлениях. Кристалл может быть разделен механическими или физическими способами на две, три, вообще на любое число частей, которые не перестают от этого быть кристаллами.

Признание кристалла гигантской молекулой означает признание за ним механической и физической неделимости, следовательно, признание того, что деление кристалла на части есть химическое разложение, а обратный процесс – образование кристалла – есть химическое соединение. Признание кристалла гигантской молекулой приводит, следовательно, к отождествлению физического процесса образования кристалла с актом химического соединения.

3. Из признания кристалла гигантской молекулой может последовать ряд неожиданных выводов, касающихся свойств молекулы:

- подобной молекуле можно по желанию придавать любую форму (металлы, как известно, пластичны). Разве молекулы обладают подобной формуемостью?

- В подобной молекуле должны разыгрываться процессы диффузии, процессы растворения и выделения, процессы старения и т. д. Что-нибудь подобное наблюдали химики в химической частице – молекуле?

- Известно, что в одном и том же куске металла можно получить по желанию мелкое зерно и очень крупное. Разве следует думать, что в первом случае молекул стало больше и они мельче, чем во втором?

- Очевидно также жидкость должна быть признана за гигантскую молекулу, ибо в противном случае процесс соединения атомов металла в жидкость (при конденсации) нельзя рассматривать как образование химического соединения, на чем настаивает Я. И. Френкель. Но в таком случае молекуле следует приписать способность плавиться и кристаллизоваться. Разве это свойственно химической частице?

Такие по меньшей мере странные выводы следуют из введения представления о гигантской молекуле-кристалле.

4. О кристаллических соединениях

С введением представления о гигантской молекуле возникло искусственное деление химических соединений на так называемые кристаллические соединения и молекулярные соединения.

Ниггли указывает: «Соединения, которые построены из бесконечных атомных объединений, называются кристаллическими соединениями независимо от того, состоят ли они из одного сорта атомов или из нескольких. В противоположность кристаллическим молекулярные соединения состоят из молекул».

5. Об упорядоченных твердых растворах

Наибольший произвол в определении понятия химического соединения господствовал до сих пор в области соединений между металлами. В 1914 г. впервые Н. С. Курнаков совместно с С. Ф. Жемчужным и М. Заседателевым открыл образование химических соединений в твердых металлических растворах золота и меди.

На том основании, что на кривых электропроводности отоженных сплавов были найдены максимумы против составов CuAu и Cu_3Au , эти структуры были признаны Н. С. Курнаковым за определенные химические соединения.

Н. С. Курнаков указывал, что твердый раствор играет по отношению к CuAu и Cu_3Au ту же роль, что и жидкие растворы при получении большинства индивидуальных веществ, составляющих предмет изучения химии. Этим подчеркивалась единая природа обычных соединений химии и соединений, вновь обнаруженных.

Позднее рентгеноструктурным анализом было показано, что превращения в твердых растворах Si-Au действительно состоят в образовании соединений, что устанавливалось по появлению на рентгенограммах добавочных так называемых сверхструктурных линий, отсутствовавших до превращения твердого раствора. С некоторых пор за этими и подобными им соединениями, открытыми позднее, укрепилось совершенно без основания название «упорядоченные твердые растворы» в отличие от «неупорядоченных твердых растворов», из которых они образуются.

6. О составе химических соединений

Сомнения в действии закона кратных отношений возникает у лиц, занимающихся изучением веществ в твердом, кристаллическом состоянии. Неудачи при попытках разрешить этот вопрос обычными химическими приемами заставляют кристаллохимика искать его решение в каких-то особых свойствах кристаллической решетки, которыми он тем охотнее ее наделяет, чем больше трудностей испытывает в своих исследованиях в поисках опоры.

Так, были введены представления о гигантской молекуле. Мы уже говорили, что идеи о гигантской молекуле проникли во все химические руководства и принимаются даже такими ортодоксальными химиками, как Б. В. Некрасов, за нечто вполне установившееся и правомерное. В «Курсе общей химии» Б. В. Некрасов пишет: «При переходе в твердое состояние индивидуальность отдельных молекул нацело теряется: весь кристалл ионного соединения, например NaCl , представляет собой одну гигантскую молекулу».

Представление о гигантской молекуле очень удобно для обоснования новых столь же необоснованных научно представлений о соединении переменного состава как о «непрерывном наборе химических соединений», представлений о «непрерывно меняющейся валентности атома» и т. п.

7. Наибольший произвол в этих представлениях допускает, по видимому, Е. С. Макаров. Вот что он пишет: «Для перечисленных выше твердых фаз переменного состава (имеются в виду так называемые твердые растворы внедрения и вычитания) хотя и употребляют часто термин “твердые растворы”, но, несомненно, правильно называть их химическими соединениями переменного состава.

Действительно, ни со структурной, ни с химической точки зрения нет оснований отдавать предпочтение какому-либо одному из составов, лежащих в пределах однородности какой-либо фазы переменного состава, например окислу TiO для фазы, простирающейся от состава $\text{TiO}_{0,6}$ до состава $\text{TiO}_{1,25}$.

Нельзя считать, что только этот окисел, как удовлетворяющий закону простых и кратных отношений, является истинным химическим соединением, а все другие окислы, группирующиеся вокруг TiO , представляют собой твердые растворы титана или кислорода в этом истинном химическом соединении, а сами не являются химическими соединениями.

С изменениями состава фаз происходит постепенное изменение кристаллической структуры и валентности элементов у рассматриваемых фаз, и, строго говоря, однородная фаза любого состава имеет свою индивидуальную структуру и свое характерное насыщение валентных химических сил.

Поэтому мы должны с одинаковым правом рассматривать все составы, лежащие в пределах однородности подобных фаз, как химические соединения».

Итак, здесь утверждается, что:

1) твердые растворы следует рассматривать как химические соединения переменного состава;

2) любой состав, лежащий в пределах однородности подобных фаз, следует рассматривать как новое химическое соединение, в частности, любой состав в пределах между TiO и $\text{TiO}_{1,25}$ следует рассматривать как новый окисел титана, новое вещество;

3) каждому новому химическому соединению в пределах однородности фазы соответствует новая валентность элементов, составляющих фазу, в частности каждому новому окислу титана в пределах от TiO до $\text{TiO}_{1,25}$ соответствует новая (дробная, между 1,2 и 2,5) валентность титана;

4) каждому новому химическому соединению в пределах однородной фазы соответствует своя индивидуальная структура, очевидно, своя гигантская молекула.

8. Давая определение так называемым бертоллидам, Е. С. Макаров пишет: «Бертоллидные фазы мы должны понимать как непрерывный набор химических соединений, лежащих в границах однородности фаз, поскольку каждый состав фазы представляет сам по себе реальное химическое соединение».

Совершенно без всяких оснований Е. С. Макаров приписывает это определение Н. С. Курнакову, указывая, что тот приводит его в своих ранних работах, а позднее дает два других толкования бертоллидных фаз. Указанное определение целиком и полностью принадлежит Е. С. Макарову.

По смыслу определения малейшее изменение состава подобного реального химического соединения Макарова должно приводить к образованию нового химического соединения, качественно отличного от первого.

Малейшее изменение состава этого второго соединения должно приводить к образованию опять нового, третьего химического соединения и т. д. до бесконечно большого их числа, по крайней мере, до огромного их множества.

Так образуется, действительно, набор, ассортимент соединений, бесчисленное множество их в пределах однородности фазы.

Но признание химического соединения за любым однородным сплавом из бесчисленного их множества, удовлетворяющего только условию нахождения в пределах однородности фазы, означает отрицание вообще какого-либо химического соединения в пределах фазы. Такая фаза может быть с одинаковым успехом признана как твердым раствором, так и химическим соединением.

Представление о бертоллидной фазе как о наборе химических соединений Е. С. Макаров распространяет и на химические соединения постоянного состава – так называемые дальтониды. Свидетельством тому следующее его утверждение: «Все фазы гомологической группы, независимо от того, попадают ли они под определение бертоллидной или дальтонидной фазы, представляют собой непрерывный набор химических соединений или, иначе, являются химическими соединениями переменного состава».

Но признание реального химического соединения за каждым составом фазы означает на деле отождествление понятия о фазе с понятием о химическом соединении, сведение понятия о химическом соединении к понятию о фазе. Понятие же о фазе есть понятие о физическом состоянии вещества, в котором не учитываются какие-либо качественные характеристики вещества.

9. Вводя представление о бертоллидах как о наборе химических соединений, Макаров вместе с тем вводит, как мы уже видели, представление о непрерывно меняющейся валентности атомов в соединениях. Отныне все химические явления, все загадочные формулы соединений, в частности в металлических сплавах, могут быть объяснены на основе нового «принципа непрерывно меняющейся валентности». Абсолютная истина оказывается достигнутой в этом вопросе.

Такова «новая кристаллохимия», химия гигантской молекулы-кристалла, отвергающая законы «старой» химии и основывающаяся на противопоставлении им «новейших принципов».

10. Сопоставляя все изложенное выше, легко видеть, что поводом к появлению «новой кристаллохимии», противопоставившей себя «старой» молекулярной химии, явилось введение представления о всеобъемлющей химической связи, распространение этого представления на все процессы в природе, в которых проявляется связь между частицами вещества.

Самый переход вещества из одного агрегатного состояния в другое стал рассматриваться как химический процесс, а различные агрегатные состояния вещества, как само вещество. Смесь оказалась возведенной в абсолют. Вещество исчезло. «Новая кристаллохимия» выдвинула представление о гигантской молекуле-кристалле, противопоставив его понятию о химической частице-молекуле.

Отсюда со всей необходимостью последовало представление о «непрерывно меняющейся валентности», которое противопоставили понятию

дискретной валентности в химии. Так был «отвергнут» закон кратных отношений.

Закону кратных отношений был противопоставлен «закон неопределенных отношений», появились дробные индексы в химических формулах вроде $\text{TiO}_{0,6}$ или $\text{TiO}_{1,25}$.

Выражение состава веществ в виде формул с дробными индексами нельзя рассматривать иначе, как отрицание закона кратных отношений, как попытку замаскировать, скрыть качественную определенность вещества, свести химию к одним только числовым, количественным характеристикам.

11. К вопросу об определении понятия химического соединения

По определению логики понятие – это мысль, отображающая наиболее общие и существенные признаки тел или предметов. Существенные же признаки тела суть те его признаки, которые выражают его основные коренные свойства.

Так, существенным признаком химического соединения является его качественная определенность как вещества, проявляющего себя отлично от всякого другого вещества при химических реакциях, его химическая специфика.

Химическая специфика вещества свойственна его частицам, следовательно, независима от его агрегатного или иного физического состояния. Состояние химического соединения не есть, следовательно, существенный его признак.

Представителем химического соединения является его молекула, которая определяется поэтому как наименьшая частица вещества, могущая существовать самостоятельно и сохраняющая химические свойства и химический состав вещества.

В соответствии со сказанным следующее определение включает все необходимые признаки химического соединения: «*Химическое соединение* есть однородное вещество, молекула которого состоит из атомов двух или более элементов».

Н. С. Курнаков выдвинул представление о сингулярной, или дальтоновской, точке как «необходимом признаке для открытия определенных соединений в однородной твердой или жидкой среде». Под однородной средой здесь разумеются растворы, которые могут быть определены как однородные смеси двух или нескольких веществ.

Растворы в отличие от простых веществ и химических соединений состоят из частиц не одного, а двух или нескольких родов. Составляющими раствор частицами могут быть как атомы или молекулы простых веществ, так и молекулы химических соединений.

Так как каждому чистому веществу присущи свои, характерные для него свойства, которые отличают его от всех других веществ, то вхождение другого вещества в раствор с первым должно более или менее значительно изменять его свойства. Вхождение в раствор с первым любого

третьего вещества вместо второго также должно изменять свойства первого, но в иной степени.

Из определения, данного Н. С. Курнаковым бертоллидам, совершенно ясно, что имеются в виду либо однородные смеси – растворы определенных соединений и продуктов их диссоциации, либо однородные смеси – растворы неустойчивых в свободном состоянии определенных соединений или полиморфных модификаций компонентов.

Речь вовсе не идет о каком-либо «наборе химических соединений» или о каких-то «особых соединениях принципиально переменного состава».

Принадлежность однородного вещества (если оно не является простым телом) к категории химических соединений или растворов должна определяться в соответствии с тем, состоит ли это вещество из частиц (молекул) одного рода или из частиц двух или нескольких родов. В первом случае вещество относится к категории химических соединений, во втором – к категории растворов.

По-видимому, нет затруднений в определении молекулы в жидком и газообразном веществах. Затруднения возникают при определении молекулы в твердом веществе. В этой области господствует в настоящее время полный произвол в представлениях, не основанных на каком-либо экспериментальном материале. Эта область требует вмешательства эксперимента, способного дать однозначный результат.

Комментарии

1. Существующие в 1950-е годы представления о так называемой «гигантской молекуле», с которыми нам еще придется столкнуться не один раз, подвергнуты в докладе достаточно аргументированной критике. Собственный взгляд на данный вопрос изложен Д. А. Петровым достаточно ясно, а потому позволяет оценить и сильные, и слабые стороны его позиции.

Автор проводит критический анализ обоснований, выдвинутых различными авторами – сторонниками представлений о «гигантской молекуле», и показывает их несостоятельность.

Главный аргумент, который действительно невозможно опровергнуть, заключается в том, что «молекула по определению такая частица вещества, которая не может дробиться дальше без потери основных химических свойств данного вещества».

Кристалл же, который предлагается считать «гигантской молекулой», может быть разделен механическими и физическими способами на любое число частей, которые не перестают быть кристаллами (здесь следует заметить, что кристалл может быть разрушен, но сам аргумент при этом не теряет силу).

Далее показано, какие неожиданные и странные выводы следуют из признания кристалла «гигантской молекулой». В частности, из этого следует, что молекуле можно придать при желании любую

форму, при этом трудно не согласиться с большинством высказанных автором суждений.

2. В то же время некоторые выводы не кажутся неоспоримыми, а скорее, свидетельствуют о том, что в химии существуют вопросы, на которые нельзя дать определенного ответа.

К их числу можно отнести положение о том, что признание кристалла гигантской молекулой приводит, следовательно, к отождествлению физического процесса образования кристалла с актом химического соединения.

По существу здесь в неявном виде присутствуют такие проблемы, как:

- проведение четких границ между физическими и химическими процессами;

- вопрос о путях образования химического соединения, а следовательно, определение понятия химического соединения.

Однозначного ответа на эти вопросы не существует до сих пор.

По мнению Д. А. Петрова, кристаллическое состояние – это «агрегатное состояние вещества», т. е. кристаллизация – физический процесс, не связанный с химическими превращениями. Однако агрегатное состояние – это физическое состояние одного и того же химического соединения, а в процессе кристаллизации могут образовываться новые кристаллические соединения, которые в принципе не существуют в других агрегатных состояниях.

То же самое можно сказать о некристаллических веществах, например полученных из расплавов стеклообразных неопределенных химических соединений.

Как расценивать подобную ситуацию? То ли процесс не химический, то ли вещества не химические соединения, то ли характер конечного продукта не зависит от типа процесса?

3. Д. А. Петров справедливо указывает на неправомерность отождествления кристалла с молекулой, но при этом впадает в другую крайность, не признавая существование немолекулярных соединений.

Действительно, как иначе толковать заключение, в котором изложена позиция автора относительно понятия химического соединения:

- химическое соединение есть однородное вещество, молекула которого состоит из атомов двух или более элементов;

- нет затруднений в определении молекулы в жидком и газообразном веществах; они возникают при определении молекулы в твердом веществе;

- в этой области господствует в настоящее время полный произвол в представлениях, не основанных на каком-либо экспериментальном материале, она требует вмешательства эксперимента, способного дать однозначный результат.

Получается, что нахождение молекул в твердом веществе – это проблема, которую химики не в силах решить, и дело вовсе не в том, что эти молекулы просто не существуют.

4. С точки зрения современной структурной химии, такие взгляды представляются несостоятельными, что подтверждено именно экспериментом с помощью новых методов исследования. Заметим, что большинство содокладчиков Д. А. Петрова определенно придерживаются представлений, согласно которым молекула не является единственным носителем свойств химических соединений.

В современной химии существует деление на молекулярную (химию дискретных структур – молекул) и немолекулярную. В свою очередь, молекулярную химию можно подразделить на:

- химию низкомолекулярных соединений, т. е. соединений, состоящих из дискретных частиц одинакового состава и строения, – молекул;

- химию высокомолекулярных соединений, состоящих из макромолекул, различающихся по составу и строению;

- супрамолекулярную химию, или химию, изучающую ассоциации двух и более химических частиц, образованных за счет невалентных связей, и т. д.

Таким образом, деление химии на молекулярную и немолекулярную обосновано реальным существованием химических систем, структуры которых соответствуют такому делению, а не является «искусственным», как считает Д. А. Петров.

5. Значительную часть своего доклада Д. А. Петров посвящает доказательствам «произвола» в определении понятия химического соединения. По мнению автора, «произвол» заключается в том, что некоторые авторы не признают сверхструктуры химическими соединениями. При этом подчеркивается, что Н. С. Курнаков открыл образование химических соединений в твердых растворах золота и меди и назвал их определенными химическими соединениями на том основании, что на кривых состав–свойство были найдены максимумы, соответствующие постоянному составу.

Позднее рентгеноструктурным анализом было показано, как считает автор, что действительно происходит образование химических соединений, которое устанавливается по появлению так называемых сверхструктурных линий.

Д. А. Петров выражает несогласие с теми авторами, которые называют эти образования «упорядоченными твердыми растворами, совершенно игнорируя факт образования химических соединений».

Следует заметить, что ни появление максимума на кривой состав–свойство, ни появление дополнительных линий на рентгенограммах не являются однозначным доказательством образования новых молекул, которые, по утверждению самого автора, – необходимый атрибут химического соединения.

Н. С. Курнаков указывал, что (цит. по: *Шептунова З. И.* Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972. С. 133):

«Рентгенографически возможно определить лишь расположение атомов, а не характер взаимодействия, поэтому определение химического соединения на основании данных рентгеноструктурного анализа будет то, которое дали Вестгрэн и Фрагмен. Расположение атомов указывает на наличие взаимодействия между ними, но установить характер взаимодействия в настоящее время еще затруднительно. Возможно, однако, допустить, что взаимодействие это и есть именно образование атомами молекул».

Как видим, речь идет о том, что можно лишь допустить образование молекул, несмотря на наличие химического взаимодействия.

Е. С. Макаров, активно критикуемый Д. А. Петровым, наряду с другими участниками совещания утверждал, что молекула является основной, но не единственной формой существования химического соединения. Совершенно определенно по данному вопросу высказался Б. Ф. Ормонт и другие докладчики.

Обратимся к мнению современного автора [9. С. 34–40]:

«Следует подчеркнуть, что эти работы Н. С. Курнакова и его школы выполнены до создания рентгеноструктурного анализа. В результате уже первых исследований структур неорганических соединений было показано, что в них, как правило, отсутствуют молекулы, т. е. в большинстве случаев происходит существенное изменение строения при переходе из газообразного в твердое состояние».

Таким образом, обвинения Д. А. Петрова в адрес тех, кто не находил молекул там, где их не было, действительно не обоснованы.

6. Толкование Д. А. Петровым учения Н. С. Курнакова является еще одним доказательством противоречивости мнений по данному вопросу. Д. А. Петров считает, что: «бертоллиды по Н. С. Курнакову – однородные смеси, представляющие собой либо растворы определенных соединений и продуктов их диссоциации, либо растворы неустойчивых в свободном состоянии определенных соединений; т. е. речь не идет об особых соединениях принципиально переменного состава, как считает Е. С. Макаров».

Однако в докладе Н. С. Курнакова [10] присутствуют положения, подтверждающие скорее правоту Е. С. Макарова, чем Д. А. Петрова, например:

«Своеобразными соединениями переменного состава являются также многочисленные гидратные формы. Вообще класс соединений бертоллидного типа уже теперь является очень обширным. Существование индивидов переменного состава расширяет горизонт представлений о химическом соединении».

Как еще яснее можно сказать о том, что бертоллиды – химические соединения переменного состава, что они представляют собой химические индивиды, а не смеси!

7. Приведенная ниже цитата из доклада Б. Ф. Ормонта является, по существу, ответом на некоторые заявления Д. А. Петрова:

«Рассчитанные по неправильному уравнению реакции энтальпия и свободные энергии образования сотен веществ, которым приписывались химические формулы, не отвечающие действительности, – ошибочны.

Неправильный подход вызван не нежеланием или неумением современных химиков поставить исследование, тем более, что речь идет и об организациях, пользующихся международным авторитетом.

Неправильный подход вызван пробелами в теории, не учитывающей особенности твердых фаз переменного состава, несомненно, вследствие неправильного истолкования границ применимости классических законов химии».

8. В самом начале доклада Д. А. Петрова речь идет о химической связи, при этом утверждается, что «критерий связи не может быть положен в основу определения химического взаимодействия, ибо в таком случае все, что происходит в природе в результате проявления сил связи, может оказаться зачисленным в категорию химических соединений».

Далее приведены следующие доводы: «Связь между частицами проявляется не только в химических явлениях, но и в процессе конденсации из парообразной фазы, при переходе металла из жидкого состояния в твердое, вообще при изменении агрегатного состояния вещества, в явлениях полимеризации и т. д. В случае образования нового вещества электронная связь выступает действительно как химическая связь, в случае же конденсации или кристаллизации – как связь физическая».

Понятно, что указанные положения направлены против определения химического соединения, сформулированного Е. С. Макаровым. В комментариях к докладу последнего отмечалось, что критерий образования химической связи не является универсальным. Однако обоснования имели противоположный характер:

– Д. А. Петров считает неприемлемым определять химическое соединение через понятие химической связи по тем причинам, что электронная связь проявляется не только при образовании химического соединения;

– наши аргументы, наоборот, основаны на том, что образование химических соединений не всегда происходит за счет проявления химических связей.

Обращаем внимание на то, что Д. А. Петров рассматривает электронную связь двояко – и как химическую, и как физическую, полагая, что при образовании нового химического соединения она выступает как химическая, а при агрегатных переходах вещества – как физическая. При этом процесс полимеризации поставлен в один ряд с процессами изменения агрегатного состояния в противовес химическим явлениям.

Химическая связь – тема очень сложная, и мы не беремся комментировать представления Д. А. Петрова. Можно только заметить, что в очерке З. И. Шептуновой, который рассмотрен в следующем разделе, вопросу о силах сцепления и природе химической связи уделено значительное внимание именно в связи с представлениями о неопределенных и определенных химических соединениях, твердых растворах, сплавах и т. д. Подготовленный читатель имеет возможность при желании самостоятельно провести сравнительный анализ взглядов указанных авторов.

9. Совсем непросто прокомментировать критику автора в адрес представлений Е. С. Макарова о «соединениях переменного состава как о непрерывном наборе химических соединений и о непрерывно меняющейся валентности атома».

Д. А. Петров утверждает, что признание того, что малейшее изменение состава приводит к образованию нового химического соединения, т. е., по существу, к бесчисленному множеству химических соединений, означает отрицание вообще химического соединения. И с этим утверждением трудно не согласиться.

Что касается непрерывно меняющейся валентности, то здесь следует обратить внимание на более поздние представления, основанные на принципах квантовой химии. В. И. Кузнецов пишет, что одним из принципов современной химии является [7. С. 47–48]:

«С одной стороны, признается и физически обосновывается классическая целочисленность валентности именно как способности атомов к образованию каких бы то ни было, в том числе и явно многоцентровых, химических связей.

С другой стороны, доказывается и экспериментально, и теоретически постепенный переход от возмущающих (крайне слабых, вандерваальсовых) взаимодействий химических частиц к полновалентным (т. е. предельно сильным – двухэлектронным и более чем двухэлектронным) взаимодействиям.

Таким образом, выдвигается принцип непрерывности образования и преобразования химической связи, физическая интерпретация которого сводится к моделированию слабых, менее чем одноэлектронных связей».

Как видим, время показало, что Е. С. Макаров был прав в том, что «проблема химической связи будет центральной».

1.5. Резолюция, принятая на совещании

1. Совещание констатирует, что созыв его был осуществлен своевременно, так как из-за ослабления методологической работы по уточнению основных вопросов химии возникла путаница в некоторых важных понятиях. К этим понятиям относятся: элемент, простое вещество, химическая связь, химическое соединение, соединение постоянного состава, фаза переменного состава.

2. По общему мнению, основные понятия химии должны быть четко определены в соответствии с современным уровнем техники.

3. На совещании было рассмотрено несколько определений понятия химического соединения, но не было сформулировано общепринятое.

4. В связи с тем, что в специальной литературе применяется термин «гигантская молекула» в отношении кристаллов, не имеющих молекулярного строения, совещание считает нужным указать, что применение этого термина в данном случае неудачно.

5. Был признан необходимым созыв в ближайшие годы специальных совещаний, посвященных отдельным дискуссионным вопросам (определение химического индивида, химического соединения, компонента, фазы и др.).

Резюме

1. Совещание 1953 г. оказалось первым и последним в XX в. обсуждением понятия химического соединения, проведенным отечественными химиками за круглым столом.

Об отношении современных химиков к этому вопросу можно судить по тому показательному факту, что в последнем издании «Химической энциклопедии» определения понятий химического соединения и химического индивида вообще отсутствуют.

2. Несмотря на то что общее определение понятия химического соединения так и не было сформулировано, все материалы совещания представляют интерес даже спустя полвека, в чем еще будет возможность убедиться.

3. Материалы докладов позволяют получить непосредственную картину разночтений при толковании учения Н. С. Курнакова, что в первую очередь относится к терминам «дальтонида» и «бертоллиды».

Необходимо отметить, что это были разногласия специалистов, непосредственно занимающихся вопросами развития учения Н. С. Курнакова и, безусловно, владеющих знанием оригинальных работ, что принципиально отличает их от современных «толкователей» того же учения.

4. Сделан важный вывод о том, что молекула не является единственным носителем свойств химических соединений.

Несмотря на то что термин «гигантская молекула» был признан неудачным и подвергнут серьезной критике в докладе Д. А. Петрова, он применяется до сих пор, в том числе в последней редакции «Химической энциклопедии».

Литература

1. Материалы Совещания по определению понятия химического соединения // ЖНХ. 1956. Т. I, вып. 7.

2. Петров Д. А. О неправильных взглядах в химии по вопросу о химическом соединении и химической связи // Сб. докладов на Со-

вещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 5–37.

3. *Шилл Г.* Катенаны, ротаксаны, узлы. М.: Мир, 1973.

4. *Дмитриев И. С.* Молекулы без химической связи. Л.: Химия, 1980.

5. Химическая энциклопедия. М., 1995. Т. IV. С. 611–613.

6. *Пожарский А. Ф.* Супрамолекулярная химия // СОЖ. 1997. № 9. С. 32–38.

7. *Кузнецов В. И.* Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973.

8. Энциклопедия для детей. М.: Аванта+, 2001. Т. 17 «Химия».

9. *Ковба Л. М.* Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // СОЖ. 1996. № 6. С. 34–40.

10. *Курнаков Н. С.* Соединение и химический индивид // Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. I. С. 23.

ГЛАВА 2

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ХИМИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ И ХИМИЧЕСКОМ ИНДИВИДЕ (по книге З. И. Шептуновой «Химическое соединение и химический индивид»)¹

В предисловии к книге З. И. Шептуновой ответственный редактор и соавтор одного из разделов В. И. Кузнецов пишет:

«Понятие химического соединения было всегда чрезвычайно подвижным. Оно отражало в своем развитии, по существу, все ступени прогресса знаний о химическом родстве или о химическом взаимодействии атомов, составляющих молекулу или иной подобный ей агрегат. Нам хотелось бы иметь точное и для всех случаев пригодное определение химического соединения. Оно необходимо педагогу для разъяснения учащимся. Оно полезно и исследователю для отграничения химического соединения от каких-то иных нехимических систем. Но вполне точного и всегда себе равного, постоянного определения этого понятия быть не может: это понятие развивается, отражая ход познания. Лучшим эквивалентом точного определения понятия химического соединения поэтому является изучение истории его развития. В предлагаемой книге З. И. Шептунова шаг за шагом раскрывает эту историю».

2.1. Предисловие

Понятия химического соединения и химического индивида – это важнейшие и непреходящие понятия химии во все времена ее истории. Они нередко формируются интуитивно. Основанные на опыте, они далеко не всегда находят не только полные определения, но и более или менее четкие критерии. Происходит это оттого, что они тесным образом связаны с фундаментальными представлениями о сущности химизма, о химическом взаимодействии и химической связи.

А ведь известно, что эта сущность раскрыта и, видимо, еще далеко не сполна совсем недавно только в квантовой химии. Понятия же химического соединения и химической индивидуальности не определены полностью до настоящего времени.

¹ Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.

Трудности возникают в связи со все новыми и новыми открытиями объектов, в которых отмечается агрегирование атомов за счет химического взаимодействия, но которые до сих пор в силу традиционной абсолютизации стехиометрических законов не могли быть зачислены в разряд химических соединений. Речь идет о растворах, сплавах, коллоидах, поверхностных соединениях и т. д.

2.2. Ранние представления о химической индивидуальности

В XVIII в. общепризнанным критерием химической индивидуальности становится постоянство физических свойств химически индивидуальных веществ, причем не только удельных весов, но и температур кипения, замерзания, а также теплот растворения и смешения.

Лавуазье, называя химическими индивидами химические соединения, подчеркивал, что речь идет об определенных или, как тогда называли, истинных химических соединениях. Он ограничивал эти соединения не только от механических смесей, но и от растворов, сплавов и т. п.

Понятие химического индивида, равнозначное понятию химического соединения, включало в качестве признаков не только постоянство физических свойств, но и постоянство состава.

Химическое соединение и химическая индивидуальность в учении К. Бертолле

В XIX в. с работ Бертолле начался новый этап в развитии проблемы химического соединения [1]. Бертолле расширил рамки представлений о химическом соединении и их индивидуальности, включив в объем этих понятий химические соединения переменного состава. Бертолле назвал эти соединения неопределенными и отнес к ним растворы, сплавы, стекла, силикаты, природа которых в то время казалась необъяснимой.

Химическое соединение и стехиометрические законы

Начало XIX в. ознаменовано открытием стехиометрических законов, явившихся эмпирическим обоснованием всей атомистической теории. Осуществленные, в свою очередь, атомистикой Д. Дальтона, эти законы определили развитие представлений о химическом соединении и химической индивидуальности на целое столетие.

Несмотря на то что химики давно уже оперировали различными индивидуальными химическими соединениями и во многих случаях умели отличать их от механических смесей, точных научно обоснованных критериев для разграничения соединений от смесей ни в XVIII в., ни в самом начале XIX в. не существовало. Эти критерии родились в результате знаменитого в истории химии спора между Ж. Прустом и К. Бертолле, который длился в течение нескольких лет.

Ж. Пруст экспериментально доказал, что постоянство состава – один из наиболее важных признаков, характеризующих химическое соедине-

ние. Открытие закона эквивалентов послужило еще одной эмпирической опорой для прустовского критерия определения химического соединения. Это открытие указывало уже на наличие некой системы законов, которым должны подчиняться количественные отношения – «пропорции» элементов, вступающих в соединение.

Закон кратных отношений – один из трех стехиометрических законов – имел решающее значение для расширения представлений о химическом соединении и химической индивидуальности. По существу, закон кратных отношений обозначил проблему строения химических соединений, что вело к более глубокому изучению химической индивидуальности [2].

Таким образом, стехиометрические законы предопределили путь развития той химии, которая может быть названа «химией определенных соединений» или, по Н. С. Курнакову, «химией дальтонидов».

2.3. Химическое соединение и химическая индивидуальность в свете классической атомно-молекулярной теории

С начала XIX в. представления о химическом соединении были связаны с атомно-молекулярным учением. Химическая атомистика Д. Дальтона теоретически обосновала стехиометрические законы, согласно которым химические соединения состояются из элементов при строгом соблюдении постоянных и кратных пропорций. Точка зрения Пруста на химическое соединение как на «продукт» с постоянным и определенным составом была еще раз подтверждена.

С этого времени понятие о химическом соединении получает не только надежную опору в экспериментальном материале, но и наглядные теоретические объяснения через понятия об атоме и молекуле, которые являются носителями индивидуальности простого и сложного вещества.

Унитарное учение и представления о химическом соединении

Унитарное учение рассматривает химическое соединение как определенное качественное единство. Основатель этого учения французский химик Ш. Жерар (1816–1856) писал: «Мы рассматриваем всякое тело, простое или сложное, как унитарную систему, образованную совокупностью бесконечно малых и неделимых частичек, называемых атомами. Эта система называется молекулой тела».

Теории валентности и представления о химическом соединении

Теория атомности, или валентности, явилась логическим завершением развития идей о постоянных и кратных пропорциях и особенно об эквивалентах.

Кекуле впервые сформулировал правила, согласно которым молекулы химических соединений образуются из атомов в строгом соответствии с их атомностью, или основностью, присущей элементам.

Постоянство состава и кратные пропорции, вытекающие из стехиометрических законов, наряду с принципами построения развернутых формул в соответствии с теорией валентности придали исключительную определенность химическому соединению. Но эта определенность служила лишь признаком индивидуальности вещества.

Химическое соединение в свете теории химического строения А. М. Бутлерова

К середине XIX в. в химии накопился большой экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что разные химические соединения обладают различной активностью и по-разному ведут себя, вступая в реакции.

Эти многочисленные факты нуждались в обобщении, чтобы «слиться в одно стройное целое». Таким «стройным целым» явилась теория химического строения А. М. Бутлерова [3]. Главное новое положение этой теории заключается в том, что молекула химического соединения рассматривается как единая система взаимного влияния атомов.

Бутлеров, имевший дело в основном с органическими веществами, а они обладают молекулярным строением, не отходил и не мог отойти от стехиометрических законов. Однако он всегда предупреждал, что теория химического строения и все идеи, относящиеся к ней, «нужны там, где нужно понятие о химической частице», т. е. о молекуле. Когда же химики имеют дело с веществами неорганическими, где понятие о молекулах становится не столь доказанным, теория химического строения может и не играть определяющей роли.

Представления о химической индивидуальности

Вопрос о химической индивидуальности с начала XIX в. был одним из самых актуальных вопросов химии и был связан с формированием понятия о химическом соединении. Возникшие вместе с атомистической теорией Дальтона новые представления о химической индивидуальности простого и сложного вещества требовали надежных критериев для отличия качественной определенности одного вещества от другого.

Еще Лавуазье предложил название «индивид» для элементов и химических соединений, для которых характерны определенные признаки, включающие физические свойства, а главное, химические свойства, т. е. поведение при химическом взаимодействии с другими веществами.

Спор Пруста и Бертолле, по существу, решал вопрос о том, какие продукты химических превращений следует считать индивидуальными. Вслед за Лавуазье Пруст и Дальтон считали индивидами определенные химические соединения, подчиняющиеся стехиометрическим законам. Бертолле вполне определенно высказался за существование в природе и индиви-

дуальных химических соединений переменного состава, не подчиняющихся стехиометрическим законам.

С развитием атомно-молекулярного учения, обосновавшего стехиометрические законы, превалирующими в химии оказались взгляды на индивидуальность Пруста и Дальтона. Этому во многом способствовало и открытие большого числа органических соединений, которые также подчинялись стехиометрическим отношениям. Но встречавшиеся в химической практике отклонения от стехиометрических законов выдвигали необходимость выявления новых критериев индивидуальности веществ.

С 1860 г., когда утвердились понятия «атом», «молекула» и «эквивалент», понятие о химической индивидуальности оказалось окончательно связанным с понятиями об этих частицах. Объектом изучения становится молекула, представлявшая с унитарной точки зрения качественное единство, – носитель свойств сложного химического индивида. Однако четкого определения понятия молекулы не имелось.

Теоретические концепции химии о целочисленных отношениях элементов в соединениях, постоянстве валентности, об атоме, молекуле – как носителях индивидуальности вещества – слились воедино в теории химического строения, которая стала наиболее ярким выражением идей о дискретной форме организации вещества, проявляющейся в существовании определенных химических соединений.

Вплоть до начала XX в. понятие определенного химического соединения отождествлялось с понятием химического индивида. Формулировка Бутлерова, относящаяся к определению химической индивидуальности через состав и строение молекулы, утвердила понятие определенного химического соединения, тождественного химическому индивиду. Однако развитие представлений о неопределенных химических соединениях, о гетерогенных равновесиях и фазах привело к тому, что в начале XX в. проблема индивидуальности потребовала еще более четкого решения. Чешский химик Ф. Вальд на границе двух столетий (XIX и XX вв. – Е. У.) потребовал ответа на вопрос: «Что такое химический индивид?».

2.4. Представления о неопределенных соединениях в классической химии

Представления о существовании неопределенных химических соединений, или соединений переменного состава, впервые были введены в науку в начале XIX в. Бертолле считал растворы и сплавы истинными химическими соединениями, поскольку не видел принципиальной разницы между природой сил сцепления в растворах и сплавах, с одной стороны, и в истинных химических соединениях, с другой.

Прустом, придерживавшимся противоположной точки зрения, растворы рассматривались как «совокупности сочетаний», которые не связываются природой прочно. Ни Пруст, ни Бертолле не располагали прямыми

доказательствами своей правоты, так как методов определения «прочности» сил сцепления, или сил сродства, тогда не существовало.

В свою очередь следует отметить, что представления о неопределенности состава основывались на отсутствии стехиометричности при ряде химических взаимодействий (в растворах, сплавах и т. п.), что объяснялось существованием сил взаимодействия различной прочности. Но отсутствие стехиометричности (т. е. непостоянство состава вещества) по-разному характеризовалось разными исследователями [4]. Для Бертолле это было указанием на существование соединений переменного состава, а для Пруста – свидетельством проявления уже не химических, а механических «сил сцепления».

Однако ясно, что границу между действием тех и других сил тогда провести было невозможно. В значительной степени условным было и само разделение вещества на химические соединения как прочно сцепленные частицы, представлявшие собой химические индивиды, и неиндивидуальные химические смеси – растворы, сплавы, стекла, изоморфные смеси и т. п.

Работы Бертолле дали толчок теоретическому осмысливанию явлений растворения, поставив исследователей перед необходимостью решения вопроса о том, что же представляет собой раствор – химическое соединение или смесь?

На основании многих экспериментальных фактов, учитывая действия химических сил, Поггендорф показал, что «между растворами и соединениями постоянного состава не имеется никакого существенного различия». Однородность массы вплоть до мельчайших видимых частиц в обоих случаях совершенна, и нет никакого основания рассматривать растворение как механическое распределение одного вещества в другом».

Таким образом, к середине XIX в. в химии у подавляющего большинства исследователей, рассматривавших процесс растворения как химический акт, уже вполне сформировались представления о неопределенных химических соединениях. Можно считать, что принцип неопределенности состава, на котором основывалось понятие «раствор», был уже общепринятым в середине XIX в., и в это же время утвердилось признание двух типов химических соединений.

К середине XIX в. относятся и попытки выявления отличия индивидуальности двух указанных типов соединений. В качестве основного критерия фигурирует изменение однородности системы в зависимости от состава. Однако надежность этого критерия могла быть подвергнута сомнению. В одном и том же однородном веществе могут находиться соединения обоих родов. Представления о неопределенных соединениях развивались уже в основном в связи с развитием атомно-молекулярного учения.

В качестве одного из признаков, отличающих неопределенные соединения от определенных, в работах XIX в. называется различный тепловой

эффект: для определенных химических соединений он значителен и весьма заметен. Считалось, что при образовании неопределенных соединений он либо незаметен, либо такие реакции идут с поглощением тепла.

Опираясь на огромный фактический материал, Д. И. Менделеев высказал по этому вопросу более определенные взгляды, указав на то, что раствор есть определенное соединение с водою, находящееся в состоянии диссоциации. Развивая с 1860-х годов работы в области растворов, Д. И. Менделеев создает свою гидратную теорию [5].

Д. П. Коновалов подчеркивал, что «принимая в основе раствора химизм, нельзя, однако, отождествлять растворение с актом законченного образования определенного соединения», а также и то, что «природа раствора определяется... не тем состоянием, в котором вещество выделяется из раствора, а тем, которое оно представляет в растворе» [6].

Исследование развития вопроса о неопределенных и индивидуальных соединениях показывает, что основным показателем их различия служило представление о химической связи. В дальнейшем принцип непрерывности лег в основу химической теории растворов.

Во второй половине XIX в. принцип непрерывности получил более широкое толкование, включавшее и непрерывность химического взаимодействия, т. е. принцип Бертолле, на основе которого могла быть объяснена неопределенность состава. Д. И. Менделеев, развивая учение о неопределенных соединениях, все же предпочитал дискретность непрерывности: в основе его неопределенных соединений лежали определенные соединения. Под влиянием Д. И. Менделеева и Д. П. Коновалова развивал свои взгляды Н. С. Курнаков. Одновременно существовали мнения, согласно которым растворы стоят гораздо ближе к смесям, чем к химическим соединениям. Прежде всего, различие мнений объяснялось кажущимся необъяснимым пока противоречием с атомистической теорией.

Исходя из того, что неопределенное соединение состоит из совокупности частиц различных определенных соединений, Менделеев дает определение химического соединения: «Химическим соединением вообще называют такое соединение двух или более тел, продукт которого представляется однородным, однообразным во всех своих маленьких частицах, и в этом отношении неопределенные соединения также совершенно ему подчиняются».

В основу этого определения Менделеев положил признак однородности – свойство, определяющее принадлежность растворов, так же как и изоморфных смесей, к химическим соединениям. Это был новый подход к пониманию химического соединения. Химическое соединение рассматривается здесь в общей системе соединений, из которых оно образовалось и с которыми находится в равновесии, а не как изолированное, индивидуальное вещество.

Менделеевское понятие соединения уже предполагало изучение данного вещества не изолированно, а в связи с веществами, с которыми оно взаимодействует. Менделеев предвидел, что именно познание неопреде-

ленных соединений позволит вскрыть самую сущность химического соединения и дать ответ на вопрос об атомном строении вещества. В начале XX в. проблема неопределенного соединения и связанный с ней вопрос об индивидуальности были чрезвычайно важными.

Отмечая, какое огромное влияние на развитие химии оказал закон определенных отношений, Ле Шателье указывал, что «он позволил с очень большой ясностью классифицировать множество фактов, которые прежде были объектом чрезмерной путаницы. Оставалось без внимания изучение соединений в переменных отношениях (твердые растворы, смешанные кристаллы, растворы), которые имеют не меньший интерес и значение с точки зрения изучения природных явлений. Еще более серьезно то, что часто отрицается существование этих смесей с изменяющимися отношениями и заменяется серией несуществующих определенных соединений, достаточно многочисленных, чтобы бессильным оказался эксперимент, наглядно показывающий существование разрыва между ними».

2.5. Химическое соединение и химическая индивидуальность в учении Н. С. Курнакова. Открытие двух типов химических соединений – дальтони́дов и бертолли́дов

До работ Н. С. Курнакова много говорилось о существовании двух типов соединений – определенных и неопределенных, но никто не мог безупречно обосновать факт существования неопределенных соединений как химических индивидов переменного состава. В работах Курнакова такой факт обосновывается. Это открытие разрешило противоречие между казавшимися несовместимыми взглядами К. Бертолле и Ж. Пруста.

Применение физики, математики и привлечение исторического материала позволили Курнакову глубоко изучить ряд твердых растворов и сплавов, различных интерметаллических соединений. Разработанные им методы физико-химического анализа открыли большие возможности для систематического изучения тех областей химии, общую характеристику которых дал Бертолле столетием раньше.

Первые работы Курнакова были посвящены выделению определенных соединений в сплавах. В амальгамах щелочных металлов им были обнаружены соединения NaHg_2 , KHg_2 , способные нацело плавиться без выделения другого твердого вещества [7]. По мнению Курнакова, они отвечали закону кратных отношений. Положение этих соединений в диаграмме плавкости определялось также наибольшим количеством теплоты, выделявшейся при взаимодействии натрия и калия с ртутью.

Изучение такого рода соединений привели Курнакова к выводу, что образование определенных соединений в ряду $\text{RHg} \dots \text{RHg}_2 - \text{RHg}_n$, где R – щелочной металл, дает наиболее прочный и устойчивый тип для целой группы аналогичных соединений. В дальнейшем Курнаковым и его сотрудниками было установлено существование новых химических соеди-

нений типа MgSn , MgPb , NaCd_2 , NaCd_6 , Mg_3Ag , MgAg и др., которые он также причислял к определенным соединениям.

Как видно из приведенных формул, эти соединения трудно было поставить в ряд с теми привычными соединениями, молекулу которых можно рассматривать как действительно наименьшее количество вещества, несущее все его химические свойства, например молекулу HCl , или NH_3 , или CH_4 . В самом деле, что такое NaHg_2 ? Что такое NaCd_6 ? Во-первых, сразу бросается в глаза неясность валентности этих «определенных соединений». Во-вторых, вряд ли эти соединения могли быть представлены индивидуальной молекулой NaHg_2 или NaCd_6 .

Однако положение точек на диаграммах состав–свойство и определение количества выделявшейся при взаимодействии теплоты привели Курнакова к выводу о том, что это – определенные соединения. На последнее обстоятельство (обязательную потерю внутренней энергии реагирующих тел) Курнаков обращал особое внимание.

Однородные фазы, лишенные ярко выраженной точки максимума на линиях свойств, но имеющие пологие максимумы на кривой плавкости, были названы Курнаковым неопределенными соединениями, или бертоллидами. Природа дальтонилов в свете атомно-молекулярной теории и стехиометрических законов представлялась понятной, но природа бертоллидов была совершенно непонятна.

Курнаков с начала изучения ставит вопрос: бертоллид – это раствор или соединение? На основании изученной характеристики γ -фазы Ti-Bi он пришел к заключению, что «это вещество представляет нам пример химического индивида, соответствующего соединениям, которые не подчиняются закону постоянных и кратных отношений. Исследуемое γ -вещество является одним из представителей соединений переменного состава».

Н. С. Курнаков отмечал, что успешное применение физико-химического анализа приводит исследователей к убеждению, что «постоянство состава является главным индивидуальным свойством, определяющим истинные объекты химического изучения» [8]. Однако, указывая он далее, с возникновением учения о химическом равновесии, «непосредственным объектом химического или, правильнее, физико-химического изучения становится фаза». Именно фаза оказалась «носителем индивидуальных свойств и вещественным проявлением идеального комплекса атомов, или составных частей, который принимают за химическое соединение». Выявление химически индивидуальных фаз Курнаков считал одной из важнейших задач физико-химического анализа.

Курнаков предложил принять следующее определение химического соединения с точки зрения учения о фазах: «Определенное химическое соединение представляет фазу, обладающую сингулярными, или дальтоновскими, точками на линиях ее свойств. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы».

Следует обратить особое внимание на то, что в своих работах Курнаков неоднократно подчеркивал относительность дальтонидных соедине-

ний. Он говорил, что «характеристика определенного химического соединения не находится в обязательной связи с постоянством концентрации твердой фазы в равновесной системе», что «твердая фаза определенного химического соединения должна иметь вообще переменную концентрацию, т. е. обладать пространственной протяженностью состава в равновесной диаграмме».

Переменный состав твердой фазы дальтони́дов обусловлен способностью давать твердые растворы со своими компонентами. Следовательно, «не состав фазы характеризует определенное химическое соединение, так как он представляется вообще переменным, а состав сингулярной, или дальтоновской, точки на диаграммах свойств фазы».

В 1914 г. Курнаков дал определение химического индивида: «Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярными, или дальтоновскими, точками на линиях ее свойства. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы».

В сущности, это определение показывает тождественность определенного соединения с химически индивидуальным веществом в равновесной системе. Но в определение Курнакова включено не только соединение, сохраняющее постоянный состав в сингулярной точке, но и вся твердая фаза, основанная на этом соединении и имеющая переменный состав. Н. С. Курнаков счел возможным тогда же распространить понятие химического индивида также и на бертоллиды, которых в то время было известно еще не так много.

Итак, изменение свойств твердых растворов заставило Н. С. Курнакова расширить понятие «химически индивидуальное вещество». Кроме элементов – простых веществ и определенных химических соединений, к химическим индивидам им были причислены и такие однородные вещества переменного состава, как твердые растворы, а также многочисленные гидратные формы, в которых при непрерывно меняющемся содержании воды сохраняется однородность и прозрачность кристалла. С развитием рентгеноструктурного анализа вопрос об их природе решался не только изучением их физико-химических свойств на основе диаграмм, но и с помощью методов исследования их кристаллического строения.

В 1925 г. А. Вестгрен и Г. Фрагмен, исследовавшие кристаллическое состояние металлических систем, показали, что существуют два типа сплавов:

- 1) в котором все атомы структурно эквивалентны, т. е. располагаются в узлах решетки статистически (в любом узле может быть любой атом);
- 2) в котором все структурно-эквивалентные атомы эквивалентны и химически, т. е. все атомы в решетке имеют строго определенные места.

Исходя из этого, они предложили первый тип систем называть твердым раствором, а второй – собственно химическим соединением. В настоящее время (1972 г. – Е. У.) мы, по-видимому, такого разграничения не провели бы, ибо оно лишено принципиальной основы (существенных различий ни в энергии, ни в природе межатомной химической связи у «рас-

творов» и «соединений» нет). Все-таки такое условное деление оказалось по тому времени полезным. Оно подчеркивало существование двух структурно различных типов соединений.

В самом деле, рентгенографические исследования показывают, что сплавы, названные собственно химическими соединениями, имеют пространственную решетку, отличную от решеток образующих их компонентов; сплавы же, названные твердыми растворами на основе химических соединений, имеют пространственную решетку преобладающего компонента.

Таким образом, казалось бы, фазы переменного состава по степени упорядоченности можно считать промежуточными между определенными химическими соединениями и твердыми растворами. Однако структурно-кристаллографический фактор (при всей тесной связи его с электронным строением) все же не является определяющим.

Дальтони́ды – это фазы с упорядоченной структурой, в которых определенный состав соответствует наибольшей степени упорядоченности дальнего порядка в расположении атомов составляющих компонентов. Но и дальтони́дные, и бертолли́дные фазы могут иметь различную степень упорядоченности и при этом состав, не подчиняющийся закону кратных отношений.

В то же время были обнаружены интерметаллические фазы в узком интервале концентраций, имеющие неупорядоченное расположение атомов, но подчиняющиеся закону кратных отношений, например Ag_3Cl . Поэтому Юм-Розери счел возможным причислять все фазы и постоянного, и переменного состава, в которых имеется химическое взаимодействие между атомами (обмен электронов, а теперь мы сказали бы – образование электронного газа как одной из форм химической связи), к химическим соединениям. К твердым растворам он склонен был отнести интерметаллические фазы со структурой, отличной от структуры составляющих компонентов, в которой, как он считал, не обнаруживается химическое взаимодействие между атомами.

Курнаков возражал Юм-Розери по поводу отсутствия химического взаимодействия в твердых растворах. В 1933 г. он доказывал, что образование дальтони́дов с упорядоченным расположением атомов «может возникнуть лишь при особых условиях взаимодействия атомов, т. е. упорядоченное расположение указывает на наличие определенного взаимодействия атомов. Рентгенографически возможно определить лишь расположение атомов, а не характер взаимодействия, поэтому определение химического соединения на основании данных рентгеноструктурного анализа будет то, которое дали Вестгрен и Фрагмен. Расположение атомов указывает на наличие взаимодействия между ними, но установить характер взаимодействия в настоящее время еще затруднительно. Возможно, однако, допустить, что взаимодействие это и есть именно образование атомами молекул».

Важным этапом в изучении природы бертолли́дов было расширение представлений о переменной валентности. С 1940-х годов в результате использования новейших физических методов исследования появилась возможность выявлять изменения валентности практически всех элемен-

тов при соответствующем повышении температуры и давления, а также при изменении концентрации «реагирующих веществ».

Б. Ф. Ормонт считает, что недостаточно объяснять переменность состава бертоллидов, используя модели твердых растворов компонента в решетке соединения дальтонида типа, поскольку невозможно основываться на представлениях о классической молекуле там, где она отсутствует. Ведь решетка монокристалла, будучи идеальной либо содержащей дефекты, является единой квантовомеханической системой. Любые локальные изменения как в ее составе (включения примесей или пустоты), так и в структуре (перемещения в междоузлия и т. п.) оказывают значительное влияние на свойства всего кристалла. В кристаллах ионного и металлического типов, как указано, молекул нет. Следовательно, носителем индивидуальных свойств химического соединения в твердом состоянии является не определенное соединение постоянного состава, обладающее молекулярной формой, а агрегат химически связанных атомов.

Б. Ф. Ормонт, отмечая прогрессивное значение взглядов Курнакова и его школы в развитии представлений о химическом соединении, показал вместе с тем необходимость уточнения и изменения ряда понятий в связи с развитием современных знаний. Прежде всего, это относится к определению понятия «фаза», в том числе «твердая фаза». Таким образом, бертоллиды можно характеризовать как химические соединения переменного состава, формой существования которых является фаза, а не молекула [9]. Этот взгляд Курнакова на природу бертоллидов подтвержден экспериментальными и теоретическими данными современной физики твердого тела и кристаллохимии.

Убедившись в широком распространении интерметаллических соединений постоянного состава и наряду с этим фаз переменного состава, Курнаков и ученые его школы пришли к разграничению трех классов фаз:

- 1) определенные соединения, или дальтонида, обладающие сингулярной точкой, т. е. максимумом на кривых ликвидус и солидус, строго характеризующиеся определенным стехиометрическим составом;

- 2) соединения, имеющие на диаграмме плавкости дистектическую точку на кривой ликвидус, соответствующую плавному максимуму, свидетельствующему об отклонении от стехиометрии;

- 3) фазы, не имеющие максимума на кривой ликвидус и солидус.

Два последних класса Курнаков в целом называл бертоллидами.

Интересно, что Курнаков относил к соединениям-дальтонидам только лишь фазу, отвечающую точке на диаграмме сингулярного типа. Все другие фазы, отвечающие всем остальным точкам кривой (кроме сингулярной) и содержащие твердые растворы переменного состава, Курнаков относил к четвертому классу веществ и называл «дальтонидными фазами, не подчиняющимися законам постоянства состава и кратных отношений».

В свете приведенных выше суждений Б. Ф. Ормонта ясно, что эти фазы представляют собой тоже типичные «бертоллиды в широком смысле

слова»: в этих фазах основу отношений между компонентами представляет не дискретность, а непрерывность.

Надо отметить, что при всей определенности взглядов Курнакова на природу фаз переменного состава он в ряде случаев применял различные термины для их названия. Иногда он называл их «соединениями», иногда говорил о них, как о веществах, находящихся «на рубеже между растворами и соединениями», в других случаях – как об «особых растворах». Это, естественно, нетрудно объяснить: Курнаков работал в то время, когда квантовая химия еще не была создана, когда природа химической связи была еще не ясна.

Одним из важнейших результатов исследований Курнакова и его школы является установление совместного и раздельного существования двух типов химически индивидуальных веществ: соединений постоянного состава – дальтони́дов и фаз переменного состава – бертолли́дов, олицетворяющих две формы химической организации вещества – дальтони́дную и бертолли́дную.

Две противоположные формы (прерывность и непрерывность) составляют, по мнению Курнакова, единство химической сущности вещества, дополняя друг друга [10].

2.6. Представления о химическом соединении в химии твердого тела

Современные представления о строении твердой фазы

Современные представления о строении твердой фазы складывались в процессе изучения природы курнаковских бертоллидов, в процессе развития кристаллографии и кристаллохимии, а с внедрением квантовохимических методов – и в процессе изучения электронного строения реальных кристаллов [2. С. 84].

К настоящему времени (1972 г. – Е. У.) установлено, что свойства химических соединений в твердом состоянии определяются не характеристиками отдельных молекул, а свойствами реального монокристалла, проявляющего себя в химических реакциях как единая квантовомеханическая система. Под единой квантовомеханической системой здесь понимается такой агрегат атомов – монокристалл, который обладает единой системой обобщенных электронов, за счет которых осуществляется химическая связь всех атомов в этом агрегате.

Наличие свободных валентностей в монокристаллах придает им сходство со свободными радикалами в обычных температурных условиях и является причиной того, что применимость к твердым телам основных законов химии может быть лишь условной.

Часто говорят, например, о «стехиометрических кристаллах». Можно подумать, что в этих кристаллах существуют действительно стехиометрические отношения и что эти кристаллы представляют вещества дальтони́дного типа. На самом же деле это не совсем так. Многими методами установлено, что ни один чистый кристалл стехиометрического состава,

если подходить достаточно строго, не подчиняется основным законам химии. Отклонения от стехиометрического состава, вызванные дефектами, составляют четыре главных типа нестехиометричности [11]:

- 1) соединения, содержащие избыточное количество атомов металла вследствие анионных вакансий;
- 2) соединения с избытком металла при наличии катионов в междоузлиях;
- 3) соединения, содержащие избыток электроотрицательного компонента при наличии аниона в междоузлиях;
- 4) соединения с избытком электроотрицательного компонента при наличии катионных вакансий.

Твердые растворы

Изучение структуры твердых растворов при помощи метода дифракции рентгеновских лучей, электроно- и нейтронографии показывает, что существует три основных типа твердых растворов: замещения, внедрения, вычитания [12].

Химическая связь в твердых фазах

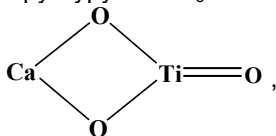
Данные спектральных, магнитных и других физических методов исследования позволяют судить о наличии в твердых растворах определенного характера химической связи, чаще всего металлической.

Однако атомы растворяющегося металла могут обладать различной степенью ионизации. Поэтому в реальных кристаллах химическая связь не имеет строго выраженный ионный, ковалентный или металлический характер, а является, в силу аддитивного принципа, промежуточной.

Интерметаллические фазы тоже обладают химической связью, изменяющейся в пределах металлическая–ковалентная–ионная.

Однако во всех случаях, каким бы типом связи ни характеризовался кристалл, он представляет собой как бы единую «гигантскую молекулу», единую квантовомеханическую систему с единой системой обобщенных электронов связи и обобщенных кулоновских взаимодействий.

Отсутствие молекул даже в приближающихся к «идеальным» кристаллам ионного и металлического типов приводит к тому, что в них не существует тех валентных отношений, которые есть в веществах молекулярной формы. В кристаллах существуют преимущественно многоцентровые связи, определяемые координационными числами компонентов через количество ближайших к данному атому соседних атомов. Поэтому, например, структуру CaTiO_3 не следует рассматривать как



поскольку кальций в этом случае связан не с двумя, а с двадцатью атомами кислорода, а титан связан с кислородом тремя равнозначными

связями, однако возможно взаимодействие кальция с титаном через электронный субстрат.

Реальные кристаллы, как видно, не подчиняются не только стехиометрическим отношениям, но и законам валентности.

2.7. Единство дискретности и непрерывности химической организации вещества

Развитие современной химии вызвало существенные изменения в понятиях, ранее казавшихся незыблемыми. Это, прежде всего, относится к понятиям о химическом соединении и химически индивидуальном веществе.

В XIX в. эти два понятия служили развитию и укреплению классического атомно-молекулярного учения. Считалось, что любое – и простое, и сложное – вещество состоит из молекул, в каком бы агрегатном состоянии оно ни находилось. Понятие химического соединения, а равно и химического индивида, было неразрывно связано с понятием молекулы.

Известно, что определение понятия молекулы как наименьшего количества вещества, способного участвовать в химической реакции и быть носителем физических свойств этого вещества, принадлежит О. Лорану, и было принято в 1860 г. Международным конгрессом химиков в Карлсруэ. Однако уже А. М. Бутлеров обращал внимание на то, что понятие молекулы отражает действительность до тех пор, пока химик имеет дело с органическими соединениями и преимущественно с газообразными веществами: «Но если обратиться ко всей массе разнообразных тел, к соединениям, не только органическим, но и минеральным, то разве можно сказать, где химическая частица и где имеется агрегат частиц, прилегающих одна к другой?» [3. С. 384].

Изучение сложных веществ, в частности силикатов, а также кристаллического состояния подобных веществ значительно изменило представление о молекуле, утвердившееся в классической химии, а вместе с тем и представление о границах применения понятия «молекула».

В литературе многократно выражались различные суждения о понятии «молекула» и ставился вопрос о его определении в связи с развитием современной химии.

В неорганической химии, как считают, свыше 95 % химических соединений являются соединениями бертоллидного типа, состоящими из частиц немолекулярного типа. К ним принадлежат жидкие и твердые растворы, поверхностные соединения, а также ковалентные, ионные и металлические кристаллы. Кинетической единицей бертоллидного соединения в реакции является первичный кристалл в целом, так как он, подобно молекуле, представляет единую квантовомеханическую систему. Тогда понятие монокристалла становится равнозначным понятию молекулы в классическом смысле.

Но монокристалл состоит именно из структурных единиц (например, $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$), а не молекул (NaCl). Отрицание различия между молекулой и

структурной единицей, имевшее место в литературе, вызвано стремлением к сохранению незыблемости законов постоянства состава и кратных отношений [13].

Г. Б. Бокий и С. С. Бацанов предложили назвать наименьшее количество вещества, сохраняющее его состав и свойства, «формульной единицей», поскольку это понятие в случае твердых неорганических соединений не может быть тождественно понятию молекулы.

Индивидуальные молекулы и не способные к самостоятельному существованию повторяющиеся структурные единицы и звенья Р. В. Гарковенко рассматривает как ступень к усложнению вещества, в котором сохраняются химические особенности микрочастиц и структурных элементов.

По мнению Ю. А. Жданова, это развитие совершается двумя различными путями: «Первый путь – возникновение индивидуальных частиц различной степени сложности, которые не могут быть разделены, расчлены без полного разрушения и потери своего основного качественного своеобразия. Второй путь – бесконечное повторение индивидуальных структурных единиц. Этим способом из всех указанных выше индивидуумов можно образовать макротело» [14. С. 115].

Молекулы представляют одну из форм (ступеней) усложнения вещества. Кристаллы же, по Жданову, – это макротела. Они характеризуются ионной или металлической межатомной связью, что создает «открытый, незамкнутый способ действия, допускающий бесконечное накопление частиц».

Следовательно, в прежнее определение понятия молекулы должна быть внесена поправка. Молекулой можно называть наименьшее количество химического соединения, обладающее постоянством состава и способное быть носителем физических свойств и реакционной способности этого соединения.

Важно не только разграничение между молекулой и монокристаллом, но и отношение молекулы к макромолекулам, к высокомолекулярным соединениям. Эти соединения существенно отличаются от низкомолекулярных органических соединений прежде всего тем, что каждое высокомолекулярное соединение химически представлено не одной молекулой как наименьшим его количеством, а целым набором молекул одинакового состава, но разного молекулярного веса. Следовательно, оно характеризуется средним молекулярным весом.

Макромолекулы такого соединения могут, следовательно, в обе стороны изменять свой состав и при этом по-прежнему оставаться основой данного соединения. Это явно указывает на сходство их с соединениями бертоллидного типа, с кристаллами. Но если кристалл существенно не изменит своих свойств от дробления пополам, на три части, на пять частей и т. д., то уменьшение числа звеньев (т. е. степени полимеризации) макромолекул на 15, 10 и даже 5 % вызовет значительное изменение свойств высокомолекулярных соединений.

2.8. Изменение понятий химического соединения и химического индивида

В настоящее время (1972 г. – Е. У.) разработан ряд новых определений или предприняты попытки выяснения границ понятий «химическое соединение» и «химический индивид».

Б. Ф. Ормонт выдвинул ряд положений, которые служат отправными для решения вопроса об определении химического соединения и индивида [15. С. 223–224]. По его мнению:

1) «дальтони́дный и бертолли́дный характер химического соединения определяется не только химическим характером образующих его атомов», но и агрегатным состоянием вещества, часто являющимся решающим, ибо оно «меняет характер силового поля, которое формирует состав и структуру вещества»;

2) образование дальтони́дов возможно в основном в газообразном состоянии в соответствии с механизмом возбуждения валентности (отчасти оно возможно и в виде молекулярных и чисто ионных кристаллов);

3) химические соединения (и «простые вещества») в виде твердых кристаллических фаз представляют соединения бертолли́дного типа.

Определение химического индивида, предложенное В. И. Михеевой (химический индивид есть сложное вещество, являющееся результатом химического взаимодействия компонентов, самостоятельно участвующих в равновесии и новых химических реакциях), несомненно, является развитием взглядов Н. С. Курнакова [16. С. 75]. В. И. Михеева дает новое определение этого понятия: «Химический индивид – это самостоятельно существующая фаза, отражающая состав и свойства химического соединения, лежащего в ее основе» [17. С. 10].

Это определение, по мнению автора, согласуется с «ведущим принципом», каким является «атомно-молекулярная теория строения вещества и следующее из нее представление о дискретности элементарных актов химического превращения». Но ведь с точки зрения и классической, и квантовомеханической далеко не все химические соединения могут быть химически индивидуальными. Так, например, трудно наделить индивидуальностью многие поверхностные соединения.

В то же время отдельные виды полимеров, как, например, кристаллический полиэтилен, хотя и являются смесями макромолекул различного молекулярного веса, обладают химической индивидуальностью (не в классическом смысле), отличаясь не только от других видов полимеров (например, от полиизобутилена), но и от других типов полимеров того же названия (например, от некристаллического полиэтилена высокого давления).

Французский исследователь А. Кирман признается, что в настоящее время невозможна «схематичная простота привычных изложений о химическом индивиде».

Ряд авторов явно обращается к определению химического соединения как к понятию, выступающему на первый план. Именно этот признак был положен Е. С. Макаровым в основу определения понятия химического соединения [19].

В обсуждении всех этих вопросов так или иначе основным является вопрос о сущности химической организации вещества. На этой основе может быть найдено решение вопроса о том, как точнее определить особенности различных соединений, которые представлены самыми разными агрегатами атомов. Можно ли найти в этом разнообразии некую ведущую общность, чтобы на ее основе дать единое определение химического соединения, подходящее для всех типов соединений?

2.9. Представления о формах химической организации вещества

Все перечисленное разнообразие соединений можно представить в виде двух форм химической организации вещества: дальтонидной и бертоллидной.

История формирования представлений об этих двух формах довольно длительная.

Н. С. Курнаков в начале XX в. доказал существование класса неопределенных соединений и назвал их бертоллидами. Однако к бертоллидам и дальтонидам, как правильно отмечает А. Н. Несмеянов, причисляли лишь соединения «особой специфической области» химии – химии растворов или даже еще более узкой области – химии металлических сплавов. Лишь в результате работ Б. Ф. Ормонта понятие об области бертоллидов было расширено и появились новые представления о «бертоллидах в широком смысле слова».

Таким образом, в результате работ школы Н. С. Курнакова и работ в области химии твердого состояния вообще (в том числе работ Б. Ф. Ормонта) классификация веществ на дальтониды и бертоллиды еще не охватывала очень многих соединений.

Лишь в 1960 г. Ю. А. Жданов в «Очерках методологии органической химии» дал более широкую классификацию химических соединений, охватывающую почти все соединения [14]. Он показал эту классификацию в виде двух путей химической эволюции вещества.

По первому пути идет развитие «индивидуальных частиц различной степени сложности, которые не могут быть разделены, расчленены без полного разрушения и потери своего основного качественного своеобразия». Сюда относятся атомы элементов, простейшие молекулы, более сложные молекулы (в том числе и радикалы, ионы), димеры молекул и, наконец, мицеллы.

По второму пути идет развитие соединений с бесконечным повторением структурных единиц – кристаллов.

В 1964 г. В. И. Кузнецов выдвинул предложение классифицировать все известные к тому времени соединения, относя их к двум формам химической организации вещества – дискретной и непрерывной [11].

К дискретной форме он отнес все соединения, частицы которых (главным образом молекулы) подчиняются стехиометрическим законам, а к непрерывным – все металлические и ионные кристаллы, сольватные комплексы, металлоорганические комплексы, способные изменять свой состав, а также все виды поверхностных соединений.

Однако представляется, что деление всех соединений на «дискретные» и «непрерывные» нельзя считать строгим. Ведь и молекула, и кристалл построены по принципу единства дискретности и непрерывности химической организации вещества. В них атомная прерывность сочетается с непрерывностью химического взаимодействия за счет тех же волновых свойств валентных электронов. Поэтому, принимая в принципе классификацию В. И. Кузнецова, следует говорить не о «дискретной» и «непрерывной», а о дальтонидной и бертоллидной формах.

Кроме того, представляется также неточным химическую организацию вещества делить на две эти формы. «Под химической организацией вещества, – пишет В. И. Кузнецов, – понимается система образования частиц вещества – молекул, ионов, свободных радикалов, молекулярных соединений, поверхностных соединений, коллоидных частиц и первичных кристаллов – посредством химических связей». Или: «...образование атомных агрегатов как единых квантовомеханических частиц (систем) за счет неполного обмена внешних электронов между ядрами, перекрывания волновых функций и кулоновского взаимодействия».

Следовательно, химическая организация вещества – это и образование соединений, и их преобразование, т. е. это и дореакционное (переходное) состояние, т. е. активные комплексы.

Эти три формы химической организации пока исчерпывают все виды химизма. Две из них – это химические соединения.

Твердое тело представляет собой сложную квантовомеханическую систему многих сильнодействующих частиц – электронов и ионов (точнее, электронов и атомных ядер), и в случае, когда оно относительно химически чисто, и в случае, когда имеются примеси. Практически все жидкие и твердые тела (исключая нулевую группу элементов) – это тела бертоллидного типа. Естественно, что в них отсутствует индивидуальная молекулярная структура.

С развитием квантовой химии классические представления, на которых базировались понятия «химическое соединение» и «химический индивид», теряют свое прежнее значение не только при изучении кристаллических модификаций.

Понятие «химический индивид», употреблявшееся ранее как равнозначное понятию «индивидуально определенное химическое соединение», во многих случаях перестает играть какую бы то ни было роль в познании химических изменений.

Высокомолекулярные соединения

Полимерные молекулы в большинстве своем – это цепи атомов, соединенных ковалентными связями с электронным зарядом немного менее двух электронов. Свойства полимеров зависят от состава и строения элементарных звеньев, числа звеньев в макромолекулах и строения макромолекул.

Ввиду того, что в процессе синтеза полимеров образуются обычно весьма сложные смеси макромолекул с различной длиной цепи, многие авторы склонны считать, что «полимерные соединения не являются химически индивидуальными веществами». Поэтому понятие «химически чистое соединение» применительно к полимерам или вовсе не подходит, или означает смесь молекул различной длины, построенных по единому принципу, но имеющих различный молекулярный вес в отличие от соединений низкомолекулярных.

Как применять к полимерам понятия «химическое соединение» и «химический индивид»? Очевидно, понятие о химической индивидуальности в классическом смысле здесь неприменимо, хотя полимеры – химические соединения, а не смеси. Представления о химической индивидуальности применительно к высокомолекулярным соединениям в будущем должны, по-видимому, основываться не на определении состава молекул, а на тех качественных особенностях данного вещества, которые отличают его по составу, строению и свойствам от других веществ, в том числе и от его аналогов.

Молекулярные и комплексные соединения

Сейчас к молекулярным соединениям относят все химические соединения, которые не укладываются в рамки учения о валентности и образуются путем сочетания целых молекул. В понятие «молекулярное соединение» включаются и двойные соли, и всевозможные комплексные соединения, и кристаллогидраты.

Первые, подобно соединениям индивидуальным, из которых они образуются, распадаются в растворе на простые ионы, комплексные же соединения содержат ионы комплексные.

Ядерный резонанс позволяет обнаружить молекулярные соединения там, где другие методы для этого непригодны. В результате такого изучения межмолекулярного взаимодействия область молекулярных соединений стала неизмеримо шире.

Дело в том, что кристаллохимический подход к химии молекулярных соединений приводит к идентификации этих соединений в качестве спаренных или строенных компонентов определенного стехиометрического состава. Новейшие методы обнаружения молекулярных соединений позволяют открывать все новые и новые соединения переменного состава: O_2-H_2O , O_2-2H_2O , $O \cdot nH_2O$, $xC_6H_6 \cdot AlX_3$, $xCH_2 = CH_2 \cdot yZnX_2$ и т. п. при целочисленных, но переменных x , y и n .

Область молекулярных соединений, таким образом, имеет тенденцию к смыканию с химией поверхностных соединений, и как в последней, здесь имеют место отклонения от стехиометрических отношений.

Соединения включения

Интересный случай химического взаимодействия представляют соединения включения – один из видов молекулярных соединений.

В большинстве своем это соединения между «законченными» органическими молекулами, которые связываются друг с другом пространственно, при этом система валентных связей каждой молекулы сохраняется неизменной. Они возникают в результате кристаллизации при включении молекулы либо в полость другой молекулы, либо в полость пространственной решетки.

Известно, что и неорганические комплексные соединения образуют многочисленные клатраты с органическими молекулами. Поэтому такие соединения считают химическими соединениями, но целочисленные молекулярные соотношения в них не соблюдаются. Изучить их возможно лишь в твердом состоянии и, конечно, говорить об однородности их фазового состояния, а следовательно, об индивидуальности, трудно.

2.10. Некоторые выводы

Почти все кристаллические и аморфные твердые тела, растворы, высокомолекулярные соединения, самые разнообразные комплексные и молекулярные соединения, поверхностные соединения, соединения включения и т. д. – все это в классическом смысле не индивидуальные вещества, а неопределенные вещества бертоллидного типа.

Рассмотрение указанных выше типов соединений приводит к мысли, что на первый план в современной химии выступает понятие не химического индивида, а химического соединения. Химическое соединение – единая квантовомеханическая система взаимодействующих между собой дискретных частиц, между которыми образуются как полновалентные, так и неполновалентные связи, обусловленные дискретной и волновой природой валентных электронов.

О химическом индивиде

Классическая химия пользовалась тем понятием о химическом индивиде, которое сформировалось в результате работ Пруста. Непременным признаком химического индивида являлось постоянство состава и постоянство свойств. Поэтому в литературе химическим индивидом называли «однородное тело, обладающее постоянным составом и постоянными свойствами». Обычно химический индивид противопоставлялся механическим смесям, к которым относили и растворы.

Открытия Н. С. Курнакова привели к пересмотру этих понятий. С тех пор химическим индивидом стали называть «фазу, состоящую из одного вида вещества – химического элемента или химического соединения»,

подразумевая под последним соединением как постоянного, так и переменного состава.

Такое определение химического индивида сохранилось в литературе и в настоящее время (Химическая энциклопедия. 1963. С. 241). Однако вряд ли можно считать, что оно решает вопрос о химической индивидуальности.

Во-первых, теперь установлено, что абсолютно химически чистого вещества получить нельзя, и, следовательно, любой индивид в химии – это не вполне индивидуальное соединение.

Во-вторых, рамки соединений расширились – открыты, например, поверхностные соединения, для которых признаки индивидуальности практически уже не те, что были у соединений дальтонидного типа.

В-третьих, появились вещества, например полимеры, индивидуальность которых должна быть охарактеризована весьма своеобразно – не самим соединением, а мономером-бирадикалом и степенью полимеризации.

Вероятно, можно утверждать, что вопрос о химической индивидуальности вещества в настоящее время должен рассматриваться в иной плоскости и с других позиций, чем это было в начале XX в.

Подчеркнутое стремление оттенять противоположность химического индивида и механической смеси теперь не имеет оснований; если механической смеси и необходимо что-либо противопоставить из области химии (например, на уроках химии в средней школе), то, очевидно, прежде всего соединение, а не индивид.

Любой индивид следует считать лишь качественной определенностью данного химического вещества, которая отличает его от всех других химических веществ. Признаки такой индивидуальности могут быть самыми различными применительно к разным группам веществ; к ним могут относиться, например: а) состав; б) состав и строение (для изомеров); в) соединение, лежащее в основе вещества; г) мономер и степень полимеризации и т. д.

О химически чистом веществе

Определение понятия «химический индивид», данное Шеврелем в начале XIX в., уже предполагало, что оно относится к химически чистому веществу. В самом деле, в идеальном случае эти два понятия совпадают. Чистое вещество представляет собой химически и физически однородное простое вещество или химическое соединение, состоящее только из одного определенного вида атома (ионов) или молекул и обладающее присущими только ему постоянными свойствами. Однако практическим критерием это служить не может. Вот почему встречаются мнения, recommending проводить различие между понятиями «химический индивидуум» и «чистое вещество».

В настоящее время вопрос о чистоте вещества имеет различный смысл в разных областях исследований и производства. Если в одних случаях необходимо возможно полнее удалить какие-либо примеси, то в других случаях в тщательно очищенное вещество сознательно вносится

контролируемое количество нужного элемента, который иногда необходимо распределить по объему неравномерно. Такой материал называется «сверхчистым», поскольку его состав приводится в довольно точное соответствие с заданным.

В настоящее время утрачивается тождественность понятий индивидуального и чистого вещества. Теперь часто выдвигается понятие о чистом веществе, но не идеально чистом, потому что получение такового невозможно!

Возможности современной технологии очистки снижают концентрацию примесей до 9–10 %. Однако эта величина загрязненности, если ее выразить числом атомов в определенном объеме или весовом количестве индивида, оказывается весьма значительной.

О химическом соединении

Со времени Пруста взгляды на химические соединения изменились весьма существенно. Д. И. Менделеев и многие другие химики считали, что к соединениям следует относить не только вещества определенного состава, но и так называемые неопределенные соединения. Н. С. Курнаков также относил к химическим соединениям не только вещества, подчиняющиеся стехиометрическим законам, но и фазы переменного состава.

Следует заметить, что такой решительный поворот во взглядах на соединение происходил тогда, когда химики еще ничего не знали о валентно-электронной природе химической связи. Экспериментальным основанием для него служили лишь исследования в области химии растворов и химии силикатов.

С первой четверти XX в. в химию вошли представления о поверхностных соединениях. Формирование этих представлений происходило нередко также вне рамок квантовой химии, т. е. не имело под собой той почвы, которую называют современным учением о химической связи.

Квантовая теория все эти новые «приобретения» осветила по-новому, установив роль обобщения электронов в образовании химической связи. Квантовая теория показала, что химическое соединение отличается от любой смеси тем, что оно характеризуется межатомным взаимодействием, появляющимся за счет перекрывания волновых функций валентных электронов при определенных расстояниях между взаимодействующими атомами.

Смесь может быть гомогенной и представлять одну фазу, но не быть соединением. И, наоборот, система может быть микрогетерогенной и представлять химическое соединение.

Для того чтобы правильно, с учетом новых достижений химии, использовать понятие о химическом соединении, необходимо, чтобы это понятие:

- 1) не вносило дополнительных усложнений в представления о материальных носителях химического движения, т. е. не удерживало бы в себе явно отживших представлений о том, что, например, «простое тело» (H_2 , N_2 , P_4 , алмаз) не может быть соединением;

- 2) по-прежнему отражало существенное различие между химическим агрегированием атомов любых элементов и любой смесью частиц;

3) указывало на общность всех химических объектов – дальтонилов и бертоллидов;

4) по возможности отражало сложившиеся представления и понятия в новых областях химии – химии твердого состояния, химии поверхностных соединений, кинетике и катализе.

Следовательно, под определение понятия химического соединения должны подойти и все соединения бертоллидного типа.

Что касается самого определения, то оно по своему существу может быть, например, таким:

«Химическое соединение – это качественно определенное вещество, состоящее из одного или нескольких химических элементов, атомы которых за счет обменного взаимодействия (химической связи) объединены в частицы – молекулы, комплексы, первичные кристаллы или иные агрегаты».

Основой для разграничения соединений и смесей может быть лишь образование качественно нового химического индивида посредством химических связей между атомами и атомными группами, т. е. появление новой системы атомов, валентно связанных между собой.

Комментарии

1. Очерк З. И. Шептуновой представляет собой материал, который остается интересным и полезным до настоящего время, т. е. спустя 40 лет после его издания. Можно только сожалеть, что подобного рода работы не появлялись позднее, несмотря на то что для продолжения и развития этой темы имеются все основания.

2. Считая «понятия химического соединения и химического индивида важнейшими и непреходящими во все времена», З. И. Шептунова приводит две формулировки:

1) *химическое соединение – единая квантовомеханическая система взаимодействующих между собой дискретных частиц (атомов, заряженных и незаряженных атомных групп, молекул, конденсированных систем), между которыми образуются как полновалентные, так и неполновалентные связи, обусловленные дискретной и волновой природой валентных электронов (Шептунова, 1972. С. 200);*

2) *химическое соединение – это качественно определенное вещество, состоящее из одного или нескольких химических элементов, атомы которых за счет обменного взаимодействия (химической связи) объединены в частицы – молекулы, комплексы, первичные кристаллы или иные агрегаты (Там же. С. 205).*

Первое определение, по существу, является частью определения понятия химической организации вещества, которое было дано В. И. Кузнецовым.

Вторая формулировка значительно менее определена, по той причине, что построена на расплывчатом понятии «качественно определенное вещество», которое само нуждается в определении.

3. Подробно изложенная история развития понятия химического индивида позволяет получить представления, основанные на оригинальных работах, из которых следует, что:

- Лавуазье предложил название «индивид» для простых веществ (элементов) и химических соединений, причем определенных химических соединений постоянного состава, которые единственно считались истинными;

- понятие «химический индивид» возникло с целью разграничения химических соединений с механической смесью, причем единственным признаком, позволяющим отличить индивид от механической смеси, было отсутствие примесей другого продукта, т. е. его чистота, при которой достигалось постоянство физических свойств;

- надежным критерием отличия химических соединений от механических смесей стали законы стехиометрии;

- понятие «химический индивид» считалось тождественным понятию «химическое соединение».

4. Учение Н. С. Курнакова о химическом индивиде изложено З. И. Шептуновой достаточно скупое – указано лишь, что в 1914 г. Курнаков отнес γ -фазу системы таллий–висмут к таким индивидам, «соответствующие соединения которых не подчиняются закону постоянных и кратных отношений».

По мнению автора, с тех пор химическим индивидом стали называть «фазу, состоящую из одного вида вещества (химического элемента или химического соединения), подразумевая под последним соединение как постоянного, так и переменного состава».

При этом З. И. Шептунова не вполне обоснованно утверждает, что «такое определение химического индивида сохранилось в литературе и в настоящее время (Химическая энциклопедия. 1963. С. 241); однако вряд ли можно считать, что оно решает вопрос о химической индивидуальности».

Здесь определение из «Химической энциклопедии» истолковано автором некорректно, поскольку на самом деле оно не дает оснований подразумевать под химическим соединением соединение как постоянного, так и переменного состава.

Действительно, если взять определение в полном виде, а не в том, как оно представлено у З. И. Шептуновой, то оно выглядит следующим образом:

«Химический индивид – фаза, состоящая из одного вида вещества (химического элемента или соединения). В химической практике под индивидом подразумевают “химически чистые” вещества, состоящие в пределе на 100 % из атомов и молекул определенного вида (Выделено мною. – Е. У.) и обладающие индивидуальным комплексом свойств. Поскольку абсолютная чистота веществ недостижима, то в этом смысле понятие “химический индивид” является идеальным.

Индивидам химическим противопоставляются механические смеси и однородные фазы – растворы, состоящие из различных химических индивидов».

Как видно, это определение относится либо к элементам, либо к молекулярным соединениям (определенным), в то время как соединения переменного состава не являются молекулярными.

З. И. Шептунова не приняла во внимание текст определения в целом, что позволило сделать вывод, не соответствующий действительности. Сказанное имеет большое значение, поскольку свидетельствует о том, что представления Н. С. Курнакова о химическом индивиде как раз не получили распространения в химической литературе, в частности в официальных изданиях.

5. Заслуживает внимания суждение З. И. Шептуновой о том, что любой индивид в химии – это не вполне индивидуальное соединение, поскольку теперь установлено, что получить абсолютно химически чистое вещество нельзя.

Здесь важно уточнить, о каком химическом индивиде идет речь. Если это химический индивид по Н. С. Курнакову, т. е. включающий неопределенные и определенные соединения, то рассматриваемое суждение представляется, по меньшей мере, странным. Дело в том, что:

1) Н. С. Курнаков не связывал понятие химического индивида с чистотой, поскольку исследовал самостоятельно существующие фазы (химические индивиды) без выделения химических соединений;

2) химический индивид в его расширенном значении по определению включает неиндивидуальные химические соединения, и по отношению к ним выражение «не вполне индивидуальные» совершенно неприемлемо.

6. З. И. Шептунова показала, как менялось со временем конкретное содержание понятия «химическая индивидуальность», причем это конкретное содержание должно было служить критерием отличия химического индивида от механической смеси. Сначала такими критериями были чистота и постоянство некоторых показателей (удельный вес). После открытия законов стехиометрии эти критерии стали вполне надежными, а теория химического строения утвердила их в еще большей степени, поскольку структура молекулы стала бесспорным доказательством унитарности (неделимости) химического соединения.

Ситуация изменилась в связи с открытием соединений, не подчиняющихся законам стехиометрии и, как выяснилось позднее, имеющих немолекулярное строение. Надежность такого критерия, как изменение однородности системы в зависимости от состава была сомнительной.

3. И. Шептунова предлагает рассматривать химическую индивидуальность в иной плоскости и с других позиций, чем это было ранее, а именно:

- установление критериев различия между химическим индивидом и механической смесью признается не имеющим оснований;

- индивид следует считать качественной определенностью данного вещества, которая позволяет отличить данное химическое вещество от всех других;

- оценивать индивидуальность для разных групп веществ следует такими признаками, как состав, состав и строение (для изомеров), соединение, лежащее в основе вещества, мономер и степень полимеризации и т. д.

7. Такой подход действительно кардинально меняет взгляд на индивидуальность и даже меняет смысл термина «индивид».

«Индивид» в переводе с латыни означает «неделимое», а при толковании в словарях может означать особь, отдельно взятый организм [16]. Именно в этом смысле использовал Н. С. Курнаков понятие химического индивида в своем докладе «Соединение и химический индивид» [8. С. 16].

Назначение термина «химический индивид» (неделимое образование) в химии заключается в противопоставлении его механической смеси (делимому образованию).

Индивидуальность – производное от индивидуума, однако толкование может привести к разным выводам. Так, в «Большой Советской Энциклопедии» сказано, что «в самом общем плане индивидуальность выступает в качестве особенного, характеризующего данную единичность в ее качественных отличиях в противоположность общему, присущему всем элементам данного класса. В настоящее время в различных науках и в философии понятие индивидуальности получает разный смысл в зависимости от той или иной его конкретизации».

Согласно формулировке из Википедии (Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/> 29.08.2010 г.): «Индивидуальность (от лат. *individuum* – неделимое, особь) – совокупность характерных особенностей и свойств, отличающих один индивидуум от другого».

Как видно, химическая индивидуальность из критерия отличия индивида от смеси, т. е. доказательства неделимости (унитарности) химической системы, превратилась в характеристику отличия его от всех других химических веществ.

Предлагаемые 3. И. Шептуновой для оценки индивидуальности признаки могут быть отнесены к установлению индивидуальных характеристик вещества, которое в химии называется идентификацией. Однако далеко не всякая идентификация приводит к доказательству индивидуальности химического вещества, т. е. доказательству того, что оно является химическим соединением, а не

смесью. Достаточно определенно этот вопрос решается только для индивидуальных химических соединений, т. е. соединений, носителем свойств которых является молекула. Критерием индивидуальности для таких соединений является структура молекулы, строение которой можно установить.

8. Признаки, по которым предлагается оценивать индивидуальность в том виде, как они представлены в очерке, не пригодны ни для полной и точной идентификации вещества, ни для доказательства унитарности химической системы.

Например, состав никак не может служить для оценки индивидуальности, а также для оценки отличия от других химических веществ по тем простым причинам, что:

- механические смеси, заведомо не обладающие химической индивидуальностью, также характеризуются составом;

- в случае химических соединений одному и тому же составу может соответствовать множество структур.

Ж. Тиммерманс в работе «Понятие об индивидуальности химического вещества» (1931 г.) указывал, что:

«Проблема индивидуальности в химии, очевидно, чрезвычайно обширна; ее значение тем более велико, что химическая литература полна ошибок в этом отношении: встречаются описания новых соединений, которые на самом деле являются лишь смесями; отождествляются тела, только сходные между собой, и т. п.

В доказательство я приведу только мнение, выраженное по этому поводу Ле-Шателье: “Химики-неорганики, находясь в менее благоприятном положении, чем органики, слишком часто позволяют себе увлечься искусственным увеличением числа действительно существующих тел. Если просмотреть большие руководства по химии, то можно смело сказать, что по меньшей мере половины описанных в них веществ никогда не существовало”».

О приписывании фазам переменного состава определенных химических формул шла речь на совещании в ИОНХ АН СССР в 1953 г. Это – проблема той же оценки индивидуальности, точнее, идентификации.

«Новый» подход к оценке индивидуальности, представляется, способствует сохранению такого положения, когда возможно искусственное увеличение числа действительно существующих тел.

В современном определении из Википедии индивидуальность также связывается с совокупностью характерных особенностей и свойств, позволяющих отличить один объект от другого, но при этом не ставится задача доказательства его неделимости, т. е. отличия от смеси.

9. Вопрос о дальтонидах и бертоллидах изложен в очерке запутанно, при этом невозможно провести границу между представлениями Н. С. Курнакова и позицией автора очерка. Следует заме-

тить, что З. И. Шептунова в предисловии к очерку предупредила читателей о том, что она «не ставила перед собой задачи пересмотра истории становления представлений о дальтонидах и бертоллидах, так же как и изучения их дальнейшей судьбы». Тем не менее утверждение о том, что «большинство органических соединений построены по дальтонидному типу, чем объясняется приложимость к ним стехиометрических законов и теории валентности» (Шептунова, 1972. С. 177) никак не может быть основано на представлениях Н. С. Курнакова.

Подобное заявление является именно пересмотром учения Н. С. Курнакова, поскольку это учение вообще не относится к молекулярным (стехиометрическим) соединениям [20]. О том, что дальтонида являются фазами переменного состава, а следовательно, не могут относиться к стехиометрическим соединениям, указано в работах Б. Ф. Ормонта [9, 12], В. И. Михеевой [17, 18] и, наконец, автора учения – Н. С. Курнакова [8]. В настоящее время именно такие, не соответствующие учению Н. С. Курнакова представления получили распространение в разнообразных источниках информации, в том числе в последней редакции «Химической энциклопедии».

10. Рассматривая новое понятие о химической организации вещества, предложенное В. И. Кузнецовым [11], З. И. Шептунова подчеркивает, что «на основе этого понятия может быть найдено решение вопроса о том, как точнее определить различные соединения». При этом автор считает, что следует говорить не о дискретной и непрерывной формах химической организации вещества, предложенных В. И. Кузнецовым в 1964 г. [11], а о дальтонидной и бертоллидной формах, а также о переходном состоянии, или активном комплексе. В более поздней работе В. И. Кузнецова [21], которая подробнее рассмотрена в следующем разделе, указанные замечания были учтены. Одно из определений химического соединения, приведенных в очерке, характеризует его как единую квантовомеханическую систему. И З. И. Шептунова, и В. И. Кузнецов, в конечном счете, предлагают одинаковое решение основного вопроса химии – разграничения химических и механических систем путем использования квантовомеханических представлений.

Литература

1. Кузнецов В. И., Шептунова З. И. Атомистика и химическая индивидуальность в учении Бертолле // ВИЕТ. 1965. № 19. С. 79.
2. Кузнецов В. И. Эволюция представлений об основных законах химии. М.: Наука, 1967.
3. Бутлеров А. М. Сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 1.
4. Соловьев Ю. И. Очерки истории физико-химического анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1955.

5. Менделеев Д. И. Растворы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
6. Коновалов Д. П. О химическом родстве // ЖРФХО. 1989. № 39. С. 228.
7. Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2.
8. Курнаков Н. С. Соединение и химический индивид // Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 13, 53.
9. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1959.
10. Курнаков Н. С. Прерывность и непрерывность при химических превращениях вещества // Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 129.
11. Кузнецов В. И. Развитие учения о катализе. М.: Наука, 1964.
12. Ормонт Б. Ф. Соединения переменного состава. М.: Знание, 1967.
13. Петров Д. А. О неправильных взглядах в химии // Докл. на Совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 5.
14. Жданов Ю. А. Очерки методологии органической химии. М.: Высш. шк., 1960.
15. Ормонт Б. Ф. О применимости законов Пру и Дальтона в современной неорганической химии // ЖОХ. 1949. № 19. С. 216.
16. Булыко А. Н. Словарь иностранных слов. М.: Мартин, 2004.
17. Михеева В. И. О развитии понятия «химический индивид» на основе изучения металлических систем методами физико-химического анализа // Докл. на совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
18. Михеева В. И. Химический индивид и химическое соединение // ЖНХ. 1966. Т. XI, вып. 1. С. 10–11.
19. Макаров Е. С. К вопросу об определении понятия химического соединения и общей классификации химических соединений // ЖНХ. 1956. Т. I, вып. 7. С. 1583.
20. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 300–309.
21. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973. С. 78.
22. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. I. С. 361.

ГЛАВА 3
ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ
ОРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА
(по монографии В. И. Кузнецова «Диалектика
развития химии»)¹

Монография В. И. Кузнецова «Диалектика развития химии» вышла в свет спустя 20 лет после совещания в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (1953). Формулировки определений химического соединения в монографии не обсуждаются, значительная ее часть посвящена рассмотрению эволюции представлений о химическом строении вещества и исследованию объектов химии как целостных систем.

Как указывает автор монографии, ее основу составили результаты многолетней работы историков химии и накопленный опыт изучения эволюции важнейших научных понятий химии, в том числе и более ранние работы самого автора [1; 2]. Именно такой методологически проработанный историко-химический материал позволяет перейти от «событий прошлого» к «событиям, регулирующим их смену и движение».

При этом подчеркивается, со ссылкой на Ю. А. Жданова [3], что эти смена и движение представлений во многом обусловлены диалектикой самих материальных химических систем. Подобного рода работам Г. В. Быков дает следующую оценку [4]:

«Для выводов методологического характера необходима трудоемкая и кропотливая работа. Надо было собрать соответствующий материал, разбросанный по многочисленным, в том числе редким и малодоступным источникам, проверить факты, сопоставить вновь обнаруженные данные с теми, что перекечевывают из одного учебника химии в другой. В результате стали появляться и такие выводы, которые внесли существенные изменения в наши представления о химии в целом и о многих основных понятиях этой науки».

Специальные историко-химические исследования, проведенные В. И. Кузнецовым, позволили убедиться в том, что такие важнейшие для химии понятия, как «химическое соединение», «химиче-

¹ Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973.

ская индивидуальность» и др., оказываются связанными с наиболее общей, по существу, философской проблемой дискретности и непрерывности организации вещества.

В. И. Кузнецов предложил и обосновал концепцию химической организации вещества, которая позволила объединить «разнообразные представления о химических соединениях». Он рассмотрел существующие в философской литературе понятия «структура», «система», «организация» и применил их при исследовании методологических проблем химии.

К сожалению, концепция В. И. Кузнецова не получила должного развития, хотя некоторые положения, в том числе концепция «химической организации вещества», были использованы в химической литературе, например в монографии Н. А. Будрейко «Философские вопросы химии». По мнению Н. А. Будрейко, представления В. И. Кузнецова на сегодня являются наиболее приемлемыми и могут быть взяты за основу для дальнейшего уточнения и развития [5. С. 41].

3.1. История поиска критериев для отграничения химического соединения от механических смесей

Практически в одно и то же время на основании экспериментальных данных возникло два учения, или два суждения, о химических соединениях.

Французский исследователь К. Л. Бертолле на основании опыта производства сплавов, а также выпадения солей из природных растворов установил, что состав образующихся веществ непрерывно изменяется с изменением внешних условий. Многочисленные данные, полученные и опубликованные им в 1799–1801 гг., привели его к выводу, что химические соединения элементов обладают переменным составом.

Бертолле строил свои выводы на признании атомной прерывности вещества, но отрицал именно дискретность химических отношений. Он не признавал законов стехиометрии и отвергал скачкообразность перехода от одного соединения к другому в ряду соединений одного и того же качественного состава.

В отличие от Бертолле, Пруст и Дальтон, а затем и другие химики первой половины XIX в. пришли к познанию отличий химических соединений от смесей, изучая состав веществ вне реакционной смеси. Эти химики изучали вещество как таковое, исследовали «предмет». Одним из результатов таких исследований была химическая атомистика Дальтона, положившая начало исключительно плодотворному в химии атомно-молекулярному учению. Это учение основывалось на громадном экспериментальном материале. Атомно-молекулярное учение, опираясь на стехиометрические законы, составило главное содержание химии как науки.

В период спора между Бертолле и Прустом–Дальтоном, учение первого уступило место второму, несмотря на то, что Бертолле точнее и вернее схватил сущность химической организации вещества. Но выводы Бертол-

ле были, во-первых, преждевременны, а, во-вторых, односторонни. Односторонними они были потому, что, по существу, отвергали принципы дискретности химических отношений. Преждевременными они были потому, что представляли собой попытку выяснить происхождение и развитие химических соединений на основе знаний о химическом взаимодействии элементов. И это в то время, когда еще не было известно, что такое собственно частицы вещества.

Как показали исследования современных ученых [6–9] (середина XX в. – Е. У.), даже в период победоносного шествия атомно-молекулярного учения при, казалось бы, полном поражении учения Бертолле многие выдающиеся ученые, такие как Гей-Люссак и Авогадро, Берцелиус и Либих, Бутлеров и Менделеев, неизменно предпринимали попытки объединить противоположные взгляды Дальтона и Бертолле. Правда, попытки эти чаще всего оказывались неудачными.

Экспериментальные основы идей о единстве дискретности и непрерывности химической организации вещества стали складываться преимущественно в химии растворов.

Д. И. Менделеев, считая, что растворы являются химическими соединениями, затратил много усилий, чтобы найти в них соединения, подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений, или, как принято их называть, определенные соединения.

В результате он пришел к заключению, что растворы в основе своей представляют собой именно определенные соединения (сольватные комплексы), а их переменный состав обусловлен диссоциацией и ассоциацией сольватов, т. е. сложных молекулярных соединений, растворимых друг в друге и в избытке растворителя.

Дальнейшим развитием воззрений Менделеева на химическую природу растворов стали исследования Курнакова, который экспериментально доказал, что образованию определенных соединений, или дальтони́дов, как он их назвал, в однородной среде переменного состава отвечают особые сингулярные точки. Курнаков ясно показал, что дискретность и непрерывность химической организации вещества, по сути дела, представляют категории, относящиеся к химическому изменению.

Вместе с тем Курнаков экспериментально доказал, что наряду с фазами, представляющими постоянный и переменный состав, существуют и такие фазы непрерывно изменяющегося состава, на диаграмме свойств которых сингулярные точки отсутствуют. И, следовательно, эти фазы представляют неопределенные соединения, не подчиняющиеся законам постоянства состава и кратных отношений.

Такие соединения были названы Курнаковым в честь Бертолле «бертоллидами». Это открытие имело принципиальное значение, ибо оно служило экспериментальным обоснованием параллельного существования двух форм химической организации вещества:

– дальтонидной формы, подчиняющейся стехиометрическим законам,

и

– бертоллидной формы, которая не подчиняется стехиометрическим законам.

Дальнейшее развитие представлений в этой области относится, собственно, уже к нашим дням и связано не столько с успехами в изучении химического строения вещества, сколько с достижениями в области квантовой химии и химической кинетики.

Теперь известно, что неопределенные соединения в природе распространены чрезвычайно широко. К ним относятся многие кристаллические тела, макроскопические «молекулы» которых, или первичные кристаллы, в результате замещения, внедрения примесей в междоузлия, образования пустот в узлах и хемосорбции непрерывно изменяют свой состав. О непрерывности изменений состава растворов уже было сказано.

То же относится и к коллоидным системам, непрерывность состава которых связана с их поверхностной активностью и способностью желатинизироваться.

Новая, современная химия не отбрасывает ни одного положения классической химии, если только оно является рациональным, действенным и в настоящее время. Она не только признает стехиометрические законы, но и по-прежнему считает их основными законами, однако лишь применительно к веществам, представленным молекулярной дальтонидной формой. Она с тем же интересом, что и классическая химия, и, конечно, с неизмеримо большей вооруженностью изучает молекулы, не считая, правда, их единственной формой существования химических соединений.

3.2. Структурная химия

Начиная с Бойля свойства вещества выводили только из состава. При этом под понятием состава подразумевалось только то, что в химии называют (именно со времен Бойля) элементарным составом – совокупностью различных химических элементов, образующих данное вещество при определенных количественных соотношениях.

Дальнейшее развитие химии показало, что свойства соединений зависят не только от состава, но и структуры. Включение в сферу исследования этого нового фактора коренным образом изменило способ решения основной проблемы химии, а вместе с тем изменило и всю структуру химии.

В этот период сформировалось и получило научное обоснование понятие химического элемента. Тогда же появилось понятие химического индивида и наметились критерии разграничения смесей, химических соединений и простых веществ.

Химическая атомистика Дальтона дала первый толчок развитию представлений о структурном факторе в химии. Она сама была по существу первой, хотя и своеобразной, теорией строения. Своеобразие ее заключалось в том, что в отличие от других добутлеровских теорий и тем более бутлеровской теории строения, она не рассматривала проблему соотно-

шения свойств, состава и строения, а остановилась лишь на проблеме соотношения состава и строения.

Тем не менее именно на ее основе Берцелиус, Жерар, Кекуле, Купер и другие химики предложили разработку структурных представлений и приступили к решению принципиально новой проблемы химии – проблемы соотношения состава, строения и свойств химических соединений.

От Дальтона, несмотря на то, что он не признавал понятия молекулы, идет единая линия развития представлений о структурном факторе в химии. В основе этих представлений находятся непрерывно развивающееся понятие о сложном атоме, или о химической частице, и понятие о трехступенчатом усложнении вещества – атом→молекула→макротело. Однако классическая химия именно молекуле в этой триаде отводит главное место; только с ее образованием и перестройкой она связывает все химические явления. Молекула служит исходной абстракцией атомно-молекулярного учения, этого магистрального направления развития классической химии.

Конечно, известный субъективизм и отсюда произвольность в терминологии («строение», «структура», «конструкция»), так же как неизбежные на первых порах ошибки в перенесении свойств макротел на характеристику микрочастиц, были серьезной помехой в формировании понятия структуры молекул и представлений о соотношении между атомами, молекулами и макротелами.

В 60-х годах XIX в. произошли коренные изменения во взглядах на химическое соединение. В 1860 г. состоялся известный в истории химии Международный конгресс химиков в Карлсруэ, который положил конец путанице понятий «атом», «молекула», «эквивалент», установил критерии разграничения между ними и показал, что понятие молекулы является основным для химии. Молекула была признана носительницей всех химических атрибутов соединений. Молекула есть «унитарная», целостная система атомов.

С 1861 г. в связи с появлением бутлеровской теории химического строения начинается новый этап в развитии химии. Химия получила возможность судить о порядке химической связи в молекулах, открылся путь к планомерной работе в области органического синтеза. Химия на основе знания структуры молекулы и зависимости реакционной способности от химического строения превратилась из науки преимущественно аналитической в науку синтетическую, из науки собирающей – в науку упорядочивающую. Эта теория не потеряла значения и в наши дни.

В 20–30-х годах XX в. в связи с успехами исследований строения атома появился ряд электронных теорий химии. Все они вписываются в рамки структурных теорий: их основное назначение – электронная интерпретация межатомной связи в молекулах и соответствующее формульное моделирование, способное отобразить реакционную способность соединения. Структурная химия – это преимущественно химия молекул, в том числе «гигантских молекул» первичных кристаллов, а ее теоретическая

часть (структурные теории) – это физико-химическая методология исследования структуры молекул.

Работы в области квантовой химии, начиная с 20-х годов XX в., показали, что молекула представляет собой единую квантовомеханическую систему ядер и электронов. Когда появилось понимание того, что молекула не является единственным носителем свойств вещества, единственным «кирпичиком», из которого последнее состоит, то возникла необходимость соотносить новые объекты с новыми представлениями о структуре.

3.3. Концепция химической организации вещества

В вышеприведенном тексте неоднократно фигурировало несколько необычное для нашей химической и философской литературы выражение «химическая организация вещества». Оно употреблялось при этом не столько в качестве нового термина, уточняющего наши взгляды, сколько в качестве нового понятия, представляющего наиболее общую и одновременно наиболее точную характеристику вещества.

Оно вводилось выше только в тех случаях, когда другие, уже укоренившиеся в науке понятия и соответствующие им термины не могли сколько-нибудь полно передать содержание новых представлений о веществе.

В связи с открытием соединений бертоллидного типа, для которых понятие молекулы лишено смысла, возникла необходимость ввести новое понятие, которое позволило бы включить все типы веществ – дальтониды, бертоллиды и промежуточные реакционные системы.

Первое определение химической организации вещества было дано в 1963 г., а затем уточнено в 1967 г. [1; 2]. Оно сформулировано как «упорядоченность образования частиц вещества (молекул, ионов, свободных радикалов, молекулярных комплексов, поверхностных соединений, коллоидных частиц, сольватов и первичных кристаллов) посредством химической связи».

Однако это определение имеет следующие недостатки:

1) в определении следовало бы подчеркнуть то обстоятельство, что химическая организация вещества – это упорядоченность, относящаяся не только к образованию атомных агрегатов как единых квантовомеханических систем, но и к их преобразованию, т. е. это единство стационарного состояния химических соединений и процессов их химической реорганизации;

2) было бы неплохо показать, что понятие химической организации вещества координируется с основными принципами квантовой химии, которая оперирует понятием квантовомеханической системы;

3) в определении следовало бы отразить то, что понятие «организация» с необходимостью вырастает на почве понятия «структура», и что, следовательно, понятие химической организации вещества есть не просто

предложение, выдвинутое автором, а естественный результат развития структурных представлений.

Нами предлагается более полное и точное определение: «*Химическая организация вещества* – это основанная на обменном взаимодействии упорядоченность отношений между атомами и (или) атомными агрегатами, вследствие которой образуется единая система: в случае устойчивой упорядоченности – частица химического соединения, в случае неустойчивой упорядоченности – кинетический континуум, в том числе переходное состояние».

Для лучшего восприятия нового понятия предлагается соотнести его с понятиями химической структуры, химического строения, структуры вообще, организации, системы.

С момента появления бутлеровской теории и до настоящего времени понятие химического строения, или химической структуры, употребляется в химии только применительно к одному единственному объекту – молекуле.

Опирируя бутлеровским понятием химического строения вещества, мы отчетливо отграничиваем друг от друга две взаимосвязанные категории – структуру, т. е. собственно химическое строение, от системы, которой в данном случае является молекула вещества. Очевидно, правильнее и точнее было бы само понятие именовать как понятие о химическом строении молекул, или о структуре молекулярных систем. Однако, имея в виду именно структуру молекул, мы по традиции со времен Бутлерова именуем это понятие химическим строением вещества.

На самом деле, когда мы говорим о строении вещества вообще, то подразумеваем под этим структуры любых вещественных систем, например поликристаллов, монокристаллов, молекул, комплексов, коллоидных частиц и др. Когда же речь заходит о химическом строении вещества, то и многоструктурность и многосистемность исчезают, а объектом изучения остается лишь структура одной вещественной системы – молекулы.

Понятие химической организации вещества также сделалось бы значительно более отчетливым, если бы его, подобно понятию химического строения, удалось соотнести с вполне определенной вещественной системой. Следовательно, задача состоит в том, чтобы ответить на вопрос: химическая организация чего? Какой системы?

3.4. Понятия «система», «структура», «организация»

Рассмотрим соотношение понятий структуры и организации в их наиболее общем методологическом значении. Эти понятия уже давно привлекают внимание специалистов, занимающихся вопросами логики. Ввиду того, что системно-структурному подходу в методологических исследованиях посвящено множество работ, относящихся к самому последнему времени, здесь можно ограничиться теми выводами из них, которые ныне являются более или менее общепринятыми.

Система

К настоящему времени показано, что понятие «система» во всех случаях определяется как множество связанных между собой элементов, обладающее упорядоченностью, внутренней целостностью, относительной устойчивостью и автономностью поведения [10].

Целостная система – это система, свойства которой неаддитивны к свойствам ее элементов, так как последние существенно преобразованы в результате их взаимодействия. Примеры – атомы, молекулы, мицеллы, кристаллы ионного, ковалентного и металлического типов, т. е. единые квантовомеханические системы, состоящие из взаимосвязанных атомов.

Если говорить о химических системах, то раскрытие их содержания, т. е. сущности, будет означать раскрытие структуры этой системы. Это может быть достигнуто путем аналитического и одновременно синтетического исследования упорядоченной элементности системы, т. е. путем выявления структурных отношений этой системы как единого, относительно устойчивого целостного объекта.

Структура

Познавательная функция принципа структурности получила широкое освещение в философской литературе. Понятие структуры ныне имеет ряд определений, довольно близких по существу.

«Структура – есть относительная, но существенная выделенность, дискретность частей и фаз или стадий изменения и развития, а вместе с тем устойчиво сохраняемая упорядоченность, определенный строй всей совокупности отношений, связей и взаимодействий между этими частями, фазами, или стадиями, объединяющимися в некоторое целое» [10. С. 22].

Более лаконичные определения:

– «Структура – это инвариантный аспект системы»;

– «Структура... есть устойчивое единство элементов, их отношений и целостности системы» [10. С. 75].

Структурная химия – это преимущественно химия молекул, а ее теоретическая часть (структурные теории) – это физико-химическая методология исследования структуры молекул.

Но вот химия пришла к выводу, что химические соединения могут быть представлены не только молекулами, но и другими частицами. Уже одно это вызывало необходимость пересмотра привычных взглядов на структуру микрообъектов химии. Однако такой пересмотр может иметь место только в отношении химических веществ, в которых молекула не является носителем свойств.

Изучение химического строения вещества по-прежнему остается предметом структурной химии. Структурные теории обладают своим, относительно самостоятельным предметом исследования, в основе которого лежит молекула. Бутлеров признавал известную ограниченность теории химического строения: «Учение о химическом строении падет, как падали

прежние химические теории, но падет не для того, чтобы исчезнуть, а чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений».

Организация

Понятие «организация» не получило еще в философской литературе такой достаточно четкой трактовки, как «структура», однако считается, что оно шире, чем понятие «структура». Например, по мнению автора [11. С. 50] термин «организация» может иметь два значения. Первое из них включает:

- упорядоченность устойчивых свойств и отношений системы, т. е. понятие структуры;
- упорядоченность неустойчивых свойств и отношений, которые могут исчезать и вновь появляться в разных условиях существования системы.

Во втором значении термин «организация» может выступать как «деятельность по формированию или переустройству “структуры”».

Общая трактовка понятия «организация» рассматривается как рациональная и для раскрытия сущности «химической организации вещества». Упорядоченность свойств и отношений здесь выступает как главный фактор целостности системы.

Применительно к понятию химической организации вещества термин «упорядоченность отношений» может отражать и структурную упорядоченность качественно неизменных соединений и упорядоченность неустойчивых отношений (переходное состояние в реакционной среде, активированное состояние).

3.5. Формы химической организации вещества

В соответствии с тем, что теперь известны два типа химических соединений, нами (В. И. Кузнецовым – Е. У.) были высказаны соображения о существовании, соответственно, двух форм химической организации вещества [1]. При этом соединения, первичные частицы которых представлены «замкнутыми системами» – молекулами были причислены к дискретной форме химической организации вещества, а «открытые» бертоллидные системы – к непрерывной форме.

Дальнейшее обсуждение этого вопроса в связи с изучением эволюции взглядов на химическое соединение привело к необходимости пересмотреть эту классификацию форм химической организации.

Во-первых, было обращено внимание на то, что характеризовать тот или иной тип соединений только как дискретный или только как непрерывный неверно. Молекулы и вообще дальтонидные соединения действительно представляют такую форму химической организации, в которой на первое место выступают признаки дискретности.

В бертоллидных системах, напротив, ярко выражены признаки непрерывного изменения состава. Но это не означает, что дальтонидные системы лишены признаков непрерывности, а бертоллидные не обладают вовсе дискретностью. Ясно, что и молекулы, и бертоллиды представляют

собой такие системы, в которых имеет место единство дискретности и непрерывности.

Во-вторых, и это главное, в результате анализа эволюции взглядов на химическое соединение появилась необходимость более широкой интерпретации категорий химической организации. Речь идет о переходном состоянии, или активированном комплексе, время жизни которого крайне невелико, но назначение которого в природе огромно: переходное состояние – это сущность химического превращения, сущность любого химического процесса.

Можно было бы даже назвать это состояние и химическим соединением, ибо в его «частице» атомы действительно взаимодействуют, они удерживаются друг относительно друга в строго определенном положении посредством химических связей. Но назвав переходное состояние химическим соединением, мы прибегли бы к такой условности, которая внесет путаницу в понятийный аппарат химии. Исходя из этого, есть все основания считать переходное состояние не химическим соединением, а особой формой химической организации вещества.

Таким образом, химическая организация вещества может выступать в форме:

- дальтонидных соединений;
- бертоллидных соединений;
- переходного состояния, или активированного комплекса.

Заметим, что, несмотря на, казалось бы, совершенно отчетливые разграничения, которые существуют между названными формами химической организации, они в чистом виде встречаются в общем реже, чем в «гибридном», смешанном.

Дальтонидная форма химической организации вещества

Дальтонидная форма химической организации вещества в этом смысле является, пожалуй, наиболее рафинированной; гибридизация с другими формами у нее встречается сравнительно редко. Однако это не означает, что она сама по себе однородна. В одних случаях она бывает представлена простыми веществами типа водорода или кислорода, в других – химическими соединениями типа метана или углекислого газа, в третьих – фазами, которые содержат молекулы нескольких сортов, но являются химически индивидуальными веществами, например сера в газообразном состоянии это набор молекул S_2 , S_4 , S_6 , S_8 .

Когда мы говорим о дальтонидной форме химической организации вещества, то подразумеваем при этом как микросистемы (молекулы, сложные ионы и т. д.), так и макросистемы, т. е. вещества, которые являются непосредственными носителями всех свойств данного химического индивида. Однако тождества между этими системами нет; более того, далеко не всегда химический индивид дальтонидной формы представляет собой некое единство одинаковых химических частиц. В соответствии с этим именно в соотношении микросистем с макросистемами следует искать

принципы дальнейшей, более тонкой классификации одной только дальтони́дной формы химической организации. Пока эти принципы не разработаны.

Все вещества дальтони́дной формы объединяют их стехиометрические начала и принципы химического строения молекулярных и молекулоподобных систем. Эти микроскопические системы часто называют «замкнутыми», так как валентные возможности образующих их атомов в основном использованы для взаимного насыщения. Ввиду этого молекулы слабо взаимодействуют друг с другом. Именно поэтому микросистемы, т. е. молекулы, их химическое строение в основном обуславливают свойства макротел дальтони́дной формы.

Таким образом, большинство органических веществ может быть достаточно полно описано в рамках структурных теорий.

Бертолли́дная форма химической организации вещества

Основные отличия бертолли́дной формы химической организации вещества от дальтони́дной состоят в следующем.

Если носителями химических свойств вещества дальтони́дной формы являются относительно замкнутые микросистемы – молекулы и подобные им частицы, то носителями свойств веществ бертолли́дной формы являются открытые, способные к изменению системы химически агрегированных атомов, которые часто представляют собой макросистемы – монокристаллы и подобные им «гигантские молекулы». Отсюда проистекают различия в соотношениях между макротелом и микросистемой у дальтони́дов и бертолли́дов.

Дальтони́ды, как правило, обладают более прочными химическими связями и на первый план выступают дискретные отношения. У бертолли́дов связи варьируют в широких пределах, вплоть до вандерваальсового взаимодействия, а изменение энергии связи приводит к изменению состава.

Какая-либо классификация веществ бертолли́дной формы пока отсутствует. На основании тех направлений исследований, которые сложились в химии, можно назвать лишь весьма относительный перечень различных типов этих веществ.

К первому из них, очевидно, следует отнести бертолли́ды Н. С. Курнакова, впервые в истории химии завоевавшие право называться химическими соединениями переменного состава. Это – твердые металлические сплавы, носителем свойств которых является первичный монокристалл, или твердая фаза.

Далее следуют так называемые бертолли́ды в широком смысле, в число которых включаются все твердые фазы переменного состава, в частности окислы металлов, гидриды и соли. Носителям их химических свойств также являются монокристаллы.

К такого рода бертолли́дам близки бертолли́ды-элементы, как металлы, так и металлоиды. Кристаллы с «металлической» связью, например

кристаллы железа, меди, золота и т. д., так же, как кристаллы с ковалентной связью типа алмаза и графита, – это «открытые» квантовомеханические системы.

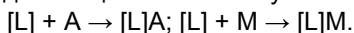
Классическим типом веществ бертоллидной формы являются жидкие растворы, носителем свойств которых являются сольваты как сложные квантовомеханические системы взаимодействия между:

- частицами растворенного вещества,
- молекулами растворителя,
- размытой кристаллической решеткой конденсата растворителя.

Здесь стационарное состояние химического соединения очень тесно связано с процессами химической реорганизации.

Еще более сложные вещества бертоллидной формы, но того же типа растворов, представляют коллоиды. Носители свойств этих веществ – мицеллы, подобно сольватам, находятся в состоянии реорганизации, скорость которой возрастает с увеличением температуры.

Однако наиболее сложным типом бертоллидов являются поверхностные соединения. Они образуются в результате химического взаимодействия кристалла [L] как единого целого с молекулами M или атомами A:



Представляя собой, таким образом, единую квантовомеханическую систему, они по праву считаются химическими соединениями.

Переходное состояние, или активированный комплекс

Классическая химия с ее креном в сторону дискретности химических отношений не имела понятия о переходном состоянии, оно возникло в рамках квантовой химии. Являясь единой квантовомеханической системой взаимодействующих атомов, преодолевающих энергетический барьер, активный комплекс представляет собой поистине неупорядоченность неустойчивых свойств и отношений. Этими словами весьма удачно выражена характеристика одной из сторон многопланового понятия «организация системы».

3.6. Классическая химия и квантовая химия

Появление квантовой химии есть результат распространения квантовомеханической теории на все те химические системы, свойства которых в принципе могут быть описаны посредством многоэлектронной волновой функции. Провозглашенная еще Жераром унитарность молекулы нашла свой аналог в целостности квантовомеханической системы взаимодействующих атомов (ядер и электронов) при минимальном значении энергии этой системы как функции межъядерных расстояний.

Квантовая химия создает принципиально новую общую платформу для различных концептуальных систем. Она хорошо объясняет и описывает лишь то, что является общим для всех и всяких химических систем, т. е. химическое взаимодействие – его волновую природу, типы, энергию.

Но общее – это единое во многом, и оно немыслимо без единичного, ибо единичное служит предпосылкой общего. В химии же единство общего и единичного не тождественно таковому в физике. В химии единичное превалирует и по своему деформирует общее, придавая такие черты особенному (как единству общего и единичного), которые приводят к бесконечному разнообразию химических индивидов и их химических превращений.

Поэтому квантовая химия даже при условии более или менее полного выявления валентных возможностей атомов не может и, вероятно, не сможет определить, как это делает, например, структурная химия, какие соединения могут получиться из n атомов элемента X и m атомов элемента Y .

«Хотя атомы и построены из электронов и ядер, но образование химических систем протекает по столь сложным законам, что знание числа и свойств ядер и электронов совершенно недостаточно для определения структуры будущей химической частицы. Это равносильно тому, что знаний о количестве и свойствах кирпича или крупинок глины, из которых он создан, тоже недостаточно, чтобы создать проекты и архитектуру зданий. И в том, и в другом случае имеет место переход на новый уровень» [14].

Итак, значение квантовых теорий химии огромно, они преобразуют стиль мышления химика, позволяют поднять всю теоретическую химию на новый, еще более высокий уровень, расчистив путь для более строгого неэмпирического подхода в химии. Однако роль квантовой химии не следует гипертрофировать, возлагая надежды на полную замену эмпирического подхода внеэмпирическими расчетами.

Комментарии

1. В. И. Кузнецов оставляет за скобками спорные толкования терминов «дальтонида» и «бертоллида» и оперирует представлениями о дальтонидной и бертоллидной формах вещества, рассматривая их как развитие учения Н. С. Курнакова о единстве дискретности и непрерывности строения химических веществ. При этом в дальтонидной форме на первое место выступают признаки дискретности, а в бертоллидной – признаки непрерывности химической организации вещества.

В отличие от терминов «дальтонид» и «бертоллид», в основе которых лежит принцип подчинения состава законам стехиометрии, дальтонидная и бертоллидная формы вещества рассматриваются В. И. Кузнецовым с точки зрения структурных принципов усложнения или развития вещества.

Автор опирается на представления о замкнутых и открытых системах, о двух типах усложнения вещества, молекулярных и немолекулярных системах, микро- и макросистемах, рассмотренных в монографии Ю. А. Жданова [3. С. 110]. При этом показано, что

резкой границы между дальтонидной и бертоллидной формами не существует

2. В. И. Кузнецов не рассматривает формулировки понятия химического соединения, а вводит новое для химии понятие химической организации вещества, на основе которого, по словам З. И. Шептуновой, «может быть найдено решение вопроса о том, как точнее определить различные соединения» [15. С. 189].

Концепция представляется как результат исследования истории поиска критериев для отграничения химического соединения от механической смеси и как развитие структурных представлений в химии. Это понятие позволяет не только объединить две противоположные формы образования химических соединений и установить критерий различия между механическими смесями и химически индивидуальными веществами, но и включить особые формы – активный комплекс и кинетический континуум.

По мнению В. И. Кузнецова, новое понятие может быть использовано при изучении различных уровней развития вещества.

3. Принципиально важным является то обстоятельство, что при исследовании химического понятийного аппарата впервые были использованы разработки специалистов, изучающих вопросы логики и общие методологические вопросы науки и техники, в частности такие понятия, как «организация», «структура», «система», сформулированные в рамках системного анализа, который получил развитие в 1960–1970-х гг.

4. В работе В. И. Кузнецова совершенно определенно химическими системами названы химические соединения как целостные, относительно устойчивые единые квантовомеханические системы. Будучи единой квантовомеханической системой, переходное состояние, или активный комплекс, также отнесено к химическим системам.

В отношении кинетического континуума имеет место неопределенность. Дело в том, что кинетический континуум, или реакционная система, не является единой квантовомеханической системой, на что непосредственно в тексте не указано. Однако при введении в понятие химической организации вещества кинетического континуума в определении была произведена замена термина «единая квантовомеханическая система» на термин «единая система», из чего можно заключить, что кинетический континуум не может быть рассмотрен как единая квантовомеханическая система. Кроме того, в тексте монографии кинетическая система не названа химической системой.

С другой стороны, в более поздней работе В. И. Кузнецова, написанной в соавторстве с А. А. Печенкиным, определенно сказано [16. С. 106], что «исследование процессов – это исследование принципиально новых химических систем, а именно реакционных, или кинетиче-

ских систем. В этих системах молекулы реагентов, их комплексы, растворители, добавки, примеси и стенки сосуда играют роль подсистем или элементов».

По-видимому, было бы целесообразно ввести некоторые уточнения, которые никоим образом не выходят за рамки концепции В. И. Кузнецова. Понятие «химическая система» может относиться к предмету, а именно к химическим соединениям. В этом случае она представляет собой единую квантовомеханическую систему, т. е. единую систему взаимодействующих ядер и электронов, что отличает ее от механической смеси.

Понятие «химическая система» может относиться к химическому процессу – реакционному или кинетическому. В этом случае она представляет собой единую систему взаимодействия реагентов, катализаторов, растворителей, примесей, стенок сосуда.

Таким образом, в основе каждой системы лежит принцип химического взаимодействия, что и является основанием для признания их химическими системами.

5. Структура – это устойчивая упорядоченность ее элементов и связей, она является сущностью системы.

Поскольку длительное время в химии единственной химической системой признавалась молекула, то единственной химической структурой была структура молекулы, она же рассматривалась как химическое строение вещества.

Расширение представлений о химических соединениях потребовало пересмотра взглядов на химическую структуру. Однако в монографии В. И. Кузнецова не было сформулировано понятие химической структуры, которое включало бы структуры молекулярного и немолекулярного типов.

В. И. Кузнецов предложил строение соединений бертоллидного типа (немолекулярные) характеризовать таким общим понятием, как «химическая организация вещества».

Понятие «химическая организация вещества» является более широким, чем понятие структура и строение, поскольку включает:

- структурную упорядоченность устойчивых отношений, т. е. строение химических соединений всех типов и
- упорядоченность неустойчивых свойств и отношений, характерных для переходных комплексов и кинетических континуумов.

6. Позднее В. И. Кузнецов указывал на то, что [17. С. 98–99]:

«Проблемой номер один структурной химии применительно к неорганическим соединениям является разработка структурных теорий твердого тела, только что появившейся область знаний. Иногда ее называют “химией твердого тела”, “химией твердого состояния”, но она, с другой стороны, является также и физикой твердого тела, так как в основном

оперирует физическими понятиями и использует физические методы исследования».

7. Представляется, что вопрос об образовании упорядоченности посредством химической связи не является в настоящее время таким безусловным. В 1973 г., т. е. в год издания монографии В. И. Кузнецова, в нашей стране была опубликована монография Г. Шилла «Катенаны, ротаксаны, узлы» [18], где речь идет о соединениях, которые отличаются от всех до сих пор синтезированных соединений тем, что отдельные части молекулы связаны «механически».

В настоящее время существует целая область химии – супрамолекулярная химия, объектом изучения которой служат исключительно структуры «без связи». Термины «топологическая связь» и «топологическое соединение» стали общепризнанными. Макроциклические молекулы соединены чисто механически, без участия химической связи, но они представляют собой единую квантово-механическую систему [19–21].

Литература

1. Кузнецов В. И. Новое в представлениях о дискретности и непрерывности химической организации вещества // *Вопр. философии*. 1963. № 10.
2. Кузнецов В. И. Эволюция представлений об основных законах химии. М.: Наука, 1967.
3. Жданов Ю. А. Очерки методологии органической химии. М.: Высш. шк., 1960.
4. Быков Г. В. Об историческом анализе понятийного аппарата теоретической химии // *Философские вопросы химии. Материалы к совещанию*. Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1972.
5. Бударейко Н. А. Философские вопросы химии. М.: Высш. шк., 1970. С. 41, 242–243.
6. Кедров Б. М. Атомистика Дальтона. М.; Л.: Госхимиздат, 1949.
7. Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М.: Изд-во АН СССР, 1961.
8. Быков Г. В. Амедео Авогадро. М.: Наука, 1970.
9. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
10. Свечников Г. А. Понятие причинности в физике // *Философия и современное естествознание. Материалы к XIV Международному Венскому конгрессу. Секция VII «Философия природы»*. 1968, вып. 1, 2.
11. Тюхтин В. С. Системно-структурный подход и специфика философского знания // *Вопр. философии*. 1968. № 11.

12. *Быков Г. В.* Деструктурные теории органической химии в России // Тр. Ин-та истории естествознания и техники АН СССР. 1949, вып. VI.
13. *Кедров Б. М.* Общий ход познания вещества // Вопр. философии. 1965. № 5.
14. *Кедров Б. М.* Предмет и взаимосвязь естественных наук. М.: Наука, 1967.
15. *Шептунова З. И.* Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.
16. *Кузнецов В. И., Печенкин А. А.* Формирование мировоззрения учащихся при изучении химии. М.: Просвещение, 1978.
17. *Кузнецов В. И.* Общая химия (тенденции развития). М.: Высш. шк., 1989.
18. *Шилл Г.* Катенаны, ротаксаны, узлы. М.: Мир, 1973.
19. *Дмитриев И. С.* Молекулы без химической связи. Л.: Химия, 1980.
20. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. IV. С. 611–613.
21. *Пожарский А. Ф.* Супрамолекулярная химия // СОЖ. 1997. № 9. С. 32–38.

ГЛАВА 4

СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА И ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

Химическая литература последних двух десятилетий не очень богата публикациями, посвященными методологическим проблемам химии и, в частности, проблемам понятийного химического аппарата. Тем не менее некоторые работы, посвященные преимущественно строению твердых веществ, позволяют получить представления о взглядах современных отечественных химиков.

4.1. Критический взгляд на основные понятия химии (по работам П. М. Зоркого)

В настоящем разделе рассмотрены три публикации П. М. Зоркого: «О фундаментальных понятиях химии»; «Критический взгляд на основные понятия химии»; «Структурные аспекты современной химии».

Материал в указанных публикациях в определенной степени повторяется. Однако нюансы, характерные для каждой из них, оказались очень полезными для понимания рассматриваемых нами простых вопросов.

4.1.1. О фундаментальных понятиях химии¹

В аннотации к статье сказано, что в ней «сделана попытка уточнить содержание фундаментальных понятий химии, хотя их строгое определение, по мнению автора, невозможно».

1. Дефиниции капитальных понятий химии – к их числу относятся понятия атома и молекулы, химического вещества и химического соединения, химической реакции и фазового превращения, структуры и химического строения – не могут быть полными, точными и строгими. Это утверждение основано на том, что химия опирается не на фундаментальные законы, а на более или менее общие правила и закономерности, в основе которых лежит химическая фактология.

2. Затруднительно дать определение самой химии, поскольку в нем неизбежно должны присутствовать понятия вещества и реакции, причем

¹ СОЖ. 1996. № 9. С. 47–56.

главная проблема – определение понятия химической связи, которое лежит в основе всех остальных базовых понятий химии.

3. Если постараться, то путем соответствующих ограничительных оговорок можно сформулировать довольно точные определения, но в этом случае они будут очень узкими или частными и явно не передавать все богатство содержания, которое несут химические понятия. Ценность таких определений, если рассматривать их как окончательные, невелика.

Более того, такого рода дефиниции, особенно при догматическом подходе, могут не только не помочь, но и навредить, поскольку создают превратное представление о сущности того или иного термина, используемого в химической практике.

4. Эти ограниченные определения можно использовать в качестве стартового пункта с соответствующими оговорками, последующими дополнениями и уточнениями. Модификация этих понятий применительно к конкретным целям и задачам с учетом субъективных особенностей педагога или исследователя желательна и соответствует специфике химии как науки.

5. Определения, имеющие место в многочисленных учебниках, словарях, энциклопедиях, в большинстве случаев достаточно сходны и часто используют выражения «наука о веществах», «однородные вещества». На практике же невозможно сформулировать универсальный критерий однородности веществ. На современном языке здесь следовало бы говорить о гомогенных фазах, хотя и микрогетерогенные среды и гетерогенные системы, несомненно, представляют огромный интерес для химии.

6. Понятие «фаза» возникло в классической равновесной термодинамике, и в рамках этой области физики (или физической химии) при последовательном феноменологическом подходе представляется достаточно ясным.

Однако при рассмотрении структуры атомно-молекулярных систем отнюдь не просто выделить среди них однофазные, в особенности в свете новейших данных, которые очень часто свидетельствуют о микрогетерогенности веществ, считающихся однофазными. Кроме того, очень часто приходится иметь дело с нестабильными (неравновесными) или метастабильными состояниями вещества.

В итоге понятие фазы мало помогает при характеристике предмета химии. Более того, оно, в свою очередь, требует серьезного нетривиального анализа.

7. Химию нередко называют наукой, которая занимается химическими веществами. Но тут возникает тавтология, и выяснение сути откладывается до основательного обсуждения вопроса о том, что такое химическое вещество <...> и вещества в более широком смысле слова; при этом возникает необходимость сказать и о химических соединениях.

8. Переходя к более полной характеристике фундаментальных химических понятий, отметим, что все они в значительной мере имеют структурное содержание. В современной химии структурные представления

играют столь существенную роль, что не будет большим преувеличением всю химию наших дней назвать структурной. Поэтому нужно достаточно полно и точно уяснить сущность многоуровневого и многоликого понятия структуры.

9. Обычно химики говорят об атомно-молекулярной структуре, хотя в некоторых случаях не в явном виде. Структура – это всегда модель, всегда некоторое приближение. Чаще всего и подробнее всего рассматривается структура молекул и кристаллов, но чрезвычайно важна для химии и структура других конденсированных фаз, а также прочих образований, к числу которых относятся, например, ассоциаты, кластеры, мицеллы, пленки, мембраны и др.

Простейшие из ныне действующих моделей структуры – это модель локализованных межатомных химических связей, которая приводит к описанию вещества с помощью конечной или бесконечной точечно-штриховой структурной формулы или, выражаясь языком математики, с помощью графа. Эта модель применительно к органической молекуле была создана А. С. Купером, Ф. А. Кекуле, А. М. Бутлеровым. Для неорганических, в частности координационных, соединений ее использование стало возможным в результате работ А. Вернера.

Таким образом, это самая старшая по возрасту и вместе с тем и поныне самая важная для химии модель структуры, которая по смыслу близка к тому, что принято называть химическим строением. Как известно, вопрос о причинах образования, формах проявления и свойствах химических связей сам по себе составляет сложную и обширную область науки.

Однако безотносительно к тому, как образуется связь и какова она, для точечно-штриховой модели структуры важно лишь, какие атомы считаются связанными, а какие нет.

Это делалось и делается на основе различных предпосылок и критериев, начиная с использования эмпирических обобщений химических свойств и кончая сложнейшими современными расчетно-теоретическими и экспериментальными подходами. Естественно, известны многочисленные ситуации, когда вопрос в принципе не может быть решен однозначно. Фактически это означает, что рассматриваемая система близка к границе применимости модели, и эту границу нельзя указать с полной определенностью.

Существует и обширный круг объектов (системы с металлическими и другими многоцентровыми связями), для которых точечно-штриховая модель заведомо неприменима. Однако для большинства веществ вопрос о построении графа химических связей не вызывает сомнений и вполне единообразно решается и экспериментаторами, и теоретиками, применяющими самые разные методы и придерживающимися весьма разных взглядов на основы химии.

10. В каждом разделе естествознания рассматриваются системы базисных индивидов, свойственные данной области науки. В химии самые

главные индивиды, составляющие круг ее интересов и круг ее компетенции, – это химические соединения и химические вещества.

11. Основные понятия химии в значительной мере имеют структурное содержание. Вместе с тем для глубокого и всестороннего анализа необходимо обратиться к их термодинамическому и квантово-химическому аспектам.

Но здесь мы не ставим перед собой столь обширную задачу и в данных ниже дефинициях сделан акцент на структурных представлениях, трактуемых в духе классической теории строения; при этом достаточно четкая картина получается лишь для соединений с локализованными атом-атомными взаимодействиями. Состав и структура мало-мальски сложной системы не могут быть охарактеризованы одним параметром.

12. Химическим соединением называется атомно-молекулярная система, обладающая следующими признаками:

а) система содержит большое число атомов ограниченного числа «сортов»;

б) подразумевается постоянное, определяющее индивидуальность химического соединения распределение атомов по сортам (состав), причем каждому сорту атомов соответствует определенная координация (фиксирован вид координационного полиэдра и расположение в его вершинах атомов определенной природы); подразумевается также постоянство структурной формулы молекул, если система их содержит;

в) система может существовать в виде одной или нескольких воспроизводимых по составу и структуре равновесных (или квазиравновесных) фаз, т. е. в виде одного или нескольких химических веществ. Это определение не следует считать ни универсальным, ни очень точным, ни окончательным. К тому же оно требует многочисленных комментариев и дополнений; в рамках настоящей статьи дать их в полной мере не представляется возможным.

Для иллюстрации приведено несколько примеров.

Две модификации ZnS – сфалерит и вюртцит – представляют собой одно химическое соединение (сульфид цинка), поскольку имеют одинаковый элементный состав и координация атомов Zn и S (тетраэдр) в обоих минералах одинакова. Вместе с тем это разные вещества, так как они имеют различную кристаллическую структуру (сфалерит относится к кубической сингонии, вюртцит – к гексагональной).

Лед и жидкая вода – это также разные вещества, образованные одним и тем же химическим соединением; при этом они – дальтони́ды.

$\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ со структурой сфалерита ($0 < x < 0,2$) дает пример бертоллида.

Сплавы состава Cu_3Au , при комнатной температуре очень долго существующие с той степенью упорядоченности, которая возникла при закалке, – это фаза с переменной структурой.

Заметим, что согласно изложенной концепции химическое соединение вовсе не обязательно должно содержать атомы разных элементов.

Наряду со сложными соединениями, образующими сложные вещества, существуют простые соединения, образующие простые вещества. Так, алмаз и лонсдейлит (гексагональный алмаз) – это разные вещества, которые представляют собой одно и то же соединение. Вместе с тем алмаз и графит – это не только разные вещества, но и разные соединения.

Таким образом, при одинаковом элементном составе различие химических соединений определяется различиями в координации атомов и строении молекул, а различие химических веществ – всей структурой вещества, включая вторую координационную сферу атомов и относительное расположение молекул.

13. Приведенные дефиниции и комментарии к ним на первый взгляд могут показаться достаточно очевидными. Их нетривиальность обнаруживается при попытке найти такие определения в энциклопедической и учебной литературе. В «Химическом энциклопедическом словаре» (М.: Сов. энциклопедия, 1983) отсутствуют статьи «Химическое вещество» (или «Вещество») и «Химическое соединение». Нам не удалось найти вразумительные определения этих понятий ни в остальных статьях этого словаря, ни в других общедоступных источниках.

Очень часто для важнейших понятий химии приводятся заведомо ошибочные или неполные дефиниции.

14. По-видимому, каждый преподаватель или исследователь, ощущающий необходимость цельного химического мировоззрения, должен по своему детализировать эту схему, насытив ее именно теми примерами, которые покажутся ему наиболее важными и подходящими.

Скорее всего, при этом потребуются уточнение, развитие, видоизменение нашей концепции. Такая «настройка» аппарата химических понятий применительно к конкретным целям и задачам с учетом интуиции, индивидуального опыта и стиля преподавателя или ученого, по нашему мнению, не только вполне допустима, но и отвечает в полной мере специфике и сущности химии.

4.1.2. Критический взгляд на основные понятия химии¹

Из статьи нами выбраны фрагменты, относящиеся к понятию химического вещества и методике оценки однородности, которая непосредственно связана с понятиями фазы и химического вещества.

1. Приступая к определению химического вещества, следует начать с непростой проблемы его однородности (гомогенности), которая традиционно считается важным признаком химического индивида.

Описание состава и структуры вещества можно осуществить по-разному. Важно лишь выбрать какую-либо подходящую методику и последовательно ее придерживаться. Договоримся, что рассматривается объ-

¹ Методологические проблемы химии. 1996. Т. XI, № 3. С. 7–25.

ем, не меньший, чем v_0 , с линейными размерами, из которых ни один не меньше, чем α_0 , что в этом объеме вещество распределено равномерно и имеет (по всему этому объему) одинаковую структуру.

Последнее означает, что при размещении шара с R_0 (шар однородности) в любом месте объема v_0 мы можем считать содержимое этого шара постоянным по составу (x) и строению (s).

Характеристики x и s определяют индивидуальность данного химического вещества $X(x, s)$.

Для ясности нужно сделать несколько оговорок.

а) Конкретные числовые значения величин v_0 , α_0 , R_0 можно выбирать по-разному; их диктуют характер рассматриваемых задач и природа рассматриваемых веществ. Так, для веществ, состоящих из «небольших» молекул, обычно подразумевается, что $v_0 \approx 10^5 \text{ \AA}$, $\alpha_0 \approx 50 \text{ \AA}$, $R_0 \approx 10\text{--}15 \text{ \AA}$. Примерно те же величины имеются в виду, когда речь идет о немоллекулярных системах, представляющих собой или содержащих в себе каркас сопряженных химических связей. Для веществ, образованных «большими» молекулами (полимеры, биополимеры) или содержащих в своей структуре крупные характеристические структурные фрагменты, критические значения v_0 , α_0 , R_0 следует увеличить.

б) Обычно речь идет об «объемных» химических веществах. Однако известны и «двумерные» (или даже «одномерные») вещества, специфика которых определяется существованием лишь в тонких слоях (или объемах, вытянутых в одном измерении). Для таких веществ нужна соответствующая корректировка дефиниции.

в) В изложенном подходе к проблеме однородности мы пренебрегли поверхностными эффектами. Но в некоторых случаях именно они представляют особый интерес, и это снова потребует соответствующей модификации определения.

г) Постоянство x и s (или его отсутствие) при разных положениях шара однородности должно быть установлено в рамках этой методики с той степенью точности, которую диктует поставленная задача.

д) Ясно, что среди множества разнообразных атомно-молекулярных систем будут встречаться и такие, гомогенность которых сомнительна. В этих случаях становится сомнительной и природа рассматриваемого объекта. Стоит ли считать его химическим веществом? Вполне возможно, что не удастся найти ясный ответ на этот вопрос.

В таких ситуациях бесполезно пытаться устанавливать более жесткие критерии: наблюдаемая неопределенность есть следствие природы анализируемой системы и изменить эту природу невозможно.

2. Чтобы продвинуться к более глубокому определению химии, нужно принять во внимание следующие обстоятельства.

а) Химические вещества состоят из атомов; материя, в которой выделение атомов теряет физический смысл (например, плазма в качестве химического вещества не рассматривается, хотя является, конечно, веществом в более широком смысле слова.

б) Химическим веществом в традиционном значении этого термина можно назвать только совокупность бесконечного числа атомов; нередко, хотя и далеко не всегда, атомы объединены в молекулы; в последнем случае вещество – это множество молекул; вместе с тем в современной химии все чаще изучаются процессы, в которых функционируют отдельные (единичные) молекулы или небольшие ансамбли молекул/атомов (сюда, в частности, относятся некоторые из так называемых «наноструктур»).

Таким образом, химия имеет дело не только с химическими веществами, но и с другими химическими объектами, что следует учесть в более полном ее определении.

в) Химическое вещество – это гомогенная или микрогетерогенная фаза; но химию, разумеется, интересуют и гетерогенные системы. Такую систему тоже иногда называют веществом, но без эпитета «химическое» (к числу таких веществ относятся многие материалы).

Некоторые разделы химии (например, химия поверхности или коллоидная химия) имеют дело с гетерогенными системами определенного типа и формируются именно по этому признаку.

г) Понятие фазы и, соответственно, химического вещества обычно относят к стабильному (равновесному) состоянию, но очень часто, особенно в последние годы предметом исследования становится нестабильное (неравновесное) или метастабильное состояние.

д) В современной химии важнейшую, а во многих случаях и определяющую роль играют структурные представления. Всестороннее изучение и использование структурной информации – неотъемлемая черта химии наших дней.

4.1.3. Структурные аспекты современной химии¹

Данная публикация П. М. Зоркого посвящена структурным представлениям. В ней еще раз подчеркивается, что «современное толкование основных понятий химии без структурных представлений невозможно».

1. В химии наших дней понятие структуры играет столь существенную роль, что не будет большим преувеличением всю современную химию назвать структурной. Представляется, однако, затруднительным дать точную и универсальную дефиницию понятия структуры. Но без дефиниции можно обойтись.

На поверку выясняется, что эвристическая ценность дефиниций в естествознании невелика. Когда речь идет о таких капитальных понятиях, как структура, более полезно указать важнейшие функции данного понятия в рассматриваемой области и привести поясняющие примеры.

¹ Координац. химия. 1995. № 4. С. 281–289.

Фундаментальное значение понятия структуры для современной химии в первую очередь заключается в том, что сегодня на этом понятии базируются еще более важные (самые важные для химии во все времена ее существования) понятия химического соединения и химического вещества.

2. Чрезвычайно сложным применительно к колоссальному многообразию объектов, с которым имеет дело современная химия, является понятие фазы. Не углубляясь в его содержание, удовлетворимся пока тем в значительной мере интуитивным представлением, которым пользуется большинство химиков.

Отметим лишь, что по самой сути этого понятия фаза должна быть гомогенной (или квазигомогенной) и как только мы встречаемся с объектами, гомогенность которых сомнительна, понятие фазы (а вместе с ним и понятие химического соединения) становится неопределенным.

Равновесной мы называем фазу, структура которой, усредненная по колебаниям, соответствует минимуму потенциальной энергии. Понятно, что эта структура может быть (и обычно является) метастабильной. В таком случае рассматриваемое вещество со временем самопроизвольно превращается в другое вещество (преодолевается барьер и возникает структура, соответствующая более низкому минимуму энергии).

Однако очень часто этот процесс происходит столь медленно, что можно не принимать его во внимание. Наличие нескольких равновесных фаз соответствует твердым полиморфным модификациям, расплаву (или расплавам). Заметим, что полиморфизм жидкой фазы тоже достаточно часто встречается, хотя не всегда на него обращают внимание.

3. На базе структурных представлений (и, по-видимому, только таким способом) можно построить логичную систематику трехмерных конденсированных фаз: кристаллов, квазикристаллов, жидких кристаллов, жидкостей. При этом надо учесть степень упорядоченности систем, одновременно имея в виду, что пути реализации порядка могут быть разными.

Упорядоченность, проявляющуюся в наличии трансляций, т. е. решетки, будем называть кристаллической; фактически она совпадает с понятием периодичности.

Наряду с этим возможна квазикристаллическая упорядоченность, которая характеризуется вполне определенным способом относительного расположения структурных элементов в пространстве и позволяет построить изображение сколь угодно протяженного участка при отсутствии трансляции (решетки). Таким образом, квазикристаллическое состояние вещества определяется наличием дальнего порядка при отсутствии трансляционной периодичности. Оно не является промежуточным между кристаллическим и аморфным состояниями, как это часто утверждают.

Важное обстоятельство заключается в том, что в принципе каждому из трех измерений может соответствовать собственная форма упорядоченности: кристаллическая (с), квазикристаллическая (q) или отсутствие порядка (d).

Символ sss соответствует фазе, в которой по всем трем измерениям наблюдается кристаллическая упорядоченность, т. е. идеальному кристаллу S . Аналогично идеальному трехмерному квазикристаллу Q соответствует символ qqq , а аморфному веществу A (или жидкости L) – символ ddd . В полностью упорядоченных фазах ssq и sqq сочетаются кристаллическая и квазикристаллическая упорядоченность.

Сочетание кристаллического порядка с неупорядоченностью характерно для фаз типа ccd и cdd , называемых жидкими кристаллами (первые из них соответствуют смектикам, вторые – нематикам). По аналогии фазы типа qqd и qdd следует называть квазикристаллами. Пока такой термин в литературе еще не встречался и представляется целесообразным его ввести.

Фазы ccd , cqd , qqd – неупорядоченные в одном измерении, а фазы cdd , qdd – неупорядоченные в двух измерениях. Наконец, в фазе типа cqd сочетаются кристаллическая упорядоченность по одному измерению, квазикристаллическая – по другому и отсутствие порядка по третьему.

Представленная обобщенная картина многообразия конденсированных фаз, разумеется, упрощена. В действительности ее усложняют по крайней мере два существенных обстоятельства.

Во-первых, наряду с идеальным дальним порядком и полной неупорядоченностью существуют различные степени ближнего порядка, характеризующиеся значением корреляционной длины.

Последняя показывает, на каком предельном расстоянии с данной степенью точности реализуется та или иная геометрическая закономерность. Таким образом, оказывается возможным плавный переход от полностью упорядоченной фазы к полностью неупорядоченной и появляется множество фаз, промежуточных между теми, которые были показаны.

Во-вторых, пространственное расположение атомов и молекул даже в простейших случаях описывается целым рядом параметров.

Например, молекулярный кристалл (или менее упорядоченная система, состоящая из молекул) характеризуется группой симметрии, а также определенным числом трансляционных и ориентационных параметров, описывающих расположение молекул, с добавлением внутримолекулярных характеристик. При наличии полной (или значительной) упорядоченности по одному из параметров система может быть неупорядочена по другому параметру.

Представленный в настоящей статье единообразный подход к строению весьма различных объектов облегчает совместное сравнительное обсуждение структуры упорядоченных и неупорядоченных фаз (кристаллов и жидкостей, кристаллов и жидких кристаллов).

Практическая важность такого обсуждения обусловлена тем, что если для кристаллических веществ рентгеноструктурный анализ и другие дифракционные методы дают надежную структурную информацию, то для жидких кристаллов и тем более жидкостей точные сведения о структуре (в особенности о тотальной структуре) практически недоступны. Поэтому

особое значение приобретает интерполяция кристаллоструктурной информации на другие фазовые состояния химических соединений.

Комментарии

1. В первую очередь обращаем внимание на позицию автора, который:

- считает, что принципиально невозможно дать однозначные определения понятий «химическое вещество», «химическое соединение», «химическое строение» и др.;

- предлагает некоторые определения использовать как стартовые, не претендуя ни на универсальность, ни на окончательность своих определений, и полагая, что ценность определений, которые рассматриваются как окончательные, невелика и что они могут навредить при догматическом подходе;

- полагает, что определения могут быть модифицированы применительно к конкретным целям с учетом «индивидуального опыта и стиля педагога или исследователя», и такой подход, по его мнению, «отвечает в полной мере специфике и сущности химии»;

- отмечает, что в энциклопедической и учебной литературе отсутствуют вразумительные определения понятий «химическое вещество» и «химическое соединение», приведя в качестве примера одну ссылку на «Химический энциклопедический словарь».

Нельзя не согласиться с тем, что понятия «химическое соединение», «химическое вещество», «химическая структура» и др. не могут быть определены точно и строго, хотя бы по той причине, что развитие химии обязательно повлечет за собой необходимость их пересмотра. Исключительно верным является замечание о том, что формулировки и определения, признанные окончательными, могут наносить вред.

В то же время трудно согласиться с предложенным автором подходом, заключающимся в том, что некоторые определения могут быть модифицированы педагогами или исследователями с учетом индивидуального опыта и стиля и что такой подход отвечает специфике химии.

Заметим, что сам автор сетует на отсутствие вразумительных определений даже в энциклопедических словарях, академических публикациях и учебниках, а также говорит о том, что некоторые определения могут принести вред.

Вряд ли можно рассчитывать на то, что любой исследователь или педагог, позволивший себе модифицировать основные понятия химии, окажется способным сделать это без тех ошибок, которые могут принести большой вред.

Из работ П. М. Зоркого следует, что:

- химическое соединение и химическое вещество – это атомно-молекулярные системы со структурами разного уровня;

- структура химических соединений определяется строением молекулы или координацией атомов;
- структура химического вещества включает относительное расположение молекул и вторую координационную сферу атомов;
- кристаллическая структура является признаком химического вещества, а не химического соединения («ZnS – сфалерит и вюртцит – представляют собой одно химическое соединение – сульфид цинка, но это разные вещества, так как имеют различную кристаллическую структуру»);
- химическое вещество – гомогенная или микрогомогенная фаза, а гетерогенные атомно-молекулярные системы тоже иногда называют веществами, но без эпитета «химические»;
- материалы относятся к просто веществам, но не к химическим веществам.

Изложенные таким образом представления вызывают ряд вопросов.

Во-первых, если исходить из определения, данного П. М. Зорким химическому веществу, а также из контекста, то оказывается, что под этим термином им подразумевается индивидуальное химическое вещество.

Действительно, в контексте оно иногда называется индивидуальным химическим веществом и речь идет о его синтезе, превращениях и реакционной способности (О фундаментальных понятиях химии. С. 49, 54).

Кроме того, химическое вещество по П. М. Зоркому определено как гомогенная атомно-молекулярная система, что не может относиться к механической смеси нескольких химических соединений. Поскольку П. М. Зоркий рассматривает неоднородные системы как вещества без эпитета «химические», то неизбежен вывод о том, что механические смеси не являются химическими веществами.

С подобным выводом вряд ли можно согласиться, так как химические вещества традиционно делятся на индивидуальные вещества и механические смеси. Как видно, изъятие слова «индивидуальное» применительно к химическому веществу в данном контексте приводит к путанице.

Действительно, если под химическим веществом по существу понимать индивидуальное химическое вещество, то любая смесь индивидуальных химических веществ переходит в разряд нехимических веществ.

Во-вторых, если кристаллическую структуру считать атрибутом химического вещества, а не химического соединения, то как быть с такими понятиями, как «кристаллическое химическое соединение», «интерметаллические соединения» и т. п., которые оказываются неправомерными, поскольку кристаллическое строение характеризует вещество, а не соединение.

В-третьих, веществом без эпитета «химическое», по мнению автора, иногда называют гетерогенные системы, и «к числу таких веществ относят многие материалы».

Однако термин «материал» не всегда может служить для целей разграничения типов веществ, поскольку так уж сложилось, что он широко используется применительно к самым разнообразным объектам, в том числе и к не веществам. Материалом называют бетоны, композиты, ферменты, а также ткани, строительные материалы и т. д.

3. По определению П. М. Зоркого, химическое вещество – это однородная или микрооднородная фаза, при этом подчеркивается, что однородность (гомогенность) традиционно считается признаком химического индивида.

В то же время автор утверждает, что на практике невозможно сформулировать универсальный критерий однородности, а понятие фазы мало помогает при характеристике предмета химии и само требует серьезного, нетривиального анализа.

Ранее на необходимость пересмотра понятия «фаза» применительно к определению химического соединения было указано Б. Ф. Ормонтом на совещании в ИОНХ АН СССР в 1953 г.

П. М. Зоркий предлагает для решения проблемы однородности применять условную методику оценки с помощью шара однородности. Однако эта методика не относится к «двумерным» и «одномерным» (например, к поверхностным соединениям) веществам, и для таких веществ потребуется корректировка дефиниции.

По мнению автора, если гомогенность атомно-молекулярной системы сомнительна, то становится сомнительной и природа рассматриваемого объекта – стоит ли считать его химическим веществом.

Такой подход, когда признание объекта химическим веществом поставлено в зависимость от условной методики оценки одного показателя, который при этом многими не считается критерием индивидуальности, представляется не вполне обоснованным (см. подробнее в гл. 2, 5 настоящего издания).

Например, поверхностные соединения, по мнению ряда авторов, являются химическими соединениями, поскольку они образуют единую квантовомеханическую систему [1–3]. Если же встать на точку зрения П. М. Зоркого, то поверхностные соединения, не будучи однородными, не могут рассматриваться ни как химические соединения, ни как химические вещества (по терминологии автора).

4. Справедливо замечание П. М. Зоркого относительно затруднений, возникающих при попытке дать определение понятия структуры в химии. Далее в гл. 5 будет показано, что однозначное определение понятия «структура», которое могло бы быть применимо

ко всем типам химических соединений, в том числе к твердым, действительно сформулировать невозможно.

5. Используя терминологию системного анализа (упорядоченность, степень упорядоченности, пути реализации порядка) в сочетании с кристаллоструктурными представлениями, автор предлагает единообразный подход к рассмотрению строения различных конденсированных фаз, который с математической четкостью показывает возможности образования структурного множества трехмерных систем. Подобный подход действительно облегчает совместное сравнительное обсуждение структуры упорядоченных и неупорядоченных фаз, что представляется исключительно важным. По нашему мнению, логическая систематика, построенная на базе таких структурных представлений, обязательно должна входить во все программы по курсу «Строение вещества».

Литература

1. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973. С. 78.
2. Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972. С. 183.
3. Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. С. 49–52.

4.2. О строении твердого тела

В настоящее время химия твердого тела – одна из самых передовых областей науки и техники. Понятно, что литература по вопросам строения твердых тел и поверхностей очень обширна. Для сравнительного анализа выбраны следующие публикации:

- работы В. Б. Алесковского: монография «Химия твердых веществ» и учебное пособие «Химия надмолекулярных соединений»;
- статья А. Я. Угая «Особенности химии немолекулярных (координационных) структур»;
- монография А. А. Аппена «Химия стекла»;
- статья М. М. Шульца и О. В. Мазурина «Современные представления о строении стекол и их свойства»;
- материалы Семинара-дискуссии по определению понятия «стеклообразное состояние»;
- статья М. М. Шульца «Стекло: структура, свойства, применение».

С точки зрения специалистов в области химии твердых тел, эти работы, возможно, не являются самыми современными. Однако выбор их далеко не случаен, и предопределен, главным образом, тем обстоятельством, что в них достижения химии твердых тел рассмотрены во взаимосвязи с общими научно-методологическими проблемами химии.

Только такой материал позволяет установить, по словам В. И. Кузнецова, «логический строй научных представлений, связь фактов и идей, а следовательно, закономерности развития химических понятий», необходимые для целей, поставленных автором настоящей работы.

4.2.1. Концепция В. Б. Алесковского

Сущность концепции В. Б. Алесковского заключается в применении основной теории строения на все типы веществ. Автор опирается на представления физика-теоретика Вайскопфа о том, что атомные ядра способны образовывать в молекулах и кристаллах довольно хорошо локализованный остов. Остов является общим структурообразующим началом, он присутствует во всех типах твердых веществ, независимо от того, имеют они или не имеют кристаллическое строение.

Общая теория строения твердого тела изложена В. Б. Алесковским в двух работах, которые разделяют десять лет, что не могло не отразиться на представлениях автора. Основное и принципиальное различие состоит в том, что ошибочное положение о признании макромолекулы в единственном числе твердым телом сменилось представлениями о твердом теле как надмолекулярном соединении.

4.2.1.1. Химия твердых веществ¹

Монография В. Б. Алесковского «Химия твердых веществ» посвящена вопросам строения, свойствам, синтезу и применению твердых веществ. В то же время в ней значительное место отведено общим понятиям химии, которые рассмотрены во взаимосвязи с теорией химического строения твердого вещества.

1.1. О химическом соединении

Со времен Лавуазье все вещества разделяют на простые, сложные вещества (соединения) и смеси. Простые вещества и соединения представляют собой химические индивиды или индивидуальные вещества, каждое из них обладает определенным составом, строением и только ему одному присущим набором свойств, обусловленных этим составом и строением. Химические индивиды отличаются от механических смесей однородностью, т. е. в их массе нет включений иного состава и строения.

Различные образцы одного и того же вещества, представляющего собой химическое соединение, содержат в своем составе одни и те же элементы и всегда в одинаковых пропорциях. При этом каким бы способом мы ни получали данное соединение, оно всегда имеет один и тот же состав. Таков смысл известного закона постоянства состава.

¹ Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978.

1.2. Как известно, в 1801–1808 гг. между К. Л. Бертолле и Ж. Л. Прустом проходила дискуссия, имевшая решающее значение для дальнейшего развития химии. Бертолле доказывал, что состав химических соединений может непрерывно изменяться в некоторых пределах и зависит от способа их приготовления. Пруст настаивал на том, что каждое соединение имеет один и тот же состав, независимо от того, каким способом оно получено. Представления Бертолле были отвергнуты, и с тех пор настоящими химическими соединениями считали только соединения постоянного состава.

1.3. Д. И. Менделеев в 1886 г. на основе собственных наблюдений пришел к выводу, что «неопределенные соединения» являются настоящими химическими соединениями, лишь находящимися в состоянии диссоциации.

Эта идея получила дальнейшее развитие в начале XX в. в работах Н. С. Курнакова, утверждавшего, что индивидуальные химические соединения могут иметь как постоянный, так и переменный состав. Первые он назвал дальтонидами, вторые – бертоллидами (в честь основоположников химической науки Дальтона и Бертолле).

1.4. Бертоллиды, по Н. С. Курнакову, представляют собой твердые растворы неустойчивых в свободном состоянии химических соединений постоянного состава.

Таким образом, исходя из идеи Д. И. Менделеева о неопределенных соединениях как настоящих химических соединениях, Н. С. Курнаков постулировал существование двух типов индивидуальных химических соединений – дальтонидов и бертоллидов и указал, что первые имеют постоянный, а вторые – переменный состав.

1.5. Б. Ф. Ормонт (1947 г.) обратил внимание на связь бертоллидного или дальтонидного характера соединений с агрегатным состоянием вещества.

1.6. С. А. Щукарев, рассматривая типы химического строения различных твердых веществ, пришел к выводу, что высокомолекулярные соединения любого вида являются неопределенными соединениями.

В связи с этим у автора настоящей книги (В. Б. Алесковского. – Е. У.) возникла мысль (1951 г.), не означает ли это, что соединения переменного состава – не что иное, как высокомолекулярные соединения. Заметим, что в самом понятии «соединения переменного состава» содержится явное противоречие. Ясно, что одно и то же химическое соединение не может иметь разный состав: его состав всегда один и тот же.

1.7. Термин менделеевских времен «неопределенное соединение» уже почти забыт. На смену понятию «соединение переменного состава» в наши дни приходит новое понятие – «нестехиометрическое соединение».

О нестехиометрических соединениях

1.8. Согласно общепринятому представлению только идеальный кристалл имеет стехиометрический состав, т. е. состоит из строго эквива-

лентных количеств элементов, отношение которых является для данного соединения постоянной величиной.

В реальных кристаллах всегда имеется избыток атомов того или иного элемента. Поэтому состав твердых соединений не может быть выражен формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, т. е. подобные соединения являются нестехиометрическими.

Их нестехиометричность объясняют либо тем, что часть принадлежащих им атомов находится не только в узлах, но и в междоузлиях кристаллической решетки, либо тем, что некоторые узлы кристаллической решетки не заняты атомами, в результате чего образуются вакансии. И в том, и в другом случае в кристалле имеется избыток атомов того или иного элемента.

Во многих случаях видимая нестехиометричность соединений объясняется тем, что их состав рассчитывают исходя из предполагаемых, а не истинных значений эквивалентов, отвечающих действительному валентному состоянию элементов в данном веществе.

Иначе говоря, эмпирические формулы так называемых нестехиометрических соединений не точно отражают их состав: в них некоторые элементы должны быть представлены в двух или нескольких валентных состояниях. При этом условии, очевидно, всегда будут получаться правильные стехиометрические отношения.

1.9. Единая теория твердого тела во многом проигрывает, поскольку коренной вопрос о природе твердых соединений она решает в обход химических представлений, рассматривая подобные объекты, как «дефектные соединения», характеризующиеся отклонениями от стехиометрии. Предполагается, что твердые соединения – это в принципе «нестехиометрические» соединения, и что, таким образом, неподчинение законам стехиометрии является характерным признаком твердых соединений.

По общему признанию ведущим признаком подобных соединений следует считать не состав, а структуру.

В структуре «дефектных соединений» есть и атомы в междоузлиях и вакансии, но нет никакого избытка элементов. Это становится ясно, если учесть истинные валентности элементов.

1.10. Нелогичность понятия «соединение переменного состава» бросается в глаза. Как может одно и то же вещество (если это действительно одно и то же вещество) иметь переменный, разный, т. е. то один, то другой состав?

Каждому химику ясно, что любое индивидуальное соединение (а по Курнакову бертоллиды – индивидуальные соединения) имеет только один-единственный состав. Если данное соединение меняет свой состав, то это значит, что оно превращается в другое соединение. Однако опыт, как будто, подтверждает факт существования сложных веществ переменного состава.

Так, существует три ряда оксидов свинца переменного состава: коричневые α -оксиды $PbO - PbO_{1,97}$, в составе которых содержание активного

кислорода непрерывно изменяется в пределах от 0 до 6,47 %; красные β -оксиды $\text{PbO}_{1,31-1,93}$ с переменным содержанием активного кислорода от 2,2 до 6,27 % и желтые γ -оксиды – $\text{PbO} - \text{PbO}_{1,01}$, содержащие от 0 до 0,1 % активного кислорода.

1.11. Нетрудно заметить, что каждое твердое вещество, которое до настоящего времени считают соединением переменного состава, в действительности является не чем иным, как рядом однотипных соединений постоянного состава, количество которых в каждом ряду чрезвычайно велико, но не бесконечно.

1.12. *Мнимая нестехиометричность твердых соединений*

Считают, что формулы типа $\text{TaC}_{0,85}$ в принципе не могут иметь целочисленных индексов, поскольку они выражают состав нестехиометрических твердых соединений.

С этим никак нельзя согласиться, так как целочисленные отношения в составе химических соединений с неизбежностью вытекают из атомной теории, которая не подлежит сомнению. Целочисленные отношения предопределяются тем, что атомы в химических реакциях никогда не распадаются и участвуют в них в целом виде. В состав химических соединений, естественно, входят также только целые атомы. Формулы твердых соединений типа M_xO_y , M_xS_y и т. п., где x и y – дробные числа, неправильны и являются подражанием формулам молекулярных соединений, состав которых отличается простыми отношениями количеств элементов. В атомных же соединениях простые отношения являются исключением. В их составе на атом одного элемента может приходиться большое число атомов другого элемента. Когда такому, например, соединению, как карбид тантала, приписывают формулу $\text{TaC}_{0,85}$, то совершенно незаконно игнорируют его высокую молекулярную массу.

Между тем, исходя из того, что карбид тантала – высокомолекулярное соединение – нетрудно прийти к выводу, что состав данного твердого соединения следует выражать формулой с целочисленными индексами типа $(\text{Ta}_{100}\text{C}_{85})_n$, где n – большое целое число.

Подобная формула указывает, что все огромное количество атомов, входящих в состав данного твердого соединения, упорядочено по законам межатомного взаимодействия таким образом, что на каждые 100 атомов тантала приходится 85 атомов кислорода. Конечно, при этом надо иметь в виду, что количества атомов определяются с точностью, равной только точности количественного анализа.

Мы приходим к правилу, что формулы твердых соединений с дробными индексами необходимо умножить на некоторую величину, равную $10x$, где x – количество знаков после запятой в индексе, т. е. порядок величины индекса. Сделаем вывод: весовые отношения элементов в составе твердых соединений, как и любых других химических соединений, выражаются целыми, но в данном случае не обязательно простыми, и обязательно большими числами вплоть до величин порядка 10^{23} , что отражает высокомолекулярную природу твердых веществ. Таким образом, твердые со-

единения, как и любые другие химические соединения, подчиняются закону стехиометрии.

Представление о нестехиометрических соединениях – плод недоразумения. Ниже мы увидим, что не существует и соединений переменного состава.

Законы стехиометрии – одно из проявлений закономерности квантово-механического межатомного взаимодействия. Неудивительно, что этим закономерностям подчиняются любые химические соединения

1.13. Твердое химическое соединение

Исходя из общего определения химического соединения, мы можем принять, что однородные твердые тела, имеющие одни и те же состав, строение и молекулярную массу, представляют собой образцы одного и того же индивидуального вещества – твердого химического соединения. В дальнейшем для краткости будем называть его просто твердым соединением. Это, конечно, идеализированное определение. Но, руководствуясь им, можно прийти к следующему практическому определению: «Однородное твердое вещество, состав и плотность которого практически одинаковы во всем объеме любых его образцов, представляет собой твердое соединение».

Заметим, что постоянными состав и плотность можно считать в тех случаях, когда они не отклоняются от средних значений больше, чем на величину ошибки измерения соответствующего параметра. Если плотность или другие связанные с ней константы твердого вещества, например показатель преломления, одни и те же для образцов одинакового состава, то очевидно, что строение этих образцов одинаково.

1.14. Индивидуальное твердое вещество

Понятие индивидуального вещества, несомненно, вполне реально и в области химии твердых веществ.

Чистое твердое вещество состоит из твердых тел одинакового состава, строения и молекулярной массы, каждое из которых, таким образом, представляет собой образец соответствующего индивидуального твердого соединения.

Обратим внимание на то, что вопрос о существовании индивидуальных твердых веществ практически решается путем воспроизводимого синтеза твердых соединений, т. е. путем получения твердых тел одного и того же состава и строения.

1.15. Реальное вещество

Реальные твердые вещества в обычных условиях находятся в состоянии некоторой диссоциации, взаимодействуют с окружающей средой, испаряются и одновременно конденсируются или растворяются и осаждаются, сорбируют различные вещества из окружающей среды и вместе с тем десорбируют их. В результате, если вещество находится в замкнутом объеме, при постоянных условиях, его состав колеблется возле

некоторого среднего значения, в проточных же системах – медленно либо быстро изменяется.

О фазах

1.16. Фазой называют совокупность однородных частей гетерогенной системы, обладающих одинаковыми термодинамическими свойствами, например одинаковой теплоемкостью.

Вещества в твердой фазе, естественно, находятся в твердом агрегатном состоянии. Но не всякое твердое вещество может быть отнесено к твердой фазе. Например, янтарь, стекло, с термодинамической точки зрения, представляют собой переохлажденную жидкую фазу. Вот почему вне термодинамики лучше пользоваться более широким понятием «твердое вещество», чем специальным термодинамическим термином «фаза».

Как мы уже отмечали, совершенно недопустимо отождествлять твердую фазу с твердым соединением. Ведь твердая фаза может иметь переменный состав и включать в себя сколько угодно твердых тел разной массы.

1.17. Но фазы переменного состава – вполне реальны. Фаза переменного состава, как известно, существует в виде твердых тел. Состав твердых тел, принадлежащих к данной фазе переменного состава, не одинаков: он изменяется в некоторых пределах, в которых наблюдается гомогенность фазы.

Ясно, что разные образцы фазы переменного состава – твердые тела, из которых состоит данная фаза переменного состава, имеют неодинаковый состав. Твердое же соединение постоянного состава состоит из твердых тел одинакового состава.

Если какой-нибудь образец фазы переменного состава, представляющий собой одно достаточно большое однородное твердое тело, раздробить на части, то каждая его часть будет иметь один и тот же состав. Вот эти-то части данного твердого тела и будут относиться к одному и тому же твердому веществу, например, если это – сложное вещество, то к одному твердому соединению, и данное соединение, очевидно, имеет постоянный состав.

Поскольку фаза переменного состава состоит из твердых тел разного состава, ясно, что в диапазоне изменения состава гомогенной фазы (в пределах ее гомогенности) существует ряд твердых соединений. Подобные ряды соединений практически бесчисленны, так как каждое твердое соединение может отличаться от других в пределе только на один атом. Твердое же соединение представляет собой совокупность твердых тел одинакового состава, строения и молекулярной массы.

1.18. Во всех случаях, когда сложное вещество имеет молекулярную структуру, оно представляет собой соединение постоянного состава с целочисленными стехиометрическими индексами.

Некоторые ионные кристаллы и даже атомные кристаллы и металлы могут также подчиняться законам стехиометрии. Но в случае «немолекулярных кристаллов», как отмечает Б. Ф. Ормонт, «уже не молекула, а фа-

за, т. е. коллектив из (число Авогардо) атомов, определяет свойства кристаллической решетки». Он предлагает для подобных веществ расширить формулировку закона постоянства состава:

«Если ...в твердом агрегатном состоянии соединение не имеет молекулярной структуры, то состав соединения и его свойства могут сильно зависеть от путей синтеза. Даже при одном и том же составе свойства могут сильно зависеть от условий образования».

Нетрудно заметить, что добавление к обычной формуле закона постоянства состава слов: «состав соединения зависит от условий его образования» лишает его смысла.

1.19. О строении твердого вещества. Атомы, молекулы и макромолекулы

Атомы, из которых построены и молекулы, и макромолекулы, представляют собой не что иное, как кванты химических элементов. Атомы являются первичными структурными единицами химических соединений. Вторичными структурными единицами, из которых строится вещество, служат молекулы и макромолекулы.

Молекула – это самая малая частица вещества, имеющая состав, химическое строение и молекулярную массу, присущие данному веществу.

Макромолекулы – это не просто огромные молекулы, а качественно иные структурные единицы вещества. Макромолекула в единственном числе сама является твердым телом – образцом соответствующего атомного соединения. Кристаллы являются макромолекулами соответствующих твердых соединений.

Понятно, что к каждому данному твердому соединению относится только одно твердое вещество, состоящее из бесчисленного количества одинаковых твердых тел. Последние представляют собой, таким образом, макромолекулы твердого вещества.

Таким образом, макромолекулами данного твердого вещества являются твердые тела одного и того же состава, строения и молекулярной массы не менее некоторой критической величины.

Монокристаллы алмаза, граната, цеолитов представляют собой макромолекулы. Кусок каменного или древесного угля, стекла или других некристаллических твердых тел – тоже макромолекула соответствующего твердого вещества.

Соединения переменного состава – это не что иное как высокомолекулярное соединение.

1.20. Примеси

Атомы примеси вносят в энергетический спектр кристалла все свои энергетические уровни – как занятые электронами, так и свободные. Под влиянием примеси исходные энергетические зоны кристалла изменяются.

Это значит, что исходное – чистое – вещество и вещество, полученное добавлением к нему примесей – разные твердые химические соединения,

разные твердые вещества, относящиеся друг к другу как исходное соединение и продукт его химического превращения.

1.21. *Основная теория строения твердого вещества*

Все твердые вещества как кристаллического, так и неперiodического строения имеют остов, вид и мерность которого определяют строение вещества. Остов – общее структурообразующее начало. Он присутствует у всех типов твердых веществ, независимо от того, имеют они или не имеют кристаллическое строение.

В то время как кристаллическая решетка характеризует строение, естественно, только кристаллических веществ, остов определяет тип структуры веществ как кристаллического, так и неперiodического строения.

Заметим, что общепринятое деление на классы островных, цепочечных, слоистых, координационных и каркасных структур явно отражает существование четырех соответствующих типов остова. Данная классификация относится не только к кристаллическим, но и вообще ко всем твердым веществам, включая вещества неперiodического строения.

Остов – это макрорадикал твердого соединения; реально существующая и притом наиболее устойчивая часть структуры, кристаллическая же решетка – это не более, чем абстракция.

С химической точки зрения, любой остов представляет собой либо макрорадикал, например углеродный остов в строении алмаза $[C]^\bullet$, либо полиион, например алюмоокислородный остов в строении алюмосиликатов.

Облекающие остов структурные единицы, которые образуют также поверхность твердого тела, с этой точки зрения, есть не что иное как функциональные группы данного твердого соединения.

О классификации твердых веществ

Сколь-нибудь полная классификация твердых соединений – дело будущего.

1.22. *Типы твердых соединений*

Существует два основных типа химических соединений – молекулярные и атомные соединения и промежуточный тип – атомно-молекулярные.

Если твердое тело представляет собой образец соединения первого типа, то оно построено из молекул, связанных вандерваальсовыми связями; если оно – образец соединения второго типа, то все его структурные единицы связаны между собой межатомными связями. В этом случае данное твердое тело представляет собой макромолекулу.

1.23. *Виды твердых соединений*

1. Сорбционные, или поверхностные, соединения Шилова (ПС), к которым относятся атомные (химические) и молекулярные (физические) поверхностные соединения.

На открытой поверхности твердого тела и на поверхности крупных пор в результате сорбции образуется моно- или полимолекулярный слой, создавая сорбционное соединение.

Когда размеры молекул и пор совпадают, образуются не сорбционные соединения, а соединения включения.

Поверхностные химические соединения не выделяются в виде новой фазы, их нужно считать стехиометрически неопределенными и неопределенными также в отношении своего фазового состояния. В то же время поверхностные соединения обладают всеми свойствами, присущими обычным атомным соединениям.

2. Контактные соединения (КС) – химические контактные соединения, в которых контактирующие твердые тела связаны межатомными связями и полностью теряют свою индивидуальность (КАС), и аддукты, т. е. твердые тела, связанные друг с другом силами Ван-дер-Ваальса.

Существует два типа теснейших контактов твердых тел: атомарный и молекулярный. При атомарном контакте между соприкасающимися твердыми телами образуются химические межатомные связи, которые служат мостиками, соединяющими данные тела в единую квантовую систему.

Соединения этого типа отличаются от других твердых соединений тем, что они состоят из пространственно разделенных частей – надмолекулярных структурных единиц, связанных межмолекулярными или межатомными связями. Если связи межмолекулярные, то образуются пространственно разделенные аддукты.

Название «пространственно разделенный аддукт» указывает на то, что данное вещество получается контактированием разных твердых веществ, каждое из которых может и не существовать в свободном состоянии. При этом между веществами разного состава существует поверхность раздела, в общем случае неплоская.

Контактные соединения твердых тел атомного типа (КАС) могут быть образованы эпитаксиальным осаждением на поверхность подложки, при этом получают одно или многослойные монокристаллические пленки. Отдельные слои образуют с подложкой монокристаллическое твердое тело. При атомном контакте твердых тел образуется единая квантовая система.

3. Соединения включения. Соединения включения образуются двумя или несколькими разными веществами, когда молекулы одних веществ играют роль «хозяина», а других – роль «гостей». Последние размещаются между молекулами или макромолекулами вещества-«хозяина» в полостях, между слоями или в каналах структуры.

Существует два основных типа соединений включения: соединения, осто́в которых возникает в процессе их образования, и соединения, в которых используется готовый остов структуры вещества-«хозяина».

В первом случае остов аддуктов образуется посредством сравнительно слабых водородных связей, во втором – при помощи прочных ковалентных связей. И в том, и в другом случае соединения включения различаются тем, имеет ли их остов цепочное, слоистое или трехмерное, каркасное, строение.

При этом если молекулы-гости находятся в замкнутых полостях – клетках, то такие соединения включения называются клатратами; если молекулы-гости размещаются в каналах, то мы встречаемся с канальными соединениями включения.

Существуют также слоистые соединения включения, в которых молекулы-гости заполняют межслойное пространство в структуре вещества-хозяина, раздвигая при этом его слои.

4. **Твердые растворы.** Как известно, изоморфные вещества образуют друг с другом твердые растворы – гомогенные твердые вещества сложного состава, в структуре которых атомы распределены статистически. В твердых растворах ионных соединений, металлов, полимеров атомы соединены межатомными связями. Поэтому подобные вещества являются твердыми атомными соединениями.

Каждому непрерывному твердому раствору соответствует ряд однотипных твердых химических соединений, в том числе соединений, обладающих равноценными статистическими структурами, и в ряде случаев интерметаллических соединений.

Например, медь и золото образуют непрерывный ряд твердых растворов, но при концентрациях золота от 20 до 70 ат. % в сплавах, полученных отжигом (т. е. выдерживанием сплава при высокой температуре), появляются интерметаллические соединения: Cu_3Au и CuAu , имеющие строго закономерную структуру. Следовательно, твердые растворы не всегда имеют неупорядоченное строение. Среди них наряду с бесчисленным количеством неправильных структур имеются и упорядоченные структуры.

При достаточной близости форм и размеров молекул двух разных веществ могут быть получены бинарные молекулярные кристаллы, в которых молекулы этих веществ перемешаны статистически. Бинарные кристаллы рассматривают как твердые растворы замещения.

Существуют молекулярные кристаллы особого типа, которые также состоят из молекул двух или большего количества веществ. Однако в них эти молекулы не перемешаны в беспорядке, а занимают определенные места и несут совершенно различные функции в структуре кристаллов – это так называемые соединения включения.

5. **Смешанные соединения** – которые в одно и то же время являются соединениями разного вида, например сорбционные соединения твердого раствора, контактные соединения и соединения включения.

1.24. *Классы твердых соединений*

Существует два главных класса твердых соединений – кристаллические и аморфные.

Расплав веществ – атомных соединений, таких, например, как двуокись кремния, представляет собой очень вязкую массу, что обусловлено большой энергией межатомной связи, в частности связи Si–O.

В расплаве кремнезема структурные единицы $[\text{SiO}_2]$ *n* очень сильно взаимодействуют между собой. В результате этого образуется твердое тело неперiodического строения – стекло. Стекла относятся к неравновесным (метастабильным) фазам.

Очевидно, существует огромное количество аморфных твердых тел одинакового состава, но разного строения. Аморфные вещества вовсе не следует рассматривать как бесструктурные. Это вещества, обладающие крайне сложным, запутанным строением.

Полимеры. Полимерами обычно называют все вообще высокомолекулярные вещества, в том числе продукты поликонденсации, имеющие как линейную, так и слоистую или каркасную структуру.

От соединений включения, обладающих остовом, построенным посредством ковалентных связей, полимеры отличаются тем, что в их структуре нет заметного количества посторонних молекул-гостей. В полостях или каналах остова полимера находятся его собственные полимергомологи.

Полимеры могут иметь структуры всех степеней упорядоченности – от строго периодической (монокристаллы полиэтилена, графита, алмаза) до аморфной.

1.25. Об условиях и закономерностях получения твердых веществ

Мы знаем, что новые закономерности относятся к старым, действующим в уже изученной более ограниченной области явлений, чаще всего как общее к частному. То есть можно предполагать, что интересующие нас закономерности, которым подчиняются все химические соединения и в том числе твердые соединения, должны быть однотипны с закономерностями классической химии и, возможно, включать их в себя как частный случай.

Принято считать, что такие понятия и закономерности классической химии, как «соединения постоянного состава», «правила стехиометрии» в принципе не распространяются на область соединений переменного состава, в частности на органические высокомолекулярные соединения, представляющие собой сложнейшие неразделимые смеси полимергомологов.

Но это, конечно, не так. История развития научных знаний учит, что существующие закономерности, если они отвечают действительности, никогда не отвергаются полностью. Чаще всего обнаруживается, что они не только не противоречат вновь открываемым закономерностям, но являются их частным случаем. Выходит, что закон постоянства состава (каким бы способом ни получилось данное вещество, оно всегда имеет один и тот же состав) относится только к тем веществам, которые при отверждении переходят в идеально кристаллическое состояние.

Более общим правилом, охватывающим любые индивидуальные вещества, является следующее правило: «Любое химическое соединение, в том числе и атомное, имеет один единственный состав и одну единственную структуру, которые воспроизводятся, если имеется способ синтеза,

который обеспечивает его получение в одном и том же надлежащем энергетическом состоянии».

Очевидно, что при соблюдении одних и тех же условий взаимодействия одних и тех же исходных веществ всегда получаются одни и те же продукты, в том числе высокомолекулярные. Дело, таким образом, заключается в точном воспроизведении определенных условий синтеза. Если условия синтеза воспроизводятся, то воспроизводится и состав твердого соединения. Однако воспроизведение состава – далеко не достаточное условие для получения именно того твердого соединения, которое мы желаем получить. Для этого необходимо воспроизвести не только определенный состав, но и строение, т. е. получить твердые тела одного и того же заданного состава, строения и молекулярной массы.

4.2.1.2. Химия надмолекулярных соединений¹

2.1. Некоторые данные о природе твердых веществ

Природа любого вещества характеризуется данными о его составе, строении и молекулярной массе и в самом общем виде отражается соответствующими закономерностями, к которым относятся закон постоянства состава и принцип стехиометрических отношений количеств элементов в составе индивидуальных химических соединений.

Поскольку это основные законы химии, им должны подчиняться все без исключения вещества, в том числе и все твердые вещества. Но на деле из всех твердых веществ этим закономерностям подчиняются только молекулярные кристаллы. В чем же причина такого странного положения вещей? Вот ключевой вопрос, который предстоит обсудить.

Обратим еще раз внимание на то, что закон постоянства состава относится только к индивидуальным твердым соединениям.

2.2. Химический индивид

Химические индивиды отличаются от механических смесей однородностью, т. е. в них нет механических включений другого состава и строения. Механическими включениями называют такие частицы вещества, которые изолированы от основного вещества газовой или жидкой пленкой, удерживаемой их поверхностью.

Различные образцы одного и того же вещества, представляющего собой индивидуальное химическое соединение, содержат в своем составе одни и те же элементы, причем всегда в одних и тех же пропорциях, каким бы способом мы ни получали данное соединение. Таков смысл закона постоянства состава.

Заметим, что химия надмолекулярных соединений, как и химия в целом, имеет дело только с химическими индивидами.

¹ Алесковский В. Б. Химия подмолекулярных соединений: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.

2.3. Реальные твердые вещества

Все без исключения однородные твердые вещества, с которыми приходится иметь дело на практике, представляют собой отнюдь не идеальные химические индивиды, о которых шла речь выше, а либо трудноразделимые смеси, либо вещества, содержащие примеси.

Дело в том, что, как мы увидим ниже, ни одно твердое надмолекулярное соединение не образуется в природе и не может быть получено в условиях обычного химического синтеза в изолированном состоянии, не в смеси с другими твердыми соединениями. Даже после самой тщательной очистки любое твердое вещество все-таки содержит некоторое количество примесей, пусть очень малое, но всегда заметно влияющее на свойства вещества.

Это указывает на то, что все элементы (и основные, и примесные) входят в состав твердого вещества, занимая в его атомном строении свое определенное место, иначе примеси не могли бы так сильно влиять на свойства вещества.

2.4. Соединения переменного состава

Химический анализ твердых веществ достоверно показал, что все они, кроме молекулярных кристаллов, имеют переменный состав. Это было установлено при анализе ряда образцов одного и того же вещества (оксида, сульфида, силиката и др.), полученных из разных месторождений в разных лабораториях или в одной и той же лаборатории в разное время или разными способами.

Н. С. Курнаков постулировал существование двух типов индивидуальных химических соединений – дальтони́дов и бертолли́дов, указав, что первые имеют постоянный, а вторые – переменный состав. Бертоллиды, по Курнакову, представляют собой твердые растворы неустойчивых в свободном состоянии соединений постоянного состава.

2.5. Дефекты кристаллического строения

Развитие знаний о твердом веществе происходило почти целиком на почве изучения кристаллического состояния вещества. Поэтому вполне естественно, что возникло представление, согласно которому общей моделью твердого тела является идеальный кристалл.

С теорией нестехиометрии выступил Р. Коллонг (1974 г.). По его утверждению, закон постоянства состава – «пропорции, в которых два элемента соединяются при образовании определенного химического вида, не способны к непрерывным изменениям – действителен лишь для молекул, построенных из небольшого числа атомов и пренебрежимо мало взаимодействующих между собой. Применение к твердому телу законов Пруста и Дальтона не вытекало из эксперимента и потому носило характер произвольной экстраполяции».

Как мы увидим ниже, закон постоянства состава универсален, однако некоторые правила стехиометрии имеют лишь частное значение.

С. А. Щукарев на примере предельных углеводородов показал, что правило простых кратных отношений (закон Дальтона) теряет силу для многоатомных молекул. Сам принцип стехиометрии, согласно которому элементы образуют химическое соединение не в каких угодно, а только в целочисленных определенных соотношениях, вытекающий из неоспоримого факта неделимости атомов в химических реакциях, остается неизбыточным.

Что же касается современного взгляда на причину отклонения состава твердых соединений от стехиометрических соотношений, то более пристальное изучение экспериментальных данных не оставляет сомнения в том, что этот взгляд ошибочен.

Представление о том, что такие особенности кристаллического строения вещества, как дефекты, могут влиять на его состав, как мы видим, очень не точно. Это представление – дань времени, ознаменованному яркими достижениями теории твердого тела, связывающей свойства твердого тела с его кристаллической структурой. Сегодня это представление уже не кажется достаточно полным и единственно возможным. Появляется все больше данных, указывающих на то, что свойства твердого вещества определяются собственно не «дефектами», а характером межатомных связей, соединяющих атомы в твердом теле, и зависят от степени его многоатомности, т. е. от его молекулярной массы.

2.6. *Ряды и нераздельные смеси твердых соединений*

Из органической химии мы знаем о существовании гомологических рядов химических соединений. Члены этих рядов имеют односторонний состав и строение, но различную молекулярную массу. Основываясь на различиях свойств низших и высших гомологов можно предположить, что соединения переменного состава представляют собой не что иное, как смеси или твердые растворы гомологов. Ряды практически неразличимых соединений представляют собой всевозможные твердые растворы, в том числе сплавы, стекла и т. п.

Уже при изучении высокомолекулярных соединений обнаружилось, что они никогда не получают в индивидуальном состоянии. В процессе синтеза этих соединений, как оказалось, не образуются одинаковые макромолекулы: наряду со сравнительно небольшими макромолекулами и макромолекулами среднего размера всегда получают и очень крупные, а в ряде случаев – гигантские, представляющие собой твердые тела (гомологи, изомеры или аналоги). Эти макромолекулы составляют ряды многочисленных, подобных по составу и строению, но не идентичных соединений.

Все это не может не навести на мысль, что переменный состав твердых соединений связан вовсе не с наличием дефектов их кристаллического строения – эти соединения могут и не иметь кристаллической структуры, а с чрезвычайно высокой степенью многоатомности, присущей твердым телам (гигантским молекулам).

2.7. Мнимые соединения

Нелогичность понятия «соединение переменного состава» очевидна. Каждому химику ясно, что любое индивидуальное соединение (а по Курнакову бертоллиды – индивидуальные соединения) имеет только один единственный состав. Если соединение меняет свой состав, то это значит, что оно превращается в другое соединение.

Так, если мы можем выразить состав ряда образцов оксида титана формулой TiO_n , где n изменяется от 1,9 до 2,0, и рентгеновское исследование обнаруживает одинаковость их структуры, то даже без исследования свойств данных образцов мы не допускаем сомнений в том, что имеем дело с двуокисью титана. Между тем эксперимент говорит о другом: каждый образец исследуемого вещества имеет свой индивидуальный состав, строение, несовпадающее со строением других образцов, и собственные свойства.

В вышеуказанных опытах мы устанавливаем отнюдь не идентичность состава, строения и свойств, а сходство, подобие исследуемых образцов. Следовательно, рассматриваемые образцы представляют собой не образцы одного и того же соединения, а члены ряда родственных твердых соединений. Как мы увидим ниже, каждый из них является тесной смесью близких, но не одинаковых по составу и строению твердых соединений, в том числе старших и младших гомологов, заметно отличающихся друг от друга по составу.

2.8. Образование надмолекул, их количественные характеристики

Надмолекулы являются твердыми телами, поэтому процесс их образования подчиняется термодинамическим закономерностям фазовых превращений. Основной параметр надмолекул – их минимальный размер. Доказательства того, что твердые тела являются не чем иным, как надмолекулами – структурными единицами вещества более высокого ранга, чем молекулы и макромолекулы, можно получить при рассмотрении процесса отвердевания вещества.

Между атомными структурными единицами вещества (молекулами) и сверхмногоатомными гигантскими молекулами (надмолекулами) существует и сходство, и различие.

И те, и другие являются устойчивыми квантовыми системами, но они находятся на разных уровнях развития: молекула представляет собой простую, а надмолекула – высокоразвитую, электроноядерную систему, о чем свидетельствуют их энергетические спектры.

Электронный энергетический спектр молекулы – это набор немногочисленных дискретных состояний; энергетический спектр надмолекулы – это сложная, зонная структура, состоящая из огромного количества близких состояний, сливающихся в зоны.

Монокристаллы алмаза, гранита, цеолитов представляют собой надмолекулы, но и кусок каменного угля или древесного угля, стекла или дру-

гого некристаллического твердого тела – это тоже надмолекулы твердого тела.

2.9. Гипотеза Веснина о квантах твердого вещества

Твердые тела в химии уже давно называют гигантскими молекулами. Пытаясь отразить тот факт, что они являются структурными единицами более высокого ранга, чем молекулы, мы использовали для твердых тел название «макромолекулы». Это название, однако, не вполне точно. Но это выяснилось много позже.

Ю. И. Веснин пришел к выводу, что «в нормальных условиях для каждого кристаллического твердого тела существует некоторое минимальное количество (минимальный размер кристалла), при котором это тело еще сохраняет свои нормальные («предельные») свойства, т. е. свойства, характерные для массивного образца данного кристалла. Кристалл, по размерам меньше этого минимального, утрачивает свойства массивного образца.

Можно предположить, что упомянутый минимальный размер характеризует элементарную единицу кристаллического твердого тела, своего рода «квант» кристаллического вещества. Кванты, т. е. структурные единицы твердого вещества, мы называем надмолекулами. Твердые тела являются ни чем иным как надмолекулярными структурными единицами твердого вещества.

2.10. Химическое строение и природа вещества. Остовная гипотеза

Принятая нами остовная модель твердого тела хорошо согласуется с теорией химического строения и приводит к пониманию того, что твердые вещества представляют собой не что иное, как надмолекулярные соединения.

Согласно теории химического строения для каждого индивидуального соединения существует только одна формула химического строения, которая дает представление о природе данного соединения.

Согласно остовой гипотезе в химическом строении твердых веществ также можно различить две части – внутреннюю, играющую роль гигантского, сверхмногоатомного радикала, или остова, и наружную, представляющую собой набор функциональных групп, связанных с этим остовом межатомными связями и образующих поверхность твердого тела.

Химическое строение твердого тела, таким образом, отличается от химического строения макромолекулы только тем, что в него входит не многоатомный макрорадикал, а сверхмногоатомный надрадикал – остов; функциональные же группы, входящие в химическое строение как твердого тела, так и макромолекулы могут быть одни и те же. Следовательно, молекула, макромолекула и твердое тело имеют однотипное химическое строение.

Имея это в виду, а также исходя из того, что молекула и макромолекула являются структурными единицами молекулярных (главным образом, газообразных, жидких и лишь некоторых твердых (молекулярные кристал-

лы) и высокомолекулярных веществ, можно заключить, что твердое тело представляет собой структурную единицу твердого вещества.

Существенно и то, что отдельные участки поверхности надмолекул могут иметь разное строение, состав и потому на них могут одновременно протекать различные процессы.

Надмолекулы достаточно больших размеров в первом приближении можно считать надмолекулами одного и того же вещества, несмотря на некоторое различие в их молекулярной массе.

Поэтому дробление твердого тела, если оно не заходит далеко за пределы средних размеров надмолекул, практически не вносит особых осложнений в вопрос о его химической природе.

Надмолекула в единственном числе является твердым телом – образцом соответствующего твердого соединения.

Развиваемый взгляд на природу твердого тела, конечно же, нуждается в доказательствах. Прежде всего, это относится к предположению об однотипности химического строения молекулы, макромолекулы и надмолекулы, из которого следует, что в структуре любого твердого тела можно обнаружить сверхмногоатомный надрадикал – остов.

2.11. *Размерность остова и координационное число*

Размерность остова – важнейшая структурная характеристика вещества. Достаточно сказать, что она определяет тип структуры твердого тела. Наличие нульмерного, одномерного, двух- или трехмерного остова определяет соответственно структуру островного, цепочечного, слоистого, каркасного или координационного типа.

Поликаркасное строение особенно характерно для металлов. Поликаркасное, но неупорядоченное строение имеют также стекла.

2.12. *Классификация структур надмолекулярных веществ*

По общепринятой классификации кристаллические структуры делятся на островные, цепочечные, слоистые, каркасные и координационные. Известны попытки классифицировать и некристаллические структуры по признаку координационного числа. Возможность такой классификации обусловлена тем, что любые структуры имеют нечто общее, а именно остов. Определив по координационному числу их размерность, можно установить их тип.

2.13. *Классификация твердых веществ*

Все твердые вещества по типу связи, соединяющей их структурные единицы, можно разделить на молекулярные, атомные и молекулярно-атомные.

Следует обратить внимание на то, что, соединяясь друг с другом межатомными связями, структурные единицы атомных веществ, какого бы ранга они ни были, полностью теряют свою индивидуальность. Единственными структурными единицами, которые можно различить в структуре атомных веществ, остаются атомы. Заметим, что по отношению к молекулам атомы являются, собственно говоря, субъединицами.

Все вещества атомного типа имеют в своей структуре простой или сложный трехмерный остов.

2.14. Закономерности химических превращений твердых веществ

Образование сверхмногоатомных химических соединений постоянного состава вовсе не запрещено природой. Это видно из того, что в природе безостановочно идет биосинтез, многие продукты которого представляют собой сверхмногоатомные соединения постоянного состава. Подобных соединений вне организмов не получают просто потому, что они образуются совсем не в тех условиях, в каких обычно идет синтез твердых веществ.

Так что же, закон постоянства состава – универсальный закон химии? Ответ может быть только один. Да. Но этот закон применим не для всей невообразимо огромной массы твердых веществ, существующих в природе, а лишь для индивидуальных твердых соединений – твердых соединений постоянного состава, которых несравненно меньше, чем всевозможных однородных смесей твердых соединений, твердых растворов, а также «простых» твердых веществ, содержащих различные «примеси».

Конечно, признание универсальности основных закономерностей химии: закона постоянства состава и принципа стехиометрических соотношений имеет смысл в том случае, если мы располагаем методом воспроизводимого синтеза индивидуальных твердых соединений, т. е. можем получать их отдельные надмолекулы (твердые тела).

2.15. Принципиальные условия синтеза индивидуальных твердых веществ

- наличие программы, матрицы, структурных единиц, источника энергии, т. е. информационного, материального и энергетического обеспечения синтеза;
- термодинамическая необратимость процесса;
- доставка и присоединение каждой структурной единицы на свое место на матрице (подложке).

Комментарии

В целом интересная и полезная для наших аналитических исследований информация, содержащаяся в работах В. Б. Алесковского, часто с большим трудом поддается освоению, а иногда и просто пониманию из-за множества противоречивых или даже взаимоисключающих положений. В разных контекстах смысл терминов и понятий меняется без всяких предупреждений, переплетение классических представлений с новыми концепциями во многих случаях приводит к тому, что заставляет автора говорить нечто совершенно противоположное, вследствие чего читателю трудно определить, какое утверждение надо принимать всерьез. Последовательный анализ такого материала, а следовательно, и комментирование

вание оказались крайне сложными и, конечно, не простым будет восприятие наших комментариев читателем.

Представляется, что одной из основных причин внутренней противоречивости взглядов В. Б. Алесковского на строение твердых веществ являются:

- утверждение об универсальности законов стехиометрии для всех без исключения веществ, в том числе и для твердых веществ, и, как следствие, стремление доказать это положение вопреки общеизвестным теоретическим и экспериментальным данным;

- неодинаковое использование по тексту понятий «индивидуальное химическое соединение» и «химический индивид», а также неверное толкование учения Н. С. Курнакова;

- отрицание существования «соединений переменного состава» и «нестехиометрических соединений»;

- непоследовательное применение указанных положений в конкретных ситуациях без обоснований причины смены позиции, т. е. раздвоенность представлений автора.

1. Толкование общих химических законов. Об универсальности законов стехиометрии

Известно, что законы постоянства состава и кратных отношений вытекают из атомно-молекулярного учения. Поскольку вещества с молекулярной структурой состоят из одинаковых молекул, естественно, что их состав постоянен.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый законом эквивалентов вещества. Эквивалент элемента может иметь разное значение, смотря по тому, из состава какого соединения они были вычислены; в одном составе у элемента может быть только одно значение эквивалента!

Законы постоянства состава и кратных отношений оказались не столь всеобщими. В начале XX в. были открыты соединения переменного состава. Например, соединением переменного состава является $\text{TiO}_{1,9-2,0}$.

Формула указывает не состав молекулы – соединения переменного состава имеют не молекулярную, а атомную структуру, а лишь отражает границы состава вещества. Не соблюдается закон кратных отношений и в случае веществ, молекулы которых состоят из большого числа атомов, например молекулы органических соединений [1. С. 23, 24, 31–33]. Как видно, законы стехиометрии относятся к молекулярным соединениям (дискретная форма существования химического вещества).

Заметим, ссылаясь на доклад Б. Ф. Ормонта, что закон постоянства состава и другие стехиометрические законы могут в отдельных случаях соблюдаться и соблюдаются в отсутствие молекулярных структур, в частности для некоторых немолекулярных кри-

сталлов. Однако при этом речь не идет об универсальности этих законов. Совсем наоборот, обсуждается именно несоответствие этим законам множества соединений.

Доказательства того, что законам стехиометрии подчиняются только химические соединения молекулярного строения, а твердые химические соединения являются преимущественно немолекулярными, присутствуют в каждой из рассмотренных выше работ (доклады Б. Ф. Ормонта, В. И. Михеевой, Е. С. Макарова, Г. Б. Бокия, монографии З. И. Шептуновой, В. И. Кузнецова, Г. Б. Бокия и др.).

К этому перечню можно добавит современные формулировки:

- закон постоянства состава не распространяется на большую группу соединений переменного состава (бертоллидов) (Режим доступа: ru.wikipedia.org/wiki/);

- оказалось, что стехиометрические законы химии действительны только для молекулярных соединений, соединений с ковалентной связью, молекулярных и жидких веществ (Режим доступа: <http://www.alhimik.ru>).

Тем не менее В. Б. Алесковский утверждает, что законам стехиометрии «должны подчиняться все без исключения вещества, в том числе и все твердые вещества» (см. п. 2.1).

По всей видимости, в отношении именно таких представлений сделано следующее замечание Ю. Д. Третьякова [2. С. 10]:

«Надо признать, что влияние стехиометрических законов на формирование химических мировоззрений настолько велико, что и сейчас можно встретить немало специалистов, не понимающих совсем или понимающих неверно специфику поведения твердых тел. Следует отметить, что закон постоянства состава и другие стехиометрические законы остаются в силе для соединений с молекулярной структурой, тогда как немолекулярные химические соединения, строго говоря, всегда имеют переменный состав».

Доказательства универсальности законов стехиометрии в изложении В. Б. Алесковского непоследовательны и противоречивы.

Например, в соответствии с текстом п. 2.14 сначала со всей определенностью утверждается, что закон постоянства состава универсален, а затем следует удивительная оговорка – оказывается, что он не применим по отношению к невообразимо огромной массе твердых тел и ему подчиняются только индивидуальные твердые соединения, при этом необходимо располагать методом их воспроизводимого синтеза. Напомним, что слово «универсальный» означает «всеобъемлющий, свойственный всем».

Можно было бы согласиться с оговоркой «но», если бы она относилось к исключению, но как понимать «универсальность», которая не относится к «огромной массе»?

Считая, что известный закон постоянства состава является частным случаем вновь открываемых закономерностей, В. Б. Алесковский предлагает более общее правило, которое охватывает любые индивидуальные вещества, а именно: «Любое химическое соединение,

в том числе и атомное, имеет один единственный состав и одну единственную структуру, которые воспроизводятся, если имеется способ синтеза, который обеспечивает его получение в одном и том же надлежащем энергетическом состоянии» (см. п. 1.25).

Можно ли назвать такое правило общим по отношению к закону о постоянстве состава? Представляется, что вопросы возможной воспроизводимости состава и независимости состава от способа получения лежат в разных плоскостях, не связанных отношениями частного и общего. Напомним, что В. Б. Алесковский критиковал Б. Ф. Ормонта за аналогичные изменения закона постоянства состава, справедливо считая, что они лишают смысла закон постоянства состава (см. п. 1.18).

Воспроизводимость состава, по его мнению, доказывает, что «образование сверхмногоатомных твердых соединений постоянно-го состава вовсе не запрещено природой». Поскольку появилась возможность воспроизводства состава твердых веществ, проблему применимости закона постоянства состава для твердых соединений, а также проблему существования индивидуальных твердых соединений В. Б. Алесковский считает решенной: «Индивидуальные твердые соединения можно получить, а закон постоянства состава применим к твердым веществам».

Однако закон постоянства состава никаким запретом не служит, а просто определяет рамки применимости к определенным системам, а именно к системам, которые называются молекулярными.

Возможность воспроизведения одного и того же состава при строго определенных условиях не может быть уложена в рамки классической формулировки закона постоянства состава. Она не позволяет также делать вывод о применимости этого закона к тем системам, которые ему не соответствуют, т. е. немолекулярным системам. А несоответствие налицо – воспроизведение одинакового состава зависит от особых условий получения, а закон постоянства состава предусматривает независимость от них.

2. О толковании понятий «индивидуальное химическое соединение» и «химический индивид»

В обеих рассматриваемых нами работах В. Б. Алесковским изложены представления времен Пруста, в которых «химический индивид», «индивидуальное химическое вещество», «индивидуальное химическое соединение» применяются как тождественные понятия, при этом относящиеся к веществам постоянного состава и определенного строения (см. пп. 1.1, 2.1, 2.2). Затем следует утверждение о том, что якобы «Н. С. Курнаков постулировал существование двух типов индивидуальных химических соединений – дальтонов и бертоллидов, и указал, что первые имеют постоянный, а вторые – переменный состав» (см. пп. 1.3 и 1.4).

Приведенная интерпретация учения Н. С. Курнакова ошибочна. Напомним, что учение Н. С. Курнакова – это учение о фазах, и обнаружение самостоятельно существующих фаз переменного состава позволило расширить понятие химического индивида, или химически индивидуального вещества, которое стало включать фазы переменного и постоянного состава. Н. С. Курнаков разграничил понятия «химический индивид» и «химическое соединение», ранее тождественные, при этом химический индивид называл химически индивидуальным веществом, но не соединением. Понятие «индивидуальное химическое соединение», оставшееся по определению соединением постоянного состава, никак не могло стать одновременно соединением переменного состава, что противоречило бы здравому смыслу.

В целом ряде публикаций (см. гл. 1 настоящего издания) можно найти подтверждение тому, что согласно учению Н. С. Курнакова химический индивид – фаза постоянного или переменного состава, и только в первом случае эта фаза основана на индивидуальном химическом соединении. Можно добавить сведения из «Химической энциклопедии», согласно которым дальтониды и бертоллиды относятся к нестехиометрическим фазам, причем такое разделение введено впервые Н. С. Курнаковым [3. С. 221].

Следует подчеркнуть, что работы Н. С. Курнакова были выполнены до создания рентгеноструктурного анализа, а в результате уже первых исследований структур неорганических соединений было показано, что в них, как правило, отсутствуют молекулы.

Молекулярное строение, которое присуще индивидуальным химическим соединениям, является основным отличием последних от соединений переменного состава, к которым относится большинство твердых соединений.

3. Несостоятельность представлений о соединениях переменного состава и нестехиометрических соединениях

В. Б. Алесковский утверждает, что представления о нестехиометрических соединениях – плод недоразумения, соединения переменного состава не существуют, а фазы переменного состава вполне реальны (см. пп. 1.10, 2.7). По его мнению: «Каждому химику ясно, что любое индивидуальное соединение (а по Курнакову, бертоллиды – индивидуальные соединения) имеет только один-единственный состав. Если данное соединение меняет свой состав, то это значит, что оно превращается в другое соединение. Однако опыт, как будто, подтверждает факт существования сложных веществ переменного состава».

Получается курьезная ситуация: сначала Н. С. Курнакову приписываются несуществующие постулаты об индивидуальных химических соединениях постоянного и переменного состава, а затем, по сути, его обвиняют в незнании того, что ясно каждому химику.

Действительно, как иначе следует понимать фразу о том, что каждому химику ясно, что индивидуальному химическому соединению должен соответствовать только один состав, а Н. С. Курнаков, по словам В. Б. Алесковского, постулировал обратное – индивидуальное химическое соединение переменного состава.

Для В. Б. Алесковского «загадка», почему индивидуальные химические соединения должны иметь постоянный состав, а на опыте, как будто, получаются вещества с переменным составом?

По нашему мнению, «загадка» исчезает, если признать существование двух типов химических соединений – соединений постоянного состава, т. е. индивидуальных химических соединений, и соединений переменного состава, которые не являются индивидуальными химическими соединениями. Они носят название нестехиометрических соединений, и именно их автор не желает признавать.

Действительной загадкой можно считать строение или природу соединений переменного состава, по поводу которых у В. Б. Алесковского имеются различные мнения. Согласно приведенной информации соединения переменного состава это:

- высокомолекулярные соединения (см. п. 1.6);
- ряд однотипных соединений постоянного состава, что, якобы, нетрудно заметить (см. п. 1.11);
- смесь или твердый раствор высокомолекулярных соединений с гомологами меньшего молекулярного веса (см. п. 2.6).

На основе гипотезы о том, что соединения переменного состава являются высокомолекулярными соединениями, строится доказательство применимости законов стехиометрии в отношении твердых тел.

Во-первых, указывается, что формулы с дробными индексами неправильны, поскольку не учитывают того обстоятельства, что нестехиометрические соединения являются высокомолекулярными, а потому достаточно умножить значения индексов на 100 и формула $TaC_{0,85}$ превратится в формулу $(Ta_{100}C_{85})_n$, где n – большое целое число (см. п. 1.12).

По мнению В. Б. Алесковского, подобная формула указывает на то, что все огромное количество атомов, входящих в состав данного твердого соединения, упорядочено по законам межатомного взаимодействия таким образом, что на каждые 100 атомов тантала приходится 85 атомов кислорода. Затруднительно сказать, соответствует ли подобная математическая манипуляция действительному положению вещей, поскольку для этого нужно доказать, что существует некое структурное образование, соответствующее данной формуле. Но можно задаться вопросом, почему не применить другую целочисленную формулу $Ta_{20}C_{17}$, и тогда упорядоченность будет другая, а соотношение тем же?

Здесь уместно напомнить замечание Е. С. Макарова о том, что [4]:

«Химическая формула из средства точного выражения экспериментального состава превращается в средство той или иной теоретической интерпретации фазы, и путем «притягивания» индексов быстрым и легким путем превращают соединение переменного состава в соединение постоянного состава (конечно на бумаге и в умах читателей)».

В. Б. Алесковский считает нестехиометричность видимой, являющейся следствием отсутствия учета нескольких валентных состояний элементов. Если в эмпирической формуле некоторые элементы будут представлены в двух или нескольких валентных состояниях, то всегда будут соблюдаться правильные стехиометрические отношения (см. пп. 1.8, 2.5).

Однако закон эквивалентности в том виде, как он сформулирован в классической химии, не предусматривает возможность разной валентности одного и того же элемента в одном составе. В то же время «нестехиометрия часто подразумевает присутствие того или иного элемента более чем в одном валентном состоянии» [5. С. 14].

А. Уэллс указывает, что формулы многих неорганических соединений на первый взгляд кажутся несовместимыми с нормальными валентностями атомов. На самом деле они легко объяснимы в свете строения молекулы или кристалла. Он также отмечает, что исследования кристаллических структур привели к пересмотру многих химических формул, например, GaCl_2 – эмпирическая формула; $\text{Ga}^{\text{I}}(\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4)$ – структурная формула.

Здесь также речь идет о правильной химической структуре, т. е. структуре, в которой соблюдены валентности, при этом один и тот же элемент в структуре может иметь разную валентность. Тем не менее А. Уэллс вовсе не считает эти соединения отвечающими законам стехиометрии и рассматривает их именно как нестехиометрические соединения [5. С. 26].

В. Б. Алесковский считает ошибочной интерпретацию экспериментальных фактов, в соответствии с которой образцы одного и того же вещества, «полученные из разных месторождений в разных лабораториях или в одних и тех же лабораториях в разное время или разными способами, имеют разный состав» (см. п. 2.4).

По мнению В. Б. Алесковского, между экспериментальными данными и выводами о том, что они относятся к «одному соединению переменного состава», существует «мнимая связь», поскольку «разные образцы какого-то твердого вещества, имеющие близкие, но не одинаковые составы, это образцы не одного и того же твердого вещества с переменным составом, а разные вещества».

Он утверждает, что (см. п. 1.11):

«Нетрудно заметить, что каждое твердое вещество, которое до настоящего времени считают соединением переменного состава, в действи-

тельности является не чем иным, как рядом однотипных соединений постоянного состава, количество которых чрезвычайно велико, но не бесконечно».

Во-первых, переменность состава имеет место не только в разных образцах, полученных в разное время и в разных местах, а в одном образце при непрерывно изменяющемся составе.

Другими словами, существуют образцы, которые при их исследовании (только одного образца) обнаруживают, что их состав является переменным, и по-иному истолковать это факт невозможно. Подобный пример описан и В. Б. Алесковским (см. п. 1.10).

Во-вторых, как понимать выражение «нетрудно заметить» по поводу вопроса, спор о котором между специалистами, явно владеющими и теоретическими, и экспериментальными аспектами, ведется уже давно? Например, Д. А. Петров критикует взгляды Е. С. Макарова, которые кажутся похожими на представления В. Б. Алесковского. По мнению Макарова, «все фазы гомологической группы, независимо от того, попадают ли они под определение бертоллидной или дальтониной фазы, представляют собой непрерывный набор химических соединений или, иначе, являются химическими соединениями переменного состава» (цит. по: [6. С. 27–29]).

Обращаем внимание на то, что В. Б. Алесковский говорит о наборе соединений постоянного состава, а Е. С. Макаров – о наборе соединений переменного состава.

По мнению Д. А. Петрова, «признание химического соединения за любым однородным сплавом из бесчисленного их множества, удовлетворяющего только условию нахождения в пределах однородности фазы, означает отрицание вообще какого-либо химического соединения в пределах фазы».

Он также скептически расценивает представления о непрерывно меняющейся валентности атомов в соединениях [6]: «Отныне все химические явления, все загадочные формулы соединений, в частности в металлических сплавах, могут быть объяснены на основе нового “принципа непрерывно меняющейся валентности”».

Судить о том, на чьей стороне истина, в данном случае не входит в нашу задачу, поскольку вполне достаточно описать противоречивую и запутанную ситуацию, разобраться в которой не так просто, как нас уверяют.

4. Твердое химическое соединение, твердое тело и надмолекула

Индивидуальное твердое химическое соединение

По мнению В. Б. Алесковского, исходя из якобы общего определения химического соединения, можно принять, что однородные твердые тела, имеющие одни и те же состав, строение и молекулярную массу, представляют собой образцы одного и того же ин-

дивидуального вещества – твердого химического соединения. При этом утверждается, что одинаковые показатели плотности или других связанных с ней констант, например показателя преломления, для образцов одинакового состава, являются доказательством одинакового строения (см. п. 1.13).

Первый вопрос: о каком общем определении химического соединения идет речь? Единственное определение химического соединения, приведенное В. Б. Алесковским, это определение соединения постоянного состава, не зависящего от способа получения, т. е. индивидуального химического соединения, которое состоит из дискретных частиц – молекул одинакового состава и структуры. Из этого определения не может исходить определение твердого химического соединения, т. е. соединения, не содержащего индивидуальных молекул.

Второй вопрос практически риторический: можно ли всерьез считать одинаковую плотность образцов с одинаковым составом показателем идентичности их структур, если известно, что одному и тому же составу может соответствовать множество структур?

Несмотря на очевидное отсутствие обоснований, В. Б. Алесковский принял, что «индивидуальное твердое соединение состоит из твердых тел одного и того же состава, строения и молекулярной массы, а ряд твердых тел одного и того же строения и состава, но разных молекулярных масс, представляет собой гомологический ряд твердых соединений».

По его мнению, вопрос о существовании индивидуальных твердых соединений практически решается путем воспроизводимого синтеза, т. е. путем получения твердых тел одного и того же состава и строения.

О том, что воспроизводимость состава не является тождественной постоянству состава, не зависящего от способа получения, уже было сказано. Таким образом, решение считать индивидуальными твердыми химическими соединениями соединения воспроизводимого состава является личным мнением автора, при этом не обоснованным.

Твердое тело и надмолекула

Твердые химические соединения, согласно концепции В. Б. Алесковского, состоят из твердых тел. В более ранней его работе твердые тела были отождествлены с макромолекулами, но позднее автор отказался от таких явно несостоятельных представлений и назвал твердые тела надмолекулами.

Представления В. Б. Алесковского о надмолекуле таковы:

- 1) надмолекула – квант, структурная единица твердого вещества (см. п. 2.9);
- 2) надмолекула – устойчивая квантовая система (см. п. 2.8);
- 3) надмолекула в единственном числе является твердым телом – образцом соответствующего твердого соединения (см. п. 2.10);

4) твердое тело – надмолекула, структурная единица твердого вещества (см. п. 2.9);

5) надмолекулы являются твердым телом, поэтому процесс их образования подчиняется законам фазового превращения (см. п. 2.8);

6) монокристаллы алмаза, граната, цеолитов представляют собой надмолекулы, но и кусок каменного или древесного угля, стекла или другого некристаллического твердого тела – это тоже надмолекулы твердого вещества (см. пп. 1.19, 2.8).

Надмолекула охарактеризована как твердое тело, а твердое тело как надмолекула. В логике такие несостоятельные определения называются «кругом».

Далее, надмолекула представлена как структурная единица твердого вещества, при этом любой кусок твердого вещества можно считать надмолекулой. Подобные представления приводят к нелепому выводу о том, что структурной единицей твердого вещества является кусок твердого вещества.

Твердое тело, твердое соединение и твердая фаза

Твердое тело в «Химической энциклопедии» определено как агрегатное состояние вещества, отличительным признаком которого при нормальных условиях является, в частности, устойчивость формы [7. С. 40–44; 8. С. 501]. В свою очередь агрегатное состояние вещества по определению является фазовым состоянием. При этом отмечается, что для описания различных состояний в физике чаще используется более широкое понятие фазы. Твердая фаза – агрегатное состояние вещества, характеризующее жесткой молекулярной структурой [9; 10].

У В. Б. Алесковского смысл термина «твердое тело» понять невозможно. Предупреждая о недопустимости отождествления твердой фазы с твердым соединением, автор утверждает, что соединения переменного состава не существуют, но фазы переменного состава – вполне реальны, и они существуют в виде твердых тел разного состава (см. п. 1.16). Твердое соединение постоянного состава состоит из твердых тел одинакового состава.

Твердое тело, как было показано ранее, – это надмолекула, она же структурная единица твердого соединения, она же может представлять собой кусок твердого вещества. Но кусок твердого тела – это не что иное как твердая фаза, которую нас просят не путать с твердым соединением.

Далее, по мнению автора, если «кусок твердой фазы, которая состоит из трудноразделимой смеси множества твердых тел разного состава, раздробить, то получатся кусочки постоянного состава. Эти кусочки, собственно, и являются твердыми химическими соединениями» (см. п. 1.17).

Удивительно, но оказывается, что трудноразделимые смеси можно раздробить не просто на равные части, а совсем точно на отдельные химические соединения, к тому же с постоянным составом.

вом, причем, по уверению автора, отличающиеся иногда на один атом. Какова точность процесса дробления!

5. Основная гипотеза и химическое строение твёрдого вещества

С химической точки зрения, по мнению В. Б. Алесковского, остов – ненасыщенное высокомолекулярное образование макроскопических размеров, т. е. макрорадикал, а облегающие остов атомы или группы атомов – функциональные группы.

Предлагаемая общая теория строения твёрдых тел основана на остовной гипотезе, которая содержит следующие основные положения:

- все твёрдые вещества имеют остов – общее структурообразующее начало для всех типов веществ, вид и размерность (координационное число) которого определяют строение вещества;

- остовная модель твёрдого тела хорошо согласуется с теорией химического строения и приводит к пониманию того, что твёрдые вещества представляют собой не что иное, как надмолекулярные соединения;

- надмолекула является структурной единицей твёрдого вещества по аналогии с такой структурной единицей, как молекула в теории химического строения, сходство с молекулами состоит в том, что они являются устойчивыми квантовыми системами, но на разных уровнях развития.

Вопреки утверждениям В. Б. Алесковского, его теория не согласуется с теорией химического строения, под которой подразумевается теория А. М. Бутлерова, и которая, как известно, относится к молекулярным соединениям, в то время как твёрдые вещества имеют преимущественно немолькулярное строение. Известно, что сам А. М. Бутлеров указывал на невозможность распространения понятия о молекуле на все вещества [11. С. 103].

Из ряда работ известно, что немолькулярные соединения не подчиняются законам классической химии, в частности законам стехиометрии [12. С. 54; 13. С. 233; 14. С. 301]. При этом подчеркивается недопустимость механического переноса принципов теории химического строения с одних систем – молекул – на качественно новые системы – жидкие и твёрдые фазы, поверхностные соединения и т. д. В. И. Кузнецов в работе [12], вышедшей несколько ранее монографии В. Б. Алесковского, утверждает, что структурные теории твёрдого тела начинают создаваться на принципиально иной основе по сравнению со структурной теорией органических соединений (классической теорией строения А. М. Бутлерова).

Нельзя не отметить противоречивость представлений В. Б. Алесковского, который, с одной стороны, утверждает, что «остовная мо-

дель твердого тела хорошо согласуется с теорией химического строения и приводит к пониманию того, что твердые тела представляют собой не что иное, как надмолекулярные соединения», а с другой – считает, что «развиваемый взгляд на природу твердого тела, конечно, нуждается в доказательствах, и прежде всего это относится к тому, что в структуре любого твердого тела можно обнаружить сверхмногоатомный надрадикал – остов».

6. О единой квантовомеханической системе и разновидностях химических соединений

В текстах В. Б. Алесковского часто используется понятие «единая квантовомеханическая система» в качестве критерия химического соединения, особенно в отношении таких своеобразных веществ, как поверхностные, сорбционные, контактные соединения, соединения включения и др. В. Б. Алесковский указывает, что такой критерий, как наличие общей электронной структуры, дает этим соединениям «право гражданства» среди химических соединений.

Важно отметить, что В. Б. Алесковский не только применяет указанное понятие, но и приводит значительный экспериментальный материал по исследованию электронных конфигураций различных типов соединений (аморфных, кристаллических) и, в частности, электронное строение твердого вещества, содержащего примеси. Эти исследования показывают, что исходное – чистое – вещество и вещество, полученное добавлением в него примесей, это разные твердые химические соединения, поскольку им отвечают разные конфигурации электронов.

Такие квантовомеханические представления применительно к химическим системам, очевидно, согласуются с представлениями В. И. Кузнецова [12. С. 83] и З. И. Шептуновой [15. С. 200], которые рассматривали единую систему взаимодействующих ядер и электронов как основную характеристику химического соединения, позволяющую объединить две противоположные формы их существования – дискретную и непрерывную.

Тем не менее В. Б. Алесковский свои представления строит исходя из:

- устаревшего уже к 1914 г. определения понятия химического индивида и тождественного ему для того времени понятия индивидуального химического соединения;
- неверной интерпретации учения Н. С. Курнакова;
- отрицания существования нестехиометрических соединений и соединений переменного состава;
- утверждения о подчинении твердых немолекулярных химических соединений законам стехиометрии и, в частности, закону постоянства состава и т. д.

В результате теоретические построения В. Б. Алесковского оказались крайне противоречивыми и необоснованными.

Литература

1. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1977.
2. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974.
3. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. II.
4. Макаров Е. С. К вопросу об определении понятия химического соединения // ЖНХ. 1956. Т. I. С. 1591.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1.
6. Петров Д. А. О неправильных взглядах в химии в вопросе о химическом соединении и химической связи // Докл. на совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
7. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 40–44.
8. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. V. С. 501(994).
9. Режим доступа: [http://www.glossary.ru/cgi-bin/gl_sch2.cgi?RAjwljgyt:!!xuxyu9to 9!il\\$lxwig](http://www.glossary.ru/cgi-bin/gl_sch2.cgi?RAjwljgyt:!!xuxyu9to 9!il$lxwig).
10. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki>.
11. Жданов А. Очерки методологии органической химии. М.: Высш. шк., 1960.
12. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973.
13. Будрейко Н. А. Философские вопросы химии. М.: Высш. шк., 1970.
14. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
15. Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.

4.2.2. Концепция А. Я. Угая (по статье «Особенности химии немолекулярных (координационных) структур»¹)

В аннотации к статье сказано, что автор на базе имеющегося собственного материала по химии полупроводников обсуждает общие вопросы координационных структур и дает современное определение химического соединения.

Ниже следуют фрагменты из статьи и наш комментарий к ним.

¹ СОЖ. 1996. № 3. С. 28–33.

1. Понятие химического соединения

Химическое соединение – однородное вещество постоянного или переменного состава с качественно отличным химическим или кристаллохимическим строением, образованное из атомов одного или нескольких элементов. Характерной особенностью химического соединения является однородность.

В «Основах химии» Д. И. Менделеев пишет: «Ближайший предмет химии составляет изучение однородных веществ... 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, т. е. веществ переменного состава в области гомогенности.

К тому же современное учение не делает принципиального различия между 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, т. е. твердый раствор не обладает качественно отличным кристаллохимическим строением. В отличие от них твердое химическое соединение переменного состава характеризуется присущим только ему кристаллохимическим строением. Поэтому в противоположность твердым растворам свойства соединения переменного состава резко отличаются от свойств составляющих веществ.

Итак, качественно отличное химическое или кристаллохимическое строение – важнейшая особенность химического соединения. Химическому соединению присуще только ему свойственное химическое или кристаллохимическое строение. В химическом или кристаллохимическом строении главное – химическая связь, ее природа. Химические соединения отличаются от смесей именно наличием химической связи.

Классическая химия к химическому соединению относилась лишь химические индивидуумы, состоящие из атомов различных элементов. Поэтому, например, молекула кислорода с характерным для нее химическим строе-

нием и специфическими свойствами не считалось химическим соединением.

В действительности понятие химического соединения относится к соединению атомов друг с другом. Соединяющиеся атомы могут принадлежать либо одному, либо нескольким элементам. Поэтому все простые вещества также являются химическими соединениями.

2. Химическое строение вещества, немолекулярные (координационные) структуры

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 молекул определяются природой составляющих ее атомов, их количеством и химическим строением молекулы.

Таким образом, первоначально теория химического строения относилась к химическим соединениям, имеющим 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 г.) общехимической теорией и для ее обоснования пользовался примерами как органических, так и неорганических молекул.

Подавляющее большинство (95–97 %) кристаллов неорганических соединений не имеют молекул в узлах кристаллической решетки, т. е. характеризуются координационной структурой. 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 правильно, поскольку более широкое понятие химического строения включает в себя структуру, т. е. внутреннее строение вещества. А структурой обладает любое вещество независимо от того, образуют составляющие атомы дискретные молекулы или не образуют.

Неслучайно 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 фундаменталь-

ной 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.

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 и приложима как к органическим, так и неорганическим объектам.

3. Отклонение от стехиометрии

Природа отклонения от стехиометрии в соединениях переменного состава состоит в том, что при любых температурах, отличных от абсолютного нуля, в реальном кристалле существуют дефекты структуры. Возникновение дефектов в реальных кристаллах приводит к образованию 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 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 стехиометрии. Постоянный и неизменный химический состав наблюдается только для молекул и 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 веществ характерна немолекулярная форма 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.

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.

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 молекулярную структуру, отношения массовых количеств могут быть представлены дробными числами.

Комментарии

1. О критериях химического соединения

1.1. Первой характерной особенностью современного понятия химического соединения А. Я. Угай считает однородность, опираясь при этом на авторитет Д. И. Менделеева и его определение из «Основ химии» (1868–1870).

Известно, что развитие химии и применение новых методов исследования структуры вещества привело к необходимости пересмотра многих представлений, и без учета изменений, прошедших почти за полтора века, невозможно вести речь о современном определении понятия химического соединения.

Существует ряд исследований отечественных авторов, посвященных развитию представлений о химическом соединении, которые отражают иной взгляд на однородность.

Например, З. И. Шептунова в работе [1. С. 204] пишет, что «однородность не является критерием химического соединения, поскольку смесь может быть гомогенной и не быть соединением, и наоборот, система может быть микрогетерогенной и представлять химическое соединение».

При формулировании общего понятия химического соединения нельзя не принимать во внимание ставший уже хрестоматийным

факт существования синтетических высокомолекулярных химических соединений, которые являются «типичным примером неоднородности систем как в отношении весов молекул, так и в отношении особенностей структур отдельных молекул» [2–5].

П. М. Зоркий в статье, опубликованной в «Соросовском образовательном журнале», отмечает, что практически невозможно сформулировать универсальный критерий однородности вещества [6. С. 47–56].

По мнению П. М. Зоркого, определение химического соединения через понятие «фаза», которое связано с понятием «однородность», а точнее «гомогенность», мало помогает при характеристике предмета химии.

Это же обстоятельство было отмечено в докладе Б. Ф. Ормонта [7. С. 1458–1471].

1.2. Другим критерием химического соединения А. Я. Угай считает «наличие химической связи, которое, собственно, и отличает химическое соединение от смесей».

Безоговорочное утверждение о том, что именно химическая связь отличает химическое соединение от механической смеси, в работе, относящейся к 1996 г., выглядит по меньшей мере необоснованным. Действительно, к этому времени уже более 30 лет были известны молекулы без химической связи [8–9].

Кроме того, в последней редакции «Химической энциклопедии» появилась статья о топологических соединениях, характеризующихся тем, что отдельные части молекулы связаны механической (топологической) связью, которая определяется не химическим взаимодействием, а специфическим расположением ее компонентов [10. С. 611].

На рубеже 1980–1990-х годов сформировалась новая область знаний, получившая название «супрамолекулярная химия». Объектом изучения супрамолекулярной химии служат почти исключительно невалентные взаимодействия: водородная связь, электростатические взаимодействия, гидрофобные силы, структуры «без связи» [11. С. 32–38].

Как видно, современные представления о химическом соединении не согласуются с представлениями А. Я. Угая.

1.3. Еще один критерий химического соединения сформулирован А. Я. Угаем как «особое, свойственное только данному соединению химическое или кристаллохимическое строение». Словосочетание «особое, свойственное только данному соединению строение», не несет никакого химического содержания и не отражает какие-либо признаки определяемого объекта.

Если речь идет о соединениях постоянного состава (молекулярных химических соединениях), то их химическое строение – это структура молекулы, которая характеризуется химической струк-

турной формулой, и как следует из учения А. М. Бутлерова, каждому соединению соответствует только одна вполне определенная структурная формула. Для определения химического строения здесь не требуются никакие лишние слова и выражения.

В случае немолекулярных соединений дело обстоит совсем иначе, поскольку возникает проблема характеристики структуры или строения этих соединений, что оказалось совсем не простой задачей.

Именно по этой причине до сих пор отсутствует общепринятое определение химического соединения, включающее как молекулярные, так и немолекулярные соединения.

В отношении строения немолекулярных соединений предоставлена не очень внятная информация.

Во-первых, сообщается ставшая хрестоматийной истина о том, что внутренним строением обладают не только молекулярные соединения. Затем как новый взгляд преподносится положение о том, что учение А. М. Бутлерова является общехимической теорией строения химических соединений и зависимости их свойств от химического строения. Разница, оказывается, только в том, что «для веществ, не имеющих молекулярного строения, вводится понятие кристаллохимического строения».

Во-вторых, немолекулярные химические соединения представлены как кристаллические химические соединения, в то время как существуют и некристаллические химические соединения немолекулярного строения.

Что касается кристаллохимического строения, то А. Я. Угай считает его превращенной формой химического строения молекул применительно к координационным структурам. При этом кристаллохимическое строение охарактеризовано как «порядок расположения и природа связи атомов в пределах элементарной ячейки, их взаимное влияние друг на друга, а также распределение электронной плотности, величины эффективных зарядов».

Представляется, что при обсуждении вопроса о строении химического вещества необходимо указывать на то, что молекулярные и немолекулярные структуры, в том числе кристаллические, – это принципиально разные структуры: в первом случае имеет место дискретное строение, во втором – непрерывное.

Порядок расположения и природа связи атомов в пределах элементарной ячейки – это характеристика кристаллической структуры, причем разные химические соединения могут иметь одинаковую кристаллическую структуру, и наоборот, одно и то же химическое соединение может иметь разные кристаллические структуры [12. С. 531–532].

Кристаллохимическое строение – понятие, не тождественное кристаллической структуре [13]. Как указывает А. Уэллс, кристал-

логафы, изучая строение кристалла, «не стремились интерпретировать структуры твердых тел так, как это требуется для химика в отношении структурных формул. В результате часть химии твердых тел выделилась в еще один самостоятельный подраздел – кристаллохимию».

Он также отмечал, что кристаллохимические и химические единицы не совпадают. Элементарная ячейка может содержать и содержит более, чем одну базисную химическую единицу, соответствующую простейшей химической формуле. Между химической формулой твердого соединения и его структурой не существует прямой связи [14. С. 23–26].

В основе кристаллохимической систематики лежат химический состав и атомная кристаллическая структура веществ [15. С. 237–247]. В кристаллохимии имеет место такое понятие, как «кристаллохимическая формула», которое даже не упоминается в работе А. Я. Угая, несмотря на то, что именно с этим понятием связана характеристика строения кристаллического химического соединения.

В. И. Урусов рассматривает кристаллохимические формулы как химические формулы, несущие некоторую кристаллохимическую информацию, при этом отмечает, что, к сожалению, не существует единой системы кристаллохимических дополнений к химическим формулам [16. С. 165–166].

В. Н. Сережкин также утверждает [17], что «до настоящего времени унифицированный метод записи кристаллографических формул неорганических и координационных соединений на основании кристаллоструктурных данных по существу отсутствует».

Таким образом, основополагающие вопросы строения кристаллических химических соединений оказались не только не рассмотренными, но и неточно представленными.

Нельзя не сказать и о том, что определение понятия химического соединения, в основе которого лежат такие признаки, как качественно новое строение, переменность и постоянство состава и химическая связь, было дано Е. С. Макаровым еще в 1953 г. [19. С. 1595].

2. Химические соединения и растворы

При обосновании критерия «качественно новое и качественно отличное строение» А. Я. Угай проводит противопоставление химических соединений и растворов.

2.1. По мнению А. Я. Угая, жидкие растворы, хотя и имеют «переменный состав», отличаются от химических соединений тем, что «в них отсутствуют молекулы с качественно новым химическим строением».

Во-первых, отметим, что сходство химических соединений и растворов в классической химии усматривается не в переменности состава, а в однородности; именно однородность делает их сход-

ными с химическими соединениями, а непостоянство состава приближает их к механическим смесям [18. С. 213].

Во-вторых, известно, что Д. И. Менделеев считал жидкие растворы неопределенными соединениями, т. е. соединениями переменного состава, и, судя по тексту, приведенной статьи, А. Я. Угай согласен с этими представлениями.

Действительно, после фразы «В качестве неопределенных соединений с переменным составом Д. И. Менделеев приводил примеры растворов и сплавов» не следует ни уточнений, ни пояснений, ни возражений. Тем не менее в дальнейшем речь идет о различии между жидкими растворами и химическими соединениями, заключающемся якобы в том, что в жидких растворах отсутствуют молекулы с принципиально новой структурой. И никаких объяснений по поводу представлений Д. И. Менделеева о растворах как неопределенных соединениях!

Следует заметить, что с представлениями Д. И. Менделеева о растворах не все так просто.

С одной стороны, Д. И. Менделеев писал (цит. по: [19. С. 1592]):

«Растворы составляют еще не решенную задачу естествознания, потому что будучи химическими соединениями, они не подчиняются законам атомизма или кратных отношений и не представляют таких скачков и разрывов, какими отличаются определенные химические соединения».

С другой стороны [20. С. 39]:

«Д. И. Менделеев затратил много усилий, чтобы найти в них (Растворах. – Е. У.) соединения, подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений, или, как принято их называть, определенные соединения. В результате он пришел к заключению, что растворы в основе своей представляют именно определенные соединения, переменность состава которых обусловлена диссоциацией и ассоциацией сольватов, т. е. сложных молекулярных соединений, растворенных друг в друге и в избытке растворителя».

Наконец, поскольку речь идет о современных представлениях, сошлемся на «Химическую энциклопедию», в которой сказано, что [10. С. 184–190]:

«В растворах могут быть образованы молекулярные комплексы из одинаковых молекул (ассоциаты) или разных (сольваты)».

Отметим также, что молекулярные комплексы – это химические соединения, которые могут иметь переменный состав, хотя исходный состав входящих в них молекул сохраняется, причем молекулярные комплексы рассматривают часто как особый вид координационных соединений [12. С. 116–117].

Таким образом, утверждения А. Я. Угая не согласуются ни с учением Д. И. Менделеева, ни с современными представлениями.

2.2. Различие между химическими соединениями переменного состава и твердыми растворами, по мнению А. Я. Угая, заключается в следующем:

- твердый раствор не обладает качественно отличным кристаллохимическим строением, он имеет строение компонента-растворителя;

- в отличие от них твердое химическое соединение переменного состава характеризуется присущим только ему кристаллохимическим строением, поэтому в противоположность твердым растворам свойства соединения переменного состава резко отличаются от свойств составляющих веществ.

В то же время из последней редакции «Химической энциклопедии» [12. С. 221–222] следует, что «обычно нестехиометрические соединения рассматривают как твердые растворы избыточных атомов компонентов в основном веществе».

Здесь химические соединения и твердые растворы не противопоставляются друг другу, а находятся скорее в соотношении род-вид, т. е. твердые растворы – структурный вид нестехиометрического химического соединения.

Вопрос о том, что твердые растворы можно рассматривать как непрерывные химические соединения, обсуждается давно. В частности, в докладе Е. С. Макарова со ссылкой на С. Т. Конобеевского приведена следующая цитата [19. С. 1590]:

«Атомы растворенного компонента, занимая в решетке позиции, ранее занятые атомами растворителя, могут трактоваться и как раствор, и как химическое замещение. Здесь два, казалось бы, различных типа связи – межмолекулярная и внутримолекулярная – объединяются. По-видимому, есть все основания считать твердое растворение за особый вид химического взаимодействия в духе Менделеева–Курнакова. Если принять, что кристаллы заступают место молекул, то на твердые растворы можно смотреть как на непрерывные химические соединения».

Справедливости ради необходимо сказать, что и современные представления не лишены противоречивости при рассмотрении твердых растворов даже в пределах одного и того же источника информации. Например, статья о твердых растворах в «Химической энциклопедии» содержит следующие несогласованные положения:

- «Твердые растворы могут при распаде образовывать химические соединения, характеризующиеся упорядоченным расположением частиц в кристаллической решетке, в отличие от статистического беспорядка в расположении частиц, характерного для твердых растворов» [10. С. 506];

- «Твердые растворы как внедрения, так и замещения могут быть неупорядоченными – со статистическим распределением атомов в решетке, либо полностью упорядоченными, с определенным расположением ато-

мов разного сорта относительно друг друга. Упорядоченные твердые растворы иногда называют сверхструктурами» [10. С. 507].

При такой ситуации представления А. Я. Угая выглядят в лучшем случае недостаточно обоснованными, поскольку не учитывают известных на данный момент времени обстоятельств.

Не является безусловным и утверждение о том, что «в противоположность твердым растворам свойства соединения переменного состава резко отличаются от свойств составляющих веществ». На самом деле, свойства твердых растворов отличаются и иногда очень сильно от свойств чистых компонентов, на что было указано еще в 1906 г., Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным [10. С. 507].

Изменение состава твердого раствора позволяет изменять в широких пределах свойства сплавов, полупроводниковых материалов, ионных проводников, ферритов, лазерных материалов и т. п. и получать материалы с нужными свойствами.

3. Химическое строение вещества и немолекулярные (координационные) структуры

3.1. Судя по названию статьи, А. Я. Угай отождествляет понятия «немолекулярные» и «координационные», а из контекста и определения понятия химического соединения следует, что немолекулярные соединения – это кристаллические химические соединения.

Координационные структуры представлены в тексте как немолекулярные структуры, характеризующиеся наличием кристаллической решетки, т. е. кристаллические структуры.

В справочной химической литературе определение понятия «координационные структуры» найти не удалось, в то же время имеются понятия «координационные соединения» и «координационная связь», которые ассоциированы с комплексными соединениями [21. С. 464–470].

Строение комплексных соединений характеризуется формой многогранников – координационных полиэдров. При этом подчеркивается, что многообразие типов координационной химической связи обуславливает разнообразие структурных типов молекул координационных соединений, а также кристаллических структур твердых тел.

В [21] же указано, что представления о координационных полиэдрах относятся как к изолированным молекулам, так и к молекулам вещества в любом агрегатном состоянии. В бесконечных кристаллических структурах координационные полиэдры укладываются различным образом в более сложные комбинации.

Далее, из школьных учебников известно, что координационная теория была первоначально предложена для объяснения строения комплексных соединений, а затем оказалась плодотворной для кристаллохимии [18. С. 582].

На основании приведенных сведений можно утверждать, что А. Я. Угай ошибочно представляет координационные структуры как только немолекулярные и только кристаллические структуры. Термин «координационные структуры» в химической литературе (не справочной) применяется не как тождественный термину «кристаллические структуры» или противоположный молекулярным структурам, а в ином аспекте.

Известно, что кристаллические структуры подразделяют на гомодесмические (координационные) и гетеродесмические, причем первые образуют пространственный каркас, а для вторых характерно наличие структурных фрагментов (островные, цепочечные, слоистые) [21. С. 531].

Например, Г. Б. Бокий пишет [15. С. 236]:

«Кристаллохимия внесла в химию точные знания межатомных состояний. Этот признак может быть положен в основу классификации. Пользуясь этим признаком, можно, прежде всего, разделить все структурные типы на 5 категорий: **координационные** (Выделено мною. – Е. У.), островные, цепочечные, слоистые, каркасные».

Координационное строение вещества не обязательно связано с наличием кристаллической решетки. Например, известно, что структуру оксидных стекол образуют координационные полиэдры, аналогичные таковым в кристаллах, но их сочленение не имеет строгого порядка и периодичности, как в кристаллах [22. С. 49–55].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что термин «координационные структуры» имеет двоякий смысл: с одной стороны, его используют для обозначения одного из типов кристаллических структур, а с другой – для обозначения любой структуры, построенной по координационному принципу, в том числе аморфной.

В любом случае все сказанное выше о понятии «координационные структуры» не согласуется с терминологией, используемой в статье А. Я. Угая.

4. Отклонения от стехиометрии

4.1. Автор пишет, что природа отклонения от стехиометрии в соединениях переменного состава состоит в том, что в реальных кристаллах существуют дефекты структуры, возникновение которых приводит к образованию твердых растворов. Из этого следует, что соединения переменного состава – это твердые растворы, что явно противоречит представлениям того же автора, рассмотренным ранее. Далее, сообщается, что «истинная 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».

Коль скоро статья посвящена координационным структурам, то следовало бы представить кристаллохимическую формулу NaCl ,

которая имеет следующий вид: $[\text{NaCl}_{6/6}]^{3\infty}$, где 6 означает координационное число в структуре, т. е. каждый атом (ион) Cl окружен шестью атомами (ионами) натрия, а значок 3∞ показывает, что структура NaCl координационная, т. е. этот мотив распространяется в трех измерениях до бесконечности [15. С.240–241].

4.2. По мнению А. Я. Угая, в настоящее время стехиометрические законы химии формулируются с учетом единства молекулярной и немолекулярной форм существования вещества. В частности, закон постоянства состава изложен им в следующей редакции:

«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».

Во-первых, впервые аналогичная формулировка, как и новые формулировки других законов стехиометрии, была предложена в докладе Б. Ф. Ормонта [7. С. 1469], т. е. полвека назад.

Во-вторых, позднее В. Б. Алесковский справедливо заметил, что прибавление к формулировке закона постоянства состава слов «состав зависит от условий получения в случае немолекулярных соединений» лишает его смысла [23. С. 165].

Резюме

1. Предложенное в статье А. Я. Угая определение понятия химического соединения не является ни современным, ни состоятельным по следующим причинам:

- аналогичное определение было предложено еще в 1953 г. на Совещании по определению понятия химического соединения, при этом оно не было принято как достойное общего признания;

- необоснованно преувеличена значимость критерия «однородность», что приводит к исключению из числа химических соединений высокомолекулярных, поверхностных, контактных и других химических соединений, которые не отвечают традиционному требованию однородности;

- не учтены достижения топологической, или супрамолекулярной, химии, что приводит к непризнанию «соединений без химической связи»;

- представлено некорректное разделение химических соединений на молекулярные и координационные при отождествлении последних с немолекулярными и кристаллическими, что приводит к исключению из числа немолекулярных соединений аморфных химических соединений.

2. Толкование многих терминов, используемых автором, не соответствует как общепринятым («Химическая энциклопедия»), так и применяемым в публикациях других авторов при отсутствии каких-либо пояснений.

Литература

1. *Шептунова З. И.* Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.
2. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Г. Клайна. М.: Мир, 1965. Т. II.
3. Энциклопедия полимеров. 1972. Т. I. С. 797.
4. *Киреев В. В.* Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992.
5. Энциклопедия полимеров. 1982. Т. II. С. 320–326.
6. *Зоркий П. М.* О фундаментальных понятиях химии // СОЖ. 1996. № 9.
7. *Ормонт Б. Ф.* Современное учение о химическом индивиде и некоторые основные законы химии // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7.
8. *Шилл Г.* Катенаны, ротаксаны, узлы. М.: Мир, 1973.
9. *Дмитриев И. С.* Молекулы без химической связи. Л.: Химия, 1980.
10. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. IV.
11. *Пожарский А. Ф.* Супрамолекулярная химия // СОЖ. 1997. № 9.
12. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. II.
13. Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1984.
14. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. I.
15. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
16. *Урусов В. И.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987.
17. *Сережкин В. Н.* Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1986. Т. 31.
18. *Глинка Н. Л.* Общая химия. Л.: Химия, 1977.
19. *Макаров Е. С.* К вопросу об определении понятия химического соединения и общей классификации химических соединений // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7.
20. *Кузнецов В. И.* Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973.
21. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1992. Т. III.
22. *Шульц М. М.* Стекло: структура, свойства, применение // СОЖ. 1996. № 3.
23. *Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978.

4.2.3. О строении стекла

В данном разделе рассмотрены следующие работы:

- А. А. Анпен «Химия стекла»;
- Шульц М. М., Мазурин О. В. «Современные представления о строении стекол и их свойствах»;
- материалы Семинара-дискуссии по определению понятия «стеклообразное состояние», проведенного в Институте химии силикатов РАН в 1994 г.;
- Шульц М. М. «Стекло: структура, свойства, применение».

4.2.3.1. А. А. Анпен «Химия стекла»¹

1. Стеклообразное состояние – промежуточное между кристаллическим и жидким. При варке стекла происходят различные явления: разложение компонентов шихты в период спекания и плавления, их химическое взаимодействие, растворение твердых частиц в расплаве, удаление газов и т. д.

2. Существуют три теории строения стекла, иногда несовместимые:

- кристаллитная теория;
- теория аморфной непрерывной сетки;
- теория аморфной дифференцированной сетки.

3. Общеизвестно, что при варке стекла компоненты вступают в химическое взаимодействие и образуют между собой химические соединения. Однако вопрос о природе образующихся в стеклах соединений до сего времени не нашел общепринятого решения.

В природе существует два типа соединений: определенные и неопределенные, т. е. соединения постоянного и переменного состава.

Двойные определенные и неопределенные соединения можно выразить соответственно в виде формул $aA \cdot bB$ и $xA \cdot yB$, где А и В – вещества, образующие соединения, а и b – определенные постоянные числа, x и y – переменные; любые в некоторых пределах числа. В случае силикатов А и В представляют окислы, из них один SiO_2 . Законы симметрии кристаллических решеток не допускают сочетания компонентов в любых соотношениях. В стеклообразных системах кремнезем может вступать в соединение со многими другими окислами в любых соотношениях.

Ныне установлено, что металлы, сплаваясь между собой, могут образовывать разнообразные химические соединения переменного в пределах одной фазы состава.

Если возможным и обычным является образование соединений переменного состава (неопределенных соединений) между атомами, то еще более естественной кажется возможность образования неопределенных соединений между окислами по крайней мере в некоторых их сочетаниях.

¹ Анпен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974.

Примером этих соединений следует считать силикатные, боратные и другие оксидные стекла. С этой точки зрения натриевокремнеземным стеклам можно приписать единую формулу $\text{SiO}_2 \cdot [\text{NaO}]_{0 \rightarrow 1}$. Формулами такого типа можно изображать составы самых различных стекол.

4. Образование соединений переменного состава между атомами основано на постепенном изменении валентностей атомов при изменении состава реакционной среды, тогда как образование оксидных стекол не обусловлено этим требованием.

Сущность неопределенных химических соединений в силикатном стекле заключается, прежде всего, в статистическом распределении ионов металлов в среде кремнекислородного скелета. Однако статистическое распределение ионов металлов не означает отсутствия химического взаимодействия ионов с кремнеземной сеткой.

Склонность силикатов к образованию неопределенных химических соединений проявляется также в форме явлений изоморфизма. Изоморфное взаимное замещение катионов и отчасти анионов (O_2^- , F^- , OH^-) сообщает многим силикатам переменный и неопределенный состав, т. е. приводит к образованию неопределенных химических соединений.

Что касается изоморфного замещения катионов, входящих в каркас, то оно управляется одинаковыми законами как для кристаллического, так и для стеклообразного состояний. Это вытекает из того факта, что в стеклообразном состоянии в основном сохраняются правильные геометрические формы тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, слагающих каркас. При замещении ионов Si^{4+} другими кристаллохимическими подобными ионами, как то Al^{3+} , B^{3+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , Be^{2+} и др., в структуре стекол, богатых щелочами или другими компонентами основного характера, может возникать единый «смешанный» скелет.

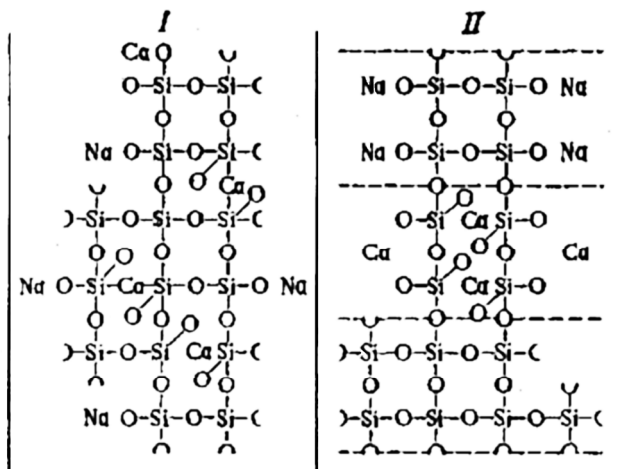
5. Рассмотренные представления о стекле, как о неопределенном химическом соединении, не являются единственно реальными. При благоприятных условиях вязкая стеклообразующая среда неопределенного состава способна распадаться на микроучастки определенного состава — образуются определенные химические соединения.

Приведем конкретный пример.

Состав $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 15\text{SiO}_2$ может быть представлен либо в виде единой формулы $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{36}$ (неопределенное химическое соединение), либо в виде суммы формул: $2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 4\text{CaSiO}_3 + 7\text{SiO}_2$ и т. п. («смесь» определенных химических соединений).

Различная структура стекла, находящегося в этих двух состояниях, показана на рисунке (рис. 100 в работе А. А. Аппена. — *Е. У.*). Схемы I и II, представленные на рисунке, являются плоскостными, а потому условными. Истинное расположение ионов Na^+ , Ca^{2+} в пространстве иное: они находятся в окружении в среднем 5–7 ионов кислорода, а последние могут иметь по соседству, кроме кремния, 2–3 иона Me^{1+-2+} .

На рисунке не показана также беспорядочность каркаса, т. е. произвольность углов Si—O—Si в пределах от 106 до 180° .



Плоскостные схемы монотонно-непрерывной (I) и дифференцированной непрерывной (II) структуры стекла состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 15\text{SiO}_2$

I – ионы Na^+ и Ca^{2+} расположены статистически;

II – ионы Na^+ и Ca^{2+} расположены дифференцированно

Схема II дает наглядное представление о том, как могут возникать в стеклах определенные химические соединения, образующие микрообъемы разного состава без разрушения каркаса. Это так называемые химические, но не фазовые неоднородности. Они не имеют физических поверхностей раздела.

6. *Структурные факторы, оказывающие влияние на свойства стекла.* Координационное состояние катионов – это понятие в кристаллохимии важнейшее.

Зависимость свойств кристаллических ионных соединений от их структуры обуславливается двумя факторами:

1) характером пространственного расположения и способом связи координационных полиэдров;

2) координационными числами катионов относительно ионов кислорода.

Кристаллохимическое координационное число неравнозначно координационным числам Вернера; кристаллохимики пользуются понятием о координационном числе для описания взаимного расположения ионов в кристалле, а химики пользуются этим понятием в приложении к единичной комплексной молекуле.

Комментарии

1. В 1970-х годах А. А. Аппен указывает на три теории строения стекла, которые, по его мнению, иногда несовместимы, а в 1990-х годах специалисты говорят о тенденции к объединению ранее созданных концепций. В частности, речь идет об объединении кри-

сталлитной гипотезы и концепции непрерывной неупорядоченной сетки (см. ниже материалы семинара).

2. Принимая деление химических соединений на два типа – определенные и неопределенные, т. е. соединения постоянного и переменного состава, А. А. Аппен добавляет к ним двойные определенные–неопределенные соединения.

Сущность неопределенных химических соединений в силикатном стекле заключается в статистическом распределении ионов металлов в среде кремневокислородного скелета, в то время как образование соединений переменного состава между атомами основано на постепенном изменении валентности атомов при изменении состава реакционной смеси.

А. А. Аппен рассматривает стеклообразование в связи со способностью оксидов-стеклообразователей к образованию пространственных каркасов в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

В связи с этим свойства стеклообразных веществ определяются такими структурными факторами, как степень связности кремнекислородного каркаса, координационное состояние катионов, поляризация и компактность упаковки ионов.

3. Автор обращает внимание на то, что в стекле «неопределенный состав может распадаться на микроучастки определенного состава, образуя определенные химические соединения». В связи с этим возникает вопрос: можно ли считать микроучастки определенного состава собственно химическими соединениями и правильно ли представлять систему, содержащую такие образования, в виде суммы формул определенных и неопределенных химических соединений, т. е. в виде «смеси».

Представляется, что в данном случае сущность химической системы не должна характеризоваться как состав или смесь, и подтверждением тому может служить ее структурная формула (см. рисунок, схема II), которая представляет собой целостную систему.

К такому же выводу приводят, по нашему мнению, аргументы самого автора, а именно:

- микрообъемы определенного состава не разрушают каркас, т. е. они находятся в структуре сетки;
- эта неоднородность химическая, а не фазовая.

Другими словами, никаких новых соединений определенного состава, которые могли бы быть выделены, не образовалось.

Однако в современных источниках существует иное толкование, согласно которому «координационная сетка (каркас) рассматривается как неопределенное химическое соединение, а структурные группы в стекле – как определенные химические соединения» [1].

По поводу данного толкования необходимо заметить следующее:

– А. А. Апен не считал единственно реальным рассмотрение представлений о стекле как о неопределенном химическом соединении;

– фрагменты координационной сетки, имеющие определенный состав, можно назвать определенными соединениями в духе учения Н. С. Курнакова об одновременном существовании двух форм химических соединений, но при этом следует иметь в виду, что это не те индивидуальные химические соединения молекулярного строения, которые можно выделить из фазы и рассматривать как самостоятельный объект;

– именно поэтому нами подчеркивается утверждение автора о том, что фрагменты определенного состава связаны с каркасом.

М. М. Шульц и О. В. Мазурин [2] также обращают внимание на то, что изображение отдельных групп атомов, составляющих стекло, в виде молекулярной формулы является недопустимым, поскольку эти молекулы не существуют.

4. В работе А. А. Аппена отмечено важное обстоятельство, заключающееся в том, что «кристаллохимическое координационное число неравнозначно координационным числам Вернера; в кристаллохимии пользуются понятием о координационном числе для описания взаимного расположения ионов в кристалле, а химики пользуются этим понятием в приложении к единичной комплексной молекуле».

Оценку координационного числа для стеклообразных веществ предлагается проводить лишь косвенным путем, например сопоставлением влияния соответствующего оксида на показатель плотности или показатель преломления.

Литература

1. Режим доступа: <http://www.upackoff.ru/103/>.
2. Шульц М. М., Мазурин О. В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. М.: Наука, 1988.

4.2.3.2. М. М. Шульц, О. В. Мазурин «Современные представления о строении стекол и их свойствах»¹

1. Согласно предложению Н. В. Соломина стеклом называется материал, в основном состоящий из стеклообразного вещества (О разработке научной терминологии по стеклу (стеклообразное состояние). Л., 1971).

Таким образом, термин «стекло» следует считать техническим термином в отличие от научного термина «стеклообразное вещество». Эти понятия имеют четкий физический смысл.

¹ Шульц М. М., Мазурин О. В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. М.: Наука, 1988.

В настоящее время имеется возможность определять с помощью рентген-электронной спектроскопии соотношение мостиковых и немостиковых кислородов в стекле.

Термины «стекло» и «стеклообразное состояние» не имеют до сих пор однозначного толкования.

Стеклообразное состояние – одна из форм существования некристаллических (аморфных) твердых тел. Веществом в стеклообразном состоянии (стеклообразное вещество) называют твердое некристаллическое вещество, образовавшееся в результате охлаждения жидкости со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации во время охлаждения.

Термин «стеклообразное вещество» уже однозначно подразумевает, что речь идет о твердом теле. На производстве используется термин «размягченное стекло» и даже «расплавленное стекло».

2. Термин «строение стекла» означает описание двух, хотя и тесно связанных, но разных аспектов – геометрии взаимного расположения атомов или ионов, составляющих стекло (такое описание можно назвать описанием структуры стекла), и характера химической связи между составляющими стекло частицами.

Элемент-кислородные полиэдры не должны сколь-нибудь существенно отличаться от аналогичных полиэдров у кристаллов. Соответственно первые координационные сферы около многозарядных атомов А у стекла и кристаллов близки.

Иначе говоря, в стекле имеет место ближний порядок. Однако углы $A-O-A$ у стекол в отличие от кристалла оказываются различными. В результате во вторых координационных сферах у стекол наблюдаются существенные отклонения от упорядоченности, которые по мере удаления от центрального атома увеличиваются. Начиная с определенного расстояния от центрального атома, вероятность нахождения любого атома в заданной точке пространства никак не связана с положением центрального атома. То есть дальний порядок в стекле в отличие от кристалла отсутствует.

Основой структуры кристаллического кварца и кварцевого стекла являются кремнекислородные тетраэдры. Введение в стекло модифицирующих оксидов приводит к разрыву связи $Si-O-Si$. В результате наряду с мостиковым кислородом появляется дополнительный немостиковый кислород.

Понятия о мостиковых и немостиковых кислородах и о степени связности стеклообразной сетки (т. е. о среднем числе мостиковых кислородов, приходящихся на один структурный узел) оказались чрезвычайно удобными для интерпретации влияния состава стекол на их свойства.

3. Полимерность строения оксидных, халькогенидных и многих других типов неорганического стекла определяет факт отсутствия в этих стеклах образований молекулярного типа.

Несмотря на то что в научной литературе по стеклу время от времени встречаются в явном или неявном виде представления об отдельных атомных группах в обычных оксидных стеклах, как о молекулах, это связано либо с заведомо ошибочными представлениями о строении таких стекол, либо с небрежностью изложения.

В литературе нередко встречается изображение отдельных групп составляющих стекло атомов как бы в молекулярной форме: SiO_2 , NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и т. д.

Между тем уже несколько десятилетий тому назад Мюллером была предложена и с тех пор в отечественной литературе нашла самое широкое распространение рациональная форма записи структурных узлов и групп атомов в полимерных сетках стеклообразных оксидов и их смесей, которая наиболее точно отражает действительную химическую природу этих образований. Заключается она в следующем.

В полимерной сетке каждый мостиковый кислород принадлежит одновременно двум элемент-кислородным полиэдрам. Поэтому, например, на кремнекислородный тетраэдр приходится только половина каждого из принадлежащих ему кислородов.

Если мостиковыми являются все четыре кислорода такого тетраэдра, как это имеет место в кварцевом стекле, то запись тетраэдра должна иметь следующую форму $\text{SiO}_{4/2}$. По стехиометрии это, естественно, эквивалентно записи SiO_2 , однако в структурном плане первый вариант несравненно точнее второго.

С другой стороны, немостиковые кислороды полностью принадлежат какому-то одному структурному узлу, отрицательный заряд немостикового кислорода компенсируется малозарядным (например, щелочным) катионом. В этом случае запись узлов, содержащих соответственно один или два немостиковых кислорода, будет выглядеть следующим образом: $\text{SiO}_{3/2}\text{ONa}$ и $\text{SiO}_{2/2}(\text{ONa})_2$.

Таков же принцип изображения и любых других вариантов структурных узлов.

Очевидно, что соотношение Na/Si в структурном узле $\text{SiO}_{3/2}\text{ONa}$ соответствует дисиликату натрия ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$), а в структурном узле $\text{SiO}_{2/2}(\text{ONa})_2$ – метасиликату (Na_2OSiO_2).

Из кристаллохимии известно, что кристаллы состава дисиликатов щелочных металлов имеют слоистое строение, кристаллические метасиликаты – цепочечное. Поэтому вполне вероятно, что и стекла, близкие по составу к дисиликатам и метасиликатам щелочных металлов, тоже имеют соответственно слоистую и цепочечную структуру.

В работах Бокриса с сотрудниками рассматриваются возможности другого варианта структуры расплавов и соответственно стекол, содержащих значительное количество оксидов. Отмечается, что кремнекислородные тетраэдры могут образовывать дискретные кольца, как одинарные – шестичленные ($\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$) и восьмичленные ($\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$), так и двойные – тоже шестичленные ($\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$) и восьмичленные ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$).

Ионы-модификаторы в этом случае соединены ионными связями с не-мостиковыми, несущими отрицательный заряд ионами кислорода, число которых определяет суммарный отрицательный заряд кольца, представляющего собой многозарядный анион.

Предположение о том, что многие расплавы силикатов состоят из дискретных образований, Бокрис с сотрудниками выдвинули для объяснения электрических свойств расплавленных силикатов. Других доказательств реальности таких структур для силикатных расплавов и стекол неизвестно.

4. Вопрос о координационных состояниях атомов в структуре стекол пока в общем случае не решается с той же определенностью, как для кристаллов. В сетке стекла образуются структурные узлы по типу комплексов ионов с избыточными отрицательными зарядами.

5. Косвенным методом определения координационных чисел в элемент-кислородных полиэдрах, информативным для ряда случаев, является анализ свойств расплавов и стекол. Один из способов, позволяющих оценить координацию по кислороду в стеклах того или иного элемента, заключается в сопоставлении влияния соответствующего оксида на плотность или показатель преломления как стекол, так и кристаллов. Подробно этот подход был разработан в работах А. А. Аппена.

В последние десятилетия появились новые методы определения координации отдельных ионов. Применение ЯМР позволяет определить координацию бора, рентгеновская спектроскопия дает информацию о координации алюминия.

Применение рентгеноструктурного анализа для выяснения строения аморфных веществ и, в частности, стекол оказывается более сложным, чем для выяснения строения кристаллов.

6. В любом неоднocomпонентном расплаве или стекле неизбежны тепловые флуктуации концентраций, иначе говоря, неоднocomпонентные расплавы химически неоднородны. Исследования показали, что во многих случаях структура химически неоднородных областей оказывается очень сложной.

Комментарии

1. М. М. Шульц и О. В. Мазурин, ссылаясь на работы Н. В. Соколомина, предлагают рассматривать термины «стекло» и «стеклообразное вещество» как разные, причем первый – как технический, а второй – как научный. Стекло – это материал, состоящий из стеклообразного вещества. При этом подчеркивается, что оба термина до сих пор не имеют однозначного толкования.

2. В силу того, что введение в силикатное стекло, основу структуры которого составляют кремнекислородные тетраэдры, модифицирующих добавок приводит к разрыву связей Si—O—Si , предлагается применять понятия о «мостиковых» и «немостиковых» кислородах.

Понятие о мостиковых и немостиковых кислородах имеет четкий физический смысл, а их соотношение свидетельствует о степени связности стеклообразной сетки и может быть определено спектроскопическими методами.

Среднее число мостиковых кислорода, приходящихся на один структурный узел, отражает степень связанности стеклообразной сетки и рассматривается как удобный вид рациональной записи структурных узлов и групп атомов в полимерных сетках стеклообразных оксидов. Однако современные исследования показывают, что разрыв связи Si—O—Si приводит к образованию трех видов сеточных дефектов: кислородных, кремниевых и комплексных.

К кислородным дефектам относятся «немостиковый» и «междоузельный» кислород, причем «немостиковый» кислород является основным сеточным дефектом. Комплекс из двух немостиковых кислорода образует пероксидный мостик. Группа кремниевых дефектов состоит из кремниевых вакансий, междоузельного кремния и трехвалентного кремния. Существуют и другие виды дефектов, например примесные, каналные. Поскольку в настоящее время дефекты рассматриваются как структурные особенности кристаллических и некристаллических веществ, которые придают им специфические свойства, при описании структуры необходимо учитывать все основные виды дефектов стекла.

3. Справедливо обращается внимание на ошибочное изображение отдельных групп атомов «как бы в молекулярной форме». В то же время обоснование этого замечания не представляется безусловным.

По мнению авторов, факт отсутствия образований молекулярного типа в оксидных, халькогенидных и других неорганических стеклах предопределен полимерностью их строения. Вопрос в том, что подразумевается под полимерностью строения, если иметь в виду существующую в химической литературе терминологию.

Строение полимера, как известно, – это взаимное расположение в пространстве структурных элементов (подсистем), образующих макроскопическое тело полимера, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними. При этом главной подсистемой является макромолекула, из которой построены вторичные структуры полимера и надструктуры [2. С. 550]. Макромолекула – это молекула полимера [3. С. 636]. Как видно, строение стекла не укладывается в рамки указанных определений, поскольку оно не содержит никаких молекул, а, по утверждению авторов, представляет собой непрерывную сетку, которую называют полимерной.

Согласно существующему определению полимерная сетка – это трехмерная пространственная структура, образованная соединением (сшиванием) макромолекул полимеров или отверждением реакционноспособных олигомеров. Такие полимеры называют сетча-

тыми, трехмерными, или сшитыми. Топологическую структуру сетчатых полимеров характеризуют концентрацией узлов сшивки и иногда молекулярно-массовым распределением цепей между узлами [4. С. 335–336].

Структура стекла тоже представляет собой пространственную трехмерную сетку, но построена она из элемент-кислородных полиэдров, связанных между собой кислородными мостиками Si—O—Si . В пустотах кремнекислородной решетки находятся катионы щелочных или щелочно-земельных атомов, которые способны на обмен с другими катионами и, в частности, на ион водорода [5. С. 324]. Подобная структура не соотносится с понятием «полимерная сетка», которое сформулировано в энциклопедиях (другого определения не существует).

Более логичной представляется терминология А. А. Аппена, который подчеркивает, что правильное говорить не о «степени полимеризации», а о степени связанности анионных радикалов.

Именно наличие «связи» или, что то же самое, скелета, сетки, каркаса в структуре кристаллических силикатов обуславливают их способность к стеклообразованию [6. С. 70].

4. Неудачным представляется термин «стеклообразная сетка», поскольку он не несет содержательной информации о структуре сетки в отличие, например, от таких терминов, как «бесконечная», «пространственная», «непрерывная трехмерная», сетка из элемент-кислородных полиэдров, где любое прилагательное дает представление о некоем структурном аспекте – непрерывность, структура из кремнекислородных полиэдров и т. д. Термин «стеклообразная» не только не является структурной характеристикой сетки в силу его неопределенности, он не совместим с понятием «сетка» с точки зрения лингвистики, если учесть, что сетка является воображаемой геометрической фигурой, а не изделием или материалом.

Поэтому не всякое определение, прилагаемое к словам «сетка» или «решетка» будет образовывать правильное по смыслу словосочетание. Стеклообразное, так же как твердое, жидкое или газообразное, – характеристика физического состояния вещества. Странно было бы называть воображаемую фигуру твердой или жидкой, а сочетание «стеклообразная сетка» относится к тому же ряду «странных» терминов.

Литература

1. Структура аморфных материалов и природа дефектов в них: Электр. учеб. пособие // Режим доступа: <http://193.232.254.145/edu/X-rays/%D0%AD%D0%BB%D1%83%D1%87%D0%B5%D0%B1%D0%BD%D0%B8%D0%BA/Приветствиии.htm>, 17.05.2010 г.
2. Энциклопедия полимеров. 1977. Т 3.

3. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2.
4. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. IV.
5. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1974.
6. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974.

4.2.3.3. Определение понятия «стеклообразное состояние» (по материалам семинара-дискуссии в Институте химии силикатов РАН, Москва, 1994 г.)¹

Семинар состоялся 4 февраля 1994 г. в Санкт-Петербурге в Институте химии силикатов РАН.

Во вступительном слове С. В. Немилов представил краткий критический обзор опубликованных дискуссионных статей и отметил трудности выработки определения понятия «стеклообразное состояние», связанные с разными принципами подхода исследователя к изучению стекла. По мнению С. В. Немилова, исходя из представлений неравновесной термодинамики, «стеклообразное состояние – это равновидность лабильного состояния жидкой фазы» [1. С. 511–514].

Из выступления В. А. Лихачева

Вопрос о том, что такое «стекло», имеет давнюю историю, но до сих пор не решен. Ответ на него, удовлетворяющий всех специалистов, несмотря на кажущуюся простоту, не удастся сформулировать до тех пор, пока не будет договоренности о том, какие из известных признаков следует принимать во внимание при определении понятия «стекло».

По очень грубой классификации можно указать на три их группы:

- по происхождению вещества;
- по его семейства;
- по его строению.

Анализ показывает, что все рекомендации основаны на принятии за основу одного или нескольких из названных признаков. Так, в определении «стекло есть аморфное вещество, получаемое закалкой из расплава» содержится два признака: метод получения вещества и его строение.

Если считать, что стекло есть такое вещество, в котором присутствуют «непрерывные сетки атомов с оборванными связями», то здесь за основу принимается структурный признак.

Если в основу определения стекла положить технологию его изготовления с каким-либо дополнительным структурным требованием, может получиться конфуз в случае получения двух идентичных по структуре веществ по резко отличающимся технологиям, например закалкой и пластическим деформированием.

¹ Материалы Семинара-дискуссии по определению понятия «стеклообразное состояние», проведенного в Институте химии силикатов РАН в 1994 г. // Физика и химия стекла. 1994. Т. 20, № 5. С. 658–678.

Если требования рентгеноаморфности и резкой закалки из расплава считать очевидным, то (рентгеноаморфный) быстро охлажденный битум следует отнести к стеклу, а медленно охлажденный битум – просто к аморфному веществу.

Если будет установлено, что мягкие моды или оборванные связи более типичны для рентгеноаморфных каменных углей, но почти не встречаются в «обычных» стеклах, то именно уголь придется воспринимать как стекло, а оконное стекло называть «стеклом» будет неправильно.

Ясно, что до тех пор, пока не удастся точно установить, как организована атомно-молекулярная архитектура рентгеноаморфных материалов, выделять среди них категорию веществ, относящихся к стеклам, по их структурам преждевременно.

Представляется, что в примере со стеклом не следует придавать большого значения чистоте терминологии. По моему мнению, нужно лишь договориться о таких принципах определения понятия «стекло», которые будут исторически справедливыми, в научном плане непротиворечивыми, а в практическом отношении приемлемыми.

По-видимому, нет сомнения, что стекла составляют специальную группу более обширного класса веществ, которые принято называть аморфными или рентгеноаморфными, чтобы отличать их от кристаллических или квазикристаллических.

Для двух последних типична регулярная Лауэ-дифракция, в то время как у первых она может возникать лишь в очень узких пучках, что свидетельствует о наличии среднего порядка. Но каков он и какова его роль в организации структуры стеклообразного или аморфного состояния – до сих пор неясно.

Неясно и то, по какому критерию следовало бы выделять стекло в отдельный класс аморфных веществ. Лишь один из них очевиден: локальная плотность всех веществ, которые принято именовать стеклами, близка к плотности кристаллов аналогичного состава. Среди кристаллофизиков эту плотность часто называют «рентгеновской».

Тем не менее битум или аморфный каменный уголь не принято называть стеклами. Точно так же редко кто именует стеклом плотный рентгеноаморфный кремний, хотя неясно, почему он лишь рентгеноаморфный, а силикатное стекло не только рентгеноаморфно, но еще и является «настоящим стеклом».

Стеклами принято называть некоторые рентгеноаморфные, т. е. некристаллические вещества, обладающие локальной плотностью, близкой к кристаллической. К стеклам, как правило, не относят аморфные полупроводники, аморфные каменные угли, битум, сажу и очень мелкие некристаллические кластеры.

Из выступления В. С. Минаева

В дискуссиях постоянно употребляются два термина: «аморфное вещество» и «стклообразное вещество», причем без разъяснений. Терминологические аспекты применения этих и близких к ним определений про-

анализированы в монографии В. С. Минаева «Стеклообразные полупроводниковые сплавы». Показано, что такие ученые, как Р. Л. Мюллер, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц, считают «стеклообразное» частным случаем «аморфного». Д. Торнбалл говорит о том, что между ними нет качественного различия, а Б. Ормонт – что нет оснований отождествлять «стеклообразное» и «аморфное» состояния.

Хотелось бы, чтобы в будущих дискуссиях при применении этих терминов для облегчения взаимопонимания авторы указывали, какой из этих трех точек зрения они придерживаются. Впрочем, могут быть и другие точки зрения.

Так, в упомянутой монографии, например, говорится, что термин «аморфное», по мнению автора, полностью устарел и вообще не должен применяться, и что в мировой науке уже давно применяется термин «некристаллическое вещество».

Некристаллическое вещество, с нашей точки зрения, можно подразделить на две разновидности – «стеклообразное вещество» и «ультрадисперсное вещество», а также высушенные гели, химически и электрохимически полученные осадки, не имеющие кристаллической структуры, и т. д.

В этом случае отпадает необходимость применения термина «аморфное», что не избавляет от необходимости иметь строгое научное определение как стеклообразного, так и ультрадисперсного вещества.

Такие определения могут быть предложены с какой-то надеждой на успех их признания, если авторы определений придерживаются какой-то конкретной концепции строения некристаллического вещества и его разновидностей.

В последние годы усилилась тенденция к объединению ранее созданных концепций строения стекла, начавшаяся с относительно удачной попытки объединения кристаллической гипотезы А. А. Лебедева и концепции непрерывной неупорядоченной сетки В. Захариасена в полимерно-кристаллитную концепцию, одним из основных авторов которой, по видимому, нужно назвать Е. А. Порай-Кошица.

Тенденция к объединению различных концепций является положительной, и потому мы продолжаем сейчас развивать полимерную полиморфно-кристаллоидную концепцию строения стекла.

Стеклообразное состояние – разновидность твердого некристаллического состояния, в котором находится стеклообразное вещество. Структурным признаком стеклообразного вещества является сосуществование множественности элементов структуры, присущих полиморфным модификациям, объединенным в полимерную сетку.

Из выступления И. И. Черемисина

Определение понятия в принципе должно содержать только необходимые, достаточные и экспериментально подтвержденные его признаки. Достаточной представляется следующая формулировка: «Стеклообразное состояние – это конденсированное, рентгеноаморфное, термодинамически неравновесное или метастабильное состояние вещества».

По первому признаку из рассмотрения исключаются такие состояния вещества, как плазма и газообразное состояние. По второму признаку исключается кристаллическое состояние вещества. По третьему признаку стеклообразное состояние отделяется от жидкого состояния, поскольку последнее состояние в принципе является термодинамически равновесным.

Из выступления М. Д. Бальмакова

До сих пор является дискуссионным вопрос о природе стеклообразного состояния, далека от своего окончательного решения проблема терминологии по стеклу. Дискуссии по данной проблеме полезны, но все же не столь эффективны по ряду причин.

Одна из них в том, что микроскопическая теория стеклообразного состояния еще далека от своего завершения, а использование одних лишь макроскопических понятий и прочих терминов, не имеющих достаточно однозначного микроскопического определения, вряд ли позволит существенно продвинуться в решении проблемы терминологии по стеклу.

Создается впечатление, что, исходя из макроскопических понятий, вообще невозможно дать какое-либо принципиально новое определение термина «стекло».

Г. Тамман еще в 1930-е годы утверждал, что «имеется чрезвычайно близкое сходство между стеклообразным и жидким состояниями». Если конкретизировать рассматриваемое сходство как близость соответствующих структур, то можно прийти к следующему определению: «Стеклом называется твердое вещество со структурой, близкой к одной из структур расплава того же химического состава».

Отнюдь не случайно в данном определении критерий близости основан на структуре, а не на чем-либо другом.

Во-первых, практически все физико-химические свойства конденсированных сред являются непрерывными функциями структуры.

Во-вторых, определение идеального кристалла фактически основано на его структуре.

В рамках логики, в частности, четко сформулированы основные приемы определения понятий (*Кондаков Н. И.* Логический словарь-справочник. М.: Наука, 1975. С. 720). Так, вышеприведенное определение термина «стекло» является определением через ближайший род (твердое вещество) и видовое отличие (близость структур стекла и расплава).

Правильно или неправильно рассматриваемое определение термина «стекло»? Об этом можно судить по тому, охватывает или не охватывает оно все стекла и только стекла. Однако в данном случае трудно избежать субъективизма. С позиций конструктивизма по поводу структур жидкости и стекла вообще бессмысленно говорить о близости данных структур, пока они не построены. Можно лишь надеяться на актуальность в будущем обсуждаемого определения термина «стекло».

Из выступления Ю. Ф. Шепелева

В определении стеклообразного состояния должна отражаться структурная направленность. Отнесение материала к тому или иному классу веществ по наличию какого-то определенного свойства – такая классификация имеет право на существование, но она может очень отдаленно коррелировать со структурой вещества.

Определение же стеклообразного состояния как состояния со структурой переохлажденной жидкости переносит дискуссию о природе стеклообразного состояния с одного предмета на другой, а именно на то, что собой представляет структура переохлажденной жидкости и по каким признакам можно считать данный материал стеклом.

Возможно, более наглядно было бы подходить к определению стеклообразного состояния исходя из особенностей строения кристаллического вещества.

В кристаллическом состоянии существуют два основных типа соединений: молекулярные и координационные. В координационных соединениях взаимодействие между структурными фрагментами сравнимо со взаимодействием между атомами внутри фрагмента и поэтому молекулы как таковые отсутствуют. Оба типа соединений могут существовать в неупорядоченном состоянии.

Если неупорядоченность молекулярных веществ возникает из-за нерегулярной стыковки молекул и изменения в некоторых случаях их конфигурации, то неупорядоченность координационных соединений обусловлена:

- множественностью структурных фрагментов, реализующихся в этой фазе;
- многообразием способов сочленения фрагментов;
- наличием нежестких в определенных пределах степеней свободы, например углов поворота фрагментов относительно друг друга.

В неупорядоченных молекулярных системах ближний порядок наблюдается в пределах молекулы. В неупорядоченных координационных системах имеет место структурированность в пределах нескольких длин межатомных связей (около 10 Å), которая размывается на более дальних расстояниях. Особенностью координационной системы является наличие трехмерного каркаса из достаточно прочных химических связей.

Может быть, имеет смысл за неупорядоченными молекулярными системами оставить название аморфные; неупорядоченное состояние координационных соединений определить как стеклообразное?

Из выступления Е. А. Порай-Кошица

«Идеальное» стекло, однофазное и однокомпонентное, построено из пространственно неупорядоченной сетки атомов (или ионов), например из тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ или из треугольников $\text{BO}_{3/2}$ (стеклообразный кремнезем, или стеклообразный борный ангидрид).

В конце 1930-х годов после исторических работ В. Х. Захариасена и Б. Е. Уоррена с сотрудниками на долгие годы воцарилась гипотеза непрерывной беспорядочной, но вполне гомогенной сетки, конечно, различной

для различных сортов стекол. С ней конкурировала кристаллитная гипотеза Лебедева.

В эти же годы Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц сообщили о существовании областей химической неоднородности в неоднocomпонентных стеклах.

Окончательное доказательство существования химически неоднородного строения в стеклах было получено Е. А. Порай-Кошицем и Н. С. Андреевым в 1958 г. в результате открытия рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ), возможность которого отрицалась Б. Е. Уорреном. Острые дискуссии между сторонниками однородного строения любых стекол и сторонниками химически неоднородного строения стекол кончились полной победой последних благодаря этому открытию.

В дискуссиях по проблеме научной терминологии по стеклу предложен ряд концепций. Заметим, что любая из этих концепций нуждается не только в каком-то согласовании между собой, но, что особенно важно, в доказательстве с помощью прямых структурных методов.

Сейчас развитие этих методов позволяет сказать, что мы находимся на пороге выяснения детальной формы и природы нанометрического и среднего порядков в стеклах – определении структуры комплексов Крoг-Му и кластеров (нанометрический масштаб), а также их сочетаний в среднем порядке.

После этого неизбежно появится новая, более точная формулировка ответа на вопрос, что такое стекло и стеклообразное состояние, и отпадут некоторые из концепций.

Конечно, и на этом этапе развития наука о стекле не остановится, и мы и в будущем будем неоднократно дискутировать на тему: «Что такое стекло?».

Из выступления В. Н. Филиповича

Определение «Стекло есть переохлажденный затвердевший без кристаллизации расплав» мне представляется весьма информативным и содержательным. Из этого определения следует, что:

- в структуре стекла в смысле взаимного расположения атомов нет ничего такого, что принципиально отличало бы ее от структур расплава;

- структура твердого стекла не является термодинамически равновесной, поскольку в процессе охлаждения расплава в нем не успели произойти перемещения структурных единиц, приводящие к зарождению кристаллов;

- стеклование расплава не является каким-либо термодинамическим фазовым переходом, а является кинетическим процессом (эксперимент показывает, что твердость стекла возникает постепенно благодаря росту вязкости расплава);

- главным условием образования стекла является достаточная малость скорости зарождения и роста кристаллов в охлаждаемом расплаве.

Отсюда следует, что все термодинамические и кинетические факторы, уменьшающие скорость зарождения и роста кристаллов, способствуют

стеклообразованию и должны быть включены в критерии стеклообразования.

Остановимся на вопросе, можно ли называть стеклами твердые вещества с неупорядоченной (некристаллической) структурой, получаемые иным путем, нежели охлаждение расплава. Сюда относятся пленки, получаемые напылением; «метамиктные стекла», получаемые при воздействии ударных давлений, а также при бомбардировке кристаллов нейтронами; золь-гель-стекла и т. д.

Такие вещества с неупорядоченной структурой не подпадают под определение стекла как переохлажденной без кристаллизации жидкости. Эти вещества можно, однако, назвать стеклами, но с обязательным упоминанием о способе их получения.

Мне представляется естественным, что в определение стекла включается способ его получения, так как тем самым подчеркивается термодинамическая неравновесность, неоднозначность его структуры.

В отношении структуры стеклоподобных веществ определение стекла как переохлажденной жидкости несет в конечном счете правильную информацию, хотя исходная структура стеклоподобного вещества может быть весьма специфической, так что использование термина «стекло» для него невозможно без указания способа получения.

Можно, конечно, дать определение стекла через структуру, например как твердого монолитного или порошкообразного материала с неупорядоченной, некристаллической структурой, но это определение будет гораздо менее информативным и содержательным физико-химически.

Из выступления Л. А. Байдакова

К решению проблемы определения понятия «стекло», по-видимому, следует подходить дифференцированно. Первый подход может быть связан с современными достижениями науки о строении стекла и его электронной структуре. Такой подход развивается М. Д. Бальмаковым.

Другой подход должен базироваться на свойствах стекла, установленных многолетней человеческой практикой. Для этого специалистам необходимо договориться о том, какие свойства (признаки) стекла считать необходимыми и какие достаточными. Эти свойства, по сути дела, будут являться ключевыми понятиями (словами), с помощью которых можно определить понятие «стекло».

По моему мнению, необходимыми признаками, присущими большинству стекол и многим кристаллам, являются:

- 1) твердое состояние вещества;
- 2) полимерность структуры;
- 3) изотропность физических свойств.

Первый необходимый признак очевиден и не требует доказательства.

Что касается второго, то я исхожу из представлений Р. Л. Мюллера и др., из которых следует, что неорганические стекла и тем более органические – это полимерные структуры, составляющие, на мой взгляд, большинство по сравнению с молекулярными стеклами.

Р. Л. Мюллер пишет: «Чем протяженной каркас ковалентных атомных цепочек и атомных сеток, тем с большим затруднением должна протекать укладка их в геометрически упорядоченные структуры... Нитчатые структуры типа $(-S-)_n$, $(-Se-)_n$, $(-CH_2-)_n$ и тому подобные могут в расплаве давать медленно упорядочивающиеся сплетения».

Третий необходимый признак – изотропность физических свойств – также очевиден.

К достаточным признакам стекла, на мой взгляд, относятся:

- неупорядоченность структуры;
- наличие температуры стеклования.

Предлагается следующее определение: «Стекло – это твердое вещество, обладающее полимерной неупорядоченной структурой, температурой размягчения (стеклования) и изотропными физическими свойствами».

Такое определение неявно включает в себя количество (?! – Е. У.) вещества и способ его получения. Способ должен быть таким, чтобы можно было получить количество вещества, достаточное для измерения его свойств.

Из выступления М. Д. Михайлова

По-видимому, основным признаком стекла, выделяющим его среди других видов некристаллического состояния, является соответствие его структуры и свойств одному из метастабильных состояний – состоянию метастабильной жидкости, хотя и существующему при другой температуре. Таким образом, стеклообразное состояние – это замороженное состояние метастабильного равновесия.

Стеклу чаще всего противопоставляют аморфные пленки как иной вид некристаллического состояния, и подходы здесь самые разные – от признания принципиального различия этих двух видов некристаллических материалов, что характерно для специалистов, изучающих «классические» стекла, до утверждений о том, что это – одно и то же состояние.

Существует по крайней мере одно принципиальное отличие аморфных пленок от стекла, состоящее в том, что при их получении отсутствует исходное состояние конденсированной фазы, находящейся в состоянии метастабильного равновесия из-за того, что пленка растет путем присоединения к поверхности роста частиц паровой фазы.

Вопрос в данном случае состоит в том, всегда ли это приводит к иному результату с точки зрения структуры и свойств полученного состояния, или, другими словами, существует ли действительно граница между этими двумя состояниями, которую можно четко обозначить.

Для сопоставления этих двух состояний удобно сравнивать результаты исследований свойств образцов одного и того же состава, но полученных разными способами. Однако однозначно разграничить на основании экспериментальных данных стеклообразное и аморфное состояния можно не всегда.

Из выступления О. В. Мазурина

Мы здесь не обсуждаем введение совсем новых терминов, а стремимся точнее определить термины, которые существуют в мире очень давно и применяются чрезвычайно широко. Попытка коренным образом изменить смысл термина в сознании сотен тысяч или даже миллионов специалистов во всех развитых странах мира безнадежна, а следовательно, и вредна, так как затруднит взаимопонимание между разными группами специалистов.

Законы построения систем терминов требуют обязательного согласования друг с другом значений всех терминов, имеющих общий корень.

Хотя термины «стеклообразование» и «стеклование» во время дискуссии и упоминались, но никто не подвергал сомнению правомерность использования этих терминов в тех единственных значениях, которые уже не один десяток лет являются однозначными и общепризнанными. Это именно те значения, которые наиболее четко выявляются для специалистов (причем не только по стеклу, но и по разным иным дисциплинам) в следующих устойчивых словосочетаниях: «диаграмма стеклообразования», «область стеклообразования», «интервал стеклования» и «температура стеклования». «Оторвать» термин «стекло» от указанных двух терминов недопустимо.

В процессе настоящей дискуссии впервые на моей памяти был четко поставлен вопрос о том, следует ли стеклами называть все некристаллические твердые вещества или только те из них, структура которых близка к структуре жидкости.

Но ни один сторонник совмещения понятий «стекло» и «некристаллическое твердое вещество» не попытался сформулировать ответ на вопрос, какой смысл пытаться лишать специалистов уже имеющегося традиционного термина «стекло» и предлагать им какой-либо другой (какой?) термин с тем же значением?

Необходимо попытаться сформулировать определение, охватывающее примерно тот же круг веществ, которые издавна назывались и называются подавляющим числом специалистов сейчас стеклами.

В то же время надо:

- осовременить это определение по сравнению с существовавшими ранее;

- учесть наиболее логичным образом возможности получения твердых некристаллических веществ так называемыми нетрадиционными методами (некоторые из которых получают все более и более широкое применение и становятся тем самым уже вполне традиционными);

- учесть отсутствие четкой физической границы между «стеклом» и «не стеклом», связанное с постепенностью затвердевания и замораживания структуры стеклообразующих веществ при их переходе из жидкого состояния в стеклообразное и обратно и т. д.

Выступление С. В. Немилова (заключительное слово)

Сегодня дать признаваемое всеми определение понятия «стеклообразное состояние» невозможно. По-видимому, наиболее общей могла бы стать формулировка типа «стекло – это определенный класс неупорядоченных систем». Требуется дополнение – какой именно класс, и в этом существо дискуссии.

По моему глубокому убеждению, причина наших дискуссий скрывается в порочности марксистско-ленинской философии, которую нам навязывали много десятилетий. Согласно этой философии «материя – это объективная реальность, данная нам в ощущениях». Я не отрицаю того, что материя реально существует. Но я отрицаю то, что представление о мире, которое каждый интеллектual носит в себе (а иногда и публикует в печати), должно быть одним и тем же для всех.

Внутри каждого из нас существует свой образ мира соответственно той системе ценностей (определений, аксиом, системы логики, морали и т. п.), которую каждый принимает в меру своей профессиональной ориентации, уровня образования и способностей. Марксистская философия неизбежно требовала от нас поиска единой («объективной») картины мира («реальности»), а это в принципе невозможно. У каждой группы людей система ценностей своя. Эти «системы ценностей» у каждого человека могут перекрываться, перекрещиваться, и поэтому появляются эклектические определения.

Я попытался сформулировать термодинамическое определение стеклообразного состояния (неэклектическое), т. е. в рамках только термодинамических ценностей.

В рамках системы представлений неравновесной термодинамики меня должен понять каждый термодинамик, но может и не согласиться с ним человек, не стоящий достаточно надежно на общепринятой термодинамической почве.

Такие системные представления существуют только внутри нашего сознания, они исчезают только тогда, когда исчезают полностью носители конкретного системного сознания.

Для меня очевидно, что в этом случае «сознание определяет бытие», т. е. система сознания окружающего мира определяет и наше действительное отношение к предметам и явлениям этого мира и, конечно, к определениям того, что собой представляют предметы этого мира.

По-видимому, с этой точки зрения, и любые эклектические определения стекла (т. е. основанные на сочетании разных принципов систематизации явлений, признаков) также правомочны, но они всегда будут выглядеть неполными для широкого круга специалистов.

Дискуссия, участниками которой мы были, по своему существу явилась демонстрацией разных типов системного подхода к проблеме стеклообразного состояния, но не более того. Обсуждение того, какое определение вернее или полнее, никакого смысла не имеет.

В формировании моего мировоззрения большую роль сыграл русский философ Н. А. Бердяев. Я допускаю и другую систему философии как другую систему ценностей в определении самого способа познания мира и не настаиваю на единственности своей точки зрения.

Комментарии

1. В определении стеклообразного состояния, данном *С. В. Немилым* во вступительном слове, стекло отнесено к жидкой фазе. В то же время практически все участники семинара считают стеклообразное вещество твердым некристаллическим телом, а такие авторы, как М. М. Шульц, О. В. Мазурин и Л. А. Байдаков, полагают, что этот факт даже не требует доказательств.

С. В. Немил считает, что его определение согласуется с «представлениями неравновесной термодинамики», и каждый, кто стоит на ее позициях, правильно поймет его, а остальных следует считать как «ненадежно стоящих на общепринятой термодинамической почве».

2. *В. А. Лихачев* совершенно справедливо считает, что характеристика стекла по технологическому признаку (способу получения) с добавлением признаков строения (аморфный материал) приводит к конфузу, и что необходимо знать структуру на микроуровне, т. е. атомно-молекулярное строение:

«Пока не удастся точно установить, как организована атомно-молекулярная архитектура рентгеноаморфных материалов, выделять среди них категорию веществ, относящихся к стеклам по их структурам, преждевременно».

Пока структура не установлена, специалистам следует договориться о том, какое определение понятия «стекло» их устраивает. Предлагается исходить из следующих соображений:

- стеклами принято называть некоторые рентгеноаморфные, т. е. некристаллические вещества, обладающие локальной плотностью, близкой к кристаллической;

- к стеклам, как правило, не относят аморфные полупроводники, аморфные каменные угли, битум, сажу и очень мелкие некристаллические кластеры.

С точки зрения логики, т. е. законов образования понятий, предложенное определение относится к отрицательным определениям, т. е. представленным перечислением объектов, не относящихся в данном случае к стеклам, которые чаще всего являются несостоятельными [2].

Является ли плотность показателем, который позволяет однозначно выделить среди рентгеноаморфных стеклообразные вещества? Это вопрос к специалистам.

3. *В. С. Минаев* обращает внимание на то, что термины «стеклообразное» и «аморфное» по-разному толкуются специалистами.

Одни считают «стеклообразное» состояние частным случаем «аморфного», другие не видят между ними качественного различия, а третьи не находят оснований для отождествления «стеклообразного» и «аморфного» состояний.

Сам автор полагает, что термин «аморфное вещество» устарел и его следует заменить применяемым в мировой науке термином «некристаллический», при этом дается определение, которое, по нашему мнению, практически не раскрывает сущности понятия, а именно:

«Стеклообразное состояние – разновидность твердого некристаллического состояния, в котором находится стеклообразное вещество».

Разновидностями некристаллического вещества автор считает стеклообразные и ультрадисперсные вещества, полагая, что при этом отпадает необходимость давать определение термину «аморфное». В то же время М. Д. Михайлов считает разновидностями некристаллического вещества аморфное и стеклообразное вещества, а это означает, что стеклообразное состояние не признается аморфным. Как видно, термин «некристаллическое вещество» не избавляет от путаницы.

Заметим, что в настоящее время существует еще один термин – «рентгеноаморфное вещество», который имеет физическое содержание, определяемое методом рентгеновской дифракции [3].

4. *И. И. Черемсин* предлагает подходить к определению понятия с точки зрения требований формальной логики, согласно которым определение должно содержать только необходимые, достаточные и подтвержденные экспериментом признаки, которым, по его мнению, соответствует следующая формулировка:

«Стеклообразное состояние – это конденсированное, рентгеноаморфное, термодинамически неравновесное или метастабильное состояние вещества».

Следует отметить, что в определении использован термин «конденсированное состояние», который является родовым для жидкого и твердого агрегатных состояний. Автор подчеркивает, что признак «термодинамически неравновесное» или «метастабильное состояние» позволяет отделить стеклообразное состояние от жидкого, поскольку последнее «в принципе является термодинамически равновесным».

Однако это не помешало С. В. Немилову определить стеклообразное состояние как особое состояние жидкой фазы именно с точки зрения термодинамики.

5. *М. Д. Бальмаков* считает основной причиной, тормозящей решение терминологических проблем, то обстоятельство, что микроскопическая теория стеклообразного состояния далека от своего завершения, а исходя из одних лишь макроскопических понятий и прочих терминов, не имеющих однозначного микроскопического

содержания, невозможно дать какое-либо принципиально новое определение термина «стекло».

6. По мнению *Ю. А. Шенелева* наглядно было бы подходить к определению стеклообразного состояния исходя из особенностей строения кристаллического вещества. Автор указывает, что в кристаллическом состоянии существует два типа соединений – молекулярные и координационные.

Оба типа веществ могут быть упорядоченными и неупорядоченными. Строение неупорядоченных систем молекулярных и координационных соединений различаются существенным образом, и, по мнению автора, имеет смысл за неупорядоченными молекулярными системами оставить название «аморфные», а неупорядоченное состояние координационных соединений определить как «стеклообразное».

В разд. 4.2.2 уже было сказано о том, что разделение соединений на молекулярные и координационные не является безусловным, поскольку координационные соединения могут быть молекулярными [4. С. 464].

Следовательно, безоговорочное противопоставление молекулярных и координационных соединений может привести к ошибочным заключениям.

7. *Е. А. Порай-Кошиц* говорит о том, что каждая концепция нуждается не только в каком-то согласовании между собой, но, что особенно важно, в доказательстве с помощью прямых структурных методов. После чего неизбежно появится новая, более точная формулировка ответа на вопрос, что такое стекло и стеклообразное состояние, и отпадут некоторые из концепций.

Как видно, и здесь основная роль отводится структурным представлениям, а не термодинамическим.

8. *В. Н. Филиппович* утверждает, что определение «стекло есть переохлажденный, затвердевший без кристаллизации расплав» весьма информативно и содержательно, в то время как в ряде докладов была доказана несостоятельность характеристики стекла только технологическим признаком. Нелогичным и необоснованным выглядит предложение автора «называть стеклами системы, полученные не переохлаждением расплава и не подпадающие под указанное им же определение стекла, но при этом предлагается добавить способ получения». Другими словами, «информативное и содержательное» определение можно и не соблюдать, добавляя в каждом конкретном случае что-нибудь новенькое, причем не совпадающее с единственным существенным признаком – переохлаждением расплава.

Желая доказать, что характеристика стекла структурными признаками менее информативна и содержательна, чем через способ

получения, автор предлагает надуманное и заведомо несостоятельное определение:

«Стекло – твердый монолитный или порошкообразный материал с неупорядоченной некристаллической структурой».

Заметим, что даже определение из учебника Н. Л. Глинки, который был опубликован двумя десятилетиями ранее, содержит больше конкретных структурных признаков, в частности таких, как «трехмерная сетка кремнекислородных ионов, в пустотах которой находятся катионы щелочных или щелочноземельных металлов» [7].

Конечно, можно согласиться с тем, что микроструктура стекла не изучена в такой степени, чтобы стало возможным определить его через структурные признаки. Однако из этого не следует, что традиционное определение стекла как переохлажденного расплава, является информативным и содержательным.

К вопросу о характеристике стекла методом получения можно добавить интересный факт: в Публичной (ныне Национальной) библиотеке в Санкт-Петербурге на одном из экземпляров «Химической энциклопедии» (М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. IV. С. 1027) в определении «Стекло – аморфный изотропный материал, получаемый переохлаждением расплавов» добавлена надпись, сделанная карандашом, «а природное стекло?» Хороший вопрос.

8. По мнению *Л. А. Байдакова* нужно договориться со специалистами, какие признаки следует считать необходимыми и достаточными, при этом в качестве необходимых признаков им указаны: твердое состояние, полимерность структуры и изотропность свойств, а в качестве достаточных признаков – неупорядоченность структуры и наличие температуры стеклования. Такой подход противоречит правилам логики, согласно которым «каждый признак отдельно совершенно необходим, а все признаки вместе взятые, достаточны, чтобы с их помощью отличить данный предмет от всех других» [8. С. 19–20].

Риторический вопрос: как могут признаки А и Б быть достаточными при том, что необходимыми являются признаки В и Г, или наоборот? Однако у автора имеет место именно такая странная, с точки зрения логики, ситуация.

9. Непонятно утверждение *М. Д. Михайлова* о том, что «все стекла, как и другие некристаллические состояния, не подчиняются закону Дальтона и, значит, их состав не является характеристикой, достаточной для описания всех свойств и состояний».

Дело в том, что закону Дальтона (по всей видимости, речь идет об одном из трех законов Дальтона, а именно о законе кратных отношений) не подчиняются не только некристаллические химические системы, но и подавляющее большинство кристаллических соединений, которые называются нестехиометрическими. Более того, даже в стехиометрических соединениях, т. е. подчиняющихся

закону Дальтона, состав не является достаточной характеристикой для описания свойств химической системы, а точнее, свойства не являются функцией состава.

Свойства химических соединений зависят от строения, т. е. структуры. В настоящее время общеизвестен тот факт, что одному и тому же составу может соответствовать множество структур.

10. Из заключительного слова *С. В. Немилова* следует, что «причина дискуссий в порочности марксистско-ленинской философии, которую навязывали много десятилетий». По мнению автора, марксистская философия неизбежно требовала поиска единой («объективной») картины мира («реальности»), что в принципе невозможно, поскольку у каждой группы людей система ценностей своя: у термодинамиков и исследователей структуры, у химиков-синтетиков и физиков-теоретиков и т. д., и это приводит к эклектическим определениям. Оказывается, такие системные представления:

- существуют только внутри нашего сознания и исчезают, когда исчезают полностью носители конкретного системного сознания;

- каждый «интеллектуал носит их в себе», а иногда публикует в печати.

Дискуссия при этом является демонстрацией разных типов системного подхода к проблеме стеклообразного состояния, но не более того, и любые эклектические определения стекла (т. е. основанные на сочетании разных принципов систематизации явлений, признаков) правомочны, но они всегда будут выглядеть неполными для широкого круга специалистов. В результате автор приходит к выводу, что обсуждение того, какое определение полнее, не имеет смысла.

Наконец, *С. В. Немил*ов сообщает, что в формировании его мировоззрения большую роль сыграл русский философ *Н. А. Бердяев*, при этом он допускает и другую философию как систему ценностей.

Не являясь адептом учения, в недавнем прошлом принятого в нашей стране, причем в искаженном ее официальными проповедниками виде, единственно исходя из правильности, т. е. логически верной оценки фактов, обращаем внимание на то, что марксистская философия, а точнее, диалектический материализм, никогда не требовала поиска единой картины мира.

В любой публикации о диалектическом материализме можно найти положения, аналогичные приведенным ниже [9]:

«Во-первых, «картина мира» как философская категория по определению включает в себя представления о взаимосвязи и взаимодействии объективной и субъективной реальности.

Во-вторых, диалектический материализм в качестве установки или требования выдвигает задачу познания этой картины во всех проявлениях

всех форм бытия (и материи, и сознания) во всех взаимосвязях и всем многообразии.

Мир рассматривается как целостная (единая) очень сложная система, находящаяся в постоянном развитии и изменении, которая подчиняется некоторым общим законам, которые изучает философия.

Сложная система состоит из подсистем, и эти подсистемы изучают другие науки – химия, физика, астрономия и т. д.».

Как видно, диалектический материализм требует поиска не единой, и тем более, не одинаковой картины мира, как представляет нам С. В. Немилов, а познания картины мира как единой (целостной) системы. Нужно ли объяснять, что это принципиально разные вещи?

Но на что следует обратить внимание, так это на то, что создатели метода диалектического материализма гениально прозорливо основали его на принципах системного анализа, который, как известно, возник только в эпоху разработки компьютерной техники. Системный анализ как метод исследования рассматривает объект исследования как единое целое, а в основе системного анализа, реализующего на практике идеи системного подхода, лежит диалектическая логика. [10, 11]. Подчеркиваем, это общий метод и общий подход к исследованию самых разнообразных и сложных систем, и он, как видно, никоим образом не соотносится с утверждениями С. В. Немилова о том, что внутри каждого существует своя логика.

Если обратиться к истории, то достаточно указать на два факта.

Французский физик П. Ланжевен писал: «Я отдаю себе отчет в том, что хорошо понял историю физики только с того времени, как познакомился с основными идеями диалектического материализма».

Английский биолог Холдейн во введении к переведенной им на английский язык книге Ф. Энгельса «Диалектика природы» признался, что «если бы он был знаком с этой работой раньше, то по-иному осмыслил бы некоторые идеи в биологии» (цит. по: [11. С. 4–5]).

Эти ученые не испытывали давления коммунистической системы, а в их компетенции и искренности сомневаться не приходится. Наконец, стороннику мировоззрения Н. Бердяева не мешало бы знать отношение философа к марксизму как методологии. Известный отечественный химик, политолог и философ С. Кара-Мурза в одной из своих книг пишет (*С. Кара-Мурза. Маркс против русской революции. М.: Яуза; ЭКСМО, 2008. С. 15*):

«Русские философы писали о благотворном, дисциплинирующем влиянии методологической школы марксизма. Подчеркивая общекультурное значение марксизма для России, Н. Бердяев отмечал в «Вехах», что марксизм требовал непривычной для российской интеллигенции интеллектуальной дисциплины, последовательности, системности и строгости

логического мышления. Интеллектуальный уровень и идейное богатство марксизма таковы, что делают его уникальным явлением культуры».

Литература

1. Физика и химия стекла. 1991. Т. 17, № 3.
2. Кондаков Н. И. Логический словарь-справочник. М.: Наука, 1975.
3. Структура аморфных материалов и природа дефектов в них: Электр. учеб. пособие. Режим доступа: <http://193.232.254.145/edu/Xrays/%D0%AD%D0%BB%D1%83%D1%87%D0%B5%D0%B1%D0%BD%D0%B8%D0%BA/Приветствии.htm> 17.05.2010.
4. Химическая энциклопедия. 2-е изд., пераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. II.
5. Химическая энциклопедия. 2-е изд., пераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. IV.
6. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Иностр. лит-ра, 1963. Т. 1.
7. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1974.
8. Малахов В. П. Формальная логика М.: Академ. проспект, 2001.
9. Ракитов А. И. Марксистско-ленинская философия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во полит. лит-ры, 1988.
10. Спицнадель В. Н. Основы системного анализа. М.: ИД «Бизнес-пресса», 2000.
11. Режим доступа: <http://5ballov.qip.ru/referats/preview/90285/16/?kursovaya-sistemnyiy-podhod-v-upravlenii>.
12. Будрейко Н. А. Философские вопросы химии. М.: Высш. шк., 1970.

4.2.3.4. М. М. Шульц «Стекло: структура, свойства, применение»¹

1. В России становление науки о стекле и промышленного стеклоделия связано с именами выдающихся ученых М. В. Ломоносова и Д. И. Менделеева. М. В. Ломоносов первым в мировой практике стеклоделия обратил серьезное внимание на взаимосвязь свойств стекол и их химического состава. Заслугой Д. И. Менделеева являются предвидение полимерного строения SiO_2 и развиваемые им представления о химической природе стекла, которые он рассматривал в общем контексте разработки таких фундаментальных понятий химической науки, как определенное–неопределенное соединение, раствор, сплав и т. д.

2. Обычно понятие «стекло» определяет не просто материал, а некоторое особое состояние твердого тела, стеклообразное состояние, противопоставляемое кристаллическому.

¹ СОЖ. 1996. № 3. С. 49–56.

Известно, что одно и то же вещество может быть газообразным, жидким и кристаллическим. Для каждого такого состояния характерна своя группа специфических признаков. Стекло же не может быть полностью отнесено по совокупности признаков ни к одному из них. Основной особенностью кристалла является то, что его можно получить путем повторения элементарной ячейки во всех трех направлениях. Элементарная ячейка состоит из некоторого числа атомов (ионов, молекул), строго определенным образом расположенных друг относительно друга. Такое повторение элементарной ячейки называют дальним порядком. В жидкостях нельзя выделить такой элементарной ячейки. Для жидкости можно с уверенностью говорить о существовании ближнего порядка, т. е. о ближайших соседних частицах, окружающих центральную.

Мы воспользуемся здесь широко применяемым определением стекла: «Стекло – это такое состояние аморфного вещества, которое получается при затвердевании переохлажденной жидкости». Отличие стекла от кристаллов состоит в отсутствии периодичности строения, в отсутствии дальнего порядка.

3. Кроме традиционного пути получения стекол – охлаждения расплава, стали широко применяться и другие способы. Сюда относятся стеклообразные пленки, получаемые напылением из газовой фазы; «метамиктные стекла», образующиеся под воздействием ударных давлений и при бомбардировке кристаллов нейтронами; стекла, получаемые по золь-гель технологии. В этой связи неудивительно, что разные исследователи дают различные определения стекла, отличные от приведенного нами. При этом они руководствуются выборочными признаками стеклообразного состояния. За основу принимаются, например, структурные признаки, способ получения, тип химической связи и т. д. Терминологическая дискуссия по этому вопросу ведется уже давно, и она далека от завершения, что, безусловно, свидетельствует о сложности объекта исследования.

4. Структура стекла. Приведенное выше определение стекла, связанное с традиционным способом его производства и общими сведениями о его структуре, привело к двум различным направлениям в развитии теории стеклообразного состояния.

А. А. Лебедев предположил, что структуру стекла образуют субмикроскопические кристаллы – кристаллиты, расположенные друг относительно друга хаотическим образом. Согласно кристаллитной гипотезе стекло является химически однородным.

Исследование стекол методом рентгеноструктурного анализа явилось качественным скачком в понимании природы стеклообразного состояния. Согласно полученным данным было показано следующее:

- кристаллиты содержат 1–2 элементарных ячейки, да и то искаженных, т. е. теряется смысл самого понятия «кристаллит»;
- высказано предположение о химически неоднородном строении стекла.

Исторически кристаллитная гипотеза сыграла большую роль в понимании природы стеклообразного состояния, но ее пригодность для описания большинства стеклообразных веществ оказалась невелика.

5. Наряду с кристаллитной гипотезой получили развитие представления шведского ученого В. Захариасена, который на основе успехов кристаллохимии силикатов высказал предположение, что структуру оксидных стекол образуют элемент-кислородные полиэдры, аналогичные таковым в кристаллах, но их сочленение не имеет строгого порядка и периодичности как в кристаллах.

Было установлено, что рентгенограммы кварцевого стекла лучше всего интерпретируются в рамках модели непрерывной сетки тетраэдров SiO_2 . Атом кремния, окруженный четырьмя атомами кислорода, отражает ближний порядок в структуре стекла.

Как показали многочисленные рентгеновские и нейтронографические исследования, наличие неупорядоченной сетки подтверждается применительно к структуре однокомпонентных стекол, таких как B_2O_3 , SiO_2 , As_2O_3 , Si , B и некоторых других.

6. На базе экспериментального материала по изучению поведения электродов из разных стекол в растворах электролитов и его теоретического осмысления был предложен метод изучения элементов структуры стекла по типу комплексных ионов, таких, например, как $[\text{AlO}_{4/2}]^{-1} [\text{BO}_{4/2}]^{-1}$.

Однако для стекол, содержащих два или более компонента, характерна химическая неоднородность. Так, при введении в SiO_2 оксида натрия в результате взаимодействия оксидов, несмотря на сохранение координации атомов кремния относительно кислорода, непрерывность кремнекислородной сетки нарушается за счет частичных обрывов связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, соединяющей тетраэдры между собой. Появляются немостиковые атомы кислорода.

В бездефектном кварцевом стекле существуют только мостиковые атомы кислорода.

Для таких сложных стекол гипотеза неупорядоченной сетки Захариасена становится недостаточной, и для определения их структуры мало знать только ближний порядок; необходимо определить их строение на расстояниях, превышающих межатомные, так называемый средний порядок.

7. Результаты исследования стекол структурно-чувствительными методами (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная и рамановская спектроскопии и др.) хорошо интерпретируются в предположении существования в стеклах структурных группировок, аналогичных, но несколько искаженных, имеющимся в соответствующих кристаллах.

Например, предполагается, что стеклообразный борный ангидрид в основном построен из борокислородных колец, образованных тремя борокислородными треугольниками BO_3 . В щелочноборатных стеклах в зависимости от отношения $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, кроме борокислородных колец, предполагается обра-

зование диборатных, триборатных, пентаборатных группировок, в которых атом бора может быть окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода. Наличие таких группировок и относится к среднему порядку.

К сожалению, диапазон размеров указанных выше группировок составляет 10–12 Å, что является наиболее трудным для структурного анализа. Поэтому в настоящее время неясно, каков средний порядок и какова его роль в организации структуры стекла.

При этом кристаллитная гипотеза и гипотеза непрерывной неупорядоченной сетки являются лишь отправными точками для поиска компромисса при описании структуры реальных стекол.

8. Несмотря на то что стекло известно с древнейших времен, природа стеклообразного состояния, понимание процессов стеклования на атомно-молекулярном уровне далеки от создания теории стеклообразного состояния, аналогичной по своей общности теории кристаллического состояния.

Жаркие дискуссии по определению понятия «стеклообразное состояние» отражают сложность решаемой проблемы.

В связи с развитием техники структурно-чувствительных методов исследования стекла, а также некоторых разделов теоретической физики, произошло существенное углубление взглядов на стекло. Оно выражается в переходе от качественных гипотез (кристаллитная и беспорядочной сетки) к выработке количественных критериев описания стеклообразного состояния.

Комментарии

1. М. М. Шульц с самого начала обращает внимание на два положения, предсказанные Д. И. Менделеевым, – полимерное строение SiO_2 и представления о стекле с позиций фундаментальной химии, в частности, как определенных–неопределенных соединений.

Опираясь на терминологию, применяемую В. И. Кузнецовым, можно сказать, что Д. И. Менделеев рассматривал стекло как химическую систему, а не просто как агрегатное состояние.

Необходимо подчеркнуть, что термин «полимерность» во времена Д. И. Менделеева имел иной смысл, нежели современный, о чем подробнее рассказано в разд. 4.2.5.

2. Оценивая стекло с точки зрения представлений об агрегатном состоянии, М. М. Шульц приводит неточную классификацию – газообразное, жидкое и кристаллическое, указывая, что по совокупности признаков стекло не может относиться ни к одному из указанных состояний.

Агрегатное состояние традиционно делится на газообразное, жидкое и твердое, при этом твердое состояние, в свою очередь, подразделяется на кристаллическое и аморфное или, согласно другой терминологии, некристаллическое. Считается, что понятие агрегатного состояния менее точно, чем понятие фазы [1].

В соответствии с современными представлениями в физике выделяют четыре вида агрегатного состояния: твердое тело, жидкость, газ, плазма. Отмечается также, что понятие агрегатного состояния весьма условно, поскольку существуют аморфные тела, сохраняющие структуру жидкости и обладающие небольшой текучестью, высокоэластичные состояния некоторых полимеров, представляющие собой нечто среднее между стеклообразным и жидким состояниями, жидкие кристаллы и др. [2].

Кроме того, следует обратить внимание еще на одно важное обстоятельство: агрегатное состояние – это состояние одного и того же вещества, связанное с фазовыми переходами. Если иметь в виду именно это определение, а оно является самым распространенным, то оно не может быть применено по отношению к тем твердым веществам, которые существуют только в твердом состоянии.

Это обстоятельство отмечено А. Уэллсом, который подчеркивал «важность проведения различия между твердыми соединениями, которые можно испарить без разложения, и соединениями, которые существуют только как твердые тела» [3. С. 13].

3. Определение понятия «твердое тело» изменялось со временем. В «Химической энциклопедии» 1967 г. твердое тело определено как одно из агрегатных состояний вещества, имеющего кристаллическую структуру (аморфные вещества отсутствуют) [4. С. 40–44].

В последней редакции «Химической энциклопедии» (1995) твердое тело определено как «агрегатное состояние вещества, отличительным признаком которого при нормальных условиях является устойчивость формы». К твердым телам отнесены как кристаллические, так и аморфные вещества [5. С. 501].

В настоящее время существуют разные определения твердого тела – одни характеризуются через агрегатное состояние, другие – нет.

Твердое тело – тело, обладающее несжимаемостью, сохраняющее свои форму и размеры. Различают кристаллические и аморфные твердые тела [6].

Твердое тело – это агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и характером теплового движения атомов, которые совершают малые колебания около положений равновесия [7].

4. Не существует единого мнения относительно понятий «аморфное состояние» или «аморфное вещество».

Например, на одном из сайтов [8] опубликовано следующее определение:

«Аморфное твердое состояние вещества является разновидностью переохлажденного состояния жидкости и отличается от обычных жидкостей существенно большей вязкостью и численными значениями кинетических характеристик».

Формулировка представляется курьезной, поскольку, по существу, в ней сказано, что твердое состояние – это разновидность жидкости.

Существуют, например, и такие определения:

«Стекло – твердое тело («переохлажденная», «замороженная» вязкая жидкость), полученное охлаждением расплава без его кристаллизации» [9].

Заметим, что здесь термины «переохлажденная» и «замороженная» заключены в кавычки и это не позволяет напрямую говорить об отождествлении жидкости и твердого тела. Представляется, что правильнее было бы взять в кавычки все словосочетание целиком, как это сделано у Г. Реми, а именно: «переохлажденные жидкости» [10. С. 547].

Интересно, что на опубликованный в Интернете вопрос, в каком агрегатном состоянии находится оконное стекло, были даны два ответа:

1. «Стекло – жидкость. Читай про это здесь: <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F>».

2. «Стекло – твердое аморфное вещество. Вязкой жидкостью его называют ошибочно. Мне за заявление, что “стекло – вязкая жидкость”, чуть двойку по материаловедению не поставили в универе».

Все сказанное свидетельствует о том, что любые рассуждения и утверждения, изложенные с применением терминов «твердое состояние», «аморфное состояние», «агрегатное состояние», «жидкость», «твердое тело» и т. д. всегда могут быть истолкованы по-разному, и разные авторы вкладывают в них разный смысл, не предупреждая читателя, какой именно.

Литература

1. Физическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988.
2. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>.
3. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987.
- Т. 1.
4. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1967. Т. 5.
5. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. V.
6. Режим доступа: http://www.glossary.ru/cgi-bin/gl_exs2.cgi?RSilwk:!!ylrg
7. Режим доступа: <http://ru.wikipedia>, 19.08.2010 г.
8. Режим доступа: <http://www.xiron.ru/content/view/191/28>
- 10.06.2010 г.
9. Третьяков Ю. Д. Современные функциональные материалы. Режим доступа: <http://www.fnm.msu.ru/documents/16/4amorph.pdf>. 20.06.2010 г.
10. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Иностран. лит-ра, 1963. Т. I.

4.2.3.5. *Обобщающие представления о стекле и стеклообразном состоянии*

В настоящем разделе изложены в кратком виде многообразные, многоаспектные и противоречивые представления о стекле и стеклообразном состоянии, на основании которых сделаны выводы о ситуации с терминологией в данной области.

1. Существующие в настоящее время определения характеризуют стекло и стеклообразное состояние преимущественно с термодинамической или физической точек зрения (агрегатного состояния):

- стекло – все аморфные тела, получаемые переохлаждением расплава без кристаллизации;

- стеклообразное состояние вещества – аморфная метастабильная разновидность твердого состояния, пространственное расположение частиц в котором неупорядоченно, что подтверждается рентгеноструктурным анализом (Комиссия по терминологии АН СССР, 1932 г.);

- стекло – аморфный изотропный материал, получаемый переохлаждением расплавов неметаллических окислов и бескислородных соединений («Химическая энциклопедия», 1965);

- Г. Реми под стеклом в широком смысле слова понимает аморфно, т. е. без кристаллизации, застывший расплав, подчеркивая, что рассмотрение стекла как «переохлажденной жидкости» не согласуется с рентгеноструктурными исследованиями; структура стекла представляет непериодическую решетку (1966 г.);

- стеклообразное состояние – аморфное состояние вещества, формирующееся при затвердевании переохлажденного расплава; обратимость перехода из стеклообразного состояния в расплав и из расплава в стеклообразное состояние (стеклование) является особенностью, которая отличает стеклообразное состояние от других аморфных состояний; вещество в стеклообразном состоянии представляет собой твердотельную систему («Физический энциклопедический словарь», «Физическая энциклопедия», 1984–1988 гг.);

- М. М. Шульц, О. В. Мазурин и Н. В. Соломин считают стекло материалом, состоящим из стеклообразного вещества, при этом «стекло» – технический термин, а «стеклообразное вещество» – научный;

- стеклообразное состояние – одна из форм некристаллического состояния, а стеклообразным веществом называют твердое некристаллическое вещество, образовавшееся в результате охлаждения жидкости (1988);

- стекло неорганическое – твердый аморфный материал, получающийся в результате переохлаждения жидкости (например, расплава неорганических оксидов, водного раствора солей, жидкого

металлического сплава); обладает механическими свойствами твердого тела, характеризуется термодинамической метастабильностью; рентгеноаморфно вследствие неупорядоченного атомного строения (в его структуре отсутствует дальний порядок); изотропно, не имеет определенных температур затвердевания или плавления («Химическая энциклопедия», 1992 г.);

– стеклообразное состояние – твердое аморфное состояние вещества, получающееся в результате глубокого переохлаждения жидкости; понятие «стеклообразное состояние» не следует распространять на все твердые аморфные тела, так как к ним относятся только те твердые аморфные вещества, структура которых подобна структуре соответствующей жидкости (твердые аморфные тела, полученные конденсацией вещества из паровой фазы, электролитическим осаждением и т. д. не находятся в стеклообразном состоянии) («Химическая энциклопедия», 1992 г.);

– стеклообразное состояние – это особая разновидность лабильного состояния жидкой фазы, обладающая способностью к постепенной стабилизации термодинамического потенциала без изменения состава фазы (С. В. Немилов // Материалы семинара-дискуссии. 1994 г.);

– стекла – некоторые рентгеноаморфные, т. е. некристаллические, вещества, обладающие локальной плотностью, близкой к кристаллической; к ним не относят аморфные полупроводники, аморфные каменные угли, битум, сажу и очень мелкие некристаллические кластеры (В. А. Лихачев // Там же);

– стеклообразное состояние – это конденсированное, рентгеноаморфное, термодинамически неравновесное или метастабильное состояние вещества (И. И. Черемсин // Там же);

– стекло – это твердое вещество, обладающее полимерной неупорядоченной структурой, температурой размягчения (стеклования) и изотропными физическими свойствами (Л. А. Байдаков // Там же);

– вещество в стеклообразном состоянии представляет собой твердотельную систему атомов и атомных групп, преимущественно с ковалентной связью между ними; дифракционные методы исследования (рентгеновский структурный анализ, электронография, нейтронография структурная) позволяют определить упорядоченность в расположении соседних атомов (ближний порядок) («Физическая энциклопедия». Режим доступа: <http://www.femto.com.ua/articles>);

– стеклообразное состояние – твердое аморфное метастабильное состояние вещества, в котором нет выраженной кристаллической решетки, и чаще всего элементы кристалличности наблюдаются лишь в очень малых кластерах; обычно это смеси (переохла-

жденные растворы), в которых создание кристаллической твердой фазы затруднено по кинетическим причинам.

Иногда стеклами называют любые материалы в аморфном твердом состоянии, но обычно стекла отличают от твердых полимеров, которые также находятся в аморфном состоянии, но по причине огромной длины своих молекул; уникальны свойства стекла, которое не является ни твердым телом, ни очень вязкой жидкостью (Википедия // Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki.20.06.2010> г.).

2. На семинаре-дискуссии, проведенном в Институте химии силикатов в 1994 г., было отмечено, что существуют различные толкования терминов «некристаллическое», «аморфное», «стеклообразное», «рентгеноаморфное» состояния, затрудняющие взаимопонимание:

- аморфное тело принято рассматривать как переохлажденную жидкость с очень высоким коэффициентом вязкости («Краткая химическая энциклопедия», 1961 г.);

- Р. Л. Мюллер и др. считают, что стеклообразное состояние – частный случай аморфного состояния;

- Д. Торнбалл стеклообразное отождествляет с аморфным;

- Б. Ормонт считает их нетождественными (В. С. Минаев // Материалы семинара-дискуссии, 1994 г.);

- стеклообразное – один из видов аморфного состояния, а критерий отличия – локальная плотность, близкая к плотности кристалла аналогичного состава; аморфное и рентгеноаморфное состояния входят в понятие некристаллическое (В. А. Лихачев // Там же);

- термин «аморфное состояние» полностью устарел и его следует заменить на принятый в мировой литературе термин «некристаллическое состояние», которое имеет два вида – стеклообразное и ультрадисперсное (В. С. Минаев // Там же);

- стеклообразное и аморфное состояния – виды некристаллического состояния, их разграничение не всегда возможно (М. Д. Михайлов // Там же);

- стеклообразное состояние – твердое вещество со структурой, близкой к одной из структур расплава того же химического состава (М. Д. Бальмаков // Там же);

- определение стеклообразного состояния как состояния со структурой переохлажденной жидкости переносит дискуссию о природе этого состояния с одного предмета на другой (Ю. Ф. Шепелев // Там же);

- аморфные вещества не являются разупорядоченными кристаллическими веществами, и кристаллическая решетка не может содержать никакой информации о структуре аморфного вещества (В. Б. Алесковский, 1978 г.);

– в настоящее время вместо термина «аморфное вещество» чаще используются термины «рентгеноаморфное вещество» или «некристаллическое вещество», причем последний получил распространение в зарубежной химической литературе;

– аморфные вещества – вещества, в которых наблюдается отсутствие кристаллических областей и которые в силу этого обладают изотропными свойствами.

Рентгеноаморфные вещества – вещества со значительно уширенными рефлексами рентгеновской дифракции, или их отсутствием, или «галом» (Режим доступа: <http://www.fnm.msu.ru/documents/16/4amorfh.pdf> 20.10.2010 г.);

– микрокристаллическая модель предполагает, что аморфное вещество состоит из очень мелких хаотически ориентированных кристаллов; размер их настолько мал, что при рассеянии таким веществом характеристического рентгеновского излучения вместо дебаевских колец появляется размытое гало. С этой точки зрения, микрокристаллическое состояние не отличимо от аморфной структуры и обозначается термином «рентгеноаморфное состояние» (Режим доступа: http://www.physics.usu.ru/km/laborat_rab/Lab09.pdf лабораторная работа. 20.06.2010 г.);

– аморфными называют вещества, характеризующиеся следующими особенностями:

отсутствием зависимости свойств от направления (изотропией свойств);

возникновением при изломе или расколе поверхностей, имеющих произвольную форму;

отсутствием кристаллических областей как в компактном, так и в дисперсном состоянии.

С точки зрения этого определения, а также исходя из характера даваемой ими дифракционной картины, термины «аморфный», «некристаллический» и «стеклообразный» являются синонимами. Однако если понятия «аморфный» и «некристаллический» описывают одно и то же состояние вещества, то термин «стекло», по определению Американского общества по исследованию материалов, относится к неорганическим продуктам плавления, которые в основном затвердевают без кристаллизации.

В большинстве последних публикаций к стеклообразным относят аморфные вещества, которые независимо от способа их получения характеризуются наличием типичного для стекол температурного интервала размягчения (Режим доступа: <http://solidbase.karelia.ru>, Электронный учебник);

– металлические стекла, изготовленные спиннингованием, до «размягченного состояния довести не удастся» (В. А. Лихачев // Материалы семинара-дискуссии, 1994 г.); а битумы, не будучи стеклами, имеют аморфное строение и температурный интервал

размягчения (Режим доступа: <http://www.materialsworld.ru/8/bitum.php>; <http://www.hidroizol.ru/bitum>).

3. Представления о строении и структуре стеклообразного вещества:

- наиболее распространенные силикатные стекла представляют собой неопределенные химические соединения кремнезема с другими окислами («Химическая энциклопедия», 1965 г.);

- сущность неопределенных химических соединений в силикатном стекле заключается, прежде всего, в статистическом распределении ионов металлов в среде кремниевокислородного скелета (А. А. Аппен, 1974 г.);

- благодаря аperiодичности большей части кремнекислородного скелета (сетки) структурные элементы последнего всегда могут быть раздвинуты при застывании стекла, и любой маленький катион может быть замещен любым крупным катионом и наоборот (Там же);

- изоморфное замещение катионов, входящих в каркас, управляется одинаковыми законами как для кристаллического, так и для стеклообразного состояний, что вытекает из того факта, что в стеклообразном состоянии в основном сохраняются правильные геометрические формы тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, слагающих каркас (Там же);

- представление о стеклах как о неопределенных химических соединениях не является единственно реальным, при благоприятных условиях вязкая стеклообразующая среда неопределенного состава способна распадаться на микроучастки определенного состава – образуются определенные химические соединения без разрушения каркаса (Там же);

- структура стекла – трехмерная сетка кремнекислородных (силикатных) ионов, в пустотах кремнекислородной решетки находятся катионы щелочных или щелочно-земельных атомов, которые способны на обмен с другими катионами, и, в частности, на ион водорода (Н. Л. Глинка, 1974 г.);

- твердые вещества некристаллического строения (например, стекло), которые, как и кристаллы соответствующего типа, построены из цепей, сеток или каркасов, конечно, имеют подобный же энергетический спектр, но состоящий из дискретных уровней, без единой зонной структуры, так как данные твердые вещества не имеют периодической структуры (В. Б. Алесковский, 1978 г.);

- аморфное вещество можно представить как в высшей степени сложную совокупность многоатомных молекул или макромолекул; некоторые макромолекулы, имеющие, например, цепочечное строение, складываются в более крупные образования периодической структуры, т. е. в кристаллиты, другие – в подобные частицы неперiodического строения – аморфиты (Там же);

– аморфные вещества не являются разупорядоченными кристаллическими веществами, и кристаллическая модель не может отражать природу аморфных веществ, так же как кристаллическая решетка не может содержать никакой информации о структуре аморфных веществ (Там же);

– элемент-кислородные полиэдры не должны сколь-нибудь существенно отличаться от аналогичных полиэдров у кристаллов, поэтому первые координационные сферы около многозарядных атомов А у стекла и кристаллов близки (М. М. Шульц, О. В. Мазурин, 1988 г.);

– полимерность строения оксидных, халькогенидных и многих других типов неорганического стекла определяет факт отсутствия в этих стеклах образований молекулярного типа, поэтому изображение отдельных атомных групп в обычных оксидных стеклах в виде молекул является следствием либо небрежности, либо ошибочного представления о строении стекла (Там же);

– рациональная форма записи структурных узлов и групп атомов в полимерных сетках стеклообразных оксидов и их смесей, предложенная Мюллером, в основе которой лежат представления о мостиковых и немостиковых кислородах в элемент-кислородных полиэдрах, наиболее точно отражает действительную химическую природу этих образований (Там же);

– формулы узлов, содержащих соответственно один или два немостиковых кислорода, будут выглядеть следующим образом: $\text{SiO}_{3/2}\text{ONa}$ и $\text{SiO}_{2/2}(\text{ONa})_2$ (Там же);

– поскольку кристаллы состава дисиликатов щелочных металлов имеют слоистое строение, кристаллические метасиликаты – цепочечное, можно предположить, что и стекла, близкие по составу тоже имеют соответственно слоистую и цепочечную структуру (Там же);

– в работах Бокриса рассматриваются варианты структуры расплавов и соответственно стекол, содержащих значительное количество оксидов; в них кремнекислородные тетраэдры могут образовывать дискретные кольца как одинарные – шестичленные ($\text{Si}_3\text{O}_9^{-6}$) и восьмичленные ($\text{Si}_4\text{O}_{12}^{-8}$), так и двойные – тоже шестичленные ($\text{Si}_6\text{O}_{15}^{-6}$) и восьмичленные ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{-8}$) (Там же);

– стекла имеют поликаркасное, но неупорядоченное строение. Строение кварцевого стекла можно схематически представить как пространственную сетку, построенную из структурных единиц $n\text{SiO}_{4/2}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, таким образом, что ни в одном направлении нельзя найти периодически расположенных атомов или других структурных единиц; структурные единицы $\text{SiO}_{4/2}$ связаны между собой «кислородными мостиками» $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, угол связи между которыми может меняться от 90 до 180° (В. Б. Алесковский, 1990 г.);

– неперIODическая структура может быть одно-, двух- и трехмерной, т. е. иметь вид цепи, сетки или каркаса, которые в той или иной мере деформированы во всех трех направлениях; отсюда видно, что каждая такая структура определенным образом упорядочена и о хаотическом, совершенно беспорядочном соединении каких-либо атомов не может быть речи (Там же);

– стеклообразное состояние – твердое аморфное метастабильное состояние вещества, в котором нет выраженной кристаллической решетки; чаще всего элементы кристалличности наблюдаются лишь в очень малых кластерах; обычно это смеси (переохлажденные растворы), в которых создание кристаллической твердой фазы затруднено по кинетическим причинам (Википедия. 2010 г.);

– существует несколько гипотез строения стекла – кристаллитная, непрерывной беспорядочной сетки и др. Кристаллитная гипотеза предполагает наличие в неупорядоченном кремнеземном каркасе областей, в которых упорядоченность приближается к кристаллической структуре; по гипотезе непрерывной беспорядочной сетки наличие участков высокой упорядоченности исключается («Краткая химическая энциклопедия», 1965 г.);

– в конце 1930-х годов после исторических работ В. Х. Захариасена и Б. Е. Уоррена с сотрудниками на долгие годы воцарилась гипотеза непрерывной беспорядочной, но вполне гомогенной сетки, конечно, различной для различных сортов стекол; с ней конкурировала кристаллитная гипотеза Лебедева. В эти же годы Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц сообщили о существовании областей химической неоднородности в неоднocomпонентных стеклах (Е. А. Порай-Кошиц // Материалы семинара-дискуссии, 1994 г.);

– структурным признаком стеклообразного вещества является сосуществование множественности элементов структуры, присущих полиморфным модификациям, объединенным в полимерную сетку (В. С. Минаев // Там же);

– во второй половине 1980-х гг. развивается полимерно-полиморфно-кристаллоидная концепция строения стекла, объединяющая объективные особенности концепций (В. С. Минаев // Там же):

- 1) полимеризации жидкости (Д. И. Менделеев, В. В. Тарасов),
- 2) непрерывной случайной, неупорядоченной сетки (В. Захариасен),
- 3) образования кристаллитов или кристаллических кластеров (А. А. Лебедев, Д. Рэндалл и др.),
- 4) полимерно-кристаллитных представлениях (Е. А. Порай-Кошиц),
- 5) полиморфизме вещества (А. А. Лебедев, Г. Роусон, К. Гудмэн);

– кристаллитная гипотеза сыграла большую роль в понимании природы стеклообразного состояния, но ее пригодность для описания большинства стеклообразных веществ оказалась невелика (М. М. Шульц, 1996 г.);

– согласно гипотезе В. Захариасена структуру оксидных стекол образуют элемент-кислородные полиэдры, аналогичные таковым в кристаллах, но их сочленение не имеет строгого порядка и периодичности как в кристаллах; было установлено, что рентгенограммы кварцевого стекла лучше всего интерпретируются в рамках модели непрерывной сетки тетраэдров SiO_2 , – атом кремния, окруженный четырьмя атомами кислорода, отражает ближний порядок в структуре стекла (Там же);

– многочисленные рентгеновские и нейтронографические исследования показали наличие неупорядоченной сетки в структуре однокомпонентных стекол, таких как B_2O_3 , SiO_2 , As_2O_3 , Si , B , и некоторых других (Там же);

– для стекол, содержащих два или более компонентов, характерна химическая неоднородность; при введении в SiO_2 оксида натрия в результате взаимодействия оксидов, несмотря на сохранение координации атомов кремния относительно кислорода, непрерывность кремнекислородной сетки нарушается за счет частичных обрывов связи Si—O—Si , соединяющей тетраэдры между собой и появления немостиковых атомов кислорода (Там же);

– для сложных стекол гипотеза неупорядоченной сетки Захариасена становится недостаточной (Там же);

– предполагается существование в стеклах структурных группировок, аналогичных имеющимся в соответствующих кристаллах, но несколько искаженных; в частности, предполагается, что стеклообразный борный ангидрид в основном построен из борокислородных колец, образованных тремя борокислородными треугольниками BO_3 , а в щелочноборатных стеклах в зависимости от отношения $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, кроме борокислородных колец, образуются диборатные, триборатные, пентаборатные группировки, в которых атом бора может быть окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода; наличие таких группировок относится к среднему порядку (Там же);

– структура стекла:

халькогениды – линейные полимерные цепи, дефекты – разветвление цепей,

бораты – треугольные боркислородные группы BO_3 , дефекты – полиэдры BO_4 ,

силикаты – тетраэдры SiO_4 , дефекты – немостиковый кислород (Ю. Д. Третьяков. Режим доступа: <http://www.fnm.msu.ru/documents/16/4amorph.pdf>. 20.06.2010 г.);

– полуэмпирические правила:

гибкий каркас из связанных по вершинам полиэдров,

трехмерная сетка без дальнего порядка, координационные полиэдры сочленяются вершинами (рыхлая и подвижная трехмерная сетка);

трехмерная сетка полиэдров (структурные единицы ближнего порядка) (Там же);

- понятие дефектов в настоящее время широко применяется как выражение структурных особенностей некристаллических материалов (Электронный учебник. 20.06.2010 г.);

- собственные дефекты в аморфных материалах с точки зрения их пространственной протяженности подразделяют на точечные, линейные и объемные, а точечные дефекты – на примесные и собственные;

- в аморфном оксиде SiO_2 кольца состоят из различного количества тетраэдров; в настоящее время модель неупорядоченной сетки широко используется для описания структуры оксидов B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , халькогенидных стекол и целого ряда других некристаллических веществ, в том числе и таких, у которых минимальной структурной единицей является октаэдр (Электронный учебник. 20.06.2010 г.);

- модель непрерывной неупорядоченной сетки является идеальной, в ней отсутствуют оборванные связи; в реальной системе существуют различные нарушения в строении сетки – сеточные дефекты:

- растянутая и напряженная Si—O -связь, оборванные и болтающиеся связи:

- кислородные (мостиковый, немостиковый, междоузельный кислород),

- кремниевые (кремниевая вакансия, междоузельный кремний, трехвалентный кремний),

- примесные, которые классифицируются по методу встраивания в структуру (внедрения и замещения);

- присутствие в SiO_2 иновалентных катионов (Na, K, H и др.) приводит к появлению кислородных дефектов, называемых междоузельным кислородом;

- примесные атомы, частично встраивающиеся в структуру основного вещества с насыщением оборванных связей – объемные (поры, микрокристаллы, каналы) и др. (Электронный учебник. 20.06.2010 г.);

- в настоящее время представления о природе, структуре и электронном строении сеточных дефектов развиты в основном для аморфного оксида SiO_2 , поскольку именно для него в первую очередь была разработана и подтверждена экспериментально модель неупорядоченной сетки (Там же);

- важное отличие точечных дефектов в аморфных стеклообразных материалах от точечных дефектов в кристаллах состоит в том,

что точечные дефекты в аморфных материалах остаются полностью или частично связанными с сеткой неупорядоченной структуры. Образование же точечного собственного дефекта в кристалле сопровождается удалением атома из регулярного положения либо в нерегулярное, либо на поверхность, при этом разрываются все связи данного атома;

- структура аморфных тел базируется на полном позиционном и химическом (для сплавов) беспорядке: нарушение однородности беспорядка рассматривается как дефекты атомной структуры. В противоположность кристаллам атомы, составляющие аморфное вещество, распределены беспорядочно (типичным представителем такого рода веществ является стекло) (Режим доступа: http://www.physics.usu.ru/km/laborat_rab/Lab09.pdf лабораторная работа, 26.07.2010 г.);

- существует более полутора десятков гипотез строения стекла, значительная часть которых, опирающаяся лишь на сравнительно узкий круг свойств и закономерностей, не подвергнутых гносеологическому анализу степени достоверности, лишена первичной базы для формирования теории, но тем не менее с эффектными названиями регулярно декларируется. Уже были кристаллиты, беспорядочная сетка, полимерное строение, полимерно-кристаллитное строение, ионная модель, паракристаллы, структуроны, витроиды, стеклоны, микрогетерогенность, субмикронеоднородность, химически неоднородное строение, мицеллярная структура и другие названия, возникновение которых продиктовано потребностью истолкования результатов одного, в лучшем случае – нескольких частных экспериментов. Оптимисты требуют строгой общей теории стеклообразного состояния, пессимисты вообще исключают возможность ее создания (Википедия, 10.08.2010 г.);

- стеклообразное вещество (неорганическое или органическое) – частично диспергированное твердое вещество, атомы которого увязаны химическими связями в мономеры, состоящие из фрагментов структуры различных полиморфных модификаций кристаллического вещества, и объединены в полимерную неупорядоченную сетку с совокупным вариационно-дискретным ближним порядком, исключающим присутствие дальнего порядка (Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id416333p1.html>);

- для беспорядочного каркаса стеклообразного вещества в целом характерно наличие группировок из линейного, плоскостного и объемного каркасов, образованных частично ориентированными молекулами, связанными между собой слабыми, по-видимому, вандерваальсовыми силами (Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id416333p3.html>);

- строение стеклообразных веществ, несмотря на многие десятилетия большой исследовательской работы, остается во многих

отношениях невыясненным. При изучении структуры стекла методами, позволяющими уточнять тонкое строение вещества, например инфракрасной спектrophотометрией, исследованием спектров комбинационного рассеяния и т. п., не всегда удастся определить, к какой структурной составляющей реальных стекол относятся результаты эксперимента (Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id416333p4.html>).

Выводы

1. В настоящее время отсутствует общепринятое определение понятий «стекло» и «стеклообразное состояние» и, более того, в литературе имеют место такие несовместимые представления, как:

- стекло – разновидность жидкой фазы; «переохлажденная жидкость»; «замороженная жидкость»; твердое тело; одновременно и жидкость, и твердое тело; ни твердое тело, ни жидкость;

- стекло является смесью; характеризуется структурой, т. е. является химической системой со сложным строением, которое описывается как непрерывная неупорядоченная сетка или как скопление субкристаллических образований различных силикатов и кремнезема;

- строение стекла является полностью хаотическим; о хаотическом и совершенно беспорядочном соединении не может быть речи.

2. Значительная часть определений, как традиционных, так и современных, в частности из энциклопедий, характеризуют стекло как аморфное вещество, полученное переохлаждением расплава или жидкости, несмотря на то, что в настоящее время существуют иные технологии получения стекол, не связанные с расплавами.

3. Применяемые в определениях термины имеют неоднозначное толкование, а именно:

- аморфное – это и синоним стеклообразного состояния, и родовое понятие по отношению к стеклообразному, и оба понятия – разные состояния некристаллического вещества;

- аморфное и рентгеноаморфное состояния – это синонимы, разное состояние некристаллического вещества, причем различие четко не обозначено;

4. Не существует ясности в вопросе о том, является ли структура стекла подобной структуре соответствующей жидкости:

- в 1966 г. Г. Реми пишет, что рассмотрение стекла как «переохлажденной жидкости» не согласуется с рентгеноструктурными исследованиями;

- в 1992 г. в «Химической энциклопедии» дается определение стекла как такого аморфного тела, структура которого подобна структуре соответствующей жидкости;

– в 2010 г. в Википедии подтверждается, что структура стекла соответствует структуре жидкости в интервале стеклования.

5. Бесспорным является тот факт, что при получении стекла происходят химические реакции, из чего со всей определенностью следует вывод – характеристика стекла как системы путем описания исходного состава не отражает ее сущность. Характеристика стеклообразных систем представляет собой еще не решенную проблему.

4.2.4. Структурные представления и вопросы терминологии в кристаллохимии

По мнению многих авторов, наиболее надежную и всестороннюю информацию о структуре удастся получить для веществ в кристаллическом состоянии. На примере кристаллических структур удобно рассматривать важнейшие способы моделирования пространственного строения вещества на основе экспериментальных данных [1]. Нас интересует в первую очередь структурная терминология.

Один перечень терминов, используемых в кристаллохимии, наглядно свидетельствуют о роли структурного фактора: структурный тип и структурный класс, структура кристалла и структурные единицы, структура кристаллической решетки и структурные мотивы, структурная ячейка и кристаллическая структура, надструктура или сверхструктура кристалла, кристаллохимическое строение, причем толкование этих терминов далеко не всегда однозначно.

В определенной степени это обусловлено тем обстоятельством, что возникновению структурных представлений в области кристаллохимии предшествовало полуторавековое развитие кристаллографии, и терминология, разработанная в кристаллографии, не всегда адекватно находила отражение в химии.

А. Уэллс указывает, что «кристаллографы не стремились интерпретировать структуры твердых тел так, как это требуется для химика в отношении структурных формул» [2. С. 26]. В результате часть химии твердых тел выделилась в еще один самостоятельный подраздел – кристаллохимию.

4.2.4.1. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура

Как соотносятся указанные в заголовке понятия?

В «Химической энциклопедии» указано, что [3. С. 531]:

«Иногда вместо термина “кристаллическая структура” употребляют термин “кристаллическая решетка”; предпочтительнее, однако, придавать последнему иное содержание».

О том, какое именно содержание должно иметь понятие «кристаллическая решетка», в статье не сказано, но дана отсылка на другую статью – о кристаллах из той же энциклопедии. Статья собственно о кристаллической решетке в ней отсутствует [3. С. 536–540).

В статье о кристаллах *кристаллическая решетка* как понятие тоже не определена, а представлены следующие сведения:

«Атомная структура кристаллов описывается как совокупность повторяющихся в пространстве одинаковых элементарных ячеек, имеющих форму параллелепипедов с ребрами a , b , c (периоды кристаллической решетки), которые задают трехмерную периодичность атомной структуры кристалла».

Кристаллы охарактеризованы как «твердые тела, обладающие трехмерной периодической атомной (или молекулярной) структурой и, при определенных условиях образования, имеющие естественную форму правильных симметричных многогранников.

Каждому химическому веществу, находящемуся при данных термодинамических условиях в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая структура.

Кристаллические структуры делят на гомодесмические (координационные) и гетеродесмические. В первых все атомы соединены одинаковыми химическими связями, образующими пространственный каркас (например, алмаз). Для вторых характерно наличие структурных фрагментов, внутри которых атомы соединены наиболее прочными связями (чаще всего ковалентными). Фрагменты могут представлять собой конечные группировки атомов («острова»), цепи, слои, каркасы; соответственно выделяют островные, цепочечные, слоистые и каркасные кристаллические структуры».

Понятие «*кристаллическая структура*» согласно последней редакции «Химической энциклопедии» [3. С. 531]: «является в кристаллохимии центральным понятием, под которым понимают расположение атомов кристаллического вещества в пространстве (атомно-кристаллическая структура). При этом наиболее характерное свойство кристаллической структуры – трехмерная периодичность, а идеальная кристаллическая структура характеризуется бесконечной пространственной решеткой, т. е. состоит из элементарных ячеек».

Как видно, информация из «Химической энциклопедии» не позволяет сделать непосредственный вывод о том, как соотносятся понятия «кристаллическая решетка», «кристаллическая структура», «пространственная структура». Для того чтобы получить дополнительные сведения, предлагается информация из других источников:

1. Кристаллическая решетка – вспомогательный геометрический образ, вводимый для анализа строения кристалла. Решеткой является совокупность точек (атомов), которые возникают из отдельной произвольно выбранной точки кристалла под действием группы трансляции. Решетка имеет сходство с канвой или сеткой, что дает основание называть точки

решетки узлами. В зависимости от типов химической связи между узлами различают следующие типы решеток:

- ионные;
- атомные;
- молекулярные;
- металлические [4].

2. *Кристаллическая решетка* – пространственная структура, которую формируют частицы, образующие кристаллы. Основу кристаллической решетки составляет элементарная решетка определенной геометрической формы, в вершинах (узлах) которой расположены атомы, молекулы или ионы [5].

3. *Кристаллическая структура* – такая совокупность атомов, в которой с каждой точкой кристаллической решетки связана определенная группа атомов, называемая мотивной единицей, причем все такие группы одинаковы по составу, строению и ориентации относительно решетки. Можно считать, что структура возникает в результате синтеза решетки и мотивной единицы, в результате размножения мотивной единицы группой трансляции.

В простейшем случае мотивная единица состоит из одного атома, например в кристаллах меди или железа. Возникающая на основе такой мотивной единицы структура геометрически весьма сходна с решеткой, но все же отличается тем, что составлена атомами, а не точками.

Часто это обстоятельство не учитывают, и термины «кристаллическая решетка» и «кристаллическая структура» для таких кристаллов употребляются как синонимы, что нестрого.

В тех случаях, когда мотивная единица более сложна по составу – состоит из двух или большего числа атомов, геометрического сходства решетки и структуры нет, и смещение этих понятий приводит к ошибкам. Так, например, структура магния или алмаза не совпадает геометрически с решеткой: в этих структурах мотивные единицы состоят из двух атомов.

Основными параметрами, характеризующими кристаллическую структуру, некоторые из которых взаимосвязаны, являются следующие:

- тип кристаллической решетки (сингония, решетка Браве);
- число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку;
- пространственная группа;
- параметры элементарной ячейки (линейные размеры и углы);
- координаты атомов в ячейке;
- координационные числа всех атомов.

Кристаллические структуры, обладающие одинаковой пространственной группой и одинаковым размещением атомов по кристаллохимическим позициям (орбитам), объединяют в структурные типы [6].

4. Термин «*кристаллическая структура*» употребляют вместо термина «*кристаллическая решетка*», когда речь идет об энергии решетки, динамике решетки, о решетке как конкретной структуре того или иного

химического соединения, об описании атомного строения конкретных соединений и их модификаций.

Геометрическое описание конкретной кристаллической структуры состоит в указании координат центров атомов в элементарной ячейке кристалла, что позволяет определять межатомные расстояния и тем самым изучать геометрические особенности кристаллической структуры [7].

5. Термин «*кристаллическая решетка*», как и термин «пространственная решетка», означает трехмерную периодичность, присущую атомному строению кристалла.

Конкретное расположение атомов в кристаллах называют кристаллической структурой, в то время как пространственная решетка является геометрической схемой кристаллической решетки.

В пространственной решетке остаются лишь геометрические параметры переносов, но не указывается конкретное размещение атомов в данной структуре, а система трансляций, присущих данной кристаллической решетке, изображается в виде системы точек-узлов [8].

6. *Кристаллическая решетка* – присущее веществу в кристаллическом состоянии правильное расположение ионов (молекул), характеризующееся периодической повторяемостью в трех измерениях.

Математической схемой решетки, в которой остаются лишь геометрические параметры переносов, но не указывается конкретное размещение в данной структуре, является пространственная решетка. В ней система трансляций, присущих данной решетке, изображается в виде системы точек-узлов. Существует 14 различающихся по симметрии пространственных трансляционных решеток, называемых Браве решетками.

Определение размеров ячеек и размещения в них атомов или молекул, составляющих данную структуру, производится с помощью рентгенографии, нейтронографии или электронографии. Реальная структура всегда отличается от идеальной схемы, описываемой понятием «решетка» [9].

7. *Решетка кристаллическая* – синоним пространственной решетки [10].

Таким образом, *кристаллическая решетка* – это:

- вспомогательный геометрический образ, вводимый для анализа строения кристалла [4];
- пространственная структура, которую формируют частицы кристалла [5];
- основу ее составляет элементарная решетка определенной геометрической формы, в узлах которых расположены атомы, молекулы или ионы [2];
- кристаллическая решетка подразделяется на типы: атомная, ионная, молекулярная, металлическая [4];
- присущее веществу в кристаллическом состоянии правильное расположение (ионов, молекул) [9].

Пространственная решетка – это:

- геометрическая схема кристаллической решетки [8];

– математическая схема решетки, в которой остаются лишь геометрические параметры [9];

– синоним кристаллической решетки [10].

Кристаллическая структура – это:

– совокупность атомов, в которой с каждой точкой кристаллической решетки связана определенная группа атомов, называемая мотивной единицей; можно считать, что структура возникает путем синтеза решетки и мотивной единицы в результате размножения мотивной единицы группой трансляции [3];

– структура геометрически весьма сходна с решеткой, если мотивная единица – единственный атом; отличие состоит в том, что решетка составлена из точек, а структура из атомов, поэтому употребление терминов «кристаллическая структура» и «кристаллическая решетка» как синонимов – нестрогое, а в случае более сложной мотивной единицы приводит к ошибкам [3];

– кристаллическая структура характеризуется типом кристаллической решетки [3];

– термин «кристаллическая структура» применяют вместо термина «кристаллическая решетка», когда речь идет об энергии решетки, динамике решетки, о решетке как конкретной структуре. [7];

– конкретное расположение атомов в кристаллах [5].

Рассмотренная информация добавила новые вопросы. В частности, как признать корректным утверждение о том, что кристаллическая решетка и пространственная решетка – синонимы, если вторая является математической фигурой, а первая должна характеризоваться не только геометрией, но частицами, ее образующими, т. е. атомами, ионами, молекулами (в общем виде), по которым собственно классифицируют кристаллические решетки?

Далее, указание только типа частиц, из которых образуется кристаллическая решетка, не является достаточным для оценки кристаллической структуры вещества; необходимо знать, какие именно атомы и в какой комбинации образуют уже реальную, а не воображаемую структуру. Именно поэтому термин «кристаллическая решетка» ни при каких условиях не может считаться синонимом термина «кристаллическая структура».

Ясность вносит формулировка В. И. Урусова [11. С. 141]:

«Нельзя смешивать понятия “кристаллическая структура” и “кристаллическая решетка”. Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй – к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов или иных частиц в кристаллическом пространстве.

Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует громадное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь 14 решеток Браве. Необходимым следствием

этого является то, что одна и та же ячейка Браве может описывать различные на первый взгляд кристаллические структуры».

4.2.4.2. Кристаллохимическая формула и формульная единица

Строение твердого кристаллического соединения складывается из строения кристалла и строения химического вещества (соединения). Ранее отмечалось, что кристаллографы не стремились интерпретировать структуры твердых тел так, как это требуется для химика в отношении структурных формул, тем не менее «исследования кристаллических структур привели к пересмотру многих химических формул путем перегруппировки атомов в соответствии с реальными группами, присутствующими в кристалле» [2. С. 26].

А. Уэллс указывает, что кристаллографические и химические единицы не совпадают, и не существует связи между химической формулой твердого соединения и его структурой. Кристаллографическая единица обычно содержит более, чем одну базисную химическую единицу, соответствующую простейшей химической формуле, которую называют *формульной единицей*.

Г. М. Кузьмичева указывает, что формульная единица – это стехиометрический состав вещества, и для молекулярных кристаллов это понятие совпадает с понятием «молекула». Число формульных единиц в ячейке – это количество атомов простого вещества или число молекул, приходящихся на элементарную ячейку [12. С. 5]. Информацию о расчете числа формульных единиц в ячейке можно получить из работы П. М. Зоркого [13. С. 123–125].

В Интернете (Википедия) в настоящее время применяется невнятный термин «*мотивная единица*», под которой подразумевается «определенная группа атомов одинакового состава, строения и ориентации относительно решетки, которая связана с каждой точкой кристаллической решетки» [6]. Что такое «определенная группа атомов» и как эти группы могут быть связаны с «каждой точкой кристаллической решетки» – понять невозможно.

Еще в 1960 г. Ю. А. Жданов отметил, что неосторожное применение структурных формул в неорганической химии в известной мере замедлило ее развитие, в частности задержало становление координационного учения. Для полной характеристики неорганических кристаллических веществ необходимо указывать не только их простейшую формулу (формульная единица), но и строение, например для кварца – $[\text{SiO}_{4/2}]^{3\infty}$. Число «4» в числителе нижнего индекса показывает, что вокруг атома кремния расположено 4 атома кислорода, число «2» в знаменателе нижнего индекса – что каждый из последних связан с двумя атомами кремния. Верхний индекс «3 ∞ » за скобкой обозначает бесконечную трехмерную решетку [14.

С. 104–105]. Такие формулы в настоящее время называют кристаллохимическими.

Самой значительной работой, посвященной наряду с другими вопросами структурным формулам различных типов кристаллических соединений, остается монография Г. Б. Бокия [15].

В. И. Урусов также рассматривает кристаллохимические формулы как химические формулы, несущие некоторую кристаллохимическую информацию. В этих формулах информация о координационном числе помещается в прямоугольных скобках справа вверху от символа каждого химического элемента. Слева от формулы ставят знаки 1∞ , 2∞ , 3∞ , указывающие соответственно на цепочечный, слоистый или координационный (каркасный) мотивы структуры. Например, кристаллохимическая формула барита в подобных обозначениях имеет вид $^{3\infty}\text{Ba}^{[12]}\text{S}^{[4]}\text{O}_4^{[1\text{S}+2\text{Ba}]}$.

Автор указывает, что, к сожалению, «единой системы кристаллохимических дополнений к химическим формулам пока не существует» [11. С. 165–166]. Аналогичная точка зрения высказана В. Н. Сережниковым [16].

Со времени публикации указанных работ прошло несколько десятилетий, однако в справочной химической литературе, в том числе в «Химической энциклопедии», до сих пор отсутствует определение понятий «кристаллохимическая формула», «формульная единица» и др. В то же время в современном электронном «Геологическом словаре» имеется развернутая информация о кристаллохимических формулах, которая в принципе согласуется с представлениями Г. Б. Бокия и В. И. Урусова [17]. Информация, приведенная в Геовикипедии, относится к упрощенной формуле минерала и не отражает кристаллохимическое строение [18].

Резюме

1. Информация из «Химической энциклопедии»:

- не позволяет получить четких и однозначных представлений о различии между понятиями «кристаллическая структура», «кристаллическая решетка», «пространственная решетка»;
- не содержит сведений о таких понятиях, как «кристаллохимическая формула» и «формульная единица».

2. В Интернете распространены противоречивые и некорректные сведения, противопоставить которым можно только публикации таких авторов, как Ю. А. Жданов, Г. Б. Бокий, В. И. Урусов, П. М. Зоркий и др., что требует соответствующего изучения химической литературы.

Литература

1. Зоркий П. М. О фундаментальных понятиях химии // СОЖ. 1996. № 9.

2. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. I.
3. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2.
4. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org>.
5. Режим доступа: <http://www.glossary.ru>.
6. Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Кристаллическая_структура.
7. Режим доступа: <http://www.femto.com.ua/articles/>.
8. Режим доступа: <http://www.megabook.ru/Article>.
9. Вайнштейн Б. К., Гусев А. А. // Режим доступа: <http://oval.ru/enc/37251.html>. Большая советская энциклопедия.
10. Геологический словарь. В 2 т. / Под ред. К. Н. Паффенгольца и др. М.: Недра, 1978. Режим доступа: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geolog/15785/%D0%A0%D0%95%D0%A8%D0%95%D0%A2%D0%9A%D0%90.
11. Урусов В. И. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987.
12. Кузьмичева Г. М. Основные кристаллохимические понятия. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2000.
13. Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1986.
14. Жданов Ю. А. Очерки методологии органической химии. М.: Высш. шк., 1960.
15. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
16. Сережкин В. Н. // Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1986. Т. 31.
17. Геологический словарь // Режим доступа: http://www.geonaft.ru/glossary/кристаллохимические_формулы, формулы_минералов. 01.05.2010 г.
18. Материал из Геовикипедии // Режим доступа: [GeoWiki http://wiki.web.ru/](http://wiki.web.ru/).

4.2.5. Терминология в области химии полимеров

Из целого ряда современных источников информации определенно следует, что термины «полимер» и «высокомолекулярные соединения» – это синонимы:

– высокомолекулярные соединения (полимеры) характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких (иногда многих) миллионов дальтонов [1. С. 441];

– полимер – высокомолекулярное соединение, макромолекула которого состоит из большого числа одинаково повторяющихся формулировок [2. С. 13];

– полимер – от греч. *polymeres* – состоящий из многих частей; многообразные химические соединения с высокой молекулярной массой [3];

– полимеры – это высокомолекулярные соединения, и состоят они из множества звеньев [4].

В то же время согласно формулировке, приведенной в «Химической энциклопедии» (1961), понятия «высокомолекулярные соединения» и «полимеры» не являются тождественными [5. С. 696]:

– высокомолекулярные соединения – химические соединения, молекулярный вес которых составляет величину от нескольких тысяч до нескольких миллионов Да;

– если цепи макромолекулы высокомолекулярного соединения состоят из большого числа повторяющихся группировок – звеньев, имеющих одинаковое строение, то такие высокомолекулярные соединения называют полимерами;

– в случае трехмерных высокомолекулярных соединений (сшитых) понятия молекулы и молекулярного веса лишены смысла.

Такое определение представляется более логичным и обоснованным, если исходить из смысла слов «полимер» и «высокомолекулярный».

Действительно, «высокомолекулярное соединение» означает, что молекула такого соединения имеет большой вес, при этом не имеет значения, каким образом она построена.

Слово «полимер» в переводе с греческого означает «состоящий из множества частей или многообразный» [6]. Полимер, согласно определениям из современной химической литературы, построен из повторяющихся группировок (звеньев), которые образуют макромолекулы или молекулы полимера [7]:

Макромолекула – молекула с высокой молекулярной массой, структура которой представляет собой многократные повторения звеньев, образованных (в действительности или мысленно) из молекул малой молекулярной массы. Число атомов, входящих в состав макромолекул, может быть очень большим (сотни тысяч и миллионы).

Высокомолекулярными обычно считаются вещества, обладающие молекулярной массой более 10^3 Да. Достаточно ли велика молекулярная масса, часто можно определить по следующему критерию: если добавление или удаление одного или нескольких звеньев не влияет на молекулярные свойства, молекула может считаться макромолекулой (такой критерий оказывается неудачным, например, в случае биополимеров).

Термины «макромолекула» и «полимерная молекула» являются синонимами (Выделено мною. – Е. У.).

Молекула полимера, или макромолекула, является первичной структурой полимера, строение которого может определяться несколькими уровнями [8. С. 1264]:

Макромолекула, или молекула полимера, имеет цепное строение: состоит из одинаковых или различных структурных единиц – составных звеньев, представляющих собой атомы или группы атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями.

Химическое строение звеньев и их взаимное расположение в цепи характеризуют первичную структуру макромолекулы. Первичная структура исчерпывающе определяется конфигурацией макромолекулы, т. е. пространственным расположением атомов в молекуле, которое не может быть изменено без разрыва связей и обусловлено длинами связей и величинами валентных углов.

С первичной структурой связана также способность макромолекулы к образованию вторичных структур, возникающих в результате меж- и внутримолекулярного взаимодействия. Вторичные структуры условно можно подразделить на:

- линейно-кристаллические,
- жидкокристаллические,
- конденсационные и вулканизационные.

Конденсационные и вулканизационные полимеры называют сетчатыми полимерами [9. С. 335–336]:

Сетчатые полимеры (трехмерные или сшитые, с поперечными связями, вулканизационная сетка) имеют сложную топологическую структуру, образующую единую пространственную сетку.

Обычно молекулярная масса (более 10^9 г/моль) сетчатого полимера соизмерима с размерами системы, т. е. весь объем полимера представляет собой одну молекулу.

Сетчатые полимеры содержат узлы сшивки (узлы ветвления) – физические, химические, топологические. В большинстве сетчатых полимеров узлы образованы химическими связями.

Физические узлы связи образованы за счет электростатических, ван-дерваальсовых или водородных связей.

Топологические узлы сшивки образованы механическим переплетением макромолекул и представляют собой циклы, продетые один сквозь другой как звенья цепи. Такие узлы связывают между собой сетки разной химической природы.

Важным классом сетчатых полимеров являются так называемые взаимопроникающие полимерные сетки, получаемые путем одновременного или последовательного формирования сеток разного типа по различным химическим механизмам. Для густосшитых полимеров основным структурным элементом является глобула.

Важной особенностью сетчатого полимера является то, что при их формировании сразу получают не материал, а изделие.

Как видно, здесь сшитый полимер одновременно и материал, т. е. физическая структура, даже изделие, и одна молекула.

Согласно же приведенному выше определению из «Химической энциклопедии» 1961 г. «в случае трехмерных высокомолекулярных соединений (сшитых) понятие молекулы и молекулярного веса лишено смысла» [1. С. 696].

В «Энциклопедии полимеров» 1977 г. трехмерные, или сшитые, полимеры определены как полимеры, цепи которых соединены

между собой химическими связями с образованием единой пространственной структуры – полимерной сетки, при этом отсутствует указание на то, что весь объем такого полимера представляет собой одну молекулу [10. С. 652–654]. И это правильно, поскольку так называемая одна молекула, представляющая собой кусок полимера, никак не соответствует ни определению «молекула полимера», ни тем более определению «молекула».

Известно, что понятие макромолекулы как молекулы полимера, т. е. как основной структурной единицы полимеров рождалось в ожесточенных спорах [11. С. 75]:

«Поднятая Оствальдом и Дюбуа–Реймоном кампания привела к травле Больцмана, закончившейся его трагической смертью. Для физиков переход к полимерам означал посягательство на самые твердо установившиеся истины – постоянство размеров и строения молекул. Переходя к изучению полимеров, следовало отбросить фундаментальные понятия о химически чистых и химически идентичных веществах. Слишком неприличным и противоречащим установившимся представлениям было понятие о макромолекуле полимера в 20–30-е годы XX столетия».

В 1950 г. В. В. Коршак подчеркивал, что [12. С. 6]:

«Понятие “химически чистое соединение” в приложении к высокомолекулярным соединениям приобретает специфический смысл.

Под этим понятием подразумевается смесь молекул различной длины, построенных по одному принципу. У низкомолекулярных соединений химически чистыми называют соединения, молекулы которых построены по одному принципу и имеют совершенно одинаковый молекулярный вес.

Если смесь, состоящую из метилового, этилового, пропилового и других спиртов, никто не решится назвать химически чистым соединением, то поливиниловый спирт, свободный от других соединений, представляющий смесь молекул, построенных по одному принципу в соответствии с общей формулой $[-CH_2-CH(OH)-]_x$ но имеющих различную длину и различный молекулярный вес, мы все же назовем химически чистым, понимая под этим смесь полимергомологов, свободную от других примесей».

Конечно, макромолекула не отвечает требованиям постоянства состава и строения, но, как отмечает Н. А. Будрейко, макромолекула – это хотя и своеобразная, но дискретная форма химического вещества [13. С. 78].

Д. А. Петров в 1953 г. подвергал резкой критике понятие «гигантская молекула» применительно к монокристаллам и другим трехмерным системам, при этом считал, что «молекулы высокомолекулярных соединений по справедливости называют молекулами-гигантами, потому что, как бы ни была велика молекула-гигант, размеры ее предельны» [14. С. 11].

З. И. Шептунова рассматривает полимер как переходное состояние между дальтонидной и бертоллидной формами, но считает макромолекулу дискретной частицей [15. С. 181, 187, 192].

Ю. А. Жданов подчеркивал, что применение термина «гигантская молекула» по отношению к трехмерным открытым структурам лишает понятие молекулы главных ее качества – быть в структурном отношении замкнутым, конечным агрегатом атомов [16. С. 106–108]. Автор указывал также, что молекулярное, трехмерное или сшитое строение, – это разные структурные принципы образования химических систем:

- один из них простирается в бесконечность, образуя открытые системы, в частности сшитые полимеры;

- другой – принцип индивидуализации, т. е. образования обособленных замкнутых частиц, способных к самостоятельному, свободному существованию [16. С. 115–116].

Толкования или определения понятий и терминов, не учитывающие этого обстоятельства, приводят к нарушению внутренней логики строя химических понятий. Например, «Химическая энциклопедия» дает определение молекуле как микрочастице, способной к самостоятельному существованию и имеющей постоянный состав входящих в нее атомных ядер и фиксированного числа электронов, причем, если молекула содержит более сотни атомов, она называется макромолекулой [17. С. 106].

Из другой статьи «Химической энциклопедии» также следует, что макромолекула является дискретной частицей, хотя они имеют разную длину [8. С. 636]. А в третьей статье той же «Химической энциклопедии», как показано ранее, молекулой назван сшитый полимер, т. е. изделие неопределенных размеров. В результате в настоящее время получить последовательные и согласованные представления о строении химического вещества оказывается практически невозможно не по причине объективной сложности вопроса, а по причине распространения ошибочных и противоречивых толкований основополагающих терминов и понятий, а также использования их в искаженном смысле.

Действительно, с одной стороны, уже в школе дается представление о химических веществах как имеющих молекулярное и немолекулярное строение [18. С. 24–25; 19; 20; С. 8–10; 21], а с другой – в Интернете распространяются тексты такого содержания [22]:

«В результате раскрытия физической сущности химической связи классическое понятие молекулы изменилось. Молекулой по-прежнему называют наименьшую частицу вещества, способную определять его свойства и существовать самостоятельно. Но теперь в число молекул включают и такие квантовомеханические системы, как ионные, атомные и металлические монокристаллы и полимеры, образованные за счет водородных связей. Поэтому некоторые неорганические вещества (оксиды, хлориды, сульфиды, нитриды металлов) относят к веществам молекулярного строения, не имеющим постоянного состава.

Молекулы и атомы в твердых телах столь близки, что часто сливаются. При этом соседние электронные конфигурации перекрываются так сильно, что все твердое вещество следует рассматривать как одну большую молекулу».

Во-первых, как согласовать два противоположных суждения – «понятие молекулы изменилось», но «молекулой по-прежнему называют наименьшую частицу вещества, способную определять его свойства и существовать самостоятельно»? Либо понятие изменилось, либо не изменилось, а если изменилось частично, то необходимы пояснения.

Во-вторых, как понимать выражение «в число молекул включены полимеры»? На самом деле в химической литературе имеется следующее положение [15. С. 184]:

«В число химических соединений включаются и небольшие молекулы, и ионы, и радикалы, и кристаллические системы, и полимеры, и поверхностные соединения».

Как видно, полимеры включены не в число молекул, а в число химических соединений, что совсем не одно и то же.

В-третьих, к разряду нелепостей следует отнести суждение о том, что немоллекулярные соединения, а именно такими являются оксиды, хлориды и т. п., являются моллекулярными соединениями, не имеющими постоянного состава.

В химии известны так называемые моллекулярные соединения с переменным составом, но это особые соединения – донорно-акцепторные моллекулярные комплексы, в которых соединены разные моллекулы, сохраняющие свою индивидуальность и постоянство состава [8. С. 116]. Подобные соединения не имеют отношения к тем немоллекулярным соединениям, о которых идет речь в цитате.

Непоследовательное и противоречивое толкование терминов «моллекула», «макромоллекула», «полимер» и др. особенно запутанную ситуацию создало в связи с понятием «неорганические полимеры».

Ниже приведены определения этого понятия из энциклопедий и их анализ.

1. Высокомоллекулярные соединения неорганические – высокомоллекулярные вещества, моллекулы которых построены из неорганических цепей, состоящих из атомов и групп атомов, соединенных между собой ковалентными, а в некоторых случаях координационными связями. К ним относятся: минералы (кремнезем, кварц, корунд, рутил), сульфиды, некоторые самородные элементы, например сера, большая часть силикатов и алюмосиликатов (слюда, асбест, тальк, глины), окислы, сульфиды, нитриды.

Доказательство высокомоллекулярного характера тех или иных неорганических соединений часто сильно затруднено, так как не всегда удастся найти подходящий растворитель, в котором эти соединения растворялись бы без заметной деструкции и в котором бы проявляли бы себя как высо-

комолекулярные вещества. Заключение о полимерном характере неорганических соединений в настоящее время в большинстве случаев зависит от результатов анализа их кристаллической структуры (многие высокомолекулярные неорганические соединения являются кристаллическими веществами) [41].

2. Неорганические полимеры – полимеры с неорганической (не содержащей атомов углерода) главной цепью макромолекулы. Боковые (обрамляющие) группы – обычно тоже неорганические; однако полимеры с органическими боковыми группами часто также относят к неорганическим полимерам. Многие неорганические вещества в твердом состоянии представляют собой единую макромолекулу, однако для отнесения их к неорганическим полимерам необходимо наличие некоторой анизотропии пространственного строения (и, следовательно, свойств). Этим кристаллы неорганических полимеров отличаются от полностью изотропных кристаллов обычных неорганических веществ (например, NaCl, ZnS) [42].

3. Неорганические полимеры имеют неорганические главные цепи и не содержат органических боковых радикалов. Главные цепи построены из ковалентных или ионно-ковалентных связей; в некоторых неорганических полимерах цепочка ионно-ковалентных связей может прерываться единичными сочленениями координационного характера. Среди природных неорганических полимеров наиболее распространены сетчатые, входящие в состав большинства минералов земной коры. Многие из них образуют кристаллы типа алмаза или кварца. Многие оксиды или соли металлов переменной валентности по макроскопическим свойствам похожи на сетчатые неорганические полимеры [17].

4. Известно некоторое количество неорганических полимеров. О любом кристалле, естественно, можно сказать, что это одна очень большая молекула. Однако термин «макромолекула» обычно применяется тогда, когда большие размеры молекулы сохраняются в различных условиях, например не только в твердом состоянии, но и в растворе. Некоторые неорганические вещества являются действительно высокомолекулярными соединениями. К ним относятся полифосфаты, полисиликаты [23].

Непонятно, о каких молекулах и макромолекулах идет речь в [41], [42] и [23] и почему в [17] эти понятия вообще не упоминаются?

Действительно, с одной стороны, утверждается, что молекулы неорганических полимеров построены из неорганических цепей. С другой стороны, к ним отнесены кремнезем, кварц, оксиды, сульфиды, которые относятся к немолекулярным соединениям, т. е. соединениям не содержащим ни молекул, ни макромолекул [24. С. 25, 28–33, 99 и др.].

В [41] отмечается, что доказательства высокомолекулярного характера некоторых неорганических соединений часто затруднено, так как не всегда удается найти подходящий растворитель, в котором эти соединения растворялись бы без заметной деструкции.

Другими словами, некоторые вещества называют неорганическими полимерами бездоказательно. Кроме того, возникают вопросы:

- Каким образом о полимерном характере строения можно судить по результатам анализа кристаллической структуры?

- Что подразумевается под выражением «многие высокомолекулярные неорганические соединения являются кристаллическими веществами»?

- Почему к полимерным веществам отнесены диоксид кремния, сульфиды и другие кристаллические неорганические вещества?

Основанием для этих вопросов служат следующие обстоятельства:

- кристаллические высокомолекулярные вещества – это полимеры, находящиеся в кристаллическом состоянии, которое возможно лишь для стереорегулярных полимеров, причем кристаллографическая элементарная ячейка такого полимера очень мала. Для кристаллических полимеров характерна частичная упорядоченность макромолекул и в них практически всегда присутствует доля аморфной фазы, поэтому их называют аморфно-кристаллическими или частично кристаллическими [1. С. 442; 8. С. 534; 27–29 и др.];

- структура кристаллических оксидов, нитридов и др. представляет собой трехмерную, периодическую, т. е. чисто кристаллическую структуру, построенную сочленением полиэдров.

В частности, структура диоксида кремния состоит из бесконечно-го числа кремнекислородных тетраэдров, в центре которых находится атом кремния, соединенный с четырьмя атомами кислорода.

В этих веществах нет ни макромолекул, ни аморфных, т. е. некристаллических, участков, которые характерны для кристаллических полимеров, в том значении этого термина, как он сформулирован в [8. С. 534].

Другими словами, в них отсутствуют признаки полимерной структуры, в которой главной структурной единицей и подсистемой последующих структурных уровней, в том числе таких вторичных структур, как кристаллическая, является макромолекула [10. С. 320–326; 27. С. 550–554; 28. С. 516].

Не менее затруднительно понимание текста из [42]. Например, как расценивать такое утверждение: «Многие неорганические вещества в твердом состоянии представляют собой единую макромолекулу, но для признания их неорганическими полимерами необходимо наличие некоторой анизотропии пространственного строения (и, следовательно, свойств). Этим кристаллы неорганических полимеров отличаются от полностью изотропных кристаллов обычных неорганических веществ (например, NaCl, ZnS)»?

Во-первых, широко известно, что многие неорганические вещества представляют собой кристаллические вещества, а следова-

тельно, получается, что кристаллы представляют собой единые макромолекулы.

Однако существующие определения кристалла и макромолекулы не позволяют поставить между ними знака тождества.

Неорганические кристаллические соединения представляют собой непрерывную трехмерную периодическую структуру. Полимер построен из дискретных макромолекул, т. е. представляет собой иную форму существования вещества. Если же речь идет о трехмерном, т. е. сшитом, полимере, про который говорят, что он представляет собой одну молекулу, то его строение тоже не идентично строению кристалла, о чем подробнее изложено ниже.

Некоторые авторы считают, что кристалл как бы представляет собой одну гигантскую молекулу, но на самом деле он ею не является, потому что не соответствуют понятиям «молекула» и «макромолекула».

Во-вторых, наличие некоторой анизотропии пространственного строения (и, следовательно, свойств) также не может служить признаком полимерного строения. Заметим, что анизотропии пространственного строения не существует, а существует анизотропия свойств.

Кристалл действительно рассматривается как сплошная однородная фаза, свойства которой обладают анизотропностью и симметрией [8. С. 536]. Однако кристаллы могут быть изотропны в отношении некоторых свойств, что вовсе не является доказательством их полимерного строения. Изотропность можно назвать признаком аморфного вещества, но не признаком структуры полимера.

В [17] вызывает недоумение следующий текст: «Среди природных неорганических полимеров наиболее распространены сетчатые, входящие в состав большинства минералов земной коры; многие из них образуют кристаллы типа алмаза или кварца. Многие оксиды или соли металлов переменной валентности по макроскопическим свойствам похожи на сетчатые неорганические полимеры».

Напомним, что по определению сетчатые полимеры – это сшитые или трехмерные полимеры, которые имеют сложную топологическую структуру, образующую единую пространственную сетку, называемую полимерной сеткой. Эта структура – не периодическая, т. е. не кристаллическая, хотя сетчатые полимеры в принципе могут кристаллизоваться с образованием аморфно-кристаллической структуры [9. С. 335–336].

К сетчатым, или трехмерным, полимерам относятся пространственные структуры, которые получают полимеризацией или поликонденсацией полифункциональных мономеров или олигомеров, а также сшиванием сформированных полимерных цепей, т. е. образованием поперечных связей между линейными и разветвленными макромолекулами [9. С. 662]. Топологическая структура трехмер-

ных или сетчатых полимеров характеризуется концентрацией узлов сшивки и иногда молекулярно-массовым распределением цепей между узлами.

Со всей определенностью можно сказать, что ни кварц, ни алмаз не могут быть отнесены ни к сетчатым полимерам, ни к кристаллическим сетчатым полимерам. Основу структуры кварца составляет трехмерный каркас, построенный из периодически соединенных через общие кислороды кремнекислородных тетраэдров, т. е. это кристаллическая структура. Кристаллическая структура и структура сетчатого полимера – разные типы структур, которые характеризуются разными параметрами и получаются разными путями.

Далее, как объяснить, почему в первой части приведенного определения оксиды (кремнезем) отнесены к сетчатым полимерам, а во второй части оксиды похожи на сетчатые полимеры.

В формулировке, взятой из Интернета, [23], отсутствуют какие-либо сомнения в том, что любой кристалл – это действительно одна большая молекула. Другими словами, полностью игнорируется тот факт, что молекула по определению – дискретная частица определенных и неизменных размеров, а потому кристалл – частица непрерывного строения, способная к изменению размеров, не может соответствовать понятию «молекула».

Тем удивительнее выглядит утверждение о том, что применение термина «макромолекула» оказывается не всегда приемлемо, поскольку макромолекула должна сохранять свои размеры при изменении условий, а кристалл при плавлении или растворении распадается. Возникает естественный вопрос, почему же макромолекула должна отвечать требованиям сохранения размеров, а молекула – нет? И это несмотря на то, что макромолекулы по определению могут отличаться по составу и по строению, в то время как для молекулы никакие изменения не допустимы, так как они приводят к другому соединению.

Налицо отсутствие логики и последовательных представлений о молекуле и макромолекуле. Однако подобные утверждения провоцируются официальными источниками химических знаний, например в последней редакции «Химической энциклопедии» сетчатые полимеры охарактеризованы как одна молекула [9. С. 335–336]. По-видимому, во избежание лишних проблем с понятием «макромолекула» на сайте [24] предлагаются такие представления о полимере, которые вообще исключают рассмотрение макромолекулы как структурной единицы полимера.

Представление о кристаллических веществах как полимерных, а также термин «полимерная кристаллическая структура» достаточно распространены в химической литературе [31; 32; 33. С. 411–420 и др.]. При этом сущность этого термина неясна, во всяком случае, она не согласуется ни с понятием «кристаллическая струк-

тура», ни с понятием «полимерное строение», определения которых приведены ранее.

На Семинаре-дискуссии по определению понятия «стеклообразное состояние» было справедливо отмечено, что «законы построения терминов требуют обязательного согласования друг с другом значений всех терминов, имеющих общий корень» [34. С. 678]. Тем не менее именно в этой области имеет место безосновательное применение терминов «полимер» и «полимерное строение» по отношению к любым пространственным системам, в том числе периодического строения, т. е. к кристаллическим структурам.

Например, широко известна полимерная гипотеза, которая исходит из полимерного строения стеклообразователей, являющихся основными составными частями стекол [35]. Авторы гипотезы полагают, что все стеклообразователи многокомпонентных неорганических стекол являются линейными, разветвленными или сетчатыми полимерами, которые отличаются от органических полимеров тем, что химические связи в цепях не являются чисто ковалентными [36].

Известно также, что к основным стеклообразователям относят кристаллические оксиды кремния, бора, фосфора, теллура и др. [36]. Стеклообразователи способны образовывать трехмерную пространственную структуру.

Эти стеклообразователи, будучи кристаллическими веществами, рассматриваются как полимеры, а трехмерная пространственная сетка, образованная при охлаждении их расплава, как полимерная сетка [31. С. 36–37].

Полимерная сетка по существующим определениям тоже представляет собой пространственную сетку, но она образована из цепей макромолекул при их сшивке или из реакционноспособных олигомеров при вулканизации. Это структура сшитого, или трехмерного, полимера. Идеальная полимерная сетка – бесконечная пространственная структура, образованная гибкими цепями, концы которой соединены в узлах. Топологические узлы образованы либо переплетением макромолекул, либо химическими связями, причем расстояние между ними подчиняется нормальному закону распределения [9. С. 335; 10. С. 652–654].

Если строение стекла – это полимерная сетка, то стекло следует признать сшитым полимером, что, очевидно, не соответствует реальности. По мнению А. А. Аппена, «правильнее говорить не о степени полимеризации, а о степени связанности анионных радикалов». Именно наличие «связи», или, что то же самое, скелета, сетки, каркаса в структуре кристаллических силикатов обуславливают их способность к стеклообразованию [38. С. 10]. В настоящее время известно, что огромное большинство твердых неорганических соединений имеет структуры, в которых атомы связаны в группы

бесконечной протяженности в одном, двух или трех направлениях, что соответствует цепочечному, ленточному и каркасному строению. В таких соединениях молекулы отсутствуют [39–41].

Трехмерные структуры образуют каркас, решетку, сетку (все эти термины являются синонимами). Эти структуры, как известно, характеризуются большим разнообразием, поскольку могут быть образованы из разных структурных единиц различными путями. В зависимости от степени упорядоченности и путей ее достижения различают системы кристаллические, квазикристаллические, жидкокристаллические, аморфные, неупорядоченные полностью или частично и др. [41. С. 281–289].

Понятие полимерной сетки связано по определению с трехмерной структурой сшитого полимера, и когда пространственно неупорядоченную сетку стекла называют полимерной сеткой, то это приводит к несоответствию с существующими в области полимеров определениями.

Когда же структуру стекла в других источниках, например [42. С. 668], представляют как пространственно неупорядоченную сетку атомов (или ионов), например тетраэдров SiO_4 или треугольников $\text{BO}_{3/2}$, то подобных противоречий не возникает. Более того, имеет место соответствие с представлениями, согласно которым большинство твердых неорганических веществ имеет структуры, в которых атомы связаны в группы, бесконечно протяженные в одном, двух, или трех направлениях.

Таким образом, вещества, которые не содержат макромолекул и не являются сшитыми полимерами, согласно существующим определениям нельзя называть полимерами. В противном случае следует менять определения понятий «полимер», «макромолекула», «полимерная сетка», «кристаллический полимер» и т. д.

Многие авторы ссылаются на тот факт, что предвидение полимерного строения SiO_2 (кремнезема) является заслугой Д. И. Менделеева (например, [37. С. 50]), тем самым как бы снимая вопрос с обсуждения. По нашему мнению, при этом упускаются из виду важные обстоятельства.

Во-первых, термин «полимер» в то время имел иное содержание, чем теперь. Он был введен в 1833 г. Берцелиусом для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества (полимеры), имеющие одинаковый состав, обладают различной молекулярной массой [1. С. 442; 38].

Во-вторых, Д. И. Менделеев писал, что кремнеземистые соединения «не суть соли в истинном смысле слова», и что «строение кремнезема есть полимерное, сложное, а не простое, как то выражает его эмпирическая формула» (цит. по: [38. С. 70]). Эти положения относятся к 1865–1870 гг., т. е. когда термин «полимер» вряд ли мог иметь современное значение, во всяком случае не су-

ществовало того определения, которое приведено в современных «Химической энциклопедии», «Энциклопедии полимеров», учебниках.

Если судить по цитате, то можно сказать, что Д. И. Менделеев на примере кремнезема подчеркивает сложность строения полимерных соединений и отсутствие соответствия его эмпирической формуле, что близко по смыслу к представлениям Берцелиуса.

В-третьих, и это главное, представления о строении вещества за прошедший период кардинально изменились благодаря структурным исследованиям.

Наконец, в энциклопедиях и справочниках нашли отражение так называемые общепринятые определения и формулировки, что обязывает к согласованности и соответствию.

Резюме

1. В терминологии, связанной с полимерами, обнаружены несовместимые противоречия и несоответствия, выраженные в том, что основные термины – «полимер», «молекула полимера», «макромолекула», «кристаллический полимер», «трехмерный (сшитый) полимер», «полимерная сетка» – применяются в химической литературе с такими значениями, которые не согласуются с определениями этих понятий, приведенными в «Химической энциклопедии» и «Энциклопедии полимеров». В свою очередь в энциклопедиях имеют место определения, не согласованные друг с другом.

2. Основная причина столь запутанной ситуации состоит в том, что термины «молекула» и «макромолекула» («молекула полимера») без изменения определения этих понятий распространили на полимерные и кристаллические образования бесконечного строения, т. е. на соединения, не имеющие молекул. Молекулы из дискретных частиц вещества конечных размеров превратились в куски угля, полимера или кристалла.

3. В одном и том же издании «Химической энциклопедии» имеют место определения молекулы и молекулы полимера (макромолекулы) как дискретных частиц конечного размера и применение этих терминов по отношению к трехмерной бесконечной структуре, неопределенной в отношении размеров и строения.

При такой ситуации разрушается логическая связь между всеми другими химическими понятиями, в основе которых лежат представления о молекуле и макромолекуле (молекуле полимера) как дискретных частицах.

4. В энциклопедиях не существует ни одного внятного определения понятия «неорганический полимер»:

– в одних изданиях макромолекула – обязательная первичная структурная единица полимера – вообще не упоминается;

– в других – сам термин упоминается, но в ином значении, чем это предписано определением понятия;

– в третьих – кристаллические вещества относят к категории полимеров по наличию непонятного признака «анизотропия пространственного строения» (анизотропия – зависимость свойств от направления);

– экспериментальные доказательства высокомолекулярности неорганических полимеров затруднены, а однозначные и обоснованные представления об их строении отсутствуют.

5. Термины «полимерная кристаллическая структура» и «кристаллический полимер» получили распространение в химической литературе, особенно в области химии стекла, совсем не с тем содержанием, которое следует из определений, представленных в «Химической энциклопедии».

К кристаллическим полимерам относят, например, кристаллические оксиды, которые характеризуются максимальной структурной упорядоченностью, в то время как кристаллический полимер по определению никогда не кристаллизуется нацело, а в его структуре существуют области с неупорядоченным строением.

6. Существует настоятельная необходимость определиться с понятиями «молекула» и «макромолекула» («молекула полимера») и их последовательным и соответствующим применением при изложении представлений о строении высокомолекулярных соединений и полимеров.

Литература

1. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. I.

2. *Киреев В. В.* Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992.

3. Режим доступа: <http://slogos.ru/story/polimery.html>.

4. Режим доступа: <http://www.spkspb.ru/chto-takoe-polimery/ponyatie-polimerov-i-ikh-klassifikatsiya.html>.

5. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. 1.

6. Режим доступа: <http://www.chemport.ru/polymers.shtml>.

7. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Макромолекула>.

8. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. II.

9. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. IV.

10. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 2.

11. *Бреслер С. Е., Еруслимский Б. Я.* Физика и химия макромолекул. М.: Наука, 1965.

12. *Коришак В. В.* Химия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1950.

13. Будрейко Н. А. Философские вопросы химии. М.: Высш. шк., 1970.
14. Петров Д. А. О неправильных взглядах в химии (в вопросе о химическом соединении и химическом индивиде) // Докл. на Совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
15. Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.
16. Жданов Ю. А. Очерки методологии органической химии. М.: Высш. шк., 1960.
17. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1992. Т. III.
18. Глинка Н. Л. Общая химия. М.: Химия, 1977.
19. Жуков С. Т. Химия: 8–9-й класс. М.: Экспериментальный учебник, 2002.
20. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974.
21. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001.
22. Бондарев В. П. Концепции современного естествознания: Учеб. пособие. М.: Альфа-М, 2003. Режим доступа: <http://lib.socio.msu.ru/l/library?e=13.11.2010> г.
23. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/colloidchem/150.html>.
24. Режим доступа: <http://www.uroki.net/docxim/docxim7.htm>.
25. Угай А. Я. Особенности химии немолекулярных (координационных) структур // СОЖ. 1991. № 3.
26. Кузнецов В. И., Печенкин А. А. Формирование мировоззрения учащихся при изучении химии. М.: Просвещение, 1978.
27. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3.
28. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1987. Т. 2.
29. Режим доступа: <http://www.megabook.ru/Article.asp?AID=643513>; <http://www.ngpedia.ru/id282278p2.html>; <http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem6/hm43.htm>.
30. Шульц М. М., Мазурин О. В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. М.: Наука, 1988.
31. Семчиков Ю. Д. Неорганические полимеры // СОЖ. 1996. № 6.
32. Эмелиус Г. Дж. Некоторые неорганические полимеры // Успехи химии. 1961. Т. XXX, вып. 3.
33. Вайнштейн Б. К., Гусев А. А. Режим доступа: <http://oval.ru/enc/37251.html>. Большая Советская Энциклопедия.
34. Мазурин О. В. Семинар-дискуссия по определению понятия «стеклообразное состояние» // Физика и химия стекла. 1994. Т. 20, № 5.
35. Режим доступа: <http://www.upackoff.ru/103/>.
36. Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id479444p4.html>.

37. *Шульц М. М.* Стекло: структура, свойства, применение // СОЖ. 1996. № 3.
38. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
39. *Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978.
40. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. I.
41. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. I.
42. Большая Советская Энциклопедия. 3-е изд. М.: Сов. энциклопедия, 1969–1978.
43. *Зоркий П. М.* Структурные аспекты современной химии // Координационная химия. 1995. № 4.
44. *Порай-Кошиц Е. А.* Семинар-дискуссия по определению понятия «стеклообразное состояние» // Физика и химия стекла. 1994. Т. 20, № 5.

ГЛАВА 5

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЯХ ХИМИИ

5.1. Химическое соединение, химическое вещество и фаза

В 1953 г. на совещании в ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР Е. С. Макаров кратко изложил эволюцию понятия «химическое соединение» на тот период в следующем виде:

«Сформулированное в 1806 г. Прустом определение “соединение есть привилегированный продукт, которому природа дала постоянный состав” содержало в себе прогрессивную для того времени идею о постоянстве состава химических соединений.

Открытие стехиометрических законов позволило провести грань между химическими соединениями и механическими смесями. Прогрессивная идея, заложенная в законах, мобилизовала химиков на успешное открытие громадного числа соединений постоянного состава.

Н. С. Курнаков доказал, что химические соединения могут иметь не только постоянный состав, но и переменный – постоянство состава перестало быть универсальной чертой химического соединения.

Позднее привлекли для определения понятия химического соединения другую существенную сторону, относящуюся к строению кристаллического тела, – расположение атомов в кристалле. Последующее развитие кристаллохимии показало, что упорядоченное расположение атомов, так же как постоянство состава, не является универсальной характеристикой химического соединения, поскольку имеются фазы постоянного и переменного составов с частично или полностью неупорядоченным расположением атомов, которые тем не менее должны рассматриваться как химические соединения».

Ситуацию с представлениями о химическом соединении он характеризует следующим образом:

«Каждый определяет понятие химического соединения по-своему в соответствии со своей компетенцией:

- большинство химиков удивляет сама постановка вопроса;
- считается само собой разумеющимся, что химическими соединениями могут быть названы только такие, которые состоят из молекул, а соотношения элементов в молекулах является постоянными, простыми и удовлетворяющими определенной степени насыщения по водороду;

– ни советские, ни иностранные учебники не содержат четко сформулированного общего определения понятия химического соединения».

В качестве универсального критерия для определения химического соединения Е. С. Макаров предложил критерий его образования и сформулировал определение понятия химического соединения:

«Химическое соединение есть качественно новое соединение атомов одного или нескольких химических элементов, получающееся в результате образования электронных конфигураций взаимодействующих атомов (молекул) и объединения этих атомов в дискретные микромолекулы или в гигантские полимолекулы постоянного или переменного состава».

В определении Е. С. Макарова отсутствует термодинамическое понятие «фаза», а в качестве признаков, характеризующих химическое соединение, указаны носители свойств химических соединений.

На том же совещании Б. Ф. Ормонт предложил определение, полностью основанное на понятии «фаза» (см. п. 1 табл. П1), при этом автор подчеркивает, что классическое определение фазы как гомогенной части гетерогенной системы, ограниченной поверхностью раздела, применительно к реальным твердым фазам требует пересмотра.

На совещании не было сформулировано общепринятое определение понятия химического соединения. Однако из резолюции совещания следует, что подавляющее большинство его участников приняли точку зрения, согласно которой химическое соединение следует характеризовать через термин «вещество», что практически означает фазу. Подобный подход на современном этапе был подвергнут критике в работах П. М. Зоркого. Тем не менее в химической литературе распространение получили определения, основанные на терминах «вещество» и «фаза» (см. табл. П1).

Из почти трех десятков источников, приведенных в табл. П1, только в двух (пп. 6, 17) отмечено, что суть проблемы химических соединений не столько в постоянстве (непостоянстве) химического состава, сколько в образовании единой квантовомеханической системы.

Определение З. И. Шептуновой (1972) (см. п. 6 табл. П1) сформулировано корректно, с пониманием того, что единую квантовомеханическую систему образуют не только те атомы, которые агрегированы в молекулы, но и другие атомные агрегаты. В определении сформулированном спустя 30 с лишним лет (п. 17 табл. П1), под квантовомеханической системой подразумевается только молекула, т. е. не учитывается существование немолекулярных соединений.

Большинство формулировок из табл. П1 характеризует химическое соединение через такие термины, как «индивидуальное», «химически индивидуальное», «сложное», «гомогенное», «однородное

вещество», при этом основным признаком химического соединения считается «однородность», или «гомогенность», которая непосредственно связана с термодинамическим понятием «фаза» (см. табл. ПЗ).

Такие определения исключают из ряда химических соединений признанные таковыми, но неоднородные по определению химические системы, а именно: синтетические полимеры, поверхностные соединения, контактные соединения, соединения с так называемыми примесями.

Заметим, что З. И. Шептунова [1] давно обратила внимание на то, что смесь может быть гомогенной и представлять одну фазу, но не быть соединением, и наоборот, система может быть микрогетерогенной и представлять собой химическое соединение и только квантовая теория позволяет провести грань между любой смесью и химическим соединением.

В работах П. М. Зоркого утверждается, что понятие «однородность» нельзя назвать однозначным, и «практически невозможно сформулировать универсальный критерий однородности веществ» [2–4]. Автор также отмечает, что в свете новейших данных о структуре атомно-молекулярных систем понятие фазы «мало помогает при характеристике предмета химии, и в свою очередь требует серьезного нетривиального анализа» [2]:

- среди этих систем (атомно-молекулярных) в свете последних исследований не так просто выделить однофазные системы;

- приступая к определению химического соединения, следует начать с непростой проблемы его однородности (гомогенности), которая традиционно считается важным признаком химического индивида.

П. М. Зоркий предложил методику оценки однородности, или гомогенности, химической системы с помощью «шара однородности», которая, по его мнению, не является универсальной. В частности, она не может быть распространена на поверхностные соединения, а также на так называемые контактные соединения, которые признаются химическими соединениями. Например, В. Б. Алесковский считает, что «поверхностные соединения представляют собой твердые химические соединения» [5]. Такое же мнение высказано З. И. Шептуновой.

В современных определениях химического соединения вопрос об оценке однородности вообще не обсуждается. В то же время из различных источников следует, что имеются разноречивые представления об этом понятии. Например, В. Б. Алесковский связывает однородность с наличием или отсутствием примесей, т. е. с химической чистотой. В учебнике [6] указано, что содержание примесей, их распределение в объеме и на поверхности объекта входят в понятие состава.

Согласно определению гомогенной системы, приведенному в «Химической энциклопедии» (см. табл. ПЗ), в ней необязательно отсутствуют любые неоднородности, но при этом не уточняется, какие именно неоднородности могут присутствовать.

Интересно изложены вопросы чистоты, гомогенности, индивидуальности и микрогетерогенности в работе А. Н. Бочкова, В. А. Афанасьева и Г. Е. Зайкова [7]. На примере глюкозы авторы демонстрируют, как непросто обстоит дело с понятиями «индивидуальное вещество», «чистое вещество», «гомогенность» даже применительно к низкомолекулярным соединениям, не говоря уже о полимерах.

Из определений понятия «фаза», представленных в табл. ПЗ, следует, что:

- гомогенная (однородная) система – это однофазная система (см. пп. 7, 8);

- гомогенная система может содержать неоднородности (см. п. 8);

- фаза – совокупность однородных частей, обладающих одинаковыми термодинамическими свойствами (см. п. 6);

- фаза – совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам (см. п. 7);

- фаза – часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно (см. п. 5);

- фаза – совокупность частиц одинакового состава и строения, отделенных от других поверхностью раздела (см. п. 9);

- при одном составе фазы могут различаться по структуре; в случае реальных твердых фаз классическое определение фазы не отвечает свойствам этих фаз (см. п. 2);

- гомогенное вещество – это вещество, все молекулы которого одинаковы по структуре (см. п. 12).

Что же на самом деле является показателем гомогенности (однородности), т. е. основной характеристики фазы и химического соединения:

- отсутствие примесей (в таком случае возникает вопрос определения примеси и химической чистоты);

- одинаковый состав всех частей (какие части ?);

- одинаковые состав и структура частей;

- одинаковые термодинамические свойства;

- одинаковые физические и термодинамические свойства?

- какие неоднородности позволительны для гомогенной системы?

Как видно, представления о фазе и гомогенности разноречивы и неопределенны. Тем не менее во многих современных определениях, например приведенных в работах А. Я. Угая (см. пп. 10, 11, 19

табл. П1) химическое соединение охарактеризовано как «однородное вещество постоянного или переменного состава». Здесь химическое соединение отождествляется с фазой, при этом однородность служит критерием для соединений и постоянного, и переменного состава.

Противоречиво изложены представления о фазе и химическом соединении, в частности в твердом соединении, в работах В. Б. Алесковского (см. п. 6 табл. ПЗ, а также разд. 4.2.1.1 и 4.2.2.2). Например, он считает недопустимым путать химическое соединение и фазу, и в то же время отождествляет химическое соединение с химическим индивидом, который по определению является фазой.

В химической литературе термины «химическое соединение» и «химическое вещество» используются либо как адекватные, либо одно из них определяется через другое.

В комментариях к очерку З. И. Шептуновой «Химическое соединение и химический индивид» (см. гл. 2 настоящей монографии) в значительной степени под влиянием работ П. М. Зоркого, в которых приведены критерии разграничения понятий «химическое соединение» и «химическое вещество», нами был затронут вопрос о различии между химическим соединением и химическим веществом.

По мнению П. М. Зоркого, «различие химических соединений при одинаковом элементарном составе определяется различиями в координации атомов и в строении молекул, а различие химических веществ – всей структурой вещества, включая вторую координационную сферу атомов и относительное расположение молекул».

Согласно представлениям П. М. Зоркого одно и то же химическое соединение может существовать в виде разных химических веществ или фаз. При этом он не считает данные им определения «ни универсальными, ни окончательными, ни точными» и подчеркивает чрезвычайную сложность применения их к колоссальному многообразию химических объектов.

П. М. Зоркий обращает особое внимание на структурное содержание химических понятий, в первую очередь понятий химического соединения и химического вещества. В некоторых современных учебниках вообще не проводится различие между веществом, химическим веществом и химическим соединением, отсутствует деление последних на молекулярные и немолекулярные, не признается существование аморфных веществ. Например, в учебнике Н. Н. Павлова вещество – это совокупность молекул или кристаллов (см. п. 20 табл. П1).

В «Толковом словаре для всех» (см. п. 15 табл. П1) сложное вещество – это форма существования химических соединений, молекулы которых включают атомы различных элементов.

Следует отметить корректную классификацию веществ из учебника С. Т. Жукова [8], которая наглядно позволяет увидеть несоостоятельность определений из приведенных выше источников информации.

Значительная часть определений химического соединения, приведенных в табл. П1, содержит в качестве признака указание на постоянный и переменный состав, что в настоящее время не является существенным в свете современных структурных представлений о химическом соединении.

Но особенно удивительно то, что многие учебники и словари последнего десятилетия формулируют понятие химического соединения как вещества определенного (постоянного) состава, т. е. признавая существование только стехиометрических соединений. К таковым относятся учебник А. И. Горбунова с соавторами 2004 г. (см. п. 22 табл. П1), словарь Э. Т. Оганесяна 2002 г. (см. п. 19 табл. П1), учебник Н. И. Павлова 2002 г. (см. п. 20 табл. П1); Википедия и др.

Напомним, что узкая трактовка химического соединения как соединения определенного (постоянного) состава вступила в противоречие с химическими реалиями уже в начале XX в., что было отражено в докладе Н. С. Курнакова. Удивительно, но в самых последних учебниках предлагаются архаичные определения, которые не соответствуют не только современным представлениям химии, но даже представлениям столетней давности.

В ряде источников определенно сказано, что в настоящее время не существует общепринятого, всеобъемлющего определения понятия «химическое соединение».

В некоторых определениях справедливо подчеркивается важность такого признака, как химическая связь в образовании химической системы. В то же время нельзя согласиться с тем, что «именно химическая связь отличает химическое соединение от механических смесей». Еще в 1970-х гг. были синтезированы «молекулы без химической связи» [9; 10]. В настоящее время соединения с топологической, т. е. механической, связью уже хорошо известны, о чем свидетельствует информация из последней редакции «Химической энциклопедии». Получены также такие химические системы, которые не укладываются в рамки существующих представлений и определений химических соединений, но и не являются механическими смесями.

Обращаем внимание на то, что последняя редакция «Химической энциклопедии» не содержит определения понятия «химическое соединение», а нечеткие представления о нем изложены в статье о веществе (см. [12] или п. 10 табл. П1). По существу, это не определение, а указание на два типа химических соединений, раз-

личие которых состоит в подчинении или неподчинении законам стехиометрии.

Представляется, что на современном этапе химическое соединение должно быть охарактеризовано в первую очередь не как вещество или фаза и не постоянством или переменностью состава, а как атомно-молекулярная, унитарная система, т. е. единая квантовомеханическая система, сущность которой характеризуется структурой.

Резюме

В 1806 г. химическое соединение было определено как продукт, имеющий постоянный состав, не зависящий от способа получения. Законы стехиометрии позволили провести грань между химическими соединениями и механическими смесями.

В 1913 г. Н. С. Курнаков доказал существование химических соединений переменного состава. Однако общие критерии, определяющие химическое соединение, сформулированы не были, и грань между химическими соединениями и механическими смесями становилась неопределенной, поскольку соединения переменного состава не подчинялись законам стехиометрии.

В 1953 г. отечественные химики обратили внимание на состояние вопроса с определением основного химического понятия, организовав совещание. Ситуация оказалась крайне неудовлетворительной:

- в учебниках отсутствует четко сформулированное общее определение химического соединения;

- большинство химиков считает само собой разумеющимся, что химическими соединениями могут быть названы только вещества, состоящие из молекул, соотношения элементов в которых подчиняется закону постоянства состава и другим стехиометрическим законам.

В то же время развитие химии достоверно показало, что многие химические соединения переменного состава состоят не из молекул, и что молекула не является единственной формой существования химического соединения.

Противоречия между химическими реалиями и «общепринятым» определением химического соединения было признано тормозом для дальнейшего развития химии.

Участники совещания не сформулировали общего определения понятия химического соединения.

В 1965 г. в «Химической энциклопедии» в определении химического соединения отмечено существование химических соединений как постоянного, так и переменного состава.

В 1967–1972 гг. В. И. Кузнецовым и З. И. Шептуновой было предложено рассматривать химические соединения как единые

квантовомеханические системы взаимодействующих атомов и электронов. Однако эти представления не получили распространения в химической литературе.

В «Химической энциклопедии» 1988 г. химическое соединение представлено как сложное вещество, образованное из различных элементов, которое может иметь постоянный и переменный состав.

В некоторых учебниках по химии 1970–1980-х гг. формулировки также отражают представления о химических соединениях как соединениях не только постоянного, но и переменного состава, или стехиометрических и нестехиометрических соединениях.

В начале XXI в. в новых учебниках и словарях появились определения химического соединения, согласно которым химическое соединение – это соединение постоянного состава (!!!).

Если судить по этим новейшим изданиям начала XXI в., то эволюция представлений о химическом соединении удивительным образом, не принимая во внимание ни учений Д. И. Менделеева и Н. С. Курнакова, ни реального положения в химии, привела к представлениям начала XIX в. Такое положение представляется более удручающим, чем то, которое было отмечено в 1953 г.

Таким образом, химия к началу XXI в. так же, как в конце XX в. не имеет общепризнанных критериев отличия химических соединений от смесей.

Литература

1. *Шептунова З. И.* Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.
2. *Зоркий П. М.* О фундаментальных понятиях химии // СОЖ. № 9. 1996.
3. *Зоркий П. М.* Критический взгляд на основные понятия химии // Рос. хим. журн. 1996. Т. XL, № 3.
4. *Зоркий П. М.* Структурные аспекты современной химии // Координац. химия. 1995. № 4.
5. *Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. С. 51 и С. 174.
6. *Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков Ю. Д.* Химия твердого тела: Учеб. пособие. М.: АСАДЕМА, 2006. С. 3.
7. *Бочков А. Н., Афанасьев В. А., Зайков Г. Е.* Микрогетерогенность. Углеводы. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/uglevody/008.html>.
8. *Жуков С. Т.* Учебник по химии для 8–9-х классов // Режим доступа: www.chem.msu.ru.
9. *Шилл Г.* Катенаны, ротаксаны, узлы. М.: Мир, 1973.
10. *Дмитриев И. С.* Молекулы без химической связи. Л.: Химия, 1980.

11. Угай А. Я. Особенности химии немолекулярных (координационных) структур // СОЖ. 1996. № 3. С. 28–33.
12. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. I. С. 361.

5.2. Химический индивид, индивидуальное вещество и индивидуальное химическое соединение

Указанные в заглавии понятия часто применяются как тождественные, несмотря на то, что после открытия неопределенных химических соединений два первых понятия стали не равнозначны последнему.

Объем и содержание понятий «химический индивид» и «индивидуальное вещество» изменялись с развитием химии. Определения химического индивида и индивидуального химического соединения представлены в табл. П1, П2. Анализ этих определений позволяет сделать вывод о том, что в химической литературе имеет место крайне запутанная ситуация, связанная, в частности, с различным толкованием терминологии, которую предложил Н. С. Курнаков.

Истории развития понятий «химический индивид» и «химическое соединение» посвящен очерк З. И. Шептуновой (см. гл. 2 настоящей книги), в которой, по словам ответственного редактора В. И. Кузнецова, «шаг за шагом прослеживается формирование» химических понятий.

Судя по материалам очерка, представление о химическом индивиде возникло раньше, чем представление о химическом соединении, с целью разграничения индивидуального вещества (химического индивида) и механической смеси. Единственным критерием индивидуальности была чистота, при которой достигалось постоянство физических характеристик, например таких как удельный вес.

Лавуазье предложил под химическим индивидом понимать простые вещества (элементы) и сложные вещества (химические соединения). К химическим соединениям в его время относили только определенные химические соединения, т. е. постоянного, не зависящего от способа получения состава. Эти же соединения называли индивидуальными химическими соединениями, поскольку их получали в изолированном, т. е. в индивидуальном, виде.

С открытием законов кратных и пропорциональных отношений, которым подчинялись определенные или индивидуальные химические соединения, критерий индивидуальности, по словам Н. С. Курнакова, приобрел почти математическую определенность.

Понятие химического индивида было почти равнозначно понятию индивидуального химического соединения (почти потому, что учитывались простые вещества – элементы).

Химия определенных (индивидуальных) химических соединений блестяще развивалась, получив стимул в виде стехиометрических

законов. Однако исследования в области химии растворов и металлических сплавов заставили химиков вновь поставить вопрос о том, что такое «химический индивид» и что такое «химическая индивидуальность». А с индивидуальными химическими соединениями было все ясно, они должны подчиняться законам стехиометрии, и именно они назывались определенными соединениями. С развитием атомно-молекулярной теории было показано, что эти соединения состоят из молекул определенного состава и структуры.

В то же время при исследованиях растворов и металлических сплавов были обнаружены системы, которые не являлись механическими смесями, но и индивидуальными химическими соединениями (определенными) их нельзя было назвать в силу несоответствия законам стехиометрии. Эти объекты называли неопределенными соединениями, а их отличие от смесей, т. е. доказательство их химической индивидуальности, требовало новых подходов.

Своеобразие неопределенных соединений заключалось не только в том, что они не подчинялись законам стехиометрии, но и в том, что их часто невозможно было выделить в изолированном (индивидуальном) виде и применить к ним обычные препаративные методы исследования. Исследования таких соединений без выделения стало возможным благодаря методу физико-химического анализа, предложенного Н. С. Курнаковым.

З. И. Шептунова подчеркивает, что химическое соединение рассматривалось Н. С. Курнаковым и Д. И. Менделеевым в общей системе соединений, из которых оно образовалось и с которыми находится в равновесии, а не как изолированное, индивидуальное соединение.

Расширенные представления о химическом индивиде были предложены Н. С. Курнаковым в его знаменитом докладе «Соединение и химический индивид» [1. С. 13–23]. Развитию учения Н. С. Курнакова посвящены работы В. И. Михеевой [2; 3. С. 713–721; 4. С. 10–11]. В. И. Михеева в работе [2] пишет, что в XIX в. понятие химического индивида было равнозначно понятию соединения постоянного состава; работы Н. С. Курнакова позволили расширить это понятие, распространив его на значительную часть фаз переменного состава. Химический индивид перестал быть равнозначен и индивидуальному химическому соединению, и химическому соединению. В. И. Михеева дает следующее определение: «Химический индивид – это самостоятельно существующая фаза, отражающая состав и свойства химического соединения, лежащего в его основе» [3].

З. И. Шептунова пишет о том, что при пересмотре понятий «химический индивид» и «химическое соединение» Н. С. Курнаков привлекал исторический материал, математику, физику и логику, и

обоснование новых представлений в значительной степени строилось на основе логики развития естественнонаучных понятий.

Н. С. Курнаков подчеркивал, что посвятил свой доклад «пересмотру воззрений на логическую структуру таких понятий, как “индивид”, “соединение”, “раствор”» [6. С. 120].

Он указывал, что в «настоящее время термины “определенное соединение” и “индивид” сделались почти равнозначными, и в таком виде употребляются многими учеными», в то время как понятия «химический индивид» и «химическое соединение» относятся к принципиально различным логическим типам понятий.

Н. С. Курнаков напомнил химикам, что в науке существуют два предельных типа логических понятий:

1) классификационный, включающий эмпирические понятия формальной логики; к ним относятся родовые и видовые понятия о вещи и ее свойствах;

2) математический, имеющий своим принципом категорию отношения или функции; он получается из заранее установленного определения путем мысленного построения связи между отдельными членами ряда.

В процессе исторического развития в химии использовались оба способа образования понятий, причем господствующее сегодня понятие о химическом соединении должно быть отнесено к математическому конструктивному типу, а понятие химического индивида образовано как естественнонаучное, или классификационное.

Индивид (от лат. «неделимое») – понятие, которое использовалось в естествознании для обозначения объекта, с которого начинается исследование. Согласно принятому в естествознании того времени определению – это отдельно существующий объект, ниже которого не имеется дальнейших видов. Н. С. Курнаков делает логически обоснованный вывод:

Таким образом, в химии, совершенно так же, как в других естественных науках, индивид должен представлять реально существующий объект, с которого начинается исследование. Если встать на эту точку зрения, то класс индивидов, отвечающих соединениям постоянного состава, ни в каком случае не может исчерпывать всей современной химической области.

В реальной химии, замечает Н. С. Курнаков, непосредственным объектом исследования является фаза – понятие более широкое, чем вещества постоянного состава, поскольку включает громадный класс однородных тел переменного состава и растворов.

Открытие самостоятельно существующих фаз переменного состава позволило расширить представления о химическом индивиде и индивидуальности: химический индивид стал включать фазы не только постоянного, но и переменного состава, а индивидуальность не ограничивалась условным признаком постоянства состава.

Аналогичный классификационный характер имеет понятие химического индивида, данное в работах Ж. Тиммерманса и В. И. Михеевой (см. п. 3 табл. П2).

Расширенные представления о химическом индивиде связаны с необходимостью соответствующего расширенного определения химического соединения, которое не сформулировано до сих пор. В. И. Михеева подчеркивала необходимость популяризации работ Н. С. Курнакова о химическом индивиде [3]. Однако этого не произошло, если судить по определениям, существующим в официальных химических изданиях – энциклопедиях, справочной и учебной химической литературе. Более того, большинство определений сформулировано двусмысленно и нелогично именно потому, что учение Н. С. Курнакова в лучшем случае упоминается в качестве примечания, но, по существу, самим определением не учитывается.

Например, определение химического индивида в БСЭ (см. п. 4 табл. П2), в котором химический индивид определен как совокупность однородных тел, состоящих из одного вида вещества, причем вещества постоянного состава и определенного химического строения. При этом понятие химического индивида связано с понятием химически чистого вещества, а именно с отсутствием примесей. После формулировки указывается, что в начале XX в. работами Н. С. Курнакова понятие химического индивида было расширено и показано существование химических индивидов переменного состава.

Тем не менее само определение сформулировано без учета расширенных представлений о химическом индивиде. Признание учения Н. С. Курнакова требует признания химического индивида переменного состава, что не нашло отражения в самом определении. Понятие химической чистоты как отсутствие примесей иного состава не соотносится с учением Н. С. Курнакова, поскольку свойства большинства фаз переменного состава, признаваемых химическими индивидами, изучались без выделения и очистки вещества. Кроме того, в некоторых соединениях переменного состава примеси являются частью состава и даже структуры.

Определение из «Химической энциклопедии» 1963 г. (см. п. 5 табл. П2) под химическим индивидом также подразумевает химически чистые вещества, состоящие из атомов или молекул определенного вида, т. е. химический индивид – это фаза, содержащая либо простое вещество, либо молекулярное химическое соединение (соединение постоянного состава, не зависящего от способа получения).

Согласно такому определению неопределенные химические соединения не могут считаться химическими индивидами, поскольку они не состоят из молекул, что явно не согласуется с формулиров-

кой из той же редакции энциклопедии, где указано, что «кроме определенных соединений, существуют неопределенные химические соединения, или бертоллиды» (см. п. 3 табл. П1). В последней же редакции «Химической энциклопедии» термин «химический индивид» отсутствует.

Значительная часть современных определений понятия химического индивида сформулированы неопределенно, противоречиво и фактически без учета расширенных представлений Н. С. Курнакова. Неопределенность во многом обусловлена бессистемным и неосознанным применением термина «индивидуальное вещество» в качестве равнозначного и химическому индивиду, и химическому соединению, и чистому веществу, и химическому веществу, и индивидуальному химическому соединению, и даже просто веществу (см. пп. 9–13, 15–20 табл. П2). Некоторые из указанных определений прокомментированы ниже.

1. «Все индивидуальные вещества имеют постоянный качественный и количественный состав независимо от способа их получения. На основании этого закона состав веществ выражается химической формулой с помощью химических знаков и индексов. Закон постоянства состава справедлив для веществ молекулярного строения.

Наряду с веществами, имеющими постоянный состав, существуют вещества переменного состава. К ним относятся соединения, в которых чередование нераздельных структурных единиц (атомов, ионов) осуществляется с нарушением периодичности» (см. п. 19 табл. П2).

Первая часть этого определения, по существу, относится только к индивидуальным химическим соединениям, а не ко всем индивидуальным веществам, поскольку к последним относятся и химические соединения переменного состава.

Во второй части определения признается существование соединений переменного состава, но при этом они названы просто веществами и не входят в предложенное понятие индивидуальных веществ, что никак не согласуется с тем обстоятельством, что любое соединение не может не быть индивидуальным веществом. В то же время не любое соединение является индивидуальным химическим соединением.

2. «Индивидуальное чистое вещество обладает определенным набором характеристических свойств. От чистых веществ следует отличать смеси веществ, которые могут состоять из двух или большего числа чистых веществ, сохраняющих присущие им свойства. Чистыми веществами называются вещества, которые при применении физических методов не разделяются на два или более других веществ и не изменяют своих физических свойств.

В природе не существует абсолютно чистых веществ. Таким образом, абсолютно чистое вещество – это абстракция. Правда, когда речь идет о каком-либо веществе, то химия пользуется этой абстракцией, т. е. счита-

ет, что вещество истинно чистое, хотя практически берется вещество с некоторым содержанием примесей» (см. п. 17 табл. П2).

Понятия «индивидуальное вещество» и «чистое вещество» в настоящее время не являются взаимосвязанными. Чистота и однородность как показатели индивидуальности перестали играть роль практического критерия, о чем подробнее будет сказано ниже.

3. Вещество – это совокупность одинаковых молекул или кристаллов, состоящих из одного (простое вещество) или нескольких (сложное вещество) химических элементов (п. 16 табл. П2).

Не учтено существование физических веществ, а также полимерных и немолекулярных некристаллических химических веществ, что делает формулировку некорректной.

4. Сложное вещество – форма существования химических соединений, молекулы которых включают атомы различных элементов (п. 15 табл. П2).

Определение отличается от предыдущего наличием еще одного недостатка – в нем не учитывается существование немолекулярных соединений.

5. «Сложные вещества иначе называются химическими соединениями. Этот термин означает, что вещества могут быть получены с помощью химических реакций соединения из простых веществ (химического синтеза) или разделены на элементы в свободном виде (простые вещества) с помощью химических реакций разложения (химического анализа)» (см. п. 21 табл. П2).

Приведенные выше формулировки определениями, строго говоря, не являются, к тому же они далеки от представлений современной химии.

Химические соединения могут быть получены не только с помощью химических реакций; и наоборот, смеси могут быть получены в результате химической реакции и их можно разложить на элементы.

Большая путаница возникает вследствие применения терминов не по своему назначению, а также одинаковых терминов по разному назначению. В этом отношении показательны работы В. Б. Алесковского [7, 8]. Например, он утверждает, что [7. С. 9; 8. С. 14]:

«Н. С. Курнаков постулировал существование двух типов индивидуальных химических соединений – дальтонидов и бертоллидов, указав, что первые имеют постоянный, а вторые – переменный состав».

На самом деле, Н. С. Курнаков не применял в своих работах термин «индивидуальное химическое соединение». Он использовал термин «индивидуальное вещество» как понятие, равнозначное химическому индивиду в его расширенном значении, включающем самостоятельно существующие фазы переменного состава.

З. И. Шептунова указывает, что [5. С. 131, 139]:

«Н. С. Курнаков расширил понятие “химически индивидуальное вещество”. Кроме элементов и определенных химических соединений, к хими-

ческим индивидам им были причислены и такие однородные вещества переменного состава, как твердые растворы, а также многочисленные гидратные формы.

Одним из важнейших результатов исследований Н. С. Курнакова и его школы является установление совместного и раздельного существования двух типов химически индивидуальных веществ: соединений постоянного состава и фаз переменного состава».

Индивидуальное химическое соединение – это определенное химическое соединение, т. е. стехиометрическое соединение молекулярного строения. Такое определение имеется в учебнике М. Х. Карапетянца:

«Каждое индивидуальное химическое соединение независимо от метода его получения имеет вполне определенный и постоянный элементный состав» (см. п. 6 табл. П1).

Бертоллиды – это неопределенные соединения, которые не подчиняются законам стехиометрии, и, как стало ясно впоследствии, не являются молекулярными. Индивидуальные химические соединения, будучи по определению молекулярными и стехиометрическими, не могут стать немолекулярными и нестехиометрическими? Назвать соединения переменного состава, т. е. неопределенные соединения, индивидуальными химическими соединениями, значит назвать их определенными, что является откровенной нелепостью.

Суть учения Н. С. Курнакова заключается как раз в том, что он не отождествлял, а разграничил понятия «фаза», «химический индивид» и «химическое соединение». Индивидуальное вещество стало равнозначным расширенному представлению о химическом индивиде, а вовсе не индивидуальному химическому соединению. Тем не менее некорректная терминология, непременно приводящая к противоречиям, получила распространение в современных источниках химической информации.

В качестве примера можно указать на следующую формулировку (см. п. 16 табл. П1):

«Н. С. Курнаков в результате точнейших физико-химических исследований соединений, состоящих из двух металлов, установил образование настоящих индивидуальных соединений переменного состава и нашел границы их однородности. Химические соединения переменного состава он назвал бертоллидами, а постоянного состава – дальтонидами».

Еще раз подчеркиваем, что Н. С. Курнаков установил существование химических соединений переменного состава, или индивидуальных веществ переменного состава, а не индивидуальных химических соединений переменного состава.

В. Б. Алесковский сначала дает определение химического индивида, тождественного индивидуальному химическому соединению, как абсолютно чистого вещества, имеющего постоянный, не зависящий от способа получения состав, т. е. в полном соответствии с

представлениями классической химии. А затем предлагает, якобы исходя из общего определения химического соединения, признать индивидуальными химическими соединениями химические твердые соединения воспроизводимого состава [8. С. 11–13].

И это несмотря на то, что в первом случае имеют место химические соединения молекулярного строения, а во втором – немолекулярного. Представляется, что современная путаница с терминами «индивидуальное вещество», «индивидуальное химическое вещество», «индивидуальное химическое соединение» в значительной степени объясняется тем, что химическое вещество и даже просто вещество отождествляется с химическим соединением. Кроме того, не учитывается то обстоятельство, что представления об «индивидуальности» претерпевали изменения, а потому один и тот же термин «индивидуальный» может иметь разное содержание.

Этот вопрос подробно представлен в очерке З. И. Шептуновой, в котором собран материал по истории развития представлений об индивидуальности (см. гл. 2). Основные положения таковы:

- химическая индивидуальность – это качество, которое призвано было отличить сначала химический индивид, а затем химическое соединение от механической смеси;

- поскольку необходимость разграничения химического соединения и механической смеси остается насущной во все времена, то и оценка химической индивидуальности будет неизменно необходимой;

- с развитием атомно-молекулярного учения и особенно учения А. Бутлерова важнейшим критерием химической индивидуальности стало химическое строение, т. е. химическая структура молекулы как носителя свойств химического соединения;

- проблема химической индивидуальности оставалась нерешенной в связи с признанием неопределенных химических соединений;

- критерий однородности оказался несостоятельным, поскольку однородными могут быть механические смеси, и наоборот, химические соединения могут содержать микронеоднородности;

- предложено рассматривать химическую индивидуальность не как отличие химического соединения от механической смеси, а как качественную определенность данного вещества, которая отличает его от всех других веществ;

- отмечено, что в настоящее время утрачивается тождественность понятий индивидуального и чистого вещества, и что чистота не может служить практическим критерием индивидуальности.

Обращаем особое внимание на то, что чистота и однородность как показатели индивидуальности перестали в настоящее время играть роль практического критерия. Чистота не могла быть крите-

рием индивидуальности для неопределенных соединений по нескольким причинам.

Во-первых, потому, что значительная часть таких соединений вообще не выделяется из реакционной среды и не подвергается очистке препаративными методами.

Во-вторых, примеси в твердых химических соединениях составляют часть структуры и во многих случаях определяют практические свойства таких соединений.

Наконец, в некоторых случаях именно примеси обеспечивают сохранение индивидуальности. Например, Ю. А. Жданов пишет [16]:

«В органической химии возникают все более сложные частицы, отличительной особенностью которых является то, что они не могут существовать сами по себе, в виде индивидуальных молекул без разрушения, а нуждаются для поддержания своего существования в присутствии других частиц.

Упорные попытки очистить сложные белки от примесей (например, от молекул воды) обычно приводят к денатурации этих белков, к нарушению их специфической структуры».

Критерий однородности также оказался неприемлемым для оценки индивидуальности химических соединений, о чем достаточно подробно было сказано в разд. 5.1. З. И. Шептунова предложила изменить взгляд на химическую индивидуальность и представить ее как качественную характеристику, позволяющую отличить один объект от других. Это действительно кардинально иной взгляд на химическую индивидуальность, меняющий сущность самого термина. Индивидуальность в БСЭ, например, определена как качественное своеобразие единого неделимого объекта. О том, что под словом «индивид» следует понимать вещество, которое не может быть делимо без потери его сущности, говорил Доломье (цит. по: [5. С. 80]). З. И. Шептунова предлагает связывать индивидуальность только с качественной определенностью, а вопрос неделимости и единства остается за скобками.

Другими словами, такой подход не ориентирует на доказательство самого главного – унитарности химической системы, т. е. ее отличия от смеси.

Дело в том, что далеко не всякий набор характеристик, т. е. качественных признаков, будет свидетельствовать о единстве и неделимости химического объекта. Подобный подход способствует «искусственному увеличению несуществующих химических соединений», на что уже давно обращал внимание Ж. Тиммерманс [20]:

«Проблема индивидуальности в химии чрезвычайно обширна; ее значение тем более велико, что химическая литература полна ошибок в этом отношении: встречаются описания новых соединений, которые на самом деле являются лишь смесями, отождествляются тела, только сходные между собой, и т. п.».

Здесь же приводится цитата из предисловия к лекциям Лешателье:

«Химики-неорганики, находясь в менее благоприятном положении, чем органики, слишком часто позволяют себе увлечься искусственным увеличением числа действительно существующих тел. Если посмотреть большие руководства по химии, то можно смело сказать, что по меньшей мере половина описанных в них веществ никогда не существовало».

Тем не менее в современных источниках информации получила распространение оценка индивидуальности, аналогичная предложенной З. И. Шептуновой. В качестве примера можно привести формулировку из Википедии (см. п. 26 табл. П1):

«Каждому веществу присущ набор специфических свойств – объективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличить его от всех других веществ».

Граница между индивидуальным веществом и смесью веществ довольно расплывчата, так как существуют вещества непостоянного состава, для которых, вообще говоря, нельзя предложить точной формулы».

В современных определениях химического индивида и индивидуального вещества характерными признаками остаются однородность и чистота. Например, определения, приведенные в работах А. Я. Угая (см. пп. 11, 12, 21 табл. П2).

В то же время существуют представления, согласно которым содержание примесей, их распределение в объеме и на поверхности объекта рассматриваются как входящие в понятие состава [13].

В. Б. Алесковский обращает внимание на то, что примеси вносят в энергетический спектр кристалла свои энергетические уровни; образуется новый, более сложный энергетический спектр, отвечающий новой конфигурации электронов, которая возникает в результате изменения состава, т. е. образуется новое вещество [7. С. 115].

В целом ряде определений понятие индивидуального вещества, или химически индивидуального вещества, раскрывается через химическое соединение с помощью признаков однородности и постоянства состава (см. пп. 18, 19, 20 табл. П2; пп. 24, 25 табл. П1). В других, наоборот, химическое соединение характеризуется как индивидуальное или химически индивидуальное вещество с помощью тех же признаков однородности и постоянства состава (см. пп. 3, 9, 16 табл. П1).

Согласно требованиям логики определение не должно заключать в себе круга, когда понятие как будто бы определяется посредством другого понятия, однако это другое понятие таково, что оно само может сделаться понятным только через определяемое понятие [14].

В некоторых определениях индивидуальные вещества непосредственно отождествлены с чистыми веществами (см. п. 17 табл. П1).

О специфике оценки химической индивидуальности для полимеров интересный материал представлен в работе А. Н. Бочкова и др. (см. п. 13 табл. ПЗ). Авторы задаются вопросом, что такое «чистое вещество», «индивидуальное вещество», «гомогенное вещество», и на примере полисахаридов, которые представляют собой микрогетерогенные системы, демонстрируют, как трудно сделать определенный вывод об индивидуальности.

Укажем на то, что к полипептидам применяется правильный термин – «индивидуальное вещество (химическое соединение)», но не индивидуальное химическое соединение.

В публикациях П. М. Зоркого [17–19] обращается внимание на не простую, по мнению автора, проблему однородности (гомогенности), которая традиционно считается важным признаком химического индивида. П. М. Зоркий рассматривает химическое вещество как гомогенную или микрогетерогенную фазу, а гетерогенные системы называют просто веществом без эпитета химическое и относит к ним многие материалы. Такое разделение веществ противоречит другим представлениям автора, о чем более подробно сказано в разд. 4.1. Здесь уместно привести для сравнения классификацию веществ из учебника С. Т. Жукова [21] (рис. 5.1).

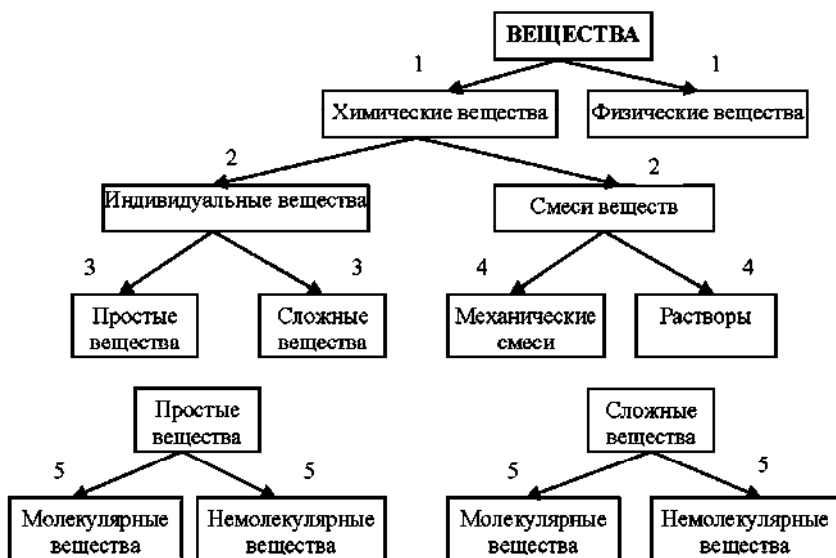


Рис. 5.1. Классификация веществ (по [21])

Согласно классификации индивидуальное вещество, или индивидуальное химическое вещество, – понятие, равнозначное химическому индивиду в расширенном значении этого термина. Сложные вещества – это химические соединения, включающие как со-

единения постоянного, так и переменного состава, о чем свидетельствует дальнейшее их разделение на молекулярные и немолекулярные. Что касается индивидуального химического соединения, то на схеме ему соответствуют сложные молекулярные вещества. Согласно схеме вещество является общим понятием для химического и физического веществ.

Аналогичное разделение предлагает П. М. Зоркий, однако он применяет термин «химическое вещество» там, где речь идет фактически об индивидуальном химическом веществе, что не может не привести к заблуждениям, в частности к выводу о том, что смеси химических соединений не являются химическими веществами.

Следует подчеркнуть, что П. М. Зоркий не считает предложенные им определения ни универсальными, ни окончательными. Действительно, эти определения и методика оценки однородности не позволяют признать химическими соединениями, например, поверхностные соединения, которые В. И. Кузнецовым, В. Б. Алесковским, З. И. Шептуновой и другими авторами безусловно признаются химическими соединениями, несмотря на их неоднородность.

Резюме

1. Ранние представления о химическом индивиде и химической индивидуальности были связаны с понятиями о чистом веществе и чистоте как единственном признаке индивидуальности, т. е. отличии соединения от механической смеси, растворов и сплавов.

2. Лавуазье создал новую терминологию и новую классификацию веществ, согласно которой химическим индивидом назывались простые вещества, а сложные вещества назывались химическими соединениями. При этом подчеркивалось, что речь идет об определенных, т. е. истинных, химических соединениях, критерием индивидуальности которых были постоянство состава, не зависящего от способа получения, и постоянство физико-химических свойств.

3. После открытия законов стехиометрии критерии индивидуальности приобрели достаточно четкий характер; они давали возможность отличить химическое соединение, подчиняющееся этим законам, от механических смесей, сплавов и растворов.

Эти соединения можно было выделить в индивидуальном виде — они получили название определенных, или индивидуальных, химических соединений, причем только их признавали химическими соединениями. Таким образом, индивидуальное химическое соединение и химическое соединение были тождественными понятиями, основным свойством которых является подчинение законам стехиометрии.

Понятие химического индивида в это время также было почти равнозначно понятию химического соединения, т. е. определенного или индивидуального химического соединения, включая простые вещества.

Химический индивид, индивидуальное, или определенное, химическое соединение, индивидуальное вещество применялись как тождественные понятия, причем химический индивид по-прежнему ассоциировался с представлениями о химически чистом веществе.

По этой причине понятие индивидуального химического соединения также оказывалось равнозначным и химически чистому веществу, и индивидуальному химическому веществу.

4. Два обстоятельства привели к фактическому нарушению этой равнозначности и одновременно к путанице в терминологии, а именно:

- учение Н. С. Курнакова о химическом индивиде, химическом соединении и фазе, которое, в частности, доказало существование химических соединений переменного состава;

- развитие атомно-молекулярного учения, в первую очередь учения А. М. Бутлерова.

5. Н. С. Курнаков обратил внимание на то, что понятия «химический индивид» и «химическое соединение» относятся к разным логическим типам понятий:

- понятие химического индивида образовано как естественно-научное или классификационное, и оно обозначает отдельно существующий объект, с которого начинается исследование;

- понятие о химическом соединении должно быть отнесено к математическому, конструктивному типу.

На основании этих представлений и экспериментального исследования самостоятельных фаз переменного состава Н. С. Курнаков расширил объем понятия «химический индивид», включив в него фазы переменного состава.

Понятно, что при такой ситуации химический индивид или индивидуальное вещество не могли оставаться равнозначными индивидуальному химическому соединению, которое по определению имеет постоянный состав.

6. Развитие атомно-молекулярного учения позволило оценивать индивидуальность определенных химических соединений с большей степенью определенности путем установления химической структуры молекулы, при этом молекула была признана носителем химических свойств индивидуального химического соединения. Однако носителем физических и физико-химических свойств оставалась фаза, или химический индивид, т. е. совокупность молекул.

Более глубокое изучение строения химического соединения привело к фактической неравнозначности понятий химического

соединения (индивидуального) и химического индивида. Но соответствующего разделения в терминологии не произошло, и многие химики до сих пор отождествляют индивидуальные химические соединения с химическим индивидом, называя их индивидуальными веществами, химически индивидуальными веществами, чистыми веществами.

7. В подавляющем большинстве источников информации (энциклопедии, учебники, справочники, Интернет) учение Н. С. Курнакова, по сути, не принято во внимание, что подтверждается следующим:

- химический индивид определен как химически чистое вещество постоянного состава и определенного строения, т. е. без учета химических индивидов (веществ) переменного состава;

- термин «индивидуальное вещество» применяется как равнозначный и химическому индивиду, и химическому соединению, характерными признаками которых признаются постоянство состава, не зависящего от способа получения, т. е. без учета как веществ переменного состава, так и различия между химическим веществом (фазой) и химическим соединением.

8. В химической литературе имеет место искаженное толкование учения Н. С. Курнакова, утверждающее, что Н. С. Курнаков, якобы, установил существование двух типов индивидуальных химических соединений – постоянного и переменного состава.

С другой стороны, существуют вполне обоснованные и корректные определения, согласно которым каждое индивидуальное химическое соединение независимо от метода его получения имеет вполне определенный и постоянный элементный состав, несовместимые с первым утверждением.

9. Практически во всех определениях понятия «химически индивидуальное вещество (индивидуальное вещество)» в качестве основных признаков, характеризующих объект, указаны чистота как отсутствие примесей другого состава и строения, а также однородность.

В то же время некоторые авторы отмечают, что:

- тождественность понятий индивидуального и чистого вещества утрачивается, и чистота не может служить практическим критерием индивидуальности;

- примеси в твердых соединениях являются частью состава и даже структуры;

- критерий однородности (гомогенности) малопригоден для оценки химической индивидуальности, поскольку смеси могут быть гомогенными, а химические соединения – микрогетерогенными, к тому же оценка однородности представляет собой непростою проблему.

10. В последнем издании «Химической энциклопедии» (1988–1996), а также в учебниках по химии 2000–2008 гг. определения понятий «химический индивид» и «индивидуальное химическое соединение» отсутствуют.

Литература

1. Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
2. Михеева В. И. О развитии понятия «химический индивид» на основе изучения металллических систем методами физико-химического анализа // Доклады на Совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
3. Михеева В. И. Развитие представлений Н. С. Курнакова о химическом индивиде в современной неорганической химии // ЖНХ. 1962. Т. VII, вып. 4.
4. Михеева В. И. Химический индивид и химическое соединение // ЖНХ. 1966. Т. XI, вып. 1.
5. Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.
6. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ: Растворы и сплавы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940.
7. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. С. 14.
8. Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. Л.; М.: Высш. шк., 1978.
9. Ильенков Э. В. Понимание абстрактного и конкретного в диалектике и формальной логике. Диалектика и логика. Формы мышления. М., 1962.
10. Малахов В. П. Формальная логика. М.: Академ. проспект, 2001.
11. Капустинский А. Ф. Ф. Ж. Пруст и открытие закона постоянства состава // Тр. Института истории естествознания и техники. 1955. Т. 6.
12. Режим доступа: <http://him.1september.ru/articlef.php>.
13. Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков Ю. Д. Химия твердого тела: Учеб. пособие. М.: АСАДЕМА, 2006. С. 3.
14. Малахов В. П. Формальная логика: Учеб. пособие для высш. шк. М.: Академ. проспект, 2001.
15. Режим доступа: [ru.wikipedia.org/wiki/Химия: Чистые вещества и смеси веществ](http://ru.wikipedia.org/wiki/Химия:Чистые_вещества_и_смеси_веществ).
16. Жданов Ю. А. Очерки методологии органической химии. М.: Высш. шк., 1960.
17. Зоркий П. М. О фундаментальных понятиях химии // СОЖ. 1966. № 9.

18. Зоркий П. М. Критический взгляд на основные понятия химии // Рос. хим. журн. 1996. Т. XL, № 3. С. 9.
19. Зоркий П. М. Структурные аспекты современной химии // Координац. химия. 1996. № 4.
20. Тиммерманс Ж. Понятие об индивидуальности химического вещества. Л., 1931.
21. Жуков С. Т. Химия: 8–9-й класс: Экспериментальный учебник. М., 2002.
22. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973.

5.3. Дальтони́ды и бертолли́ды, определенные и неопределенные, стехиометрические и нестехиометрические соединения

В настоящее время в отечественной химии утвердились следующие представления:

- дальтонид – химическое соединение (вещество) постоянного состава, которое называется определенным или стехиометрическим;
- бертоллид – химическое соединение (вещество) переменного состава, которое называется неопределенным или нестехиометрическим;
- термины «дальтонид» и «бертоллид» введены Н. С. Курнаковым в 1912–1914 гг.

Об этом свидетельствует, например, определение вещества, приведенное в таком представительном издании, как последняя редакция «Химической энциклопедии» ([1]; см. п. 10 табл. П1), согласно которому «сложные вещества могут иметь постоянный состав (стехиометрические соединения, или дальтони́ды) и меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения или бертолли́ды). Указанные представления и господствуют в учебниках по химии, в других источниках информации (см. п. 4 табл. П1).

Безусловно верным является то, что термины «дальтонид» и «бертоллид» введены Н. С. Курнаковым в 1912–1914 гг. Что касается других положений, особенно первого, то здесь дело обстоит далеко не так однозначно.

Анализ работ Г. Б. Бокия [2, 3], Б. Ф. Ормонта [4, 5], С. А. Щукарева [6, 7], З. И. Шептуновой [8] и В. И. Михеевой [9, 10] свидетельствует о том, что представления о дальтониде противоречивы, а современное толкование этого термина в большинстве источников расходится с тем, что следует непосредственно из учения Н. С. Курнакова. Г. Б. Бокий в своем докладе указывает [2. С. 1599–1602]:

«Некоторые авторы называют дальтонидом только вещество, отвечающее сингулярной точке, а всю фазу, содержащую дальтонид, дальтонидной фазой. Это, может быть, несколько уточняет понятие дальтониды,

но имеет тот недостаток, что не позволяет уже противопоставить его понятию “бертоллид”. Эти споры в основном терминологические, и мы не будем на них останавливаться.

Здесь под терминами “дальтони́д” и “бертолли́д” мы будем понимать фазы, как это следует из духа учения Н. С. Курнакова, в обоих случаях это – фазы переменного состава».

Из доклада также следует, что:

- Н. С. Курнаков назвал дальтони́д – фазу переменного состава, содержащую сингулярные точки на диаграмме состав–свойство, определенным соединением;

- фаза переменного состава, не содержащая сингулярных точек, названа бертолли́дом и неопределенным соединением;

- определенные и неопределенные соединения согласно Н. С. Курнакову имеют изменяющийся состав, что отличает их от соединений постоянного состава.

Таким образом, согласно интерпретации Г. Б. Бокия Н. С. Курнаков:

- считал дальтони́ды фазами переменного состава;

- разделил соединения на определенные (дальтони́ды), неопределенные (бертолли́ды) и соединения постоянного состава, подчеркнув, что дальтони́ды не являются соединениями постоянного состава.

Г. Б. Бокий также отмечает, что некоторые ученые считают дальтони́дами не всю фазу, а только ту часть, которая соответствует сингулярным точкам. Однако даже в этом случае дальтони́д не становится равнозначным классическому соединению постоянного состава, поскольку он принадлежит фазе переменного состава, в отличие от классических представлений, где соединение постоянного состава принадлежит фазе постоянного состава.

Именно это обстоятельство, по нашему убеждению, внесло путаницу в химическую терминологию, которая имеет место до настоящего времени, превратившись в утвердившееся заблуждение. До Н. С. Курнакова определенными соединениями называли соединения постоянного состава; они же назывались истинными или индивидуальными. Н. С. Курнаков же использовал термин «определенные» по отношению к другим системам (переменного состава), при этом он вовсе не отождествлял их.

В более поздней работе [3. С. 300–309], где представления о дальтони́дах и бертолли́дах получили развитие, Г. Б. Бокий указывает: «Понятия “дальтони́д” и “бертолли́д” относятся к характеристике фаз, причем фаз переменного состава. Поэтому использование этих терминов применительно не к фазам, а к компонентам будет неправильным. Молекулярные соединения не могут иметь переменного состава, поэтому учение Н. С. Курнакова к ним не относится. То обстоятельство, что даль-

тонида характеризуется обычно составом, отвечающим сингулярной точке, приводит часто к большой путанице».

Из цитаты со всей определенностью следует, что:

– учение Н. С. Курнакова вообще не относится к молекулярным соединениям, т. е. к соединениям постоянного состава, которые со времен Пруста и до сих пор называют определенными химическими соединениями;

– дальтонид – фаза переменного состава, и характеристика его постоянным составом, относящимся только к сингулярной точке, вносит большую путаницу;

– фазы переменного состава затруднительно характеризовать какими-либо определенными формулами.

Следует подчеркнуть, что работы Н. С. Курнакова и его школы, о которых здесь идет речь, выполнены до создания рентгеноструктурного анализа, и в них изучались почти исключительно макросвойства: зависимость температур плавления и затвердевания от состава, фазовых превращений, плотности и т. д. [12].

Тот факт, что «учение Н. С. Курнакова не относится к молекулярным соединениям» выяснился в результате уже первых исследований структур неорганических соединений, когда было показано, что в них, как правило, отсутствуют молекулы. Так, были получены экспериментальные подтверждения неравнозначности определенных соединений по Н. С. Курнакову и определенных соединений постоянного состава по Прусту.

Химический индивид определенного химического соединения по Прусту, или молекулярное соединение, является фазой постоянного состава.

Химический индивид определенного химического соединения по Н. С. Курнакову, как он сам утверждает, «является вообще переменным» [13. С. 21]. Тем не менее Н. С. Курнаков предлагает характеризовать такую фазу постоянным составом одной точки, что не могло не послужить причиной последующих противоречивых толкований его учения.

О некоторых представлениях С. А. Щукарева можно судить по следующим цитатам [6. С. 10–25]:

1. «Прусту удалось утвердить в науке свой закон постоянства состава химически чистых соединений. По Прусту принципиально всегда возможно с помощью одних только физических способов выделить соединения определенного состава.

Это выделение происходило иногда само собой (выпадение в осадок и т. п.), но гораздо чаще требовало искусственного вмешательства экспериментатора. Способы этого вмешательства и были разработаны в качестве методов выделения химически чистых веществ и очистки их от примесей.

Таким образом, одновременно с установлением закона постоянства состава в химии окончательно утвердилось понятие о химически чистом веществе, подчиняющемся в отношении своего весового состава этому закону. То, что мы называем теперь процессом очистки химического соединения постоянного состава, т. е. приемы дробной кристаллизации или перегонки, Бертолле считал методом искусственного создания условий для получения постоянства состава».

2. «Выделение определенных соединений из твердых металлических растворов на практике оказалось почти невозможным. Понадобилось создание методики так называемого физико-химического анализа, разработанного в трудах Н. С. Курнакова, чтобы получить возможность с уверенностью находить в твердых системах самого сложного состава определенные химические соединения, не выделяя их при этом из сплава, т. е. не нарушая его природы путем воздействия различных физических факторов.

Н. С. Курнаков не только подтвердил существование многочисленных определенных соединений в растворах и сплавах, но и открыл соединения совершенно нового типа, а именно: химические соединения принципиально переменного состава».

3. «Дальтониды обладают упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке, выявляемым наличием так называемых сверхструктурных линий на рентгенограммах, в отличие от твердых растворов, обладающих неупорядоченной, хаотической структурой. Однако наличие только упорядоченной структуры недостаточно для признания существования определенного химического соединения, так как упорядоченной может быть и структура бертоллида».

4. «Доказано, что полная очистка так называемого химически чистого вещества от примесей теоретически невозможна, хотя некоторые вещества и удается получить в чрезвычайно чистом виде, однако это не значит, что примеси могут быть удалены до конца».

Абсолютно чистое химическое вещество – дальтонид – есть недостижимый предел, так же, как абсолютный нуль температуры.

5. «Н. С. Курнакову принадлежит и новая терминология, принимаемая в настоящее время во всем культурном мире: обычные химически чистые вещества были названы им “дальтонидами”, а вещества же нового открытого им типа получили наименование “бертоллидов”».

Из п. 1 следует, что определенные соединения по Прусту – это выделенные в чистом виде соединения постоянного состава, не зависящего от способа получения. Из п. 2 – что выделение твердых определенных соединений оказалось почти невозможным, но благодаря новым методам, Н. С. Курнаков изучал их, не выделяя.

Согласно п. 3 дальтониды обладают упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке, которому соответствуют сверхструктурные линии на рентгенограммах. Отметим, что упорядоченность атомов, выраженная сверхструктурными линия-

ми, не означает упорядоченность атомов, выраженная в структуре молекулы.

Из п. 4 следует, что дальтони́д – это химически чистое вещество, но не абсолютно чистое. Из п. 5 – что Н. С. Курнаков назвал дальтонидами обычные химически чистые вещества и что предложенная им терминология «принята во всем культурном мире».

Во-первых, выводы С. А. Щукарева в отношении дальтони́дов, которыми Н. С. Курнаков якобы назвал обычные чистые вещества, противоположны мнению Г. Б. Бокия, утверждающего, что учение Н. С. Курнакова вообще не относится к молекулярным соединениям, которые, собственно, и являются обычными чистыми веществами.

Во-вторых, с одной стороны, автор говорит о том, что определенные соединения по Н. С. Курнакову исследовались без выделения, являются кристаллическими структурами, обладающими упорядоченным строением, но не ничего не сказано о молекулярном строении, с другой – они же (дальтони́ды) названы обычными чистыми веществами, а такие вещества должны быть выделены и очищены и иметь молекулярное строение.

Следует подчеркнуть, что работа С. А. Щукарева (1947) – это самая ранняя работа, обнаруженная нами, в которой термин «дальтони́д» отождествлен с обычным химически чистым соединением постоянного состава (молекулярным соединением), что не соответствует учению Н. С. Курнакова.

Разноречивые толкования учения Н. С. Курнакова имели место и на совещании в ИОНХ АН СССР (1953 г.). Например, из доклада Е. С. Макарова следует, что: «Н. С. Курнаков еще в 1912 г. на основании экспериментальных данных пришел к выводу, что наряду с соединениями постоянного состава (дальтонидами) следует различать класс химических соединений переменного состава (бертоллидов)» [14. С. 1590].

По поводу данного утверждения Г. Б. Бокий в своем докладе [2. С. 1602] отмечает, что Е. С. Макаров называл дальтони́дом только вещество, отвечающее сингулярной точке, а всю фазу переменного состава, содержащую дальтони́д, – дальтони́дной фазой.

В то же время Г. Б. Бокий, В. И. Михеева и Б. Ф. Ормонт рассматривали дальтони́д как фазу переменного состава, содержащую сингулярные точки с постоянным составом, т. е. в соответствии с учением Н. С. Курнакова.

В «Краткой химической энциклопедии» 1961 г. дальтони́ды представлены как определенные химические соединения, которые характеризуются [15. С. 118–120]:

«а) рациональным (т. е. отвечающим простому стехиометрическому отношению компонентов) максимумом на линиях (или поверхностях) ликвидуса и солидуса диаграммы состояния системы;

б) сингулярными точками на изотермах ее свойств;

в) способностью давать жидкие или твердые растворы с компонентами системы (некоторые авторы предлагают называть эти твердые растворы дальтонидами фазами)».

Приведенная формулировка соответствует учению Н. С. Курнакова, но только при этом следует понимать, что определенные соединения по Н. С. Курнакову совсем не равнозначны определенным соединениям по Прусту, т. е. обычным химическим соединениям постоянного состава, не зависящего от способа получения. Определенные химические соединения по Прусту, или обычные химические соединения:

- имеют постоянный, не зависящий от способа получения состав, подчиняющийся законам простых, кратных, пропорциональных отношений;

- могут быть выделены, очищены обычными физическими или физико-химическими методами, т. е. получены в химически чистом виде, и охарактеризованы определенной химической формулой;

- им соответствует химический индивид (фаза) постоянного состава;

- имеют, как выяснилось позднее, молекулярную структуру, т. е. дискретную форму строения вещества;

- по утверждению некоторых авторов не были предметом исследований Н. С. Курнакова, и к ним его учение не применимо, что подтверждается собственно работами Н. С. Курнакова;

- считались обычными химическими соединениями или индивидуальными химическими соединениями, а в настоящее время называются стехиометрическими соединениями.

Если определенным химическим соединением, или дальтонидом, по Н. С. Курнакову считать только соединение, соответствующее сингулярной (дальтоновской) точке, то оно не будет соответствовать вышеуказанным характеристикам, поскольку:

- не выделяется в химически чистом виде, а является частью фазы переменного состава;

- имеет постоянный состав, но химический индивид, принадлежащий такому определенному химическому соединению постоянного состава, имеет переменный в целом состав, как утверждает Н. С. Курнаков [13. С. 21];

- как было показано позднее, фазы переменного состава имеют не молекулярное, а атомное строение;

- формулы интерметаллических соединений даже почти постоянного состава не удается определить чисто аналитически [16, С. 28–35], и часто они не соответствуют правилам валентности.

Если же определенным химическим соединением, или дальтонидом, считать всю фазу переменного состава, то несоответствие с обычными химическими соединениями очевидно, поскольку по-

следние, как и соответствующие им химические индивиды, имеют постоянный состав.

Следует подчеркнуть, что после доклада Н. С. Курнакова фактически сложилась ситуация, когда определенными химическими соединениями стали называться два по существу различных вида химических соединений:

- определенные соединения по Прусту (истинные химические соединения с постоянным, не зависящим от способа получения составом, которые затем стали называться индивидуальными или стехиометрическими) и

- определенные соединения по Н. С. Курнакову, которые существенно отличались от первых, поскольку представляли фазы переменного состава, а постоянство состава наблюдалось только в сингулярных точках, причем не в зависимости от способа получения, а в зависимости от изменения термодинамических условий.

Такая ситуация не могла не привести к путанице в химической литературе. Если в «Краткой химической энциклопедии» 1961 г. определенные соединения представлены как дальтони́ды в соответствии с учением Н. С. Курнакова, т. е. как фазы переменного состава, то в «Химической энциклопедии» 1965 г. дальтони́дами, якобы по терминологии Н. С. Курнакова, названы химически индивидуальные вещества или химические соединения, которые следуют простым, постоянным и кратным отношениям [17. С. 221–223].

В «Химической энциклопедии» 1988–1995 гг. еще интереснее: с одной стороны, дальтони́д – это стехиометрическое соединение [1. С. 361], а с другой – нестехиометрическая фаза, включающая стехиометрическое соединение [18. С. 221–223].

Вопрос о том, каким образом дальтони́ды из фаз переменного состава превратились в стехиометрические соединения и почему авторство такой метаморфозы приписывается Н. С. Курнакову, остается загадкой. Зарождение подобного превращения были отмечены в работе С. А. Щукарева.

При внимательном изучении очерка З. И. Шептуновой [8] также можно заметить не слишком убедительные попытки связать дальтони́д со стехиометрическими законами и молекулярным строением. Суждения автора неопределенны и противоречивы. Комментируя работы Н. С. Курнакова, З. И. Шептунова пишет [8. С. 125–126]:

«Первые работы Курнакова были посвящены выделению определенных соединений в сплавах. В амальгамах щелочных металлов им были обнаружены соединения NaHg_2 , KHg_2 , способные нацело плавиться без выделения другого твердого вещества. По мнению Курнакова, они отвечали закону кратных отношений.

В дальнейшем Курнаковым и его сотрудниками было установлено существование новых химических соединений типа MgSn , MgPb , NaCd_2 , NaCd_6 , Mg_3Ag , MgAg и др., которые он также причислял к определенным соедине-

ниям. Как видно из приведенных им формул, эти соединения трудно было поставить в ряд с теми привычными соединениями, молекулу которых можно рассматривать как действительно наименьшее количество вещества, несущее все его химические свойства, например, молекулу HCl и др.

В самом деле, что такое NaHg_2 ? Что такое NaCd_6 ? Во-первых, сразу бросается в глаза неясность валентности этих “определенных соединений”. Во-вторых, вряд ли эти соединения могли быть представлены индивидуальной молекулой NaHg_2 или NaCd_6 . Однако положение точек на диаграммах состав–свойство и определение количества выделявшейся при взаимодействии теплоты привели Курнакова к выводу о том, что это – определенные соединения. На последнее обстоятельство, т. е. обязательную потерю внутренней энергии реагирующих тел, Курнаков обращал особое внимание».

Как видно, автор совершенно справедливо, но очень осторожно замечает, что полученные соединения вряд ли могут быть представлены как индивидуальные молекулярные соединения, поскольку «бросается в глаза неясность валентности».

Другими словами, полученные соединения не отвечают закону эквивалентов, одному из обязательных условий стехиометрии, а следовательно, они не являются стехиометрическими или определенными в классическом значении. Тем не менее автор приводит следующие положения, которые как-будто бы должны свидетельствовать о стехиометричности:

- по мнению Н. С. Курнакова, эти соединения отвечают закону кратных отношений;

- положение точек на диаграммах состав–свойство и определение количества выделявшейся при взаимодействии теплоты позволили сделать вывод о том, что это – определенные соединения.

При этом З. И. Шептунова не рассматривает принципиально важные вопросы:

1. Достаточны ли указанные обстоятельства для признания соединений стехиометрическими, т. е. молекулярными?

2. Какие именно определенные соединения имеются в виду в данном контексте – соединения по Прусту (классические) или соединения по Н. С. Курнакову?

Далее, в материалах очерка не обнаружено никаких доказательств того, что Н. С. Курнаков называл изучаемые им химические соединения стехиометрическими, т. е. молекулярными. Более того, отмечено, что даже в 1933 г. Н. С. Курнаков, доказывая образование дальтони́дов с упорядоченным расположением атомов, лишь допускал образование молекул, поскольку установление характера взаимодействия в то время было затруднительно [8. С. 133].

З. И. Шептунова в некоторых случаях рассматривает дальтони́ды «как фазы с упорядоченной структурой, в которых определенный со-

став соответствует наибольшей степени упорядоченности, причем они могут иметь различную степень упорядоченности, и состав, не подчиняющийся закону кратных отношений».

В итоге сделаны неожиданные выводы:

- к дальтонидам приложимы стехиометрические законы и теория валентности [8. С. 177];

- стехиометрические законы предопределили путь развития той химии, которая может быть названа химией определенных соединений, или по Н. С. Курнакову химией дальтони́дов.

Как оценивать подобный вывод, если не приведено никаких обоснований того, что Н. С. Курнаков рассматривал дальтони́ды как стехиометрические соединения и если З. И. Шептунова [8. С. 6] заверила читателя, что ею «не ставилась задача пересмотра истории становления представлений о дальтони́дах и бертоллидах, так же как и изучение их дальнейшей судьбы»?

Не является ли это предупреждение объяснением того странного обстоятельства, что, анализируя работы Г. Б. Бокия [3], Б. Ф. Ормонта [4, 5] и В. И. Михеевой [9–11], З. И. Шептунова обходит стороной толкование ими учения Н. С. Курнакова, из которого следует, что дальтони́д – фаза переменного состава, а само учение не относится к молекулярным соединениям. Каким же образом получилось, что пересмотр автором не планировался, но по факту он совершился признанием дальтони́дов стехиометрическими соединениями, что никак не соответствует учению Н. С. Курнакова?

В Интернете [19] имеется следующая любопытная информация:

«Дальтони́ды – научный термин, которым обычно обозначают вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения. Исторически это понятие связано с законом постоянства состава вещества. Постоянство состава естественно для молекулярных веществ, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов, определенного вида и определенной массы. Для немолекулярных веществ, в частности для кристаллов с дефектами, могут быть большие отклонения от идеального соотношения между числом атомов.

Поэтому в узком смысле (фактически устаревшем) к дальтони́дам относят так называемые стехиометрические соединения, у которых вообще нет области гомогенности (области переменного состава). В широком смысле к дальтони́дам также относят соединения, у которых область гомогенности имеет конечную ширину, но содержит также и стехиометрический состав.

Современный взгляд на вопрос включает также наличие полной информации о структуре – в стехиометрическом соединении (истинном дальтони́де) заселенности кристаллографических позиций равны единице, т. е. дефекты в макроскопических количествах отсутствуют. По одному только составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтони́дов».

Какая удивительная диалектика! Современные химики уже не знают, что исторически понятие дальтони́да связано совсем не с

постоянством состава, поскольку создатель этого термина в 1913 г. применил его к фазам переменного состава, содержащим только точки с постоянным составом.

Позднее некоторые химики неясными путями превратили дальтониды в стехиометрические соединения, приписав метаморфозу Н. С. Курнакову и сделав ее официально принятым, т. е. общепризнанным, определением. А теперь новое поколение химиков признает устаревшим это определение, по всей видимости, полагая, что оно действительно принадлежит Н. С. Курнакову, а первоначальное определение, на самом деле ему принадлежащее, выдается за современное понятие.

Отметим, что в тексте имеет место недопонимание такого важного обстоятельства, что «устаревшее» и «современное» определения дальтонида не могут соотноситься как узкое и широкое, поскольку они относятся к различным по структуре химическим системам.

Термодинамическому аспекту учения Н. С. Курнакова о бертоллидах и дальтонидов особое внимание уделяет В. И. Михеева, которая пишет:

«Принципиально важным фактом, открывшим путь рационального объяснения природы фаз переменного состава, явилось применение основного закона гомогенного равновесия – закона действующих масс – к анализу свойств диаграмм состояния как форме проявления образования химических индивидов» [9. С. 59].

«Теория дальтонилов и бертоллидов приобретает особую стройность и убедительность на основе приложения законов равновесия. Закон действующих масс примирил, казалось бы, несовместимые взгляды Пру и Бертолле» [10. С. 714].

Тем не менее перед химиками всегда стоял вопрос о химической сущности систем с переменным составом, который приобретал все большее значение по мере развития учения о строении вещества и природе химической связи.

Наступил второй этап «учения о химическом индивиде, когда был поставлен вопрос о природе процесса диссоциации в пределах бертоллидных фаз, и здесь нельзя было отказаться от представлений об атомно-молекулярных свойствах вещества» [13. С. 5–6].

Вокруг вопроса о сущности бертоллидов всегда шла оживленная дискуссия. В. И. Михеева отмечает, что в своих устных высказываниях Н. С. Курнаков всегда подчеркивал, что в бертоллидах имеет место непрерывное изменение основных величин, определяющих сам акт химического взаимодействия. Какие это величины и что должно быть основой понимания химической природы бертоллидов точно сформулировано им не было [10. С. 715].

Позднее, при исследовании соединений металлов было показано, что необходимым условием существования фаз переменного

состава является сосуществование одновременно нескольких форм валентности. В. И. Михеева подчеркивает, что все последующие исследования фаз переменного состава подтверждают теорию бертоллидных фаз Н. С. Курнакова, основанную на принятии процесса диссоциации в его чисто химическом понимании – как изменения валентного состояния компонентов, контролируемого значением фактора равновесия.

Рассматривая учение Н. С. Курнакова с точки зрения последующего развития химии, Б. Ф. Ормонт указывает на переоценку роли дальтоновской точки в характеристике свойств фазы, т. е. характеристики фазы переменного состава, постоянным составом только одной точки [2. С. 1460].

Г. Ф. Бокий также замечает, что характеристика дальтонилов (определенных химических соединений по Н. С. Курнакову) составом, отвечающим только сингулярной точке, вносит путаницу. В частности, это приводит к увеличению числа несуществующих химических соединений.

Термин «неопределенные соединения» впервые использовал Бертолле в своем «Опыте химической статики» (1803), утверждая, что существенной разницы между соединениями и растворами нет: растворы являются неопределенными соединениями, обладающими переменным составом. Представления о неопределенности состава основывались на отсутствии стехиометричности при ряде химических взаимодействий (в растворах, сплавах и др.).

С. А. Щукарев [6] исследовал представления об определенных и неопределенных соединениях в трудах русских ученых, обращая внимание на то, что:

«Только в 1870–1880-х годах Д. И. Менделеев первый решительно встал на путь синтеза воззрений Бертолле и Пруста, установив, что растворы являются в основе своей химическими соединениями растворителя с растворенным телом. Неопределенность их состава зависит от того, что растворитель и растворенное тело дают много разнообразных соединений определенного состава, растворимых друг в друге или в избытке растворителя и находящихся при обычной температуре в состоянии диссоциации».

З. И. Шептунова отмечает, что до работ Н. С. Курнакова много говорилось о существовании двух типов соединений – определенных и неопределенных, но никто не мог безупречно обосновать факт существования неопределенных соединений как химических индивидов переменного состава.

Н. С. Курнаков называл самостоятельно существующие фазы переменного состава, не содержащие сингулярных точек, неопределенными соединениями, или бертоллидами. По мере расширения приложений физико-химического анализа число бертоллидов увеличивалось. По мнению З. И. Шептуновой, бертоллидами, или со-

единениями бертоллидного типа, можно называть любые химические соединения переменного состава, в том числе и поверхностные соединения [8. С. 137].

А. А. Аппен рассматривает неопределенные и определенные соединения в связи с исследованием строения стекол. По его мнению, в природе существуют определенные и неопределенные соединения, т. е. соединения постоянного и переменного состава, а также двойные определенные – неопределенные соединения, которые можно представить в виде формул $aA \cdot bB$ и $xA \cdot yB$, где А и В – вещества, образующие соединения, a и b – определенные постоянные числа, x и y – переменные, любые в некоторых пределах числа. А. А. Аппен полагает, что [20. С. 288–291]:

«Если возможным и обычным является образование соединений переменного состава (неопределенных соединений) между атомами, то еще более естественным кажется возможность образования неопределенных соединений между окислами, по крайней мер в некоторых их сочетаниях».

По мнению Б. В. Алесковского [21. С. 10–11]:

«Термин менделеевских времен “неопределенное соединение” уже почти забыт. На смену понятию “соединение переменного состава” в наши дни приходит новое понятие – “нестехиометрическое соединение”.

Заметим, что в самом понятии “соединения переменного состава” содержится явное противоречие. Нелогичность понятия “соединение переменного состава” бросается в глаза. Как может одно и то же вещество иметь переменный, разный, т. е. то один, то другой состав? Каждому химику ясно, что любое индивидуальное соединение (а по Курнакову бертоллиды – индивидуальные соединения) имеет только один-единственный состав. Представление о нестехиометрических соединениях – плод недоразумения.

Далее мы увидим, что не существует и соединений переменного состава».

По мнению Ю. Д. Третьякова [22. С. 8–10], термин «нестехиометрическое соединение», используемый в отечественной и зарубежной литературе, менее удачен, чем термин «соединение переменного состава» при этом подчеркивается следующее важное обстоятельство:

«Авторитет закона постоянства состава был столь велик, что Курнаков рассматривал интерметаллиды (а позже и силикаты переменного состава) как растворы двух или более соединений постоянного состава. По мере того как учение о химическом равновесии развивалось и все шире применялось к процессам, протекающим с участием твердых фаз, становились очевидными трудности концепции соединений постоянного состава.

Надо признать, что влияние стехиометрических законов на формирование химических мировоззрений настолько велико, что и сейчас можно встретить немало специалистов, не понимающих совсем или понимающих неверно специфику поведения твердых тел».

В «Химическом энциклопедическом словаре» нестехиометрические соединения определены как кристаллические фазы переменного состава [23. С. 375]. Такая узкая трактовка справедливо критикуется В. Б. Алесковским, который обращает внимание на существование аморфных соединений. [21. С. 166–168]. Позднее В. Б. Алесковский изложил свой взгляд на нестехиометричность следующим образом [24. С. 17–18, 21]:

«Переменный состав твердых соединений связан не с наличием дефектов их кристаллического строения – эти соединения могут и не иметь кристаллической структуры, а с чрезвычайно высокой степенью многоатомности, присущей твердым телам (гигантская молекула)».

Невозможно опровергнуть положение В. Б. Алесковского о том, что ошибочно строить теорию нестехиометрических соединений только на основании изучения кристаллических соединений. Подтверждением тому служит многочисленная литература об исследованиях аморфных и стеклообразных тел, частично представленная в настоящей работе.

В последней редакции «Химической энциклопедии» нестехиометрия охарактеризована как отклонение количественных соотношений между компонентами химических соединений от соотношений, определяемых правилами стехиометрии. К нестехиометрическим соединениям отнесены как дальтониды, т. е. фазы переменного состава, содержащие стехиометрический состав, так и бертоллиды, не содержащие таковой. Отмечается, что нестехиометричность наиболее характерна для немолекулярных кристаллических соединений и сущность ее раскрывается только с точки зрения строения кристалла, т. е. в первую очередь его дефектности. Рассмотрение нестехиометрических соединений как твердых растворов избыточных атомов компонентов в основном веществе позволяет представлять нестехиометрию как способность кристаллических соединений растворять в себе собственные компоненты [18. С. 221–223].

А. Уэллс под нестехиометрией подразумевает структурную неупорядоченность, а часто и присутствие того или иного элемента более чем в одном валентном состоянии [25. С. 14–15].

Резюме

1. В 1912–1914 гг. Н. С. Курнаков создает учение о твердых фазах переменного состава и вводит понятия о дальтонидах как фазах переменного состава, содержащих сингулярные точки, соответствующие постоянному составу, и бертоллидах – как фазах переменного состава, не содержащих такие точки. При этом дальтониды были названы определенными химическими соединениями, а бертоллиды – неопределенными.

2. Учение Н. С. Курнакова получило в дальнейшем крайне противоречивое толкование в работах отечественных химиков:

– Б. Ф. Ормонт, В. И. Михеева, Г. Б. Бокий рассматривали дальтони́ды как фазы переменного состава, содержащие сингулярные точки с постоянным составом, при этом Г. Б. Бокий утверждает совершенно определенно, что учение Н. С. Курнакова не имеет отношения к молекулярным, т. е. стехиометрическим, соединениям;

– С. А. Щукарев и Е. С. Макаров считали дальтони́ды соединениями постоянного состава, при этом первый автор утверждал, что дальтони́ды являются обычными химически чистыми соединениями, т. е. молекулярными соединениями; а второй – под дальтони́дом понимал только то соединение, которое соответствует сингулярной точке;

– толкование З. И. Шептуновой носит двойственный характер – с одной стороны, высказано мнение о том, что дальтони́ды нельзя отнести к обычным молекулярным химическим соединениям, а с другой – они признаются стехиометрическими химическими соединениями.

3. В справочной химической литературе имеет место не меньшая противоречивость:

1) дальтони́д – определенное химическое соединение, которое представляет собой фазу переменного состава, но характеризуется постоянным составом, принадлежащим сингулярной точке («Краткая химическая энциклопедия», 1961 г.);

2) дальтони́д – молекулярное (стехиометрическое) химическое соединение («Химическая энциклопедия», 1965 г.);

3) дальтони́д – стехиометрическое химическое соединение («Химическая энциклопедия», 1988 г.);

4) дальтони́д – нестехиометрическая фаза с сингулярной точкой («Химическая энциклопедия», 1990 г.).

4. В Интернете практически во всех ссылках по ключевому слову «дальтони́д» он характеризуется как соединение постоянного состава или как стехиометрическое соединение; в Википедии (2010) указано, что понятие дальтони́да исторически связано с постоянным составом, но в настоящее время представления о дальтони́де как стехиометрическом соединении считается устаревшим.

5. Эволюция представлений о дальтони́де выглядит следующим парадоксальным образом. В 1950-х годах появились искаженные толкования представлений о дальтони́дах. В последующие годы дальтони́ды из фаз переменного состава с сингулярными точками, что соответствовало учению Н. С. Курнакова, превратились в стехиометрические соединения и в таком виде были приписаны Н. С. Курнакову и стали общепринятыми.

В настоящее время появились так называемые новые взгляды на дальтони́д (см. Википедию), в соответствии с которыми представления о дальтони́де как стехиометрическом соединении признаются «устаревшими». Согласно современным взглядам дальтони́д –

это вещество, лишь включающее стехиометрический состав, причем такие представления рассматриваются как более широкие сравнительно с «устаревшими» представлениями.

На самом деле исторически, т. е. согласно представлениям Н. С. Курнакова, дальтони́д был связан с фазой переменного состава, содержащей точки постоянного состава, и как показали дальнейшие исследования, не относился к молекулярным соединениям. Таким образом, «новые» представления – это не что иное, как самые первоначальные представления автора учения, а «устаревшие» – это результат деятельности химиков, перетолковавших учение Н. С. Курнакова и приписавших ему свои воззрения.

6. После доклада Н. С. Курнакова «Соединение и химический индивид» (1914) фактически сложилась ситуация, когда одинаковым термином «определенное химическое соединение» стали называться два, по существу, различных вида химических соединений:

- определенные соединения по Прусту (истинные химические соединения с постоянным, не зависящим от способа получения составом, которые затем стали называться индивидуальными, или стехиометрическими) и

- определенные соединения по Н. С. Курнакову, которые существенно отличались от первых, поскольку представляли фазы переменного состава, а постоянство состава наблюдалось только в сингулярных точках, которые были названы автором дальтонидами.

Эта ситуация во многом послужила причиной путаницы в химической терминологии, которая имеет место до настоящего времени и заключается в том, что дальтонидами называют определенные соединения по Прусту.

7. Некоторые авторы считают, что нестехиометрические соединения не существуют, а представления о них – «плод недоразумений», поскольку стехиометрические законы химии применимы к любым соединениям, если имеются методы воспроизводимого их синтеза (В. Б. Алесковский).

Другие, наоборот, полагают, что слишком большое влияние стехиометрических законов на формирование химических мировоззрений приводит к неверному пониманию поведения твердых тел (Ю. Д. Третьяков).

Литература

1. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 361.
2. Бокий Г. Б. К теории дальтони́дов и бертолли́дов // ЖНХ. 1956. Т. I, вып. 7. С. 1599–1602.
3. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 300–309.

4. *Ормонт Б. Ф.* Современное учение о химическом индивиде некоторые основные законы химии. // ЖНХ, 1956. Т. I, вып. 7. С. 1458–1471.
5. *Ормонт Б. Ф.* Соединения переменного состава. М.: Знание, 1967.
6. *Щукарев С. А.* Учение об определенных и неопределенных соединениях // Вестник Ленинград. ун-та. 1947. № 5. С. 10–14.
7. *Щукарев С. А.* Неорганическая химия твердого тела. М.: Высш. шк., 1970.
8. *Шептунова З. И.* Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.
9. *Михеева В. И.* О развитии понятия химический индивид на основе изучения металлических систем методами физико-химического анализа // Доклады на Совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
10. *Михеева В. И.* Развитие представлений Н. С. Курнакова о химическом индивиде в современной неорганической химии // ЖНХ. 1962. Т. VII, вып. 4.
11. *Михеева В. И.* Химический индивид и химическое соединение // ЖНХ. 1966. Т. XI, вып. 1.
12. *Ковба Л. М.* Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // СОЖ. 1996. № 6.
13. *Курнаков Н. С.* Соединение и химический индивид // Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. I.
14. *Макаров Е. С.* К вопросу об определении понятия химического соединения и общей классификации химических соединений // ЖНХ. 1956. Т. I, вып. 7.
15. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. 1.
16. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2.
17. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. IV.
18. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. II.
19. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D0%B4%D1%8B>.
20. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
21. *Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. С. 10–11.
22. *Третьяков Ю. Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974.
23. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983.

24. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.

25. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1.

5.4. Твердые растворы, интерметаллические и нестехиометрические соединения

Понятие твердого раствора впервые было предложено Вант-Гоффом применительно к однородным кристаллическим телам, состав которых может изменяться, на что обратил внимание Н. С. Курнаков в докладе «Соединение и химический индивид» [1. С. 19].

В другой работе [2. С. 120] Н. С. Курнаков на основании своих исследований делает следующие выводы:

«Руководствуясь воззрениями Д. И. Менделеева (1887) на природу растворов, можно рассматривать самостоятельно существующие индивидуальные твердые фазы переменного состава (бертоллиды) как определенные соединения в состоянии диссоциации. Но здесь можно также допустить твердые растворы определенных соединений или полиморфных модификаций компонентов, которые являются неустойчивыми в свободном состоянии».

С. А. Щукарев, рассматривая соотношение таких взаимосвязанных понятий, как «бертоллид», «дальтонид», «твердые растворы», указывал, что [3. С. 14–23]:

«Бертоллиды – переходное явление между дальтонидами и твердыми растворами. Дальтониды обладают упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке, выявляемым наличием так называемых сверхструктурных линий на рентгенограммах, в отличие от твердых растворов, обладающих неупорядоченной, хаотической структурой.

Всякий раствор, как жидкий, так и твердый, является не физико-механической смесью растворителя и определенных сольватов в состоянии частичной диссоциации, но представляет собой в целом неопределенное химическое соединение».

Здесь следует выделить два важных положения:

– твердый раствор не является физико-механической смесью, а представляет собой в целом неопределенное химическое соединение;

– твердый раствор обладает неупорядоченной хаотической структурой.

В отношении первого суждения, забегая вперед, можно сказать, что оно разделяется многими авторами. Что касается неупорядоченного и хаотического строения, то с таким суждением можно согласиться только наполовину, т. е. приняв неупорядоченность, но исключив хаотичность. Конечно, известно, что в большинстве толковых словарей слово «хаотичность» является синонимом беспорядка.

доченности и неупорядоченности. И все же применительно к химии важны нюансы, которые всегда имеют место даже в случае синонимов. Хаотичность – производное от «хаоса», одной из характеристик которого является бесструктурность – понятие, которое не применимо даже к аморфным неупорядоченным структурам, не говоря уже о кристаллических фазах, которыми являются твердые растворы. В. Б. Алесковский справедливо подчеркивает, что аморфные вещества по традиции называют бесструктурными, хотя, как известно, они имеют структуру, которая определяется теми же квантовыми законами, что и для кристаллических веществ. Однако в отличие от кристаллических веществ, для которых характерна трехмерная периодичность и симметричность строения, аморфные вещества имеют неперiodическую (неупорядоченную) структуру, не подчиняющуюся законам симметрии [4. С. 160]. Итак, неупорядоченная структура и бесструктурность, т. е. хаотичность, оказываются не тождественными понятиями в данном случае.

Е. С. Макаров также рассматривает жидкие и твердые растворы в металлических системах как непрерывные химические соединения, при этом подчеркивает, что имеются в виду химические растворы, а не идеальные физические смеси молекул. Он также указывает на обстоятельства, которые объясняют двойственную характеристику бертоллидов, а именно [5. С. 1592]:

«При определении понятия бертоллидов Н. С. Курнаков не проводил различия между растворами и химическими соединениями, употребляя наряду с определением бертоллида как химического соединения также и определение бертоллида как раствора в “мнимом” соединении, или как продукта диссоциации определенного соединения».

По мнению В. Б. Алесковского [6. С. 19]:

«Твердые растворы – гомогенные твердые вещества сложного состава, в структуре которых атомы распределены статистически. Подобные вещества являются твердыми атомными соединениями; они представляют собой ряды практически неразличимых соединений».

Укажем на мнение Г. Реми, который считал, что между твердыми растворами и соединением не существует резких границ. Упорядоченные твердые растворы и не полностью упорядоченные соединения являются теми самыми случаями, которые реализуются в природе и в лаборатории [7. С. 28–39]. Другими словами, вопрос не только в терминологии как таковой, а в оценке экспериментального материала. Иллюстрацией могут быть различные толкования одного и того же эксперимента Н. С. Курнакова рядом авторов, которые приведены ниже. Речь идет об изучении системы Cu—Au .

Интерпретация Г. Б. Бокия такова [8. С. 1599]:

«Изучая систему Cu—Au , Н. С. Курнаков открыл новое явление. Оказалось, что свойства образцов зависят от предшествующей истории: закаленные и отпущенные образцы одинакового состава имеют разные

свойства, и это не связано с полиморфизмом. Н. С. Курнаков сделал правильные выводы о том, что в данном случае из твердого раствора получаются интерметаллические соединения (CuAu и Cu_3Au). Эти процессы сейчас хорошо изучены и носят название процессов упорядочения».

Мнение Д. А. Петрова следующее [9. С. 17]:

«На том основании, что на кривых электропроводности отоженных сплавов были найдены максимумы против составов CuAu и Cu_3Au , эти структуры были признаны Н. С. Курнаковым за определенные химические соединения. Н. С. Курнаков указывал, что твердый раствор играет по отношению к CuAu и Cu_3Au ту же роль, как жидкие растворы при получении большинства индивидуальных веществ, составляющих предмет изучения химии.

Позднее было показано рентгеноструктурным анализом, что превращения в твердых растворах Cu—Au действительно состоят в образовании соединений, что устанавливалось по появлению на рентгенограммах так называемых сверхструктурных линий, отсутствовавших до превращения твердого раствора. С некоторых пор за этими и подобными им соединениями укрепилось совершенно без основания название “упорядоченные твердые растворы” в отличие от неупорядоченных твердых растворов, из которых они образуются».

В. Б. Алесковский считает, что [4. С. 44–45]:

«Каждому непрерывному твердому раствору соответствует ряд однотипных твердых химических соединений, в том числе соединений, обладающих равноценными статистическими структурами, и в ряде случаев интерметаллических соединений. Например, медь и золото образуют непрерывный ряд твердых растворов, но при концентрациях золота от 20 до 70 ат. % в сплавах, полученных отжигом, проявляются интерметаллические соединения Cu_3Au и CuAu , имеющие строго закономерную структуру. Следовательно, твердые растворы не всегда имеют неупорядоченное строение».

Г. Б. Бокий в докладе [8] назвал процесс получения Cu_3Au и CuAu из твердого раствора меди и золота процессом упорядочения, а сами соединения – интерметаллическими. В более поздней работе, рассматривая подробнее вопрос соотношения между интерметаллическими соединениями и твердыми растворами, автор подчеркивает роль степени упорядоченности и утверждает, что между понятиями «твердый раствор» и «интерметаллические соединения» не существует резкой границы. Это – разные случаи проявления химизма между двумя элементами [10. С. 297–298].

Г. Б. Бокий говорит о том, что многие авторы предпочитают пользоваться терминами «упорядоченные твердые растворы», «сверхструктуры» или нейтральным термином «интерметаллическая фаза», избегая слова «соединение». Например, из учебника Г. Реми следует, что:

«Сверхструктуры занимают промежуточное положение между твердыми растворами и химическими соединениями; их часто рассматривают как особый случай образования твердого раствора. Тем не менее сверхструктуры рассматривают часто как химические соединения. Однако в отличие от собственно химических соединений их целесообразно обозначать как «сверхструктурные соединения»».

С другой стороны, автор говорит о том, что [7. С. 28–43]:

«С самого начала (1906 г.) интерметаллические фазы стали считаться химическими соединениями, а интерметаллические фазы подходят под понятие химического соединения в том случае, если последнее определить следующим образом: химическое соединение – это сложное гомогенное вещество, свойства которого не могут быть непрерывно переведены в свойства одной из его составных частей изменением состава».

Получается, что в любом случае существует необходимость определиться с вопросом о соотношении понятий «твердый раствор», «интерметаллические соединения», «сверхструктурные соединения» и др. Цитируемые выше публикации относятся к 1950–1970-м гг., когда еще шло накопление фактического материала и осмысление его по понятным причинам происходило на основе неустоявшейся терминологии.

В энциклопедиях, словарях и справочниках, которые по определению являются собранием устойчивых на текущий момент времени терминов и понятий, сопровождаемых пояснениями и толкованиями, однозначность тоже отсутствует, о чем свидетельствует представленная ниже информация.

В «Большой Советской Энциклопедии» [11] дано следующее определение:

«Твердые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов *смешаны* (Выделено мною. – Е. У.) в известных пределах или неограниченно в общей кристаллической решетке. По существу, все кристаллические вещества, известные как «чистые» или «особо чистые», являются твердыми растворами с очень малым содержанием примесей, поскольку абсолютная чистота практически недостижима».

В «Химической энциклопедии» (1965) твердые растворы охарактеризованы как твердые однородные кристаллические или аморфные фазы переменного состава, при этом отмечено, что из неметаллических твердых растворов особенно важно стекло [12. С. 50].

Определение из «Химического энциклопедического словаря»:

«Твердые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке. Твердые растворы могут быть неупорядоченными (со статистическим расположением атомов), частично или полностью упорядоченными».

По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твердые растворы с очень малым содержанием примесей. Твердые растворы вычитания, образуемые вакантными узлами кристаллической решетки, типичны для нестехиометрических соединений [13. С. 560].

Информация из «Химической энциклопедии» (1995) [14. С. 505–507]:

«Твердые растворы – однородные (гомогенные) кристаллические фазы переменного состава, которые образуются в двойных или многокомпонентных системах. Если компоненты системы неограниченно растворимы друг в друге, они образуют непрерывный ряд твердых растворов.

При распаде некоторых твердых растворов могут образовываться химические соединения, характеризующиеся упорядоченным расположением частиц в кристаллической решетке, в отличие от статистического беспорядка, характерного для твердого раствора. Твердыми растворами являются многие металлические сплавы и неметаллические системы – минералы, стекла, полупроводники, ферриты. Твердые растворы по своему строению могут принадлежать к следующим типам: замещения, внедрения, вычитания.

В твердых растворах замещения растворенное вещество замещает исходное – атом на атом, ион на ион или молекулу на молекулу. При этом число частиц (атомов, молекул) в элементарной кристаллической ячейке остается постоянным.

В твердых растворах внедрения атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки, образованной веществом основы твердого раствора, или в стехиометрических вакансиях. В результате число атомов (молекул) в элементарной ячейке кристалла увеличивается.

В твердых растворах вычитания число атомов в элементарной ячейке кристалла уменьшается по сравнению с чистым компонентом. Такие твердые растворы часто образуются на основе нестехиометрических соединений.

В пределах области гомогенности одной и той же фазы могут наблюдаться как твердые растворы внедрения, так и твердые растворы вычитания, поэтому иногда эти типы объединяют под названием “твердые растворы с переменным числом атомов в элементарной ячейке”.

Твердые растворы как внедрения, так и замещения могут быть неупорядоченными – со статистическим распределением атомов в решетке, либо частично или полностью упорядоченными – с определенным расположением атомов разного сорта относительно друг друга.

Упорядоченные твердые растворы иногда называют “сверхструктурами”.

Таким образом, твердые растворы, будучи истинно гомогенными в макроскопическом масштабе, т. е. системой, находящейся в термодинамическом равновесии, могут быть неоднородными на микроуровне».

Определения из энциклопедий позволяют сделать следующие выводы.

1. Только в «Химической энциклопедии» 1965 г. твердый раствор определен как кристаллическая и аморфная фаза, а потому стекло в качестве примера твердого раствора не противоречит определению. В других энциклопедиях и словарях твердые растворы определены как кристаллические фазы, что не помешало стеклу представить как твердый раствор, создавая явное несоответствие.

2. Из определения в БСЭ следует, что все кристаллические вещества являются твердыми растворами, что позволяет отнести к ним неопределенные (нестехиометрические) кристаллические химические соединения. Далее формулировка выглядит таким образом, что кристаллические вещества называются твердыми растворами по причине отсутствия возможности их полной очистки от примесей. Подобное суждение не позволяет установить связь между понятиями, поскольку получается замкнутый круг: то ли нестехиометрические соединения – это неочищенные от примесей твердые растворы, то ли твердые растворы – это содержащие примеси нестехиометрические соединения. Одно понятие определяется через другое при отсутствии независимого определения хотя бы одного из них.

По мнению А. Уэллса, соотношение между нестехиометрическими соединениями и твердыми растворами находится в зависимости от того, как сформулировано понятие нестехиометрического соединения.

Если нестехиометрическое соединение определить в общих чертах как твердую фазу, устойчивую в определенной области, то такое определение будет включать все виды твердых растворов, в том числе те, составы которых покрывают всю область от одного чистого компонента до другого. В качестве другого предельного случая можно указать на фосфоры, которые обязаны своими свойствами неправильному размещению и/или внедрению примесных атомов.

Важно и то, каковы представления о твердых растворах.

А. Уэллс связывает нестехиометрию с любой структурной неупорядоченностью, в том числе с присутствием элементов более чем в одном валентном состоянии, а также с примесными атомами, которые предопределяют структуру и свойства таких соединений [15. С. 14–15]. Таким образом, автор указал границы, в рамках которых могут находиться разные представления о нестехиометрических соединениях. Выбор за химиками.

3. В определении из «Химического энциклопедического словаря» также говорится о том, что все кристаллические вещества являются твердыми растворами. Однако имеют место важные уточнения относительно существования упорядоченных и неупорядо-

ченных твердых растворов, а также о том, что нестехиометрические соединения представляют собой твердые растворы вычитания, образуемые вакантными узлами кристаллической решетки.

4. Информация о твердых растворах в последней редакции «Химической энциклопедии» изложена достаточно подробно, но имеет место отсутствие последовательности:

- с одной стороны, утверждается, что твердые растворы могут быть неупорядоченными, частично и полностью упорядоченными, а с другой – что в отличие от химического соединения для твердого раствора характерен статистический беспорядок;

- нестехиометрические химические соединения рассматриваются как твердые растворы избыточных атомов компонентов в основном веществе [16. С. 221–222], при этом неясно, как рассматривать другие типы твердых растворов и как объяснить противопоставление химических соединений и твердых растворов;

- отмечается, что химические соединения образуются при распаде некоторых твердых растворов, и в то же время твердые растворы образуются на основе нестехиометрических соединений.

Подобные сведения лишают определенности в представлениях о химических соединениях и твердых растворах.

В настоящее время самой доступной информацией является информация из Интернета, поэтому ниже представлено несколько формулировок:

1. «Твердые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке. Могут быть неупорядоченными (со статистическим расположением атомов), частично или полностью упорядоченными. Экспериментально упорядоченность определяют главным образом рентгеновским структурным анализом. По существу, все кристаллические вещества, считающиеся чистыми, представляют собой твердые растворы с очень малым содержанием примесей.

Природные примеси или атомы легирующих элементов могут образовывать с матрицей основного кристалла твердый раствор замещения или внедрения» [18].

2. «Твердые растворы – гомогенные смеси, компоненты которых хаотически и непрерывно распределены в объеме сплава» [19].

3. «Твердые растворы – однородные (гомогенные) кристаллические фазы переменного состава; образуются в двойных или многокомпонентных системах. Твердыми растворами являются многие металлические сплавы и неметаллические системы – минералы, стекла, полупроводники, ферриты» [20].

4. «Твердые растворы – сплавы, у которых атомы растворимого элемента рассеяны в кристаллической решетке растворителя; растворимый элемент может замещать часть атомов основного металла или внедряться между ними, но без образования молекул определенного состава.

В отличие от химических соединений состав твердых растворов постоянен и зависит от температуры и концентрации (проникания одного элемента кристаллической решетки в другой).

Кристаллическая решетка твердого раствора сохраняет тип решетки одного из компонентов, который по этому признаку считается растворителем» [21].

5. «Твердые растворы – твердые однородные кристаллические или аморфно-твердые вещества переменного состава. Твердые растворы распространены среди природных и среди искусственно получаемых веществ (гидриды, карбиды, нитриды, окислы металлов). Из неметаллических твердых растворов особенно важно стекло» [22].

6. «Твердые растворы – однородные твердые вещества, состоящие из нескольких компонентов, концентрации которых могут быть изменены в некоторых пределах при данных температуре, давлении и т. п. без нарушения однородности» [23].

По поводу формулировок из Интернета можно сказать следующее.

1. Твердые растворы не являются смесями компонентов, что неоднократно подчеркивалось цитируемыми ранее авторами.

2. Твердые растворы некорректно характеризовать и как «сплавы, в которых атомы растворимого элемента рассеяны в кристаллической решетке растворителя; растворимый элемент замещает часть атомов основного металла или может внедряться между ними».

Сплав может быть твердым раствором, но не только им, а твердый раствор не обязательно является сплавом. Твердый раствор является однофазной системой, а сплавы часто представляют собой многофазную систему и содержат фазы, включающие отдельные металлы, интерметаллические соединения и разные по составу и структуре твердые растворы [13. С. 539].

Сплавы можно получить из любых композиций металлов, металлов, неорганических соединений при любом их соотношении, чего нельзя сказать о твердых растворах. Твердые растворы могут быть и неметаллическими, поэтому неверно говорить только о замене атомов основного металла.

3. Утверждение о том, что твердые растворы отличаются от химических соединений переменным составом основано на очевидном незнании широко известного факта существования нестехиометрических химических соединений, т. е. соединений переменного состава.

4. Некорректным является определение, согласно которому «твердые растворы – гомогенные смеси, компоненты которых хаотически и непрерывно распределены в объеме сплава». Как уже было сказано, твердый раствор – это не смесь, и не сплав, в котором хаотически распределены компоненты, хотя бы по той причине, что кристаллическая решетка, которая характеризует большин-

ство твердых растворов, представляет собой не хаос (бесструктурность), а периодического строения структуру.

Таким же неопределенным является вопрос о соотношении понятий «твердый раствор» и «интерметаллическое соединение».

Согласно определению из «Химической энциклопедии» (1963) [27. С. 279]:

«Интерметаллические соединения – это химические соединения металлов друг с другом, которые в отличие от обычных химических соединений часто не подчиняются стехиометрическим законам постоянства состава и простых кратных отношений и обладают преимущественно металлической связью».

Г. Б. Бокий [10. С. 287] указывает, что:

«Металлы с металлами дают непрерывные твердые растворы почти исключительно типа замещения, а необходимым условием их образования является принадлежность кристаллических структур обоих металлов к одному структурному типу или в исключительных случаях к очень близким. Кроме того, необходима близость размеров атомов».

«Химическая энциклопедия» (1990) содержит следующую информацию [16. С. 243]:

- интерметаллиды – химические соединения двух или нескольких металлов между собой;

- состав большинства интерметаллидов не отвечает простым атомным соотношениям компонентов, так как обычно эти соотношения определяются структурным типом и наличием упорядоченного расположения атомов компонентов;

- среди интерметаллидов имеются солеобразные соединения с ионной связью – так называемые валентные соединения, представляющие собой стехиометрические соединения;

- интерметаллиды могут быть упорядоченными и неупорядоченными;

- сверхструктуры по сравнению с неупорядоченными твердыми растворами того же состава часто имеют большие (в 2–3 раза) размеры элементарных ячеек, а также добавочные дифракционные линии на рентгенограммах;

- особый тип интерметаллидов, в которых отсутствует трансляционная симметрия кристалла, названы квазикристаллами; к ним относятся полученные при большой скорости охлаждения расплава метастабильные аморфные фазы, или металлические стекла.

Сравнительный анализ показывает, что представления об интерметаллидах в последней редакции «Химической энциклопедии» изложены более основательно, чем в редакции 1963 г. Показано, что они могут быть упорядоченными (сверхструктурами) и неупорядоченными твердыми растворами без уточнения типа раствора, а также валентными соединениями, представляющими собой стехиометрические соединения. Однако следует иметь в виду, что это так называемые стехиометрические соединения, и они не соответ-

ствуют определению стехиометрического химического соединения как имеющему молекулярное строение. Об этом предупреждает З. И. Шептунова [17. С. 152].

По мнению Г. Б. Бокия, интерметаллиды – это почти исключительно непрерывные твердые растворы замещения. В таких твердых растворах число частиц в элементарной ячейке остается постоянным [8. С. 506]. В то же время считается, что нестехиометрические соединения обычно рассматриваются как твердые растворы избыточных атомов в основном веществе, т. е. твердые растворы внедрения [16. С. 221]. Возникает вопрос, к каким химическим соединениям в таком случае следует относить интерметаллиды.

Далее, одним из типов интерметаллидов, но не единственным, являются соединения Курнакова, представляющие собой сверхструктуры или упорядоченные твердые растворы [16. С. 244]. Название «соединения Курнакова» оказывается связанным со сверхструктурами, которые охарактеризованы как упорядоченные твердые растворы тоже без уточнения его типа.

В современных словарях сверхструктуры определены таким образом.

В «Большом энциклопедическом политехническом словаре» 2004 г.:

«... структура, соответствующая дальнему порядку в расположении атомов разного сорта в твердых растворах замещения, которая образуется в результате процесса упорядочения в сплавах».

Термин «сверхструктура» был введен для описания структуры упорядоченных твердых растворов в «Энциклопедическом словаре нанотехнологий» 2010 г.:

«... структура упорядоченного соединения или сплава, в которой атомы разного сорта чередуются правильным образом, формируя периодическую решетку с периодом, превышающим период кристаллической решетки данного соединения или компонентов сплава в отсутствие сверхструктуры».

Первое определение точно указывает тип твердого раствора – замещения, т. е. в соответствии с представлениями Г. Б. Бокия. Во втором определении охарактеризована упорядоченность, но не указан тип твердого раствора.

В первом случае не делается различия между твердыми растворами и сплавами, а во втором – между твердым раствором и соединением, при этом используется непонятный термин – «структура упорядоченного соединения или сплава». В действительности существует термин «упорядоченный твердый раствор».

Напомним, что Г. Реми приводит специальное определение понятия «соединение», которое позволяет отнести к ним интерметаллические фазы и сверхструктуры. А. Уэллс подчеркивал, что определение нестехиометрического соединения зависит от определения понятия «твердый раствор».

Все сказанное свидетельствует о том, что ни одно определение не будет понятным и непротиворечивым, если используемые в них термины либо не определены вовсе, либо могут быть истолкованы по-разному, либо являются новообразованиями. В настоящее время имеет место наихудший вариант, когда бессистемно используются несуществующие термины, содержание которых можно только угадывать. Примерами подобных определений могут быть определения из Интернета, в которых интерметаллические соединения охарактеризованы следующим образом:

1. «Интерметаллиды – это химическое соединение из двух или более металлов, которые, как и другие химические соединения, имеют фиксированное соотношение между компонентами» [25, 26].

2. «Металлы, сплаваясь друг с другом, образуют твердые растворы и химические соединения, называемые интерметаллидами.

В противоположность твердым растворам интерметаллиды имеют кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Состав интерметаллических соединений не всегда подчиняется правилам валентности, но эти соединения имеют ярко выраженную индивидуальность свойств» [27].

3. «Интерметаллиды – новый класс материалов (химические соединения металлов), которые по своей структуре занимают промежуточное положение между металлами и керамикой. Они имеют сложную кристаллическую структуру с наличием в межатомных связях до 30 % ковалентной составляющей» [28].

4. «Интерметаллидами называются соединения двух и более металлов, в которых атомы занимают строго определенное положение в кристаллической структуре минералов. Этим они отличаются от близких к ним твердых растворов, структура которых аналогична структуре чистого соединения, и некоторых сплавов, в структуре которых атомы расселены неупорядоченно» [29].

В отношении первого определения возникают следующие вопросы:

- о каких соединениях идет речь;
- что подразумевается под фиксированным соотношением компонентов.

Существует понятие «фиксированное число атомных ядер и электронов», связанное с химическими соединениями молекулярного строения, к которым интерметаллиды не относятся [30. С. 106]. Что касается соединений немолекулярного строения, то они по определению являются соединениями переменного состава, т. е. не имеют фиксированного состава компонентов.

Далее, существуют представления о постоянном (фиксированном) числе частиц в элементарной кристаллической ячейке твердого раствора замещения [14. С. 506]. Однако в определении речь идет о соединении, а не о твердом растворе.

Кроме того, известно, что состав большинства интерметаллидов не отвечает простым атомным соотношениям, так как обычно эти соотношения определяются структурным типом и наличием упорядоченного расположения атомов компонентов, что никак не согласуется с рассматриваемым определением [16. С. 244]. Как видно, имеются все основания считать рассматриваемое определение бессодержательным.

Второе определение имеет тот же недостаток, т. е. характеристика дается через неопределенное понятие химического соединения. Кроме того, химические соединения противопоставлены твердым растворам, несмотря на то что интерметаллиды рассматриваются в «Химической энциклопедии» как неупорядоченные и упорядоченные твердые растворы.

Третье определение трудно воспринимать всерьез. О каком новом материале идет речь в XXI в., если в 1906 г. интерметаллиды уже были признаны в качестве химических соединений (см. Г. Реми).

Что касается «промежуточного положения интерметаллидов между металлами и керамикой», то подобное суждение не несет никакого конкретного структурного содержания по той причине, что термин «керамика» не связан с вполне определенной, характерной именно для керамики структурой.

В четвертом определении в первую очередь удивляет словосочетание «кристаллическая структура минерала», поскольку добавление слова «минерал» делает его в целом нелепым. Действительно, минерал – это природное твердое тело с кристаллической структурой, а потому непонятно, зачем и на каком основании появился этот термин при характеристике интерметаллида. Кроме того, неясно, что подразумевается под чистыми соединениями. В-третьих, уже было сказано, что интерметаллиды могут быть твердыми растворами, а потому противопоставление их выглядит, по меньшей мере, необоснованным.

Резюме

1. В «Химической энциклопедии» (1963) твердые растворы определены как кристаллические и аморфные фазы переменного состава, а в более поздней редакции «Химической энциклопедии» (1995) и в других источниках информации только как кристаллические фазы, при этом к твердым растворам отнесены стекла, которые по определению не являются кристаллическими.

2. Уже в самых ранних публикациях о твердых растворах подчеркивалось, что они не являются физико-механическими смесями, а представляют собой неопределенные химические соединения (С. А. Щукарев, Е. С. Макаров, В. Б. Алесковский и др.).

На сайтах Интернета твердый раствор характеризуется как смесь или сплав, при этом в некоторых случаях он противопоставляется химическим соединениям на том основании, что последние

имеют постоянный состав (спустя столетие после открытия химических соединений переменного состава !?).

3. В определениях из энциклопедий имеет место противоречивость представлений и несогласованность терминологии:

- все кристаллические вещества – это твердые растворы с малым количеством примесей («Большая Советская Энциклопедия»);
- нестехиометрические соединения обычно рассматриваются как твердые растворы внедрения («Химическая энциклопедия», 1990 г.);
- нестехиометрические соединения – твердые растворы вычитания, образованные вакантными узлами кристаллической решетки («Химический энциклопедический словарь», 1983 г.);
- твердые растворы – кристаллические фазы переменного состава, которые:

могут быть упорядоченными и неупорядоченными;

характеризуются статистическим беспорядком в отличие от химического соединения, характеризующегося упорядоченностью;

упорядоченные твердые растворы называются сверхструктурами;

4. Интерметаллиды – химические соединения металлов друг с другом; в большинстве случаев не отвечают простым атомным соотношениям компонентов, т. е. являются нестехиометрическими; могут быть ионными соединениями (валентные или стехиометрические) («Химическая энциклопедия», 1990 г.):

– почти исключительно непрерывные твердые растворы замещения (Г. Б. Бокий, 1971 г.);

– как и другие химические соединения имеют фиксированное соотношение компонентов (Интернет);

– упорядоченные (сверхструктуры) и неупорядоченные твердые растворы; тип не уточняется («Химическая энциклопедия», 1990 г.);

– сверхструктура – упорядоченная структура твердого раствора замещения («Большой энциклопедический политехнический словарь», 2004 г.).

5. В современной химии имеют место совершенно несогласованные, несовместимые друг с другом представления о таких понятиях, как «нестехиометрические соединения», «интерметаллические соединения», «сверхструктуры», «твердые растворы». Очевидно, что в сложившейся ситуации необходимы сравнительные исследования на основе системного метода анализа.

Литература

1. Курнаков Н. С. Соединение и химический индивид // Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.

2. Курнаков Н. С. Растворы и сплавы: Введение в физико-химический анализ. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940.

3. Щукарев С. А. Учение об определенных и неопределенных соединениях в трудах русских ученых // Вестник Ленинград. ун-та, 1947. № 5.

4. Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978.
5. Макаров Е. С. К вопросу об определении понятия химического соединения и общей классификации химических соединений // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7.
6. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2.
8. Бокий Г. Б. К теории дальтонилов и бертоллидов // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7.
9. Петров Д. А. О неправильных взглядах в химии // Доклады на Совещании по определению понятия химического соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
10. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
11. Большая Советская Энциклопедия // Режим доступа: <http://dic.academic.ru>. 18. 09.2009 г.
12. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 5.
13. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983.
14. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. IV.
15. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1.
16. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2.
17. Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.
18. Режим доступа: 18.ru.wikipedia.org/wiki/. 18.09.2009 г.
19. Режим доступа: www.internet-school.ru. 18.09.2009 г.
20. Режим доступа: www.xumuk.ru/encyklopedia. 18.09.2009 г.
21. Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-33/107.htm>. 12.01.2010 г.
22. Режим доступа: <http://chem100.ru/text.php?t=190b>. 12.01.2010 г.
23. Режим доступа: http://www.alhimikov.net/slovar/bukva_tuf.htm. 12.01.2010 г.
24. Режим доступа: Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1963. Т. 2.
25. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Интерметаллиды>. 01.01.2010 г.
26. Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc3p/139830>. 01.01.2010 г.
27. Режим доступа: <http://www.chemistry.ru/course/content/chapter8/section/paragraph2/subparagraph6.html>
28. Режим доступа: http://www.nasledie.ru/politvne/18_20/kniga1/article.php?art=7
29. Режим доступа: <http://wiki.web.ru/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%8F%>

D0%98%D0%BD%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%B8%D0%B4%D1%8B

30. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1992. Т. III.

5.5. Химическая организация вещества, химическая система и химическая структура

О химической организации вещества

Концепция химической организации вещества была разработана В. И. Кузнецовым. Этой концепции, а также связанным с ней понятиям «химическая система» и «химическая структура» посвящен ряд его работ [1–4], опубликованных в период с 1963 по 1973 г., одна из которых [4] прокомментирована в гл. 3 настоящего издания. Здесь сделана попытка рассмотреть указанные понятия с позиции достижений современной химии и современного состояния химического понятийного аппарата.

Последнее определение понятия «химическая организация вещества», составленное с учетом замечаний З. И. Шептуновой [5], имеет следующий вид [4. С. 83]:

«Химическая организация вещества – это основанная на обменном взаимодействии упорядоченность отношений между атомами и (или) атомными агрегатами, вследствие которой образуется единая система: в случае устойчивой упорядоченности – частица химического соединения, в случае неустойчивой упорядоченности – кинетический континуум, в том числе – переходное состояние».

Понятие «химическая организация вещества» возникло, по словам автора, как развитие структурных представлений в химии и использовалось в тех случаях, когда другие укоренившиеся в науке понятия и соответствующие термины не могли сколь-нибудь полно передать содержание новых представлений.

Первоначально рассматривались две формы существования химического вещества – дискретная и непрерывная, представления о которых начали складываться со времен разделения химических соединений на определенные и неопределенные [5. С. 184].

К дискретной форме были отнесены все соединения, частицы которых (главным образом молекулы) подчиняются стехиометрическим законам, а к непрерывной – металлические и ионные кристаллы, сольватные комплексы, металлоорганические комплексы, способные изменять свой состав, а также все виды поверхностных соединений. Впоследствии В. И. Кузнецовым были учтены замечания З. И. Шептуновой, которая посчитала такое деление нестрогим и предложила говорить «не о дискретной и непрерывной формах (для каждой из которых характерно единство дискретности и непрерывности), а о дальтонидной и бертоллидной формах» [5. С. 185–186].

По ее мнению [5. С. 187]:

«Целесообразно считать, что химическая организация вещества имеет три формы: дальтонидную (I), бертоллидную (II) и переходное состояние, или активный комплекс (III). Эти три формы химической организации пока исчерпывают все виды химизма. Две из них – это химические соединения.

Но эти формы нельзя считать абсолютными: между ними есть постепенные переходы. Между формами I и II переходными являются макромолекулы. Между формами II и III – различные, более длительно живущие активные комплексы».

Прежде всего важно отметить, что при создании концепции химической организации вещества З. И. Шептунова впервые использует применительно к области химии определения понятий «организация», «структура», «система», разработанные специалистами, изучающими вопросы логики и общие методологические вопросы науки и техники, используя при этом системно-структурный подход, который получил развитие в 1960–1970-е годы.

В рамках этих исследований были сформулированы следующие определения:

- система – множество связанных между собой элементов, обладающих упорядоченностью, внутренней целостностью, относительной устойчивостью и автономным поведением;

- структура – устойчивое единство элементов, их отношений к целостности системы; при этом подчеркивается, что структура раскрывает сущность системы;

- организация – понятие более богатое, чем понятие структуры, включающее упорядоченность устойчивых свойств и отношений, т. е. понятие структуры, а также упорядоченность неустойчивых отношений, которые могут исчезать и вновь появляться.

В. И. Кузнецов показал, что с помощью понятия химической организации вещества стало возможным объединить:

- все виды химических соединений, которые отражают структурную упорядоченность устойчивых отношений;

- кинетические системы, в частности переходное состояние, которые характеризуются упорядоченностью неустойчивых свойств и отношений.

Химические соединения рассматриваются как единые квантово-механические системы, которые могут существовать в двух формах – дальтонидной и бертоллидной. Эти формы рассмотрены не только с точки зрения соответствия законам стехиометрии, но и с позиции структурных представлений, таких как молекулярные и немолекулярные системы, «открытые» и «замкнутые» системы, микро- и макросистемы, упорядоченные и неупорядоченные системы.

Представления об «открытых» и «замкнутых» системах ранее рассматривались в монографии Ю. А. Жданова [6. С. 110], который указывал на два типа усложнения вещества:

«С одной стороны, образование обособленных, индивидуальных молекулярных структур, с другой – повторение сложных структурно-химических единиц или атомных комплексов, не способных к самостоятельному существованию, при этом бесконечное повторение как первых, так и вторых, агрегация их ведет к образованию макротела».

Молекулы в структурном отношении являются замкнутыми конечными агрегатами атомов, а кристаллохимические образования отличаются структурным принципом, простирающимся в бесконечность, т. е. являются открытыми системами. При этом отмечается возможность существования промежуточных состояний, когда формы усложнения вещества чередуются друг с другом.

К сожалению, концепция многопланового понятия химической организации вещества не получила развития и не была воспринята химиками должным образом, а сам термин в современной химической литературе практически не встречается.

Под восприятием результатов научной деятельности предполагается «их логическое осмысление, концептуальная интерпретация, соединенная с оценочными суждениями» [10. С. 17]. Чтобы приобрести рабочий «инструментальный» смысл, новая концепция должна получить оценку научного сообщества. Однако только в работе Н. А. Будрейко отмечено, что представления В. И. Кузнецова на сегодня являются наиболее приемлемыми и могут быть взяты за основу для дальнейшего уточнения и развития [12. С. 41].

Н. С. Будрейко подчеркивает, что развитие учения о химической организации вещества позволяет совместить противоречивые представления о дискретном и непрерывном строении вещества, учитывая при этом то обстоятельство, что наши знания о характере химической организации вещества все время уточняются и углубляются.

К сожалению, новые идеи не сразу входят в научный оборот, а потому они могут длительное время вообще не оказывать влияния на развитие данной области знаний. Понятие «химическая организация вещества» было новым в химии, а, как известно, запас привычных терминов, традиционных для конкретной науки, часто не может быть вытеснен из умов ученых даже под воздействием убедительных доказательств.

О химической системе

Представления о химической системе являются частью общей концепции химической организации вещества. Как уже было сказано, В. И. Кузнецов опирался на общеметодологическое понятие системы как множества связанных между собой элементов, обладающих упорядоченностью, внутренней целостностью, относительной устойчивостью и автономным поведением. При этом подчеркивается, что не любое множество образует систему, она рож-

дается по мере того, как ее составные части приобретают характер элементов, вступающих во взаимодействие.

Рассматривая различные типы множеств, В. И. Кузнецов обращает внимание на два типа систем:

1) *суммативная* – возникающая путем простого соединения качеств составляющих ее элементов, в результате чего образуется целое, свойство которого равно сумме свойств его частей;

2) *целостная* – свойства которой не аддитивны свойствам оставляющих элементов, т. е. не являются простой их суммой.

В области химии к первому типу систем автор относит молекулярные жидкости и молекулярные кристаллы, молекулы которых оказывают взаимное возмущающее действие, т. е. вызывают изменения, рассматриваемые в рамках теории возмущения.

Химическое вещество, состоящее из множества дискретных молекул, относится к суммативным системам, но сами молекулы являются химическими системами, т. е. едиными квантовомеханическими системами и носителями химических свойств химического соединения.

К целостным системам, т. е. ко второму типу систем, согласно концепции В. И. Кузнецова относятся молекулы, димеры, тримеры, молекулярные комплексы, а также более сложные системы – монокристаллы, сорбционные системы, поверхностные соединения, мицеллы и др. [4. С. 81]:

«Эти химические системы представляют собой не простые агрегаты атомов, не множества типа объединений или суммативных систем, а целостные, относительно устойчивые, единые квантовомеханические системы».

Переходное состояние также является «единой квантовомеханической системой взаимодействующих атомов, преодолевающих энергетический барьер, при этом оно представляет собой упорядоченность неустойчивых свойств и отношений».

Однако будучи единой квантовомеханической системой, активный комплекс переходного состояния тем не менее химическим соединением не является, поскольку, по словам В. И. Кузнецова, «назвав переходное состояние химическим соединением, мы прибегли бы к такой условности, которая внесет путаницу в понятийный аппарат химии» [4. С. 71, 81].

Известно, что молекула была названа унитарной целостной системой атомов Жераром в 1930–1940-х годах. Провозглашенная Жераром унитарность молекулы, по словам В. И. Кузнецова, в связи с развитием квантовомеханической теории нашла свой аналог в целостности квантовых систем взаимодействующих атомов (ядер, электронов), к которым относятся и системы немолекулярного строения.

Квантовая химия показала, что [4. С. 293]:

«Система взаимодействующих ядер и электронов может быть представлена не только молекулой, но и свободным радикалом, сложным ио-

ном, комплексом, мицеллой, атомным или ионным монокристаллом, а также (и это очень важно) любым, в том числе и крайне неустойчивым, промежуточным состоянием. В соответствии с этим любая из перечисленных систем принимается за химическую систему».

К химическим системам отнесены и кинетические системы, «которые представляют собой единую систему взаимодействия реагентов, катализаторов, растворителей, примесей и стенок сосудов» [4. С. 48], и в которых «молекулы реагентов, их комплексы, растворители, добавки, примеси и стенки сосуда играют роль подсистем или элементов». [8. С. 106].

Исходя из концепции В. И. Кузнецова, можно заключить, что химической системой является:

- химическое соединение (предмет), причем в этом случае она представляет собой единую квантовомеханическую систему, т. е. единую систему взаимодействующих ядер и электронов, что отличает ее от механической смеси;

- реакционная или кинетическая система (процесс), и в этом случае она представляет собой единую систему взаимодействия реагентов, катализаторов, растворителей, примесей, стенок сосуда.

В первом случае химическая система характеризуется структурой, т. е. устойчивым единством элементов, их отношений, целостности системы.

Эти системы можно назвать *унитарными химическими системами*, т. е. распространить понятие, которое ранее относилось только к одной системе – молекуле, на другие единые квантовомеханические системы, которые могут быть представлены ионами, сложными радикалами, молекулярными комплексами, монокристаллами, поверхностными соединениями и т. д.

Во втором случае химическая система характеризуется:

- структурой и реакционной способностью исходных веществ;
- структурой и реакционной способностью сореагента;
- действием катализатора и ингибитора;
- влиянием на ход реакции растворителей стенок сосуда и примесей;
- термодинамическими факторами (температура, давление).

Такую систему химики называют *реакционной химической системой*. Надо сказать, что химики преимущественно ассоциируют понятие химической системы именно с реакционной системой.

Следует отметить, что в ряде работ, относящихся к 1960–1970-м гг., термин химическая система связан с представлениями о единой квантовомеханической системе, а также с разграничением между химическими соединениями и механическими смесями [5. С. 189, 204, 206; 11. С. 46, 82, 116, 131–133; 12. С. 227].

Уместно напомнить о работе Ж. Тиммерманса, относящейся к 1931 г. [13. С. 8], в которой химические системы рассматриваются с точки зрения проблемы индивидуальности в химии, или, другими

словами, разграничения между механическими смесями и химическими индивидами.

Однако в настоящее время применение этого термина по отношению к химическим соединениям всех типов и даже по отношению к молекуле, т. е. традиционной химической системе, признать распространенным нельзя.

Что касается термина «реакционная химическая система», который, безусловно, распространен среди химиков, приходится констатировать, что самого определения этого понятия в литературе не обнаружено, хотя из множества текстов, в которых обсуждаются такие вопросы, как реакционная способность, химическое равновесие, химические реакции, химическая термодинамика, косвенно можно сделать вывод о том, что под химической системой подразумевается именно реакционная система. Особенно такие тексты характерны для учебников по химии 1950–1970-х годов (см., например, [18. С. 171]).

Как показали наши исследования, представления о химических системах в современных источниках информации, а именно в новейших учебниках по химии и на сайтах Интернета, изложены невнятно и противоречиво. Подобная оценка требует обоснований, которые и будут представлены ниже.

Из учебника Н. В. Коровина [14. С. 83–84]:

«Химия изучает взаимодействия частиц и веществ, находящихся в различных физических состояниях. Если в каком-то сосуде содержится вещество, состоящее из множества частиц, то это не просто частицы, а система частиц. Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, мысленно или фактически обособленная от окружающей среды. Все, что находится вне системы, называется внешней средой. Различают гомогенные и гетерогенные системы.

Поскольку в состав системы входят вещества или частицы, способные к химическому взаимодействию, то эти системы являются химическими системами. Химическая система характеризуется определенными параметрами и существует при определенных условиях (температура, давление, объем, концентрация)».

В первую очередь обращаем внимание на отсутствие последовательности и связи между отдельными положениями. Сначала предлагается неопределенным словосочетанием «система частиц» считать любое вещество в сосуде, затем общим термином «система» названа совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, что уже не согласуется с веществом в сосуде. Наконец, предлагается считать, что «поскольку в состав системы входят вещества или частицы, способные к химическому взаимодействию, то эти системы являются химическими».

Это не совсем корректное с точки зрения логики и русского языка положение тоже не согласуется с любым веществом в сосуде.

Нетрудно заметить, что автор учебника никоим образом не связывает понятие химической системы с представлениями о единых квантовомеханических системах. Не принят во внимание давно известный факт существования такой химической системы, как молекула.

Из учебника А. В. Суворова и А. Б. Никольского [15. С. 91–95]:

«В химии, как в научных исследованиях, так и при ее практическом использовании, приходится иметь дело с колоссальными числами частиц – атомов, молекул или ионов. Одинаковые или разные, эти частицы объединяются вместе, образуя систему. В буквальном переводе с греческого: система – целое, составленное из частей. В современном понятии системы ее части находятся между собой в определенных отношениях, образуя некоторое единство.

Что такое химическая система? Простейшими частями химической системы, вообще говоря, являются атомы, молекулы или ионы. Однако конкретная система образуется не из абстрактных атомов, а из вполне конкретных веществ, которые могут реагировать друг с другом. Невозможно рассматривать химическую систему в отрыве от условий, в которых она существует.

Химической системой называется ограниченная часть пространства, включающая какие-либо вещества. Все, что не входит в систему, называется внешней средой. Система может обмениваться с внешней средой веществами и энергией. Такая система называется открытой. Если обмен веществами не происходит, система называется закрытой. Однофазные системы называются гомогенными. Система, образованная двумя или более фазами, называется гетерогенной».

Отсутствие последовательности и логической связи между отдельными положениями имеют место и в данном тексте. Действительно, сначала утверждается, что простейшими частями химической системы являются атомы, ионы, молекулы, которые, объединяясь, образуют химическую систему. Затем, как-будто в качестве уточнения, следует заключение о том, что «конкретная система состоит не из абстрактных атомов, а из вполне конкретных веществ, способных реагировать между собой». И, наконец, химическая система определена как «ограниченная часть пространства, включающая какие-либо вещества».

Во-первых, атомы, ионы, молекулы сами являются химическими системами, поскольку образуют единую систему взаимодействующих ядер и электронов, причем они рассматриваются независимо от условий, в которых существуют.

Во-вторых, не всякое объединение указанных частиц приводит к образованию химических систем, если под ними понимать единые квантовомеханические системы.

В-третьих, определение химической системы как объединения атомов, ионов или молекул не соответствует ее определению как совокупности веществ, способных реагировать, и оба определения не согласованы с характеристикой системы как ограниченной части пространства, включающей какие-либо вещества.

В результате невозможно определить, что же такое химическая система?

В учебнике сделана попытка опереться на общее понятие системы. Авторы приводят буквальный перевод слова «система» с греческого – как целого, составленного из частей. Представляется, что другой известный перевод с греческого, а именно – система означает совместно что-то в чем-то, несмотря на простоту выражения имеет более глубокую связь с представлениями современного системного анализа, поскольку содержит указание на принцип действия или подхода (совместно в чем-то) (Режим доступа: <http://www.metodolog.ru/00306/00306.html>).

Далее авторы приводят в качестве современной характеристики системы следующую формулировку: «В современном понятии системы ее части находятся между собой в определенных отношениях, образуя некоторое единство».

По нашему мнению, такое определение не относится к числу современных.

Похожая формулировка имеется в БСЭ, где системой названо «множество элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, которое образует определенную целостность, единство».

Однако после неполного определения следует целый ряд пояснений и дополнений, которые, как подчеркивается в источнике, необходимы для понимания системных принципов и раскрытия понятия «система».

Кроме того, издание указанной энциклопедии относится к 1969–1978 гг., т. е. отнюдь не к современному периоду. В настоящее время в системологии понятие «система» имеет несколько определений, в частности [Режим доступа: http://grachev.distudy.ru/Uch_kurs/Gosslugba/Chapter1/Chapter13.htm]:

«Система – это объективное единство закономерно связанных друг с другом предметов, явлений, сведений, а также знаний о природе, обществе и т. п. Каждый объект, чтобы его можно было считать системой, должен обладать четырьмя основными свойствами или признаками (целостностью и делимостью, наличием устойчивых связей, организацией и эмерджентностью).

Одни и те же элементы в зависимости от принципа, используемого для их объединения в систему, могут образовывать различные по свойствам системы».

Как видно, главное – не множество или даже единство, а именно принцип объединения для определенной цели или задачи. Кроме

того, в определениях четко указаны признаки, которыми должен обладать объект, чтобы быть признанным системой.

Надо сказать, что В. И. Кузнецов три десятилетия назад опирался на понятие системы, которое значительно ближе к современному определению, чем приведенное в учебнике 2007 г. Определение химической системы как ограниченной части пространства, включающей какие-либо вещества, скорее относится к другой системе – термодинамической, которая, как известно, является физической системой.

Из учебника С. Т. Жукова [16]

1. Система – это совокупности частей, связанных друг с другом в единое целое, при этом важно, чтобы составные части системы были именно связаны, так как при отсутствии связей между ними любая система превратилась бы в «кучу». Важнейшими особенностями системы являются состав и строение.

2. Состав системы – набор частей, из которых она состоит. Строение системы – последовательность соединения частей в целое, характер связей между ними и их взаимное расположение в пространстве.

3. Представление о системах необходимо для того, чтобы разобраться, из чего состоят физические тела и среды, ведь все они являются системами. Газовые среды (газы) образуют систему только вместе с тем, что удерживает их от расширения.

4. Каждый из объектов материальной системы (кроме элементарных частиц) сам является системой, т. е. состоит из других, более мелких объектов, связанных между собой. Поэтому любая система сама является сложным объектом, а почти все объекты представляют собой системы.

5. Вещества – то, из чего состоят физические тела. Все вещества – это системы; связанные между собой молекулы образуют вещество. Важная для химии система – молекула – состоит из атомов, связанных между собой химическими связями.

6. Химическое вещество – вещество, состоящее из частиц, содержащих атомные ядра; физическое вещество – вещество, состоящее из частиц, не содержащих атомные ядра. Молекулярное вещество – вещество, состоящее из молекул, немолекулярное вещество – вещество, состоящее не из молекул. Химические вещества делятся на индивидуальные и механические смеси.

7. Атом также представляет собой материальную систему, состоящую из атомного ядра и связанных с ним электронов.

8. В твердых и жидких телах молекулы связаны друг с другом, а в газах не связаны.

В немолекулярных веществах атомы и другие частицы, как и в молекулах, связаны между собой химическими связями.

Таблица 5.1

| № п/п | Положения из учебника С. Т. Жукова [16] | Сопоставительный анализ и выводы |
|-------|--|---|
| 1 | <p>а. Система – это совокупность частей, связанных друг с другом в единое целое.</p> <p>б. Все вещества – системы.</p> <p>в. Химические вещества делятся на индивидуальные вещества и механические смеси</p> | <p>Механическая смесь по определению является совокупностью не связанных между собой частиц (во всяком случае, химически не связанных), следовательно, согласно п. 1а она не является системой. С другой стороны, поскольку согласно п. 1б все вещества являются системами, механическая смесь, не будучи системой, не должна считаться веществом. В то же время согласно п. 1в механическая смесь – это химическое вещество.</p> <p>Таким образом, в результате неправильного определения системы становятся возможными суждения, противоречащие друг другу и здравому смыслу</p> |
| 2 | <p>а. Все вещества – это системы; связанные между собой молекулы образуют вещество.</p> <p>б. Молекулы – обособленные группы связанных друг с другом атомов; являются важными для химии системами;</p> <p>в. В твердых и жидких телах молекулы связаны друг с другом, а в газах не связаны</p> | <p>Если все вещества – системы и образованы связанными друг с другом молекулами (п. 2а), а в газах молекулы не связаны (п. 2в), то логично сделать вывод – газы не являются веществами. Такой парадоксальный вывод является следствием неверных представлений, изложенных в п. 2а.</p> <p>Во-первых, вещества образуются не только и не столько из связанных между собой молекул. Например, уже упомянутые механические смеси, газообразные вещества, вещества дискретного строения (молекулярные жидкости), наконец, многочисленные и разнообразные немoleкулярные вещества, в которых в принципе не имеется молекул, не подпадают под формулировку из п. 2а.</p> <p>Во-вторых, определение системы (п. 1а) как совокупности частей, связанных в единое целое, также нельзя признать вполне корректным, о чем подробнее см. табл. 5.2. При подобных посылах (исходных данных) исключается возможность однозначных представлений, поскольку согласно правилам логики из противоречивого и ложного следует что-угодно [17. С. 260]</p> |

| № п/п | По учебнику С. Н. Жукова [16] | По монографии В. И. Кузнецова [4] | Комментарии |
|-------|--|--|--|
| 1 | Система – совокупность частей, связанных друг с другом в единое целое | Система – множество связанных между собой элементов, обладающее: – упорядоченностью; – внутренней целостностью; – устойчивостью; – автономностью поведения | <p>1. Связанные в единое целое элементы далеко не всегда образуют систему [Режим доступа: http://grachev.distudy.ru/Uch_kurs/Gossslugba/Chapter1/Chapter13.htm].</p> <p>2. Определение системы, приведенное В. И. Кузнецовым еще в 1974 г., значительно больше соответствует указанным представлениям, чем предлагаемые в современном учебнике, поскольку предусматривают четыре признака, которыми должна обладать система. При этом подчеркивается, что элементы системы должны «вступать между собой во взаимосвязь – устойчивое взаимодействие, а не просто быть связаны в целое».</p> <p>Целостность и целое не являются тождественными понятиями. Согласно «Словарю терминов» [20]: «Целостность – обобщенная характеристика объектов, обладающих сложной внутренней структурой. Понятие целостности выражает интегрированность, самодостаточность, автономность этих объектов»</p> |
| 2 | <p>а. Почти все объекты представляют собой системы.</p> <p>б. Каждый из объектов материальной системы (кроме элементарных частиц) является системой, т. е. он состоит из других объектов, связанных между собой.</p> | <p>Показано, что далеко не всякое множество, а следовательно, не всякий объект материального мира, представляет собой систему. Два вида систем связаны с химическими объектами:</p> <p>а) суммативная система – система, возникающая путем простого соединения качеств составляющих ее элементов, в результате чего образуется целое, свойство которого рав-</p> | <p>1. Положения из п. 2 неверны по той причине, что основаны на неверных общих представлениях о системе, которые приводят к противоречиям, что частично показано в табл. 1.</p> <p>В дополнение к сказанному целесообразно указать, что «системный метод применим лишь в том случае, если вслед за определением объекта как системы, удается обнаружить у него особые признаки чисто системной природы и указать способ их изучения» [21. С. 260].</p> <p>2. Вещества названы системами, молекулы – важными для химии системами, атомы – материальными системами,</p> |

| № п/п | По учебнику С. Н. Жукова [16] | По монографии В. И. Кузнецова [4] | Комментарии |
|-------|--|--|---|
| | <p>в. Все вещества – системы.</p> <p>г. Важная для химии система – молекула.</p> <p>д. Атомы – материальные системы, состоящие из атомного ядра и связанных с ним электронов</p> | <p>но сумме свойств его частей. К суммативным системам отнесены молекулярные жидкости, молекулярные кристаллические вещества;</p> <p>б) целостная система – система взаимодействующих элементов, свойства которых неаддитивны по отношению к свойствам элементов.</p> <p>К целостным системам отнесены атомы, молекулы, кристаллы ионного, ковалентного, металлического типа, сорбционные и поверхностные соединения.</p> <p>Именно эти системы названы химическими, поскольку представляют собой единые системы взаимодействия ядер и электронов, т. е. единые квантовомеханические системы</p> | <p>при этом термин «химическая система» почему-то не нашел применения ни к одному объекту</p> |

Примечания.

1. Как известно, учебники преследуют педагогические цели, а не исследовательские или методологические, составляющие предмет иного рода публикаций, в частности монографий. Вероятно, на этом основании можно было бы посчитать не вполне правомерным сравнительный анализ материалов из учебника и монографии, если бы не некоторые обстоятельства.

Во-первых, учебник С. Т. Жукова создавался спустя 30 лет после выхода в свет монографии В. И. Кузнецова – первой и единственной работы, в которой освещается развитие наиболее общих понятий и теорий химии и в которой впервые применен метод системного анализа при исследовании объектов химии как целостных систем.

Во-вторых, уже в 1978 г. вышла совместная работа В. И. Кузнецова и А. А. Печенкина «Формирование мировоззрения учащихся при изучении химии», специально предназначенная для преподавателей [8]. Кроме того, в 1989 г. вышел учебник В. И. Кузнецова «Общая химия», в котором представлены автором полученные результаты развития, в частности в отношении структурных теорий твердого тела

[9]. С. Т. Жуков тоже использовал терминологию системного анализа и даже заимствовал у В. И. Кузнецова такое образное слово, как «куча» при характеристике понятия системы. Однако применить метод по отношению к химическим объектам, по нашему мнению, ему не удалось. Некорректное применение терминологии системного анализа привело к многочисленным противоречивым суждениям в отношении химических объектов. Согласно законам логики представления, сформулированные с их нарушением, не могут давать правильных знаний, поскольку непрерывным, необходимым, необходимым условием достижения верных знаний в процессе конкретных рассуждений является соблюдение этих законов [21. С. 12].

2. Интересно, что на сайте «Мир работ» [Режим доступа: http://www.mirrabot.com/work/work_63392.html286□, 2.03.2010 г.] опубликована программа химического образования в школе (8–9-й классы), основанная на историко-логическом подходе к изучению химии. Она включает самостоятельный анализ литературы философского, методологического, исторического характера, синтез полученных сведений с информацией из химической литературы, изучение понятийного аппарата и т. д. Очевидно, что при таком подходе к обучению химии в школе публикуются самыми подходящими учебниками.

1. Представляется странным, что в учебнике по химии обращается внимание на общее понятие «система» по той причине, что необходимо разобраться в физических телах и средах, а совсем не для того, чтобы определиться с понятием «химическая система».

Более того, понятие «химическая система», как и понятие «химическое соединение», вообще не упоминаются.

2. В табл. 5.1 приведены данные, свидетельствующие о несогласованности положений из учебника, а в табл. 5.2 – сравнительный анализ представлений о системе по учебнику С. Т. Жукова и по монографии В. И. Кузнецова.

Информация из Интернета

Режим доступа: <http://referats.qip.ru/referats/preview/101064/2>, 10.08.2010 г.

1. «*Химическая система* – совокупность микро- и макроколичеств веществ, способных воздействием внешних факторов (условий) к превращениям с образованием новых химических соединений. Простейшим носителем химических свойств служит атом (в том числе ионизированный) – система, состоящая из ядра и движущихся вокруг него (в его электрическом поле) электронов».

2. «В результате химического взаимодействия атомов образуются молекулы (радикалы, ионы, атомные кристаллы) – системы, состоящие из нескольких ядер, в общем поле которых движутся электроны».

3. «*Молекулой* по-прежнему называют наименьшую частицу вещества, способную определять его свойства и существовать самостоятельно. Но теперь в число молекул включают и такие квантовомеханические системы, как ионные, атомные и металлические монокристаллы и полимеры, образованные за счет водородных связей. Поэтому некоторые неорганические вещества (оксиды, хлориды, сульфиды, нитриды металлов) относят к веществам молекулярного строения, не имеющим постоянного состава».

4. «*Индивидуальное вещество* – химическое вещество, состоящее из химических частиц, одинаковых по составу и строению. Например, молекулярное вещество «вода» состоит из одинаковых по составу и строению молекул воды, а немолекулярное вещество «поваренная соль» состоит из одинаковых по составу и строению кристалликов поваренной соли».

5. «Каждый из объектов материальной системы (кроме элементарных частиц) сам является системой, т. е. состоит из других, более мелких, объектов, связанных между собой. Итак, любая система сама является сложным объектом, а почти все объекты представляют собой системы. Например, важная для химии система – молекула – состоит из атомов, связанных между собой химическими связями».

В первую очередь обращает на себя внимание несуразность словосочетания «совокупность микро- и макроколичеств веществ». Что это такое? Что под этим подразумевается?

Поскольку микроколичество вещества – это малое количество вещества, например миллиграмм, а макроколичество – это большое количество, например тонна, то химической системой, оказываясь, следует считать совокупность миллиграммов и тонн вещества, способных к превращениям с образованием новых веществ!

По поводу п. 2 можно сказать следующее. Из школьной программы известно, что носителем химических свойств химического вещества является молекула (молекулярные соединения), а также агрегаты атомов или комбинации ионов (немолекулярные соединения); атом же является носителем свойств элемента [18. С. 20]. Поэтому утверждение о том, что простейшим носителем химических свойств служит атом, является по меньшей мере неточным: оно справедливо только для элементов и некорректно по отношению ко всем молекулярным и немоллекулярным соединениям.

Из п. 3 следует, что при неизменности самого понятия молекулы как наименьшей частицы вещества, способной существовать самостоятельно и определять свойства этого вещества, в него, якобы, в настоящее время включают другие квантовомеханические системы: ионные, атомные и металлические монокристаллы и полимеры (?), образованные за счет водородных связей.

Казалось бы, используются правильные термины, и молекула названа квантовомеханической системой, и правильно названы квантовомеханическими системами ионные, металлические, атомные монокристаллы (только полимеры в этом ряду непонятны), но какое же искаженное толкование получили эти представления!

Рассмотрим их сначала только с точки зрения формальной логики и здравого смысла.

Если понятие молекулы не изменилось, то как можно в него включать немоллекулы? Напомним, что ионные, атомные и металлические кристаллические вещества не содержат молекул. Простой здравый смысл не позволяет признать молекулами немоллекулы при подчеркнутом условии сохранения прежним понятия «молекула». Обратимся к литературным источникам.

В целом ряде работ подчеркивается, что понятие молекулы не применимо к кристаллическим веществам с атомной или ионной связью и в этом случае оно лишено физического смысла [5. С. 118, 151; 6. С. 104; 18. С. 162; 32; 40. С. 1468; 41]. Можно добавить, что оксиды, хлориды, сульфиды, нитриды металлов определенно называются немоллекулярными соединениями (см., например [8. С. 99]). На чем же основано утверждение о том, что в понятие молекулы теперь входят кристаллы и даже полимеры? На каком основании немоллекулярные соединения названы молекулярными соединениями, не имеющими постоянного состава, т. е. вопреки известным фактам отсутствия в них молекул, а также общеизвестному закону,

согласно которому постоянство состава есть неперемнное качество молекулы?

По всей видимости, здесь имеет место глубоко ошибочное восприятие и толкование изменений, произошедших в химии в связи с применением квантовомеханических представлений. На деле, речь должна идти не о включении в понятие молекулы других квантовомеханических систем, т. е. не о расширении понятия молекулы, а о расширении представлений об унитарных системах, к которым ранее относили только молекулы. В. И. Кузнецов пишет об этом так:

«Провозглашенная еще Жераром унитарность молекулы нашла свой аналог в целостности квантовомеханической системы взаимодействующих атомов (ядер, электронов)» [4. С. 294].

«Квантовая химия позволяет расширить жераровский тезис о молекуле (химической частице) как унитарной системе» [9. С. 93].

Эти фразы говорят о том, что к унитарным системам могут быть отнесены не только молекулы, но и другие единые квантовомеханические системы, но никак не о том, что к молекулам можно отнести не молекулы.

Заметим, что информация из официальной справочной химической литературы (например, из «Химической энциклопедии») дает повод к подобным толкованиям, о чем подробнее расскажем ниже.

Ошибочные представления не могут не приводить к противоречиям и несообразностям. Например, в одном абзаце текста хлориды металлов отнесены к веществам молекулярного строения, хотя и непостоянного состава, а двумя абзацами ниже поваренная соль отнесена к немолекулярным соединениям. Напомним, что поваренная соль – это хлорид натрия, поэтому возникает вопрос: к каким же веществам следует относить поваренную соль – молекулярным или немолекулярным?

Утверждение о том, что «все материальные объекты являются системами», не соответствует представлениям системно-структурного анализа, поскольку для того, чтобы объект можно было считать системой, он должен отвечать нескольким условиям, о чем уже было сказано.

Режим доступа: http://www.citforum.ru/programming/case/ood_systemology/#

«Весь окружающий нас мир состоит из взаимосвязанных в той или иной степени систем, обладающих определенной степенью устойчивости. Например, атом – устойчивое образование – состоит из ядра и электронов. На его основе формируются молекулы, из молекул формируются различные виды веществ. Атом является подсистемой молекул, которые, в свою очередь, являются подсистемами более крупных материальных образований. Материальные образования, в свою очередь, образуют иерархию подсистем.

Таким образом, одним из основных понятий системологии является «система», под которой понимается устойчивое материальное образование, обладающее некоторым компонентным (элементным) составом и структурой.

Структура – это устойчивые взаимосвязи или взаимодействия между элементами системы.

Подсистема – это система, которая в некотором анализе рассматривается как неделимый компонент системы более высокого уровня.

Между подсистемой и системой существуют взаимосвязи, которые и приводят к формированию из подсистем системы. В приведенном выше примере электрические силы взаимодействия электронов и ядра приводят к образованию подсистем – молекул, а молекулярные силы взаимодействия между молекулами приводят к формированию систем – различных веществ, которые, в свою очередь, являются подсистемами других систем – более сложных материальных образований».

Уже в который раз приходится говорить о неверном толковании понятия «система»! Из приведенных ранее ссылок следует, что, во-первых, системы могут быть не только материальными, а во-вторых, что для признания объекта системой необходимо, чтобы он обладал определенными качествами. Поэтому утверждения типа «весь окружающий нас мир состоит из взаимосвязанных систем» и «система – это устойчивое материальное образование, обладающее некоторым компонентным составом и структурой» не соответствуют действительным представлениям системологии.

Сам термин «химическая система» отсутствует в тексте, а рассуждение о «подсистемах – молекулах, формирующих системы различных веществ или более сложных материальных образований», не раскрывает сущности этого понятия. Здесь правильно указано, что атом – устойчивое образование, состоящее из ядра и электронов, что он является подсистемой других образований – молекул, которые, в свою очередь, являются подсистемами при образовании разных видов веществ, образующих иерархию более крупных материальных систем. Однако не сказано, что молекула, будучи единой системой взаимодействующих ядер и электронов, сама является химической системой, и это свидетельствует об отсутствии четкости и ясности в представлениях. Без этого оказывается невозможным корректно представить иерархию химических систем.

Этот вопрос подробно и последовательно рассмотрен В. И. Кузнецовым [4. С. 61–68]. Согласно концепции В. И. Кузнецова, которая исходит из того, что химическая система – это единая система взаимодействующих атомов и электронов, вещество, состоящее из множества молекул, далеко не всегда представляет собой единую квантовомеханическую систему. Во многих жидких молекулярных веществах межмолекулярное взаимодействие слабое и не приводит

к образованию более сложной целостной химической системы; такие системы названы суммативными [4. С. 62].

Далее, более сложные «материальные образования» могут быть образованы не из молекул, а непосредственно из атомов. Что касается иерархии химических систем, то это вопрос химической эволюции, т. е. последовательной смены одной системы другими, более сложными. Это также рассмотрено В. И. Кузнецовым [4. С. 186–194].

В частности, он приводит несколько возможных путей или схем усложнения:

атомы → молекулы → молекулярные комплексы → мицеллы;

атомы → молекулы → ионные кристаллы;

атомы → металлические или ковалентные кристаллы;

атомы → простейшие двух- и трехатомные молекулы → более сложные молекулы → макромолекулы → комплекс макромолекул.

Все указанные пути (перечень не является исчерпывающим) – это переходы именно химических систем, которые конкретно названы своими именами, в отличие от предлагаемых в рассматриваемом тексте безликим сложным материальным образованиям, которые могут и не быть химическими системами.

Для получения правильных и последовательных представлений о путях усложнения и развития химических систем и о переходе их к более высокоорганизованным формам материи, например к живым системам, можно обратиться к работе Ю. А. Жданова [6. С. 115–116].

Режим доступа: <http://meta-nauka.ru/himiya/chto-nazivaetsya-himicheskoi-sistemoi>. php

«Химическая система – совокупность реагирующих, взаимодействующих веществ. Характер любой системы, как известно, зависит не только от состава и строения ее элементов, но и от их взаимодействия. Именно такое взаимодействие определяет специфические, целостные свойства самой системы.

В качестве первичной химической системы рассматривается молекула».

Определение химической системы как совокупности реагирующих веществ исключает возможность признания таковой молекулу, которая не является совокупностью реагирующих веществ.

Надо понимать, что коль скоро дана общая формулировка понятия, то любые конкретные или частные случаи химических систем должны быть охарактеризованы такими признаками, которые могут быть включены в объем общего понятия. Таковы неперменные требования совместимости понятий.

Понятие молекулы несовместимо с понятием химической системы как совокупности взаимодействующих веществ, поскольку

совокупность реагирующих веществ относится к реакционному процессу, а молекула – к предмету, т. е. к статическому состоянию, и оба объекта характеризуются совершенно разными признаками.

Предмет, т. е. молекула или другой агрегат атомов, представляющий собой единую квантовомеханическую систему, характеризуется устойчивой упорядоченностью элементов и их отношений, называемой структурой.

Процесс, т. е. в данном случае реакционная или кинетическая система, представляет собой неустойчивую упорядоченность отношений элементов и отношений. В принципе процесс может характеризоваться структурой для химиков; по мнению В. И. Кузнецова, противоестественно говорить о структуре качественно изменяющегося объекта [4. С. 66].

Объединение этих по сути противоположных объектов исследования в химии под неким общим понятием, в частности «химическая система», возможно в двух случаях:

1) при формальном использовании термина «химическая система» как признака, характеризующего отношение к отрасли науки – химии, т. е. не несущего никакого конкретного содержания, что и наблюдается в современных источниках информации;

2) при наличии общего концептуального подхода, позволяющего объединить понятия на его основе.

Таким общим подходом является созданная В. И. Кузнецовым концепция химической организации вещества, которая включает как устойчивую, так и неустойчивую упорядоченность отношений элементов системы. Химическая организация вещества объединяет структурные и кинетические факторы и применяется при изучении как предметов, так и процессов.

Предметные химические системы, включающие молекулы и другие агломераты атомов, представляют собой единые системы взаимодействующих ядер и электронов и могут быть названы по аналогии с молекулой унитарными химическими системами.

Кинетические химические системы, представляющие собой единые системы реагирующих частиц, в частности молекул, их комплексов, растворителя, катализатора, примесей, стенок сосуда, называются реакционными химическими системами.

В основе образования обеих систем лежит принцип химического взаимодействия, но системы имеют разный уровень организованности.

В. П. Бондарев «Концепции современного естествознания: Учебное пособие» [24]

1. «Простейшим носителем химических свойств служит атом (в том числе ионизированный) – система, состоящая из ядра и движущихся вокруг него электронов».

2. «В результате химического взаимодействия атомов образуются молекулы (радикалы, ионы, атомные кристаллы) – системы, состоящие из нескольких ядер, в общем поле которых движутся электроны».

3. «В результате раскрытия физической сущности химической связи классическое понятие молекулы изменилось. Молекулой по-прежнему называют наименьшую частицу вещества, способную определять его свойства и существовать самостоятельно. Но теперь в число молекул включают и такие квантовомеханические системы, как ионные, атомные и металлические монокристаллы и полимеры, образованные за счет водородных связей. Поэтому некоторые неорганические вещества (оксиды, хлориды, сульфиды, нитриды металлов) относят к веществам молекулярного строения, не имеющим постоянного состава».

Развитие знания о химических явлениях позволило установить, что большое влияние на свойства вещества оказывает не только его химический состав, но и структура молекул – их взаимное расположение друг по отношению к другу (упорядоченность). Осознание этого стало началом структурной химии».

По всей видимости, именно это учебное пособие было использовано при составлении рефератов, которые были рассмотрены нами ранее. Текст, соответствующий п. 1, уже был прокомментирован.

Содержание п. 2 на первый взгляд может показаться похожим на текст из работы В. И. Кузнецова [4. С. 293]:

«Система взаимодействующих ядер и электронов может быть представлена молекулой, свободным радикалом, сложным ионом, комплексом, мицеллой, атомным или ионным монокристаллом, а также – и это очень важно – любым, в том числе крайне неустойчивым промежуточным состоянием. В соответствии с этим рассматривается как химическая система любая из перечисленных систем».

Различие, к сожалению, не только в том, что текст из учебного пособия В. П. Бондарева стилистически изложен менее удачно, а в том, что его автор ошибочно толкует существо обсуждаемого вопроса. Глубокое заблуждение заключается в утверждении, что все химические системы (радикалы, ионы, атомные кристаллы, и даже полимеры) могут быть объединены общим понятием «молекула». Текст из п. 3 не оставляет сомнений в том, что именно так полагает автор учебного пособия («в число молекул включают такие квантовомеханические системы ...»). У В. И. Кузнецова, совсем наоборот, молекула – это одна из квантовомеханических систем, она же является носителем химических свойств молекулярных химических соединений. Другие квантовомеханические системы являются немолекулярными, и носители их свойств не являются молекулами. Ранее уже было сказано, что квантовая химия позволила расширить понятие «унитарная химическая система», а не понятие «молекула».

Нарушение требований логики имеет место в следующем тезисе: «Классическое понятие молекулы изменилось, но молекулой по-прежнему называют наименьшую частицу вещества, способную определять его свойства и существовать самостоятельно».

Понятие не может одновременно измениться и остаться прежним, поскольку это два взаимоисключающих суждения. Но вопрос не только в этом. Определение молекулы, подобное приведенному, П. М. Зоркий, например, считает «заведомо ошибочными и уводящим читателя на ложный путь». Он отмечает, что:

- в очень многих веществах молекулы отсутствуют;
- одна молекула никоим образом не может определять свойства вещества;
- способность к самостоятельному существованию не является ни достаточным, ни необходимым признаком молекулы [28. С. 56].

Действительно, молекула является мельчайшей частицей вещества, но только молекулярного строения, и она является носителем химических свойств, т. е. участвует в химической реакции как самостоятельная единица, однако физические свойства вещества (температуры кипения и плавления, теплоемкость, электропроводность и т. д.) не применимы к отдельной молекуле [18. С. 20]. Кроме того, в понятие молекулы входят такие признаки, как:

- постоянство состава атомов и фиксированное число электронов [22. С. 106];
- дискретность, ограничивающая предел делимости вещества [25];
- в структурном отношении это замкнутый конечный агрегат атомов [6. С. 106–108].

Если понятие молекулы соответствует указанным требованиям, то оно не может включать системы, не отвечающие им, т. е. ионные, атомные, металлические кристаллы и другие открытые системы, организованные не по принципу индивидуализации, а по принципу бесконечного усложнения [6. С. 115–116].

Желающим получить наиболее верные и последовательно изложенные представления о понятии «молекула» в его развитии советуем обратиться к работе Ю. А. Жданова [6], которая остается достойной внимания, несмотря на то что после ее публикации прошло полвека.

В химической литературе существует множество доказательств тому, что:

- для 95 % неорганических соединений нельзя говорить о наличии в них молекул [6. С. 104; 8. С. 99], и этот вывод подтверждается многочисленными исследованиями [32. С. 333];
- ковалентные, ионные, металлические кристаллы состоят из частиц немолекулярного строения [5. С. 177];

– в случае немолекулярных кристаллов (ионных, ковалентных, металлических) понятие молекулы лишено физического смысла [40. С. 1468];

– оксиды, сульфиды, карбиды металлов относятся к немолекулярным соединениям [41. С. 28–33].

В то же время не обнаружено ни одного источника, где бы было сказано, что оксиды, хлориды, сульфиды, нитриды металлов относятся к веществам молекулярного строения, не имеющим постоянного состава. Остается загадкой, на каком основании утверждается существование именно таких представлений.

Автор использует своеобразное словосочетание – «молекулярное строение, не имеющее постоянного состава». Казалось бы, оно невозможно, поскольку молекула по определению непременно должна иметь постоянный состав. Если состав «изменяется даже незначительно, то это ведет к другой молекуле и другому веществу» [5. С. 18]. «Молекулярные соединения не могут иметь переменный состав» [32. С. 301].

И все же существует выражение «молекулярные соединения переменного состава», которое относится к особому классу соединений, образованных сочетанием целых молекул. Этот класс соединений включает двойные соли, кристаллогидраты, комплексы, ассоциаты, клатратные соединения, соединения включения, в которых одна молекула включена в полость другой молекулы либо в полость пространственной решетки.

Каждая молекула остается неизменной, т. е. исходный состав и структура сохраняются, но могут меняться их соотношения в сочетаниях [22. С. 223]. Например, в соединении $x\text{C}_6\text{H}_6 \cdot y\text{AlCl}_3$, переменными будут только x и y [5. С. 196]. Известно также, что может не существовать целочисленных молекулярных соотношений, поскольку одна включенная молекула может быть окружена множеством включающих молекул [42. С. 952]. Однако этот класс соединений не имеет отношения к оксидам, хлоридам, сульфидам, нитридам металлов, вообще не содержащим молекул.

Необходимо указать на обстоятельства, которые могли бы, по нашему мнению, послужить поводом для появления утверждений о том, что «в число молекул включают ионные и металлические монокристаллы и полимеры».

Во-первых, в последней редакции «Химической энциклопедии» относительно трехмерных полимеров (сшитых, сетчатых) сказано, что весь объем полимера представляет собой одну молекулу [19. С. 335–336].

Заметим, что в более ранней редакции «Химической энциклопедии», совсем наоборот, подчеркивалось, что «в случае трехмерных высокомолекулярных соединений (сшитых) понятие молекулы и молекулярного веса лишено смысла» [26. С. 696].

Это положение не могло измениться по существу, поскольку само понятие молекулы даже в последней редакции «Химической энциклопедии» содержит требования, которым не соответствует трехмерная открытая система. К этим требованиям относятся: постоянный состав (качественный и количественный) входящих в нее атомных ядер и фиксированное число электронов [37. С. 106].

Объем полимера – величина непостоянная, не имеет фиксированного числа ядер и электронов, к тому же его можно делить без нарушения химических свойств, чего нельзя сказать о молекуле.

Начиная с опубликованных в 1954 г. материалов совещания в ИОНХ АН СССР (Москва, 1953 г.), в химической литературе неоднократно обращалось внимание на некорректность термина «гигантская молекула» по отношению к системам бертоллидного, т. е. открытого типа. По мнению Ю. А. Жданова, на совещании справедливо отмечено, что применение термина «гигантская молекула» в отношении кристаллов, не имеющих молекулярного строения, является неудачным [6. С. 116].

Обращаем внимание на то, что неудачным считается даже применение термина, взятого в кавычки, т. е. никто и не обсуждает нелепый вопрос о включении в понятие молекулы других частиц, не имеющих молекулярного строения.

Известно, что целый ряд авторов действительно используют термин «молекула» или «гигантская молекула» по отношению к системам, которые молекул не содержат. Однако при этом термины взяты чаще всего в кавычки, а представления о подобных системах никоим образом не строятся на расширении понятия молекулы и включении немолекулярных соединений в разряд молекулярных, как это имеет место в рассматриваемом учебном пособии.

Например, в работе В. И. Кузнецова имеется следующее утверждение [4. С. 103]: «Структурные теории отдают предпочтение перед всеми системами молекулам, связывая сами судьбы химии с учением о структуре молекул (в том числе “гигантских молекул” кристаллов, полимеров, коллоидов)».

Приведенный текст очень похож на текст из учебного пособия Бондарева. Однако смысл, вложенный авторами в, казалось бы, похожие фразы различен, поскольку в одни и те же термины вложено разное содержание.

Во-первых, термин «гигантские молекулы» взят у Кузнецова в кавычки, т. е. это как бы молекула, но не молекула. Во-вторых, сам контекст не позволяет говорить о том, что «гигантская молекула» включена в понятие молекулы.

Доказательства правильности именно такого толкования присутствуют в работах В. И. Кузнецова в самом однозначном виде, например [4. С. 175]: «Системы, содержащие молекулы, отнесены к одной форме существования вещества – дальтонидной, а системы, содер-

жащие так называемые «гигантские молекулы» к другой форме – бертолливой».

При этом подчеркивается, что нельзя переносить принципы теории строения с одних систем – молекул, на другие – бертоллиды («гигантские молекулы»), поскольку бертоллиды подчиняются совершенно иным законам [4. С. 54].

Содержание п. 3 рассмотрено нами с целью показать, как знаки препинания существенно влияют на смысл изложенного и могут превратить его в несуразность.

Действительно, как понимать фразу «большое влияние на свойства вещества оказывает не только состав, но и структура молекул – их взаимное расположение друг по отношению к другу (упорядоченность)», т. е. как расценивать знак тире в этом предложении?

Если опираться на правила, то известно, что тире ставится, например, между подлежащим и сказуемым, выраженным именем существительным, когда предложение имеет характер логического определения, например: волшебная сказка – жанр фольклора. Тире применяется также как знак препинания, аналогичный по своей функции запятой, но привносящий дополнительный смысловой оттенок в предложение [27].

Если принять первый вариант, то образуется нелепое определение, согласно которому структура молекулы – это их взаимное расположение друг по отношению к другу.

Дело не только в том, что такое определение противоречит широко известному из школьной программы определению, согласно которому структура молекулы – это порядок связи или взаимное расположение атомов [18. С. 117]. Причем именно это положение является основным в структурной теории или теории химического строения А. М. Бутлерова. Но даже при отсутствии знания химии, а только на основании здравого смысла, должно быть понятно, что не может структура единичного объекта характеризоваться расположением множества тех же самых объектов друг относительно друга.

В самом деле, не может же строение дома характеризоваться расположением домов на улице, поскольку это очевидная бессмыслица, а тем не менее именно так охарактеризовано строение молекул.

Если рассматривать тире как знак, подобный запятой, привносящий дополнительный смысл, заключающийся в том, что строение вещества зависит не только от структуры молекул, а еще и от их взаимного расположения, то это будет не соответствовать последующему утверждению о том, что «осознание этого стало началом структурной химии».

Как уже сказано, началом структурной химии было осознание связи между химическими свойствами вещества и внутренней структурой молекулы, определяемой порядком соединения атомов между собой. Эта внутренняя структура и была названа А. М. Бутлеровым химическим строением [18. С. 117].

Возможно, знак тире поставлен с каким-то другим смыслом, о котором приходится только гадать, а потому заметим, что рассчитывать на правильное понимание можно только при соблюдении правил правописания, логики и, конечно, при наличии достаточно четких знаний обсуждаемого предмета.

Режим доступа: <http://techemy.com/handbook/0000024.php>

Каждое вещество, точнее, химическая термодинамическая система, при постоянных физических условиях (давление P , температура T) обладает определенным запасом энергии, называемым внутренней энергией (U).

Термодинамическая система – произвольно выбранная часть пространства, содержащая одно или несколько веществ.

От окружающей (внешней) среды система отделена реальной или воображаемой оболочкой (поверхностью раздела). Для изолированных систем (закрытых, открытых) возможна передача энергии через поверхность раздела. Для изолированных систем обмен энергией с окружающей средой невозможен.

Внутренняя энергия системы, содержащей только это вещество, представляет собой энергию хаотического (теплового) движения всех микро-частиц вещества и энергию взаимодействия этих частиц, но не включает кинетическую энергию движения системы как целого и ее потенциальную энергию во внешних силовых полях.

Внутренняя энергия – это функция состояния системы, и ее не следует путать с параметрами (физическими условиями) существования вещества – температурой и давлением (или объемом, V).

Во-первых, внутренняя энергия – это форма энергии, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических, а также некоторых физических процессах [18. С. 166]. Поэтому непонятно, с какой целью вещество уточняется как «химическая термодинамическая система», тем более, что неясно, что подразумевается под этим термином.

Во-вторых, термодинамическая система – это не «произвольно выбранная часть пространства», а конкретный объект, предназначенный специально для термодинамических исследований.

В-третьих, поскольку определение термодинамической системы следует непосредственно после уточнения вещества как химической термодинамической системы и никакого другого определения, связанного с понятием системы, в тексте не существует, можно заключить, что обе системы рассматриваются как тождественные или, во всяком случае, сопоставимые. Однако термодинамиче-

ская система – это физическая система (Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/термодинамическая система](http://ru.wikipedia.org/wiki/термодинамическая_система)). Указанное обстоятельство не позволяет так непосредственно, как это сделано в справочнике, подменять раскрытие термина «химическая термодинамическая система» характеристикой термодинамической системы. Что касается собственно термина «химическая термодинамическая система», то он в известных источниках не обнаружен.

Химическая термодинамика представляет собой раздел физической химии, изучающий процессы химического взаимодействия веществ методами термодинамики (Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/Zagorskii/6/welcome.html>).

Объектом изучения химической термодинамики является химическая система как совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и мысленно или фактически обособленных от окружающей среды, т. е. это реакционная химическая система. Вещества, из которых состоит химическая система, – компоненты системы. Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов.

Следовательно, с точки зрения химической термодинамики также необъяснимо выражение «вещество, а точнее, химическая термодинамическая система». Таким образом, текст в целом не дает представлений ни о химической системе, ни о термодинамической системе, ни о том, что такое химическая термодинамическая система.

Режим доступа: <http://www.chems.ru/library/?id=202>

«Химические системы»

Можно сказать, что до открытия в 1869 г. Периодической системы химических элементов Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834–1907) не существовало той объединяющей системы, с помощью которой можно было бы объяснить весь накопленный фактический материал, а следовательно, представить все наличное знание как систему теоретической химии.

Характер любой химической системы, как известно, зависит не только от состава и строения ее элементов, но и от их взаимодействия. Именно такое взаимодействие определяет специфические, целостные свойства самой системы. Поэтому при исследовании разнообразных веществ и их реакционной способности ученым приходилось заниматься и изучением их структур.

Соответственно уровню достигнутых знаний менялись и представления о химической структуре веществ. Хотя разные ученые по-разному интерпретировали характер взаимодействия между элементами химических систем, тем не менее все они подчеркивали, что целостные свойства этих систем определяются именно специфическими особенностями взаимодействия между их элементами. В качестве первичной химической систе-

мы рассматривалась при этом молекула, и поэтому, когда речь заходила о структуре веществ, то имелась в виду именно структура молекулы как наименьшей единицы вещества. Эволюция понятия химической системы осуществлялась в направлении, с одной стороны, анализа ее составных частей или элементов, а с другой – установления характера физико-химического взаимодействия между ними. Последнее особенно важно для ясного понимания структуры с точки зрения системного подхода, где под структурой подразумевают упорядоченную связь и взаимодействие между элементами системы, благодаря которой и возникают новые целостные ее свойства.

В такой химической системе, как молекула, именно специфический характер взаимодействия составляющих ее атомов определяет свойства молекулы. Важной компонентой, характеризующей химические процессы, является их энергетика, представляющая собой потенциал взаимодействия элементов химической системы».

Поскольку цитируемый нами текст расположен под заголовком «Химические системы», это позволяет считать, что его содержание относится именно к этому понятию и должно дать о нем более или менее определенные представления. Однако получить эти представления невозможно по той причине, что не удастся соотнести невнятно изложенные и не связанные между собой положения, из которых составлен текст.

Действительно, сначала речь идет о Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева, которая представлена как «система теоретической химии, объединяющей весь накопленный фактический материал». Затем утверждается, что в качестве первичной химической системы рассматривалась молекула. Наконец, в последнем из положений, содержащих термин «химическая система», отмечается, что важной компонентой, характеризующей химические процессы, является их энергетика, представляющая собой потенциал взаимодействия элементов химической системы.

Таким образом, из текста следует, что с понятием «химическая система» связаны:

- Периодическая система химических элементов, она же «система теоретической химии»;
- молекула;
- непонятная фраза о потенциале взаимодействия элементов химической системы, который характеризует химический процесс.

Возникает вопрос: какая общность существует между Периодической системой химических элементов, молекулой и химическим процессом или «потенциалом взаимодействия элементов химической системы», что позволяет рассматривать их как химические системы, т. е. с помощью одного и того же понятия?

Представляется, что ничего, по существу, общего между указанными системами нет, если не считать область химии, к которой они имеют отношение.

Действительно, Периодическая система химических элементов – это таблица, составленная Д. И. Менделеевым на основе открытого им Периодического закона, согласно которому свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от их атомного веса. Таблица носит название «Периодическая система элементов». Она представляет собой первую естественную классификацию химических элементов, показывающую, что они образуют стройную систему [18. С. 47–50].

Известно, что все системы подразделяются на две большие группы: реальные (материальные или физические) и абстрактные (символические) системы (Режим доступа: <http://www.ecsocman.edu.ru/text/19186546/>, <http://e-educ.ru/tsisa15.html>). Таблица Д. И. Менделеева – типичный случай символической системы, к числу которых относятся классификационные системы.

Молекула, названная унитарной химической системой еще Жераром, представляет собой материальный объект, и она, безусловно, относится к группе реальных систем. Сущность молекулы как химической системы определяется ее структурой (химическим строением), т. е. порядком соединения конкретных атомов и их взаимным влиянием. Как видно, молекула и Таблица Д. И. Менделеева относятся к принципиально разным типам систем.

Что касается невятной формулировки относительно химических процессов, то можно лишь предполагать, что речь идет о реакционной системе, т. е. о процессе превращения веществ в ходе химической реакции, изучением которой занимается химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором используются методы термодинамики. В отличие от других разделов физической химии (строение вещества и химическая кинетика) химическую термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества (Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/Zagorskii/6/welcome.html>).

Таким образом, единственным, причем формальным, поводом для расположения рассмотренных объектов под общим названием «химические системы», как уже было сказано, является область науки химия, к которой они относятся.

За подобным формальным объединением не стоят никакие общие существенные признаки, а сам термин «химические системы» при этом не становится понятием с определенным содержанием.

Однако в тексте приводится характеристика *любой* химической системы, согласно которой «состав и строение ее элементов, а также их взаимодействие определяет специфические, целостные свой-

ства самой системы. Поэтому при исследовании разнообразных веществ и их реакционной способности ученым приходилось заниматься и изучением их структур». Другими словами, присутствуют претензии на описание сущности любой химической системы, которые нельзя оставить без внимания.

Во-первых, о каком взаимодействии элементов может идти речь в случае Периодической системы химических элементов Менделеева? Действительно, каким образом эта система, представленная в виде таблицы, может характеризоваться взаимодействием элементов, реакционной способностью, структурой вещества?

Во-вторых, определение структуры как «упорядоченной связи и взаимодействия между элементами системы, благодаря которой и возникают новые целостные ее свойства», является далеко не самым удачным перефразированием известных в системологии определений.

В. И. Кузнецов, например, приводит определение структуры как устойчивого единства элементов, их отношений и целостности системы, или упорядоченности устойчивых отношений.

Структура в системном анализе – это не упорядоченная связь, а упорядоченность отношений, т. е. степень взаимной согласованности ее элементов (Режим доступа: http://mirsl varei.com/content_fil/uporjadochennost-15423.html). С точки зрения обыденного языка выражения «упорядоченная связь» и «упорядоченность отношений» могут показаться очень похожими, даже имеющими одинаковый смысл. Но системный анализ основан на терминологии с философским содержанием, а потому точное смысловое значение каждого используемого термина – предмет первостепенной важности, а также постоянного обсуждения и совершенствования.

Применение неточных и тем более некорректных общеметодологических понятий – прямой путь к искаженным или противоречивым толкованиям химической терминологии.

Режим доступа: http://btn.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/225/u_sam.pdf (Электронный учебно-методический комплекс)

На сайте в разделе «Химические системы» в качестве таковых указаны растворы, дисперсные системы, электрохимические системы, каталитические системы, полимеры и олигомеры. Как видно, под химическими системами здесь подразумевается любые системы, точнее, любой объект, имеющий отношение к химии.

Итоги анализа современных источников информации о химических системах таковы:

1. В значительной части источников информации под химической системой подразумевается совокупность взаимодействующих или реагирующих веществ, которая характеризуется преимущественно признаками термодинамической системы.

2. В некоторых источниках наряду с определением химической системы как реакционной системы указывается также, что первичной или важной системой в химии является молекула, при этом зачастую молекула не названа со всей определенностью химической системой.

3. Представления о молекуле как единой квантовомеханической системе получили искаженное толкование, и в понятие молекулы оказались включенными немолекулярные образования на том основании, что они являются едиными квантовомеханическими системами.

4. В большинстве случаев приводятся определения понятия «система», при этом ни одно из них нельзя признать корректным, как нельзя признать корректным и толкование представлений системного анализа применительно к химическим объектам.

5. Распространенное мнение о том, что почти любой материальный объект представляет собой систему, позволяет любой химический объект признать химической системой без каких либо пояснений или рассмотрения вопроса по существу.

6. Как видно, концепция В. И. Кузнецова не получила распространения, а тем более развития.

О химической структуре

Согласно концепции В. И. Кузнецова новые представления о химических системах потребовали нового подхода к исследованию структуры системы. Как уже было сказано, сущность системы заключается в раскрытии структуры. В. И. Кузнецов приводит общеметодологическое определение понятия структуры как устойчивого единства элементов, их отношений и целостности системы. Аналогичное определение имеется в БСЭ [7].

Что касается химической структуры, то, как отмечает Кузнецов, в течение длительного периода это понятие было связано только со структурой молекулы.

По традиции со времен Бутлерова структуру молекул именуют как химическое строение вещества, хотя правильнее было бы говорить о химическом строении молекул или о структуре молекулярных систем.

Обнаружение соединений немолекулярного типа потребовало новых подходов к рассмотрению вопроса о химическом строении и химической структуре с учетом существования молекулярных и немолекулярных химических систем. Однако общего определения понятия «химическая структура», которое были бы применимо ко всем типам химических соединений, сформулировано не было.

В более поздних работах [8; 9] указывается, что понятие структуры в химии вызывает массу вопросов, недоумений, а иногда и неудобств.

Во-первых, разные химики вкладывают в него неодинаковое содержание: одни под химической структурой понимают порядок пространственного расположения атомов в молекуле, другие – закономерности, относящиеся к «расположению сил сродства по химическим связям» или – «электронное строение» частиц.

Кроме того, говоря о структуре вещества, химики имеют в виду в одних случаях строение молекул, в других – структуру макротел, что не одно то же [8. С. 88–97; 9. С. 98–99].

Авторы [8] перечисляют ряд проблем, которые связаны с представлениями о химической структуре, а именно:

- проблемой номер один структурной химии применительно к неорганическим соединениям является разработка структурных теорий твердого тела – область, которую называют химией твердого тела, химией твердого состояния, но она, с другой стороны, является также физикой твердого тела, так как в основном оперирует физическими понятиями и использует физические методы исследования;

- в настоящее время начинают создаваться теории на принципиально иной основе по сравнению со структурными теориями органических соединений – последние базируются на представлениях о молекулах как замкнутых системах, структурные теории твердого тела в основу представления о химическом соединении кладут кристалл как открытую квантовомеханическую систему.

Обращается внимание на то, что структурные представления стали распространяться в областях, где они вряд ли отвечают действительности, при этом конкретные примеры, к сожалению, отсутствуют.

Рассматривая эволюцию понятия структуры в химии, авторы [8] отмечают, что термин «структура» впервые появился, по-видимому, в начале 1830-х годов и был применен для обозначения внутренней упорядоченности кристаллов.

Один из важнейших этапов эволюции понятия «структура» – это появление теории химического строения вещества А. М. Бутлерова, которая непосредственно связана с химической структурой молекулы, т. е. относится к веществам молекулярного строения. Вещества немолекулярного характера находились на периферии химической науки.

Последний этап эволюции понятия структуры в химии, по мнению авторов [8], связан с развитием физических теорий строения вещества и, в первую очередь, с возникновением квантовой химии, которая вкладывает принципиально новое содержание в понятие структуры.

Во-первых, это понятие распространяется уже не только на молекулы, но и на все другие частицы химических соединений, а во-вторых, картина самой химической структуры теперь предстает во

всей широте взаимосвязей различных ее сторон: здесь связываются воедино и пространственные, и электронные, и энергетические факторы.

Обращаем внимание на то, что рассмотрение эволюции понятия «химическая структура» заканчивается переходом на термин «строение вещества».

Причины, по которым термин «строение вещества» взят авторами [8] в кавычки, могут быть истолкованы по-разному, очевидно лишь то, что эпитет «химическое» в этом термине отсутствует, и это действительно недаром.

Понятия «химическое строение» и «химическая структура» исчезли, осталось «строение вещества» – достаточно общее и даже неопределенное понятие, которое, как будет показано ниже, позволило оставить за скобками рассмотрение таких сложных и проблематичных понятий, как «химическая структура» и «химическое соединение».

Ниже приведены некоторые общие положения, связанные с представлениями о строении вещества, изложенные в работе [8]:

- вещество представляет собой лестницу, иерархию структур: макроскопические тела←молекулы←атомы;

- изучение строения кристаллических веществ, как и изучение строения атома, началось в физике; требования практики заставили химиков заняться теми структурами, которыми раньше занимались только физики;

- долгое время в химии строение вещества прочно ассоциировалось со строением молекулы;

- основной вклад химии в проблему структуры макроскопических тел связан с развитием структурной неорганической химии (кристаллохимия, металлохимия);

- молекулы в структурном отношении являются замкнутыми конечными агрегатами частиц, а кристаллические образования отличаются структурным принципом, простирающимся в бесконечность;

- другие немолекулярные образования вещества, изучаемые химией, – это коллоидные частицы, например мицеллы, которые сочетают в себе свойства как молекул, так и макроскопических тел;

- химия в картине структурных уровней играла роль связующего звена, соединяя физическую структуру атомов со структурой макроскопических тел, состоящих из молекул; концепция структурных уровней проникла внутрь химической науки.

Будучи важными для понимания ситуации со структурными представлениями, эти положения имеют все-таки общий характер и не могут служить для целей описания строения или структуры конкретных типов химических систем.

Вполне определенно в этом отношении можно сказать только об индивидуальных химических веществах молекулярного строения, носителем химических свойств которого является молекула. Ее химическая структура, характеризующаяся химической структурной формулой, является отражением химического строения вещества как макротела (фазы, состоящей из множества слабо связанных между собой молекул).

В отношении кристаллических химических веществ, структуры которых тоже хорошо изучены, такой определенности не существует. Например, отмечается, что «строение кристаллов в принципе нельзя представить обычной химической формулой, и его, как правило, выражают, описывая элементарную ячейку кристаллической решетки» [8. С. 100].

Действительно, строение кристаллического химического вещества нельзя характеризовать простой химической формулой, однако нельзя согласиться с тем, что оно описывается с помощью элементарной ячейки кристаллической решетки.

Вряд ли правомерно отождествлять строение кристалла, которое описывается как совокупность повторяющихся в пространстве одинаковых элементарных ячеек [22. С. 531–540], и строение кристаллического химического соединения.

Кристаллическая структура – это физическая структура, а структура кристаллического химического соединения определяется кристаллохимическим строением, которое складывается из строения кристалла и строения химического соединения.

Строение кристаллического химического соединения описывается не элементарной ячейкой кристаллической решетки, а кристаллохимической формулой, которая рассматривается как химическая формула, несущая некоторую кристаллохимическую информацию. Однако даже в этой изученной области не существует единой системы описания кристаллохимических соединений (см. разд. 4.2.4 настоящей работы).

Как известно, перечень химических систем не исчерпывается молекулярными системами и кристаллами различного типа. В настоящее время созданы сложные химические образования, сочетающие различные типы и уровни структур, характеристика строения которых остается проблемой. Решаются ли эти проблемы в рамках дисциплины «Строение вещества» или, наоборот, скрываются под общим понятием «строение» и собирательным понятием «вещество» – к этому вопросу вернемся позднее.

С позиций квантовомеханических представлений подходит к рассмотрению структуры твердых химических веществ В. Б. Алесковский, отмечая, что силы квантовомеханического взаимодействия – межатомные химические связи – удерживают атомы в определенном порядке, чем и обусловлена структура [11. С. 5]. Он под-

черкивает, что при изучении твердых тел невозможно обходиться без представлений об их электронной структуре, физической теории и без физических экспериментов.

Рассматривая такие сложные образования, как поверхностные, контактные и сорбционные соединения, которые являются неопределенными в отношении фазового состава и неоднородными в отношении строения, В. Б. Алесковский указывает, что такой критерий, как наличие общей электронной структуры, дает им «право гражданства» среди химических соединений.

Автор исследует электронные структуры разных типов твердых веществ (аморфных, кристаллических) и, в частности, рассматривает вопрос об электронном строении твердого вещества, содержащего примеси. Эти исследования показывают, что исходное – чистое вещество и вещество, полученное добавлением в него примесей, – это разные твердые химические соединения, поскольку им отвечают разные конфигурации электронов [11. С. 82–118].

Принципиально важно подчеркнуть то обстоятельство, что В. Б. Алесковский рассматривает твердые тела прежде всего как твердые соединения, а не просто как агрегатное состояние вещества. Такие представления о твердом теле отличаются от распространенных в химической литературе, в том числе в «Химической энциклопедии» [22. С. 501] определений, согласно которым твердое тело – это агрегатное состояние вещества.

Поскольку агрегатное состояние по определению относится к одному и тому же веществу (Режим доступа: [http://www.glossary.ru/cgi-bin/gl_sch2.cgi?RAjwljgyt:llxuxyu9to9!il\\$lxxyig](http://www.glossary.ru/cgi-bin/gl_sch2.cgi?RAjwljgyt:llxuxyu9to9!il$lxxyig)), а большинство неорганических соединений существует только как твердые тела [38. С. 13–14], то возникает несогласованность. Действительно, понятие агрегатного состояния оказывается невозможным применить к твердым химическим соединениям, которые не существуют ни в жидком, ни в газообразном состоянии.

В работах В. Б. Алесковского предложена общая теория химического строения твердых тел, основанная на остовной гипотезе [31], которая достаточно подробно рассмотрена в разд. 4.2.1 настоящей монографии.

По мнению автора, остовная модель твердого тела хорошо согласуется с теорией химического строения и приводит к пониманию того, что твердые вещества представляют собой не что иное, как надмолекулярные соединения, структурной единицей которого предлагается считать надмолекулу по аналогии с такой структурных единицей, как молекула в теории химического строения.

Вряд ли можно согласиться и с тем, что теория строения твердых соединений хорошо согласуется с теорией химического строения, т. е. теорией А. М. Бутлерова, которая, как известно, относится

к молекулярным соединениям, в то время как твердые соединения преимущественно немолекулярные [6. С. 103].

В. И. Кузнецов в работе [9], вышедшей несколько ранее работы В. Б. Алесковского [31], утверждает, что структурные теории твердого тела начинают создаваться на принципиально иной основе по сравнению со структурной теорией органических соединений (классической теорией строения А. М. Бутлерова).

Что касается структурной единицы твердого тела, т. е. надмолекулы, то, по нашему мнению, она не несет никакого конкретного физического и структурного содержания в отличие от таких понятий, как «молекула» или известных из химии полимеров «макромолекула» и «надмолекулярная структура» [22. С. 636; 34. С. 320–326]. Достаточно сказать, что надмолекулой считается «кусоч» твердого вещества, например угля или стекла, что явно не соответствует представлениям о структурных единицах химического соединения.

П. М. Зоркий, работы которого относятся к современному периоду, подчеркивает основополагающую роль понятия «структура» в химии, на котором базируются еще более важные понятия – химического соединения и химического вещества. При этом основная задача для химиков состоит в уяснении сущности многоуровневого и многоликого понятия структуры. В то же время автор утверждает, что дать универсальное определение химической структуре крайне затруднительно. Более того, он полагает, что без такой дефиниции можно обойтись и что значительно важнее указать функции данного понятия в конкретной области, а также привести поясняющие примеры [28–30].

Согласно представлениям П. М. Зоркого, химические соединения и химические вещества рассматриваются как атомно-молекулярные системы со структурами разного уровня. При этом структура химических соединений определяется строением молекулы или координацией атомов, а структура химического вещества включает относительное расположение молекул и вторую координационную сферу атомов.

В примере П. М. Зоркий рассматривает ZnS – сфалерит и вюрцит, «которые представляют собой одно химическое соединение – сульфид цинка, но являются разными веществами, так как имеют различную кристаллическую структуру». Получается, что кристаллическая структура является признаком химического вещества, но не химического соединения [28. С. 56].

Другими словами, уровень структуры, определяемый кристаллической структурой, соответствует химическому веществу, а не химическому соединению. В таком случае возникают вопросы:

1. Как быть с понятиями «кристаллическое химическое соединение» и «кристаллохимическая формула», которая характеризует химическое соединение?

2. Как толковать утверждение о том, что «большие группы неорганических соединений могут существовать только в кристаллическом состоянии»? [38. С 13–14].

По-видимому, здесь имеют место проблемы понятийного аппарата в химии, которые не могут быть решены в рамках формальной логики. П. М. Зоркий указывает, что простейшей моделью структуры является модель локализованных межатомных химических связей, которая приводит к описанию вещества с помощью конечной или бесконечной точечно-штриховой структурной формулы или, выражаясь языком математики, с помощью графа [28]. Автор говорит о том, что наряду с точечно-штриховыми формулами имеются другие многочисленные представления структуры, но, к сожалению, они им не рассмотрены.

П. М. Зоркий, так же как и другие авторы, отмечает, что в химии чаще всего и подробнее всего рассматривается структура молекулы и кристаллов. Однако для химии важна и структура других конденсированных фаз, а также таких образований, как ассоциаты, кластеры, мицеллы, пленки, мембраны и др. Пример характеристики одного из структурных аспектов конденсированных систем будет рассмотрен ниже.

В Интернете термин «химическая структура» удалось найти только в учебном пособии В. П. Бондарева «Концепции современного естествознания», причем раскрытие этого понятия выглядит следующим образом [24]:

«Ключевым понятием данной концептуальной системы (Учение о химической структуре – Е. У.) является структура, точнее, структура молекулы реагента, в том числе макромолекулы или монокристалла. Под структурой обычно понимают устойчивую упорядоченность качественно неизменной системы, каковой является молекула».

Обращаем внимание на нелогичность суждения. С одной стороны, структура – это устойчивая упорядоченность качественно неизменной системы, с другой – структура уточняется как структура молекулы реагента. Реагент, как известно, – вещество, принимающее участие в реакции, т. е. заведомо изменяющееся, что, очевидно, никак не согласуется с устойчивой и неизменной упорядоченностью. Подобные суждения нельзя назвать ошибкой, поскольку они свидетельствуют о глубинном непонимании обсуждаемого предмета.

Может показаться странным, но других определений по ключевому слову «химическая структура» в Интернете найти не удалось. Получается, что самой доступной и единственной информацией о химической структуре является нелепая формулировка, в соответ-

ствии с которой химическая структура уточняется как структура молекулы реагента.

Показательно, что в «Химической энциклопедии» и химических словарях, а также в рассмотренных здесь учебниках по химии понятия «химическая структура» и «химическое строение» отсутствуют.

Термин «химическое строение вещества», как известно, был введен А. М. Бутлеровым, и он относился к внутренней структуре молекулы. В. И. Кузнецов по данному поводу заметил, что правильнее было бы говорить о химическом строении молекулы или о структуре молекулярных систем [4. С. 82].

Немолекулярные системы не содержат молекул, поэтому для них требуются изменения в понятийном аппарате химии. Механическое перенесение принципов теории химического строения с молекулярных систем на немолекулярные системы, подчиняющиеся совершенно другим законам, автор считает недопустимым.

Именно поэтому В. И. Кузнецов предлагает новое понятие – «химическая организация вещества», которое относится к строению всех типов химических соединений [4. С. 54].

Следует особо подчеркнуть, что новое понятие включает представления о ступенчатом строении вещества, т. е. о том, что вещество – иерархия структур разного уровня и разной степени упорядоченности. Проблемы строения химического вещества – это, прежде всего, проблемы изучения иерархии разных ступеней и степеней развития вещества и их взаимосвязей [6. С. 104].

Однако в настоящее время распространенными являются термины «структура вещества» и «строение вещества», т. е. термины, в которых отсутствует прилагательное «химическое» как по отношению к веществу, так и по отношению к строению (структуре).

В. И. Кузнецов с заметной долей скепсиса говорил о том, что термин «строение вещества» фигурирует в популярной и даже в научной литературе, подчеркивая при этом, что термин взят в кавычки недаром. Автор заметил также, что в некоторых высших учебных заведениях в порядке первого опыта введено преподавание такой научной дисциплины, как «строение вещества» [8. С. 97].

Действительно, в настоящее время «строение вещества» является названием дисциплины, в объеме которой рассматриваются следующие вопросы: строение атома, молекулы, классическая теория химического строения, учение о химических связях, электронная структура, строение кристаллов и конденсированных фаз и др.

В Интернете найдено несколько программ под названием «Строение вещества»

Одна из них (Режим доступа: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Termodyn_1.htm) раскрывает содержание курса следующим образом:

«– Учение о строении атомов и молекул и учение об агрегатных состояниях вещества.

– Изучение строение вещества, необходимое для выяснения важнейших вопросов об образовании молекул из атомов, о природе химической связи, о строении и взаимодействии молекул.

– Агрегатные состояния вещества. Фазовые состояния вещества».

Как видно, курс предусматривает рассмотрение строения атомов и молекул, природы химических связей и учения об агрегатном состоянии. Вопрос о строении химических систем немолекулярного типа не ставится.

Что касается агрегатного состояния, то оно является термодинамическим состоянием одного и того же вещества, а изучение химического строения – сфера структурной химии, а не термодинамики. Это замечание особенно важно в связи с тем, что огромное количество твердых неорганических соединений имеет структуры, характерные только для твердого тела, которые неизбежно разрушаются при плавлении или испарении, т. е. при переходе в другое «агрегатное» состояние.

На сайте <http://shkola.lv/index.php?mode=lsntheme&themeid=146> урок по теме «Химическая связь. Строение вещества» включает раздел «Строение вещества», в котором изложены следующие представления:

«– по типу строения все вещества делятся на молекулярные и немолекулярные;

– по типу химической связи делятся на вещества с ковалентными связями, ионными связями (ионные вещества) и вещества с металлическими связями (металлы);

– молекулярные вещества состоят из молекул, связанных между собой слабыми межмолекулярными связями;

– немолекулярные вещества с ковалентными связями или атомные вещества образуют очень прочные кристаллы;

– почти все вещества в твердом состоянии состоят из кристаллов;

– по типу строения и типу химической связи кристаллы («кристаллические решетки») делят на атомные, ионные, молекулярные и металлические».

Во-первых, нельзя признать правильным утверждение о том, что по типу строения все вещества подразделяются на молекулярные и немолекулярные. Вещества в первую очередь подразделяются на химические и физические, причем последние не содержат ни молекул, ни атомов.

Химические вещества подразделяются на индивидуальные химические вещества, или химические соединения, и механические смеси, а первые, в свою очередь, – на молекулярные и немолекулярные.

Во-вторых, утверждение, что почти все твердые вещества состоят из кристаллов, также некорректно, поскольку существует множество твердых веществ некристаллического строения.

К сожалению, именно ошибочные представления являются самыми распространенными в современных источниках информации, например такие, как:

- все вещества состоят из отдельных мельчайших частиц: молекул и атомов;
- весь окружающий мир состоит из молекул;
- все вещества состоят из атомов;
- вещества состоят из дискретных частиц – молекул.

П. М. Зоркий по поводу одного из них пишет: «В учебниках нередко можно встретить привычную фразу: все тела состоят из атомов. Однако так ли это? Стоит разобраться более основательно в этом важном вопросе» [28. С. 52].

Обширная программа по курсу «Строение вещества» составлена профессором Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева А. И. Ермаковым [43].

Во «Введении» предусматривается рассмотрение понятий «строение» и «структура вещества». К сожалению, ознакомиться с материалом не удалось, поскольку автор курса еще не готов выложить его полностью. Несмотря на отсутствие развернутого материала, вопрос содержания понятий «строение» и «структура вещества» можно рассмотреть с позиции логики и с точки зрения известных сведений о веществе.

Как известно, понятие «вещество» может иметь разное содержание: в химии – это физическая субстанция со специфическим химическим составом и структурой; в физике – форма материи, в отличие от поля, обладающая массой покоя; в биологии – материя, образующая ткани организма, входящая в состав органелл клеток [Википедия. «Вещество»].

Вещества в химии подразделяются на индивидуальные вещества, или химические соединения, и смеси, а индивидуальные вещества – на молекулярные и немолекулярные.

Из логики известно, что «характерной чертой понятия, отличающей его от простого представления, является точность, с какой в содержании понятия указываются существенные признаки, принадлежащие предмету, которые, собственно, и являются содержанием» [21. С. 19, 33].

Строение и структура вещества в принципе не могут быть точными понятиями, в первую очередь потому, что разные вещества имеют разное строение, которое характеризуются разной совокупностью существенных признаков, т. е. имеют разное содержание.

Когда речь заходит о структуре или строении вещества, то непременно возникает вопрос – какого именно вещества. Другими

словами, чтобы дать определение, т. е. точную характеристику понятия «строение вещества», как того требует логика, необходимо в первую очередь определиться с типом вещества. А это значит, необходимы классификация веществ и выбор типа вещества, строение которого предполагается рассматривать.

При обращении к классификации неизбежно возникают проблемы с более конкретными понятиями, такими как «индивидуальное химическое вещество» или «химическое соединение», «химическое строение» или «химическая структура». Как было показано ранее, эти проблемы не решены до сих пор. Точное определение структуры можно дать только для молекулярного соединения. О строении вещества можно только иметь представление.

По словам В. И. Кузнецова, строение вещества представляет собой «лестницу», иерархию структур: атом → молекула → макротело. Эта «лестница» может быть построена различными путями, т. е. различными могут быть связи и взаимодействия между ступенями и уровнями.

Разделы в программе «Строение вещества» посвящены изучению ступеней и уровней, но не их взаимодействию, т. е. не принципам их объединения в вещества разного типа. Более того, эти типы веществ оказываются скрытыми под общим термином «вещество», а следовательно, скрыты и проблемы с теми понятиями, которым посвящена настоящая работа. Кроме того, расчлнения системы на части и изучая их в отдельности, нельзя познать свойства и структуру системы в целом.

При обсуждении строения вещества в программах значительное место занимает химическая связь, которая, безусловно, является важным аспектом строения вещества, потому что именно она обеспечивает возникновение и сохранение структуры. Однако сама по себе связь и все знания о ней и ее типах, не дают представления собственно о структуре или строении химической системы в целом. Более того, структура может быть описана и без указания характера связи.

Известно, что при разработке теории химического строения А. М. Бутлеров не ставил задачу выяснения природы химической связи, характеризуя внутреннее строение молекулы порядком соединения между собой атомов [18. С. 117–119].

Как видно, главное для характеристики любого строения – порядок, или упорядоченность, – термин, получивший распространение во всех областях науки и техники благодаря методу системного анализа, в том числе в области химии.

Упорядоченность – это характеристика структуры, обозначающая степень взаимной согласованности ее элементов. Упорядоченность любой системы организуется по определенным законам или принципам.

Принципы строения и развития химических систем нашли отражения в исследованных нами трудах таких авторов, как Ю. А. Жданов, В. И. Кузнецов, З. И. Шептунова, Г. Б. Бокий, В. Б. Алесковский, П. М. Зоркий и др. В свою очередь, эти выдающиеся химики опирались на более раннее учение Н. С. Курнакова и исследования других авторов в разных областях химии. К указанным принципам, в частности, относятся:

- два типа строения вещества – дискретное и непрерывное и, соответственно, молекулярное и немолекулярное;

- два пути усложнения вещества – образование обособленных, индивидуальных молекулярных структур и повторение сложных структурно-химических единиц, не способных к самостоятельному существованию;

- представления о закрытых и открытых структурных образованиях, согласно которым молекула и другие дискретные химические частицы являются закрытыми, т. е. конечными структурными образованиями, а вещества, в частности кристаллические, образованные из связанных между собой структурно-химических единиц, являются открытыми, т. е. способными к бесконечному развитию;

- представления о макро- и микросистемах: бесконечное повторение первого типа структур (молекул как микросистем) и второго типа (несамостоятельных структурно-химических единиц), а также их агрегация ведут к образованию макротела; в первом случае макротело состоит из дискретных частиц, во втором макротело – это непрерывное структурное образование;

- непрерывное строение большинства немолекулярных веществ представляет собой пространственные структуры, в которых атомы связаны в группы бесконечной протяженности в одном, двух или трех направлениях;

- трехмерное строение многих твердых соединений, связанное с такими представлениями, как периодичность или ее отсутствие, степень упорядоченности, ближний и дальний порядок и др.;

- принцип множественности уровней строения вещества;

- возможность совместного проявления двух различных типов строения, а также чередование форм усложнения вещества друг с другом, что значительно усложняет изучение строения таких веществ.

Можно сказать, что принципы конечности и бесконечности размеров частиц, замкнутости и открытости, дискретности и непрерывности строения лежат в основе разделения веществ на молекулярные и немолекулярные.

В то же время между молекулярными и структурно-химическими единицами непроходимой границы не существует. Они связаны многочисленными переходами, которые часто затрудняют решение вопроса о строении вещества. Без знания и применения

указанных принципов невозможно сформулировать достаточно последовательные и непротиворечивые представления о строении вещества. В тех случаях, когда эти принципы используются осознанно, представления о структурах различных систем выглядят значительно яснее и понятнее.

Представляется уместным в качестве примера привести общий подход к характеристике некоторых структурных аспектов трехмерных конденсированных фаз (кристаллов, квазикристаллов, жидких кристаллов, жидкостей), предложенный П. М. Зорким [30. С. 281–289].

Общая характеристика структуры конденсированных систем основана на представлениях о трехмерном строении веществ и о степени упорядоченности (периодичность или ее отсутствие, ближний порядок, дальний порядок, отсутствие порядка).

При этом обращается внимание на то, что упорядоченность в этих трех измерениях может быть достигнута разными путями, и в принципе каждому из трех измерений может соответствовать собственная форма упорядоченности:

- кристаллическая (наличие периодических трансляций, дальний порядок);
- квазикристаллическая (отсутствие периодической трансляции, дальний порядок);
- неупорядоченность (отсутствие порядка) (подробнее см. в разд. 4.1 настоящей книги).

П. М. Зоркий утверждает, что логическая систематика может быть построена только на базе структурных представлений и что подобный подход облегчает совместное сравнительное обсуждение упорядоченных и неупорядоченных структур.

Авторы [8. С. 99] отмечали, что концепция структурных уровней проникла внутрь химической науки, а химия в картине структурных уровней вещества играет роль связующего звена между физическим строением атома и строением макроскопических структур. Сама же химическая структура теперь предстает во взаимосвязи различных ее сторон: здесь связываются воедино и пространственные, и энергетические, и электронные факторы.

Иерархия структурных уровней может быть представлена и химическими, и физическими, и смешанными типами. Например, строение кристаллохимических соединений представляет собой сочетание кристаллографических (физических) и химических структурных единиц [38. С. 22–23]. Надмолекулярная структура полимера – это физическая структура, которая представляет собой различные виды и многоступенчатые формы упорядочения во взаимном расположении макромолекулы – главной подсистемы, характеризующейся химической структурой.

Основополагающие принципы построения химических веществ, т. е. принципы организации упорядоченности, включают взаимодействие различных структурных уровней (физических и химических). Установление структуры вообще, в том числе структуры химической системы, – это описание отношений и связей между элементами в целостном виде.

Если в определении понятия используются неопределенные или собирательные термины, то дать целостную характеристику упорядоченности очень трудно, а иногда и невозможно. К числу таких определений можно отнести, например, такую формулировку [39]:

«Понятие структуры в твердофазных материалах может означать как пространственное взаимное расположение атомов или ионов друг относительно друга (кристаллические или рентгенографические структуры), так и взаимное расположение структурных элементов и фаз в поликристаллическом материале (микроструктура или керамическая структура). Иногда говорят о реальной или субструктуре».

Обращаем внимание на то, что речь идет не о понятии структуры твердофазного материала, а о структурах в твердофазном материале. То есть определение изначально исключает целостное представление о структуре.

Как известно, к твердофазным материалам относят керамику, монокристаллы, пленки, покрытия и др. В свою очередь, каждый тип материала может быть представлен химическим соединением (оксиды, нитриды, галогениды, интерметаллиды и т. д.), элементом, смесью, материалом, не относящимся к веществам. Структуры каждого типа характеризуются разной совокупностью структурных признаков.

В рассматриваемой формулировке предлагается две группы признаков:

- взаимное расположение атомов или ионов друг относительно друга (кристаллическая или рентгенографическая структура);
- взаимное расположение структурных элементов и фаз в поликристаллическом материале (микроструктура или керамическая структура).

В первой группе указаны кристаллические и рентгенографические структуры, при этом последний термин в литературе не обнаружен. Известен рентгенографический метод исследования и оценки строения, т. е. структурного состояния, степени упорядоченности кристаллических структур, степени дисперсности минералов, фазового состава гетерогенных смесей, коллоидных систем и т. п. [44], но здесь не обнаружен термин «рентгенографическая структура».

В то же время существует термин «рентгеноаморфная структура», которая рассматривается как тождественная некристаллической структуре. Возможно, в [39] имеет место досадная опечатка.

Признаки второй группы относятся к поликристаллическому материалу, который согласно тексту характеризуется микроструктурой, или керамической структурой. Поликристаллический материал – это агрегаты или совокупность хаотически ориентированных мелких кристаллов (кристаллиты или кристаллические зерна). К ним относятся металлы и другие одноэлементные материалы, например поликристаллический графит, кремний («Большая энциклопедия нефти и газа»).

Такие материалы характеризуются химическим составом, атомной структурой, фазовым составом и микроструктурой, под которой подразумеваются форма и строение зерен, текстура, пористость, межзеренные грани и др.

Известно определение согласно которому микроструктура – это структура твердого тела, видимая в микроскоп [45]. В то же время существуют иные представления о микроструктуре. Например, в статье «Структура и свойства керамики» [46] указано: «Если микроструктуру керамики рассматривать на атомно-молекулярном уровне, то ее можно охарактеризовать как комбинацию атомов металла с неметаллическими атомами, чаще всего с кислородом. Как отмечает Д. Гальман, относительно большие атомы кислорода образуют матрицу, в которой размещаются маленькие атомы металлов (Al, Mg, Si и др.)».

Микроструктура в сплавах представлена как твердый раствор, упрочненный интерметаллидной и карбидной фазами, что может быть связано и с атомно-молекулярным, и с физическим уровнем [22. С. 250].

Понятие «керамическая структура» также не удалось обнаружить в источниках информации. Существуют представления о структуре керамического материала. Согласно этим представлениям в керамическом материале могут присутствовать кристаллическая, стекловидная и газовая фазы, причем основу составляет кристаллическая фаза, представляющая собой определенные химические соединения или твердые растворы. Стекловидная фаза находится в керамике в виде прослоек стекла, связывающих кристаллическую основу [47].

Понятно, что анализируемая формулировка не является определением ни понятия структуры твердофазного материала, ни понятий структур в этом материале, поскольку содержание определения должно характеризовать предмет такими критериями, которые позволяют отличить его от других предметов.

Известно также, что в каждом понятии кроме мысли о его содержании следует различать мысль о совокупности предметов, которые охватываются понятием [21. С. 22].

Если понятие включает множество предметов, образующих группы, которые характеризуются разной совокупностью существенных признаков, то точное определение невозможно. Именно

такими понятиями являются понятия «вещество» и «твердофазный материал». Ситуация усугубляется еще и тем обстоятельством, что один и тот же термин может иметь совершенно разное содержание, что было показано выше.

Тем не менее можно дать представление о структуре или строении вещества, при этом необходимо опираться на общеметодологическое определение понятия «структура».

Представления о многоуровневой и многоаспектной упорядоченности химической системы не могут быть изложены ясно и непротиворечиво иначе, как в рамках метода системно-структурного анализа.

Заметим, что раскрытие структурного состояния твердого тела на атомно-молекулярном уровне обязательно потребует применения таких терминов, как «определенные соединения», «стехиометрические соединения», «нестехиометрические соединения», «твердые растворы» и др.

Понятно, что при этом непременно возникнут проблемы с их неоднозначным и противоречивым толкованием, которые показаны в настоящей работе.

Резюме

1. Концепция химической организации вещества, которая создавалась В. И. Кузнецовым в течение нескольких лет (1963–1974), рассматривалась ее автором как развитие структурных представлений в химии и в первую очередь как результат поиска критериев различия между химическими соединениями любого типа и механическими смесями. В известной степени с учетом представлений З. И. Шептуновой определение нового для химии понятия в итоге было сформулировано следующим образом:

«Химическая организация вещества – это основанная на обменном взаимодействии упорядоченность отношений между атомами и (или) атомными агрегатами, вследствие которой образуется единая система: в случае устойчивой упорядоченности – частица химического соединения, в случае неустойчивой упорядоченности – кинетический континуум, в том числе переходное состояние».

Это понятие сопоставимо с традиционным понятием химического строения, включая его как часть общего определения, и позволяет объединить все формы существования химических соединений, переходное состояние и кинетический континуум. Под формами существования химических соединений подразумеваются дальтонидная и бертоллидная формы, или непрерывная и дискретная, или молекулярная и немолекулярная.

2. При создании своей концепции В. И. Кузнецов опирался на общеметодологические определения понятий «система», «структура» и «организация», которые в тот же период времени появились в

литературе по философии в связи с интересом к системно-структурному анализу:

- система – множество связанных между собой элементов, обладающих упорядоченностью, внутренней целостностью, относительной устойчивостью и автономностью поведения;

- структура – устойчивое единство элементов, их отношений и целостности системы; структура является сущностью целостной системы;

- организация – понятие более широкое, чем структура, включающее как упорядоченность устойчивых свойств и отношений системы, т. е. структуру, так и неустойчивых свойств и отношений, изменяющихся в разных условиях существования системы.

3. В классической химии единственной химической системой считалась молекула, которая еще Жераром была названа унитарной (целостной) системой взаимодействующих атомов. Квантовая химия показала, что единой системой взаимодействующих ядер и электронов могут быть и отличные от молекул атомные агрегаты, т. е. немолекулярные химические соединения.

Это обстоятельство позволило расширить жераровский тезис о молекуле как унитарной системе, т. е. отнести к химическим системам не только молекулы, но и другие агрегаты атомов, образующие единую квантовомеханическую систему.

4. Из работ В. И. Кузнецова следует, что существует два типа химических систем, относящихся:

- к предметам, молекулам или другим агрегатам атомов, представляющих собой целостную систему взаимодействующих ядер и электронов, которые можно назвать унитарными химическими системами;

- к процессам, т. е. кинетическим или реакционным системам, представляющих собой единую систему взаимодействия реагентов, катализаторов, растворителей, примесей и стенок сосудов, которые называются реакционными химическими системами.

5. В. И. Кузнецов, Н. В. Будрейко, З. И. Шептунова и В. Б. Алесковский (1968–1990 гг.) рассматривают химические соединения как единые квантовомеханические системы.

По мнению З. И. Шептуновой химическое соединение отличается от любой смеси тем, что характеризуется образованием единой системы взаимодействующих ядер и электронов [5. С. 204].

В. Б. Алесковский также подчеркивает, что именно по этому критерию дается «право гражданства» среди химических соединений таким своеобразным системам, как поверхностные и сорбционные химические соединения, которые являются неопределенными в отношении фазового состава и неоднородными в отношении строения.

В то же время согласно представлениям П. М. Зоркого (1996), поверхностные и сорбционные системы не имеют право называться не только химическими соединениями, но и химическими веществами, поскольку критерием при такой оценке считается однородность или гомогенность.

6. Представления В. И. Кузнецова о химической организации вещества не получили распространения, несмотря на то, что еще в 1970 г. Н. А. Будрейко охарактеризовал их как наиболее приемлемые в качестве основы для дальнейшего уточнения и развития.

Влияние работ В. И. Кузнецова можно усмотреть в попытках применить терминологию системного анализа при изложении представлений о химических системах, которые, к сожалению, оказались неудачными.

7. В большинстве рассмотренных источников информации (современные учебники по химии и сайты в Интернете) используются некорректные определения понятия «система» при отсутствии четких представлений о химических системах.

В полном соответствии с некорректными утверждениями о том, что все объекты являются системами, любой объект, имеющий какое-либо отношение к области химии, называют химическими системами (Периодическая система химических элементов, молекула, дисперсные системы, полимеры, вещество или вещества в сосуде, электрохимические системы, каталитические системы и т. д.).

Подобный подход никоим образом не связан с представлениями о химических системах как единых квантовомеханических системах (химические соединения) или единых системах взаимодействующих реагентов, катализаторов, растворителей, стенок сосуда (реакционная, или кинетическая, система).

8. Имеют место искаженные толкования понятия «молекула», которые представляются как современные и основанные, в частности, на концепции В. И. Кузнецова о химических системах как единых квантовомеханических системах.

Примером может быть учебник В. П. Бондарева, в котором утверждается, что при неизменности классического понятия «молекула» в его объем в настоящее время включаются и другие квантовомеханические системы (атомные, металлические, ионные монокристаллы и т. п.).

Согласно же представлениям В. И. Кузнецова другие квантовомеханические системы не включаются в число молекул, а наряду с молекулами признаются химическими системами, т. е. расширяется не объем понятия «молекула», а объем понятия «химические системы».

9. Сущностью системы согласно системологии является структура, а структура системы — это устойчивая упорядоченность ее элементов и связей. В химии со времен А. М. Бутлерова химиче-

скую структуру рассматривали только как структуру единственной химической системы – молекулы, именуя ее химическим строением вещества, хотя, как замечает В. И. Кузнецов, правильнее говорить о строении или структуре молекулы. Открытие химических соединений немолекулярного строения потребовало пересмотра представлений о химической структуре.

10. Понятие «химическая структура» отсутствует в «Химической энциклопедии», химических справочниках, учебниках по химии, современных толковых словарях по химии.

В 1978 г. В. И. Кузнецов и А. А. Печенкин указывали на то, что это понятие вызывает массу вопросов, связанных с тем, что химики вкладывают в него неодинаковое содержание.

В 1996 г. П. М. Зоркий подчеркивал, что понятие химической структуры является одним из важнейших в современной химии, причем значимость его определяется прежде всего тем, что на нем строятся еще более важные понятия – «химическое соединение» и «химическое вещество».

В то же время автор считает, что сформулировать универсальное определение понятия «структура» в химии крайне затруднительно и в принципе необязательно, хотя основная задача химиков состоит в уяснении сущности многоликого и многоуровневого понятия структуры.

11. В настоящее время в Интернете распространенными являются термины «структура вещества» и «строение вещества».

Под структурой вещества подразумевается упорядоченность, связанная с переходом вещества из одного агрегатного состояния в другое, т. е. фазовое состояние одного и того же вещества, что не может быть определением для структуры твердых соединений, существующих только как твердые тела.

12. Строение вещества представлено либо как название дисциплины – раздела теоретической химии, изучающего пространственное расположение атомов в химических частицах, либо в виде неточных и несодержательных формулировок, согласно которым все вещества состоят из отдельных мельчайших частиц – молекул и атомов.

13. Представляется, что выражения «строение вещества» и «структура вещества» в принципе не могут быть определены как понятия, поскольку правила логики в этом случае требуют точного раскрытия содержания, т. е. характеристики предмета таким способом и с помощью таких критериев, которые позволяют отличить их от всех других.

Это условие не может быть выполнено в данном случае, поскольку в объем понятия «вещество» включены объекты разного типа, строение и структура которых характеризуется разными существенными признаками, т. е. они не могут составить содержание

одного и того же понятия с той точностью, которую предусматривают требования логики.

14. Отсутствие точной формулировки понятия может быть компенсировано представлениями о строении вещества, изложенными с применением метода системного анализа, что невозможно без рассмотрения следующих вопросов:

- классификации веществ, а следовательно, проблем, с нею связанных;

- принципов усложнения вещества, позволяющих оценить организацию вещества в целом, а не только строение отдельных элементов (атомов, молекул, кристаллов, фаз) и типов химических связей.

Подобный подход можно было бы рассматривать как развитие учения В. И. Кузнецова, который первым применил в химии метод и терминологию системного анализа.

Литература

1. *Кузнецов В. И.* Новое в представлениях о дискретности и непрерывности химической организации вещества // *Вопр. философии.* 1963. № 10.

2. *Кузнецов В. И.* Развитие учения о катализе. М.: Наука, 1964.

3. *Кузнецов В. И.* Эволюция представлений об основных законах химии. М.: Наука, 1967.

4. *Кузнецов В. И.* Диалектика развития химии. М.: Наука, 1973.

5. *Шептунова З. И.* Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972.

6. *Жданов Ю. А.* Очерки методологии органической химии. М.: Высш. шк., 1960.

7. Большая Советская Энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1970. Т. 24, кн.1.

8. *Кузнецов В. И., Печенкин А. А.* Формирование мировоззрения учащихся при изучении химии. М.: Просвещение, 1978.

9. *Кузнецов В. И.* Общая химия, тенденции развития. М.: Высш. шк., 1989.

10. Научные открытия и его восприятие / Под ред. С. Р. Микулинского и М. Г. Ярошевского. М.: Наука, 1971.

11. *Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978.

12. *Будрейко Н. А.* Философские вопросы химии. М.: Высш. шк., 1970.

13. *Тиммерманс Ж.* Понятие об индивидуальности химического вещества. Л., 1931.

14. *Коровин Н. В.* Общая химия. М.: Высш. шк., 1998.

15. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Общая химия: Учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2007.

16. Жуков С. Т. Химия: 8–9-й класс: Экспериментальный учебник. М., 2002 // Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/school/zhukov1/01.html> 25.05.2009 г.
17. Кондаков Н. И. Логический словарь-справочник. М.: Наука, 1975.
18. Глинка Н. Л. Общая химия. М.: Химия, 1977.
19. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1995. Т. IV.
20. Режим доступа: <http://ermak.cs.nstu.ru/mmsa/termin/termin.htm#47>, 20.04.2010 г.
21. Малахов В. П. Формальная логика. М.: Академ. проспект, 2001.
22. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. II.
23. Кузнецов В. И., Идлис Г. М., Гутина В. Н. Естествознание. М., 1996.
24. Бондарев В. П. Концепции современного естествознания: Учеб. пособие. М.: Альфа-М, 2003. // Режим доступа: <http://lib.socio.msu.ru/l/library?e=13.11.2010> г.
25. Режим доступа: http://www.glossary.ru/cgi-bin/gl_exs2.cgi?RMurlqzr: 16.05.2010 г.
26. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. 1.
27. Режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat-2136.html>.
28. Зоркий П. М. О фундаментальных понятиях химии // СОЖ. 1996. № 9.
29. Зоркий П. М. Критический взгляд на основные понятия химии // Методологические проблемы химии. 1996. Т. XL, № 3. С. 7–25.
30. Зоркий П. М. Структурные аспекты современной химии // Координац. химия. 1995. № 4. С. 281–289.
31. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.
32. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
33. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. I.
34. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 2.
35. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
36. Шульц М. М. Стекло: структура, свойства, применение // СОЖ. 1996. № 3.
37. Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1992. Т. III.
38. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1.
39. Третьяков Ю. Д., Путляев В. И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука, 2006.

40. *Ормонт Б. Ф.* Современное учение о химических индивидах // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7.
41. *Угай А. Я.* Особенности химии немолекулярных (координационных) структур // СОЖ. 1991. № 3.
42. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4.
43. Режим доступа: http://www.nirhtu.ru/external/onh/science/Ermakov_AI_list5.htm, 12.01.2011 г.
44. Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/r/rentgenografiya/>
45. Режим доступа: http://www.diclib.com/cgi-bin/d1.cgi?l=en&base=foreign_ru&page=showid&id=8076
46. Режим доступа: http://proceramic.ru/spravochnik/keramicheskie_materialy/struktura_svoystva2/
47. Режим доступа: <http://works.tarefer.ru/82/100174/index.html>

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая монография – первая и, пожалуй, единственная работа за последние четыре десятилетия, в которой проведен достаточно обширный сравнительный анализ используемой в химической литературе терминологии и толкований основных химических понятий и определений. Выполненное нами исследование обнаружило удручающую картину: *в химической литературе нет ни одного важного для химии понятия, которое имело бы четкое, т. е. однозначно толкуемое, и не искаженное при дальнейшем применении определение.*

В разных, а иногда даже в одном и том же, источниках информации одинаковые по написанию термины и понятия могут иметь разное, иногда прямо противоположное, значение. Противоречивые толкования большинства понятий, в том числе таких, как «молекула», «макромолекула», «полимер», «индивидуальное химическое соединение», «химический индивид», «однородность» и многие другие, являются не исключением, а типичным явлением.

В химии до сих пор не сформулированы общепризнанные критерии отличия химических соединений от механических смесей, т. е. отсутствуют определения понятий «химическое соединение» и «химическая структура». В начале XXI в. в учебниках и словарях появились определения, согласно которым химическое соединение – это соединения постоянного состава, хотя еще 100 лет назад были открыты химические соединения переменного состава! Каким же удивительным образом шла эволюция представлений о химическом соединении, если во внимание не были приняты ни учения Д. И. Менделеева и Н. С. Курнакова о соединениях переменного состава, ни достижения современной химии, доказавшей существование немолекулярных соединений!

Интернет, будучи сегодня самым доступным источником информации, тиражирует несостоятельные и невежественные представления, которым трудно что-либо противопоставить. Даже представительные издания, такие, например, как «Химическая энциклопедия», либо вообще не содержат определений некоторых понятий («химический индивид», «химическое соединение» и др.), либо содержат противоречивые формулировки, либо предлагают несогласованные друг с другом определения взаимосвязанных по-

нятий («молекула полимера» – «макромолекула, или гигантская молекула кристалла» – «полимер» – «кристаллический полимер» – «полимерная сетка» и т. д.).

Учение Н. С. Курнакова о дальтонидах и бертоллидах, химических индивидах и химических соединениях было перетолковано и в искаженном виде представлено как общепризнанное. Сегодня якобы принадлежащие Н. С. Курнакову представления признаны устаревшими, а действительно им высказанные – в духе времени «приватизированы» современными «химиками» и без ссылки на ученого провозглашены «новым взглядом».

Концепция химической организации вещества, разработанная В. И. Кузнецовым в рамках системно-структурного метода, создающего основу для логического и последовательного подхода к проблемам химических соединений и химических систем, не получила развития.

Современные учебные программы по курсу «Строение вещества» решают проблемы простым устранением прилагательного «химического», исключая тем самым необходимость обращаться к таким терминам, как «химическое вещество», «химическое соединение», «химическая система», «химическое строение» и т. д.

Состояние понятийного аппарата в химии в настоящее время нельзя сравнить иначе, чем с полным беспорядком, хаосом. Подобное заключение подтверждается собранным в монографии материалом, его анализом и конкретными выводами. Вполне возможно, что отдельные комментарии, суждения автора могут оказаться неточными или даже ошибочными. Это не повлияет на оценку и общий характер представленной здесь картины.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Понятия «соединение химическое», «индивидуальное химическое соединение»

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|--|
| 1 | <p><i>Химические соединения</i> – это сложные вещества, существующие в виде:</p> <p>А) фаз постоянного состава (молекулярные и другие структуры);</p> <p>Б) дальтоновских точек переменного состава;</p> <p>В) фаз переменного состава, не имеющих дальтоновских точек, но резко (скачками) отличающихся по строению (и свойствам) от исходных простых веществ</p> | Из доклада <i>Б. Ф. Ормон-та</i> на совещании в ИОНХ им. Н. С. Курнакова, Москва, 1953 г. | Подчеркивается, что классическое определение фазы как однородной части гетерогенной системы, ограниченной поверхностью раздела, потребует пересмотра |
| 2 | <i>Химическое соединение</i> есть качественно новое соединение атомов одного или нескольких химических элементов, получающееся в результате образования стабильных (в условиях взаимодействия) электронных конфигураций взаимодействующих атомов (молекул) и объединения этих атомов в дискретные микромолекулы или в гигантские полимолекулы постоянного или переменного состава | Из доклада <i>Е. С. Макарова</i> на совещании в ИОНХ им. Н. С. Курнакова, Москва, 1953 г. | |
| 3 | <p>Согласно представлениям классической химии <i>соединение химическое</i> – это химически индивидуальное вещество, состоящее из атомов различных элементов.</p> <p>Важный признак химического соединения – однородность.</p> <p>В огромном большинстве случаев соединения химические следуют простому, постоянному и кратным отношениям. Такие соединения химические называют <i>дальтонидами</i> (по терминологии Н. С. Курнакова).</p> <p>Кроме определенных, существуют неопределенные соединения химические или <i>бертоллиды</i>.</p> | Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 951. | <p>В последней редакции «Химической энциклопедии» понятия «соединение химическое» и «индивидуальное химическое соединение» отсутствуют.</p> <p>Однако в статье о нестехиометричности понятия «дальтониды» и «бертоллиды» определены иначе (см. табл. П4)</p> |

| | | | |
|---|--|---|--|
| 4 | <p>В последнее время многие ученые разделяют представления о химических соединениях, полагая, что к ним относятся все вещества, в которых атомы одного или нескольких элементов соединены между собой тем или иным типом химической связи</p> | | |
| | <p>Первые систематические исследования способности металлов образовывать друг с другом соединения были предприняты Г. Тамманом (1906 г.).</p> <p>Между интерметаллическими фазами с узкими интервалами гомогенности и обычными соединениями не удается провести резкой границы, поэтому с самого начала такие интерметаллические фазы стали считать <i>химическими соединениями</i>.</p> <p>Наличие (практическое) стехиометрического состава у типичных интерметаллических соединений обусловлено не столько природой валентности, сколько атомными радиусами компонентов и строением решетки. Если вследствие различных радиусов атомов, из которых состоит решетка, последняя не обнаруживает дефектов структуры, то вещество должно обладать практически постоянным составом. Если дефекты структуры могут проявляться в значительном числе, то состав соответственно может колебаться.</p> <p>С химической точки зрения, это не означает никакого существенного различия, и поэтому нет никакого препятствия для того, чтобы распространить понятие химического соединения на интерметаллические фазы с любой величиной интервала гомогенности, поскольку их удается свести к решетке с определенным соотношением компонентов. Такая «идеальная» решетка, полученная в результате устранения дефектов в расположении атомов, дает тогда химическую формулу соответствующего соединения.</p> <p>Не удается провести границы между интерметаллическими фазами с (практически) полностью разупорядоченным расположением атомов и фазами с сильными дефектами структур, поэтому целесообразнее всего распространить понятие химического соединения и на эти фазы.</p> | <p><i>Ремп Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. С. 28 и др.</i></p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|--|------------|
| | <p>Формулы интерметаллических соединений даже почти постоянного состава не удается определить аналитически. Это оказывается возможным часто только при помощи структурных определений.</p> <p>Ограничивать понятие химического соединения интерметаллическими фазами с постоянным составом не рекомендуется на том основании, что в связи с непрерывным усовершенствованием методов исследования все время растет число интерметаллических фаз, в которых удается установить заметно протяженные интервалы гомогенности, которые ранее рассматривались как фазы постоянного состава.</p> <p>Ввиду чрезвычайной склонности металлов взаимно обмениваться атомами в своих кристаллических решетках кажется вообще сомнительным, чтобы могли существовать в заметном количестве интерметаллические фазы строго постоянного состава.</p> <p>Интерметаллические фазы подходят под понятие химического соединения в том случае, если последнее определить следующим образом: <i>химическое соединение</i> – это сложное гомогенное вещество, свойства которого не могут быть непрерывно переведены в свойства одной из его составных частей изменением состава</p> | | |
| 5 | <p>Любое соединение в общем виде можно однозначно описать, если указать:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) порядок связи данного числа атомов; 2) тип химических связей; 3) конфигурацию асимметрических атомов или жестких центров; 4) конформацию; 5) топологию. <p>Химическая топология рассматривает различие в строении и свойствах соединений, которые идентичны по признакам 1, 2, 3 и, несмотря на это, не могут претерпевать взаимного превращения за счет конформационных изменений</p> | Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы. М.: Мир, 1973. С. 15 | |

| | | | |
|---|---|--|--|
| 6 | <p>Химическое соединение – это качественно определенное вещество, состоящее из одного или нескольких химических элементов, атомы которых за счет обменного взаимодействия (химической связи) объединены в частиц – молекулы, комплексы, первичные кристаллы или иные агрегаты (С. 205).</p> <p>Квантовая теория показала, что химическое соединение отличается от любой смеси тем, что оно характеризуется межатомным взаимодействием, позволяющим за счет перекрывания волновых функций валентных электронов при определенных расстояниях между взаимодействующими атомами (С. 204). Смесь может быть гомогенной и представлять одну фазу, но не быть соединением. И наоборот, система может быть микротетерогенной и представлять собой химическое соединение.</p> <p>На первый план в современной химии выступает понятие не химического индивида, а <i>химического соединения</i>.</p> <p>Под последним подразумевается единая квантовомеханическая система взаимодействующих между собой дискретных частиц (атомов, заряженных и незаряженных атомных групп, молекул, конденсированных систем), между которыми образуются как ковалентные, так нековалентные связи, обусловленные дискретной и волновой природой валентных электронов (С. 200)</p> | <p><i>Шенунова З. И.</i> Химическое соединение и химический индивид. М.: Наука, 1972. С. 200, 204, 205</p> | |
| 7 | <p>В результате тщательной экспериментальной проверки восторжествовала точка зрения Пруста – был признан <i>закон постоянства состава</i>: каждое индивидуальное химическое соединение независимо от метода его получения имеет вполне определенные и постоянный элементный состав. Однако определенному составу может соответствовать несколько химических соединений.</p> <p>В настоящее время в химии играют большую роль так называемые нестехиометрические соединения, т. е. соединения переменного состава, в связи с чем наметилась некоторая ревизия закона постоянства состава и связанных с ним понятий. Однако это обстоятельство не может изменить современного значения закона постоянства состава</p> | <p><i>Карпатьянц М. Х.</i> Введение в общую химию М.: Высш. шк., 1980. С. 9–10</p> | <p>1. Замечание о том, что одному и тому же составу может соответствовать несколько химических соединений, как нам кажется, следовало бы расшифровать. Действительно, одинаковым составом может соответствовать несколько химических структур, которые, собственно, и определяют сущность химических соединений.</p> |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|--|---|
| | | | 2. В учебнике М. Х. Карапетянца и С. И. Дракина «Общая и неорганическая химия» (М.: Химия, 1992) отсутствуют определения химического соединения |
| 8 | <i>Соединение</i> – это такое вещество, которое состоит из атомов двух или нескольких элементов. Эти атомы должны присутствовать в определенных числовых соотношениях, поскольку каждое соединение имеет вполне определенный состав | Полинг А. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 85 | |
| 9 | <i>Химическое соединение</i> – химически индивидуальное вещество, состоящее из атомов различных элементов. Важный признак химических соединений – однородность и постоянство состава | Бусев А. И., Ефимов И. П. Определения, понятия, термины в химии. М.: Просвещение, 1977. С. 107 | |
| 10 | Вещество – вид материи, которая обладает массой покоя. Химия изучает главным образом вещества, организованные в атомы, молекулы, ионы, радикалы. Такие вещества принято подразделять на простые и сложные (химические соединения). <i>Простые вещества</i> образованы атомами одного химического элемента. <i>Сложные вещества</i> образованы разными элементами и могут иметь состав постоянный (стехиометрические соединения, или дальтониды) или меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения, или бертоллиды) | Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. I. С. 361 | |
| 11 | <i>Химическое соединение</i> – однородное вещество постоянного или переменного состава с качественно своеобразным химическим или кристаллохимическим строением, образованное из атомов одного или | Узай А. Я. Особенности химии немoleкулярных координационных структур | Не всегда отсутствие химической связи между элементами химической системы яв- |

| | | | |
|----|---|--|--|
| | <p>нескольких химических элементов; химическое соединение, прежде всего, характеризуется однородностью.</p> <p>Химическому соединению присуще только ему свойственное химическое или кристаллохимическое строение. В химическом строении главное – химическая связь, ее природа. Химические соединения отличаются от смесей именно наличием химической связи.</p> <p>Современное учение не делает принципиального различия между химическими соединениями постоянного и переменного состава. Поэтому состав химического соединения может быть как постоянным (молекула), так и переменным (координационные кристаллы). В этом также заключается характерная черта определения химического соединения</p> | <p>тур // СОЖ. 1996. № 3. С. 28–33</p> | <p>ляется свидетельством того, что система представляет собой смесь, а не унитарное об-разование (топологические соединения)</p> |
| 12 | <p>Химическое соединение по существу представляет собой фазу, ибо оно всегда однородно. Поэтому состав химического соединения может быть как постоянным (молекула), так и переменным (координационные кристаллы).</p> <p>В отличие от твердых растворов химические соединения переменного состава характеризуются присущим только ему кристаллохимическим строением, не свойственным строению компонентов. Поэтому в противоположность твердым растворам свойства соединений переменного состава резко отличаются от свойств составляющих веществ.</p> <p>В химических соединениях главное – это химическая связь.</p> <p>Все простые вещества и химические соединения в чистом виде являются химическими индивидуями</p> | <p>Узай А. Я. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997</p> | |
| 13 | <p><i>Химическим соединением</i> называется атомно-молекулярная система, обладающая следующими признаками:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) система содержит большое число атомов ограниченного числа «сортов»; 2) подразумевается постоянное, определяющее индивидуальность химического соединения распределение атомов по сортам (состав), причем каждому сорту атомов соответствует определенная координа- | <p>Зоркий П. М. О фундаментальных понятиях химии // СОЖ. 1996. № 9. С. 47–56</p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|--|------------|
| | <p>ция (фиксирован вид координационного полиэдра и расположение в его вершинах атомов определенной природы); подразумевается также постоянство структурной формулы молекул, если система их содержит;</p> <p>3) система может существовать в виде одной или нескольких производимых по составу и структуре равновесных (или квазиравновесных) фаз, т. е. в виде одного или нескольких химических веществ.</p> <p>Таким образом, при одинаковом элементном составе различие химических соединений определяется различиями в координации атомов и в строении молекул, различие химических веществ – всей структурной вещества, включая вторую координационную сферу атомов и относительное расположение молекул</p> | | |
| 14 | <p><i>Характеристика химического вещества</i></p> <p>а. Химические вещества состоят из атомов; материя, в которой выделение атомов теряет физический смысл (например, плазма в качестве химического вещества не рассматривается, хотя является, конечно, веществом в более широком смысле слова.</p> <p>б. Химическим веществом в традиционном значении этого термина можно назвать только совокупность бесконечного числа атомов; нередко, хотя и далеко не всегда, атомы объединены в молекулы; в последнем случае вещество – это множество молекул. Вместе с тем в современной химии все чаще изучаются процессы, в которых функционируют отдельные (единичные) молекулы или небольшие ансамбли молекул/атомов (сюда, в частности, относятся некоторые из так называемых наноструктур).</p> <p>Таким образом, химия имеет дело не только с химическими веществами, но и с другими химическими объектами, что следует учесть в более полном ее определении.</p> | Зоркий П. М. Критический взгляд на основные понятия химии // Методологические проблемы химии. 1996. Т. XI, № 3. С. 9 | |

| | | | | |
|----|---|---|--|--|
| | <p>в. Химическое вещество – это гомогенная или микрогетерогенная фаза; но химико, разумеется, интересуют и гетерогенные системы. Такую систему тоже иногда называют веществом, но без эпитета «химическое» (к числу таких веществ относятся многие материалы).</p> <p>Некоторые разделы химии (например, химия поверхности или коллоидная химия) имеют дело с гетерогенными системами определенного типа и формируются именно по этому признаку.</p> <p>г. Понятие фазы и, соответственно, химического вещества обычно относят к стабильному (равновесному) состоянию, но очень часто, особенно в последние годы, предметом исследования становится нестабильное (неравновесное) или метастабильное состояние</p> | | | |
| 15 | <p><i>Сложное вещество</i> – форма существования химических соединений, молекулы которых включают атомы различных элементов</p> | <p><i>Крылов В. К., Ю. Н. Кукушкин, Панина Н. С.</i> Толковый химический словарь для всех. М.: Высш. шк., 1999. С. 301</p> | <p>Материал из Википедии</p> | |
| 16 | <p><i>Химическое соединения (сложное вещество)</i> – химически индивидуальное вещество, состоящее из атомов различных элементов.</p> <p>Важный признак химического соединения – однородность и постоянство состава</p> | | | |
| 17 | <p>1. Ж. Пруст установил закон постоянства состава: любое индивидуальное химическое соединение обладает строго определенным, неизменным составом, прочным притяжением составных частей (атомов) и тем отличается от смесей.</p> <p>Но Н. С. Курнаков в результате точнейших физико-химических исследований соединений, состоящих из двух металлов, установил образование настоящих индивидуальных соединений переменного состава и нашел границы их однородности. Химические соединения переменного состава он назвал <i>бертоллидами</i>, а постоянного состава – <i>дальтонидами</i>.</p> | <p>Режим доступа: http://www.bestreferat.ru/referat-23688.html 10.02.2009 г.</p> | <p>1. Н. С. Курнаков не устанавливал образования индивидуальных химических соединений переменного состава, он расширил представления о химическом индивиде, что совсем не одно и то же. Тем более неуместно определение «настоящих», которое в данном контексте воспринимается так, как будто соединения по-</p> | <p>1. Н. С. Курнаков не устанавливал образования индивидуальных химических соединений переменного состава, он расширил представления о химическом индивиде, что совсем не одно и то же. Тем более неуместно определение «настоящих», которое в данном контексте воспринимается так, как будто соединения по-</p> |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|--|
| | <p>2. Суть проблемы химических соединений состоит не столько в постоянстве (непостоянстве) химического состава, сколько в физической природе химических связей, объединяющих атомы в единую квантовомеханическую систему – молекулу. Химические связи – обменное взаимодействие электронов, обобщение валентных электронов, «перекрытие электронных облаков».</p> <p>Число химических соединений огромно. Они отличаются как составом, так и химическими и физическими свойствами. Но <i>химическое соединение</i> – качественно определенное вещество, состоящее из одного или нескольких химических элементов, атомы которых за счет химической связи объединены в частицы – молекулы, комплексы, монокристаллы или иные системы.</p> <p>Химические соединения могут состоять как из многих, так и из одного элемента</p> | | <p>стоянного состав «не настоящие», а Н. С. Курнаков открыл «настоящие», т. е. с переменным составом, соединения.</p> <p>2. Действительно, суть проблемы не столько в постоянстве или непостоянстве состава, сколько в образовании унитарной системы, представляющей собой единую квантовомеханическую систему. Однако эта система может представлять собой не только молекулу, что и подтверждается последующим текстом, явно несогласованным с первоначальным утверждением. Кроме того, унитарная система может быть образована без химических связей, т. е. ее элементы могут быть объединены топологически</p> |
| 18 | <p>Пруст в споре с Бертолле высказал утверждение, что вещество, независимо от способа получения, обладает одним и тем же составом; на основании данных о составе строилась его химическая формула с постоянным количественным соотношением элементов. Поэтому соединения постоянного состава были названы стехиометрическими. Соединения постоянного состава являются веществами молекулярного строения. Закон постоянства состава и стехиометричность долгие</p> | <p><i>Ахметов Н. С.</i> Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001. С. 284</p> | |

| | | | |
|----|---|--|--|
| | <p>время считались незбылемыми. Однако в начале XX в. Н. С. Курнаков на основании своих исследований пришел к выводу о существовании нестехиометрических соединений, т. е. характеризующихся переменным составом. Соединения постоянного состава Н. С. Курнаков назвал <i>далтонидами</i>, нестехиометрические соединения были названы <i>бертоллидами</i></p> | | |
| 19 | <p><i>Соединения</i> – совокупность атомов, связанных между собой определенным типом химических связей и в определенных количественных соотношениях</p> | <p><i>Оганесян Э. Т.</i> Химия: краткий словарь. Ростов н/Д.: Феникс, 2002. С. 273</p> | |
| 20 | <p><i>Вещество</i> – это совокупность одинаковых молекул или кристаллов, состоящих из одного (простое вещество) или нескольких (сложное вещество) химических элементов</p> | <p><i>Павлов Н. Н.</i> Общая и неорганическая химия. М.: Дрофа, 2002. С. 4</p> | <p>Определения химического соединения и химического индивида отсутствуют</p> |
| 21 | <p><i>Химическое соединение</i> – однородное вещество постоянного или переменного состава с качественно своеобразным химическим или кристаллохимическим строением, образованное из атомов одного или нескольких химических элементов. Химическое соединение прежде всего характеризуется однородностью. В «Основах химии» 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, однородным во всех своих мельчайших частицах. Это есть единственное определение, какое можно дать химическому соединению, и в этом отношении неопределенные соединения также совершенно ему подчиняются».</p> <p>Таким образом, основатель современной химии Д. И. Менделеев отмечал существование однородных неопределенных соединений, т. е. веществ переменного состава в области гомогенности. К тому же современное учение о фазах не делает принципиального различия между химическими соединениями постоянного и переменного состава. А химическое соединение, по существу, представляет собой</p> | <p><i>Узай Я.</i> Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2004. С. 21–22</p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|----------|------------|
| | <p>фазу, ибо оно всегда однородно. Поэтому состав химического соединения может быть как постоянным (молекулы), так и переменным (координационные кристаллы). В этом также заключается характерная черта определения химического соединения.</p> <p>Однако к фазам переменного состава относятся и растворы. В газовых растворах, несмотря на их однородность, имеется смесь молекул (например, молекул кислорода, азота, диоксида углерода и т. п. в воздухе). В жидких растворах отсутствуют молекулы с качественно новым химическим строением по сравнению с химическим строением исходных компонентов. Однако в растворах неорганических веществ часто возникают новые структурные образования (неопределенные сольваты, гидраты, гидрированные ионы и т. д.), не относящиеся к типическим новообразованиям.</p> <p>Твердые растворы обладают кристаллохимическим строением компонента-растворителя.</p> <p>В отличие от твердых растворов химическое соединение переменного состава характеризуется присутствием только ему кристаллохимическим строением, не свойственным строению компонентов. Поэтому в противоположность твердым растворам свойства соединений переменного состава резко отличаются от свойств составляющих веществ.</p> <p>Наконец, классическая химия к химическим соединениям относилась лишь химические индивидуиды, состоящие из атомов различных элементов. В действительности понятие химического соединения относится к соединению атомов друг с другом.</p> <p>Химическому соединению присуще только ему свойственное химическое или кристаллохимическое строение. В химическом или кристаллохимическом строении главное – это химическая связь, ее природа. Именно химические соединения характеризуются наличием химической связи</p> | | |

| | | | |
|----|--|--|--|
| 22 | Закон постоянства состава утверждает, что всякое химическое соединение, независимо от способа получения, всегда содержит определенные элементы с одинаковым отношением масс | Горбунов А. И., Филиппов Г. Г., Федин В. И. Химия. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. С. 14 | |
| 23 | <p><i>Индивидуальное чистое вещество</i> обладает определенным набором характеристических свойств. От чистых веществ следует отличать <i>смеси веществ</i>, которые могут состоять из двух или большего числа чистых веществ, сохраняющих присущие им свойства. Чистыми веществами называются вещества, которые при проведении физических методов не разделяются на два или более других веществ и не изменяют своих физических свойств.</p> <p>В природе не существует абсолютно чистых веществ. Например, так называемый особо чистый алюминий все еще содержит 0,001 % примесей других веществ. Таким образом, абсолютно чистое вещество – это абстракция. Правда, когда речь идет о каком-либо веществе, то химия пользуется этой абстракцией, т. е. считает, что вещество истинно чистое, хотя практически берется вещество с некоторым содержанием примесей. Конечно, химик должен стремиться использовать в своей практике по возможности чистые вещества, содержащие минимальное количество примесей. Следует учитывать, что даже незначительное содержание примесей может существенно изменить химические свойства вещества</p> | Сайт школы-гимназии № 42. Режим доступа: http://gim42.ru/?cat=23&paged=2 | |
| 24 | <p><i>Химическое вещество</i> – вещество, состоящее из частиц, содержащих атомные ядра.</p> <p><i>Индивидуальное вещество</i> – химическое вещество, состоящее из химических частиц, одинаковых по составу и строению. В настоящее время в химии нет общепринятого всеобъемлющего определения этого понятия. Индивидуальные химические вещества часто называют просто веществами.</p> <p>Химические вещества могут содержать атомы только одного химического элемента или атомы разных элементов. По этому признаку</p> | Жуков С. Т. Химия. 8–9-й класс: Экспериментальный учебник. М., 2002. Режим доступа: www.chem.msu.su/rus/school/zhu kov 25.05.2009 г. | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|------------|
| | <p>вещества делят на простые и сложные. Простое вещество – вещество, в состав которого входят атомы только одного элемента. Простые и сложные вещества могут иметь молекулярное и немолькулярное строение.</p> <p>Индивидуальные химические вещества часто называют просто веществами.</p> <p>Раствор – однородная смесь нескольких веществ, перемешанных на атомно-молекулярном уровне</p> | | |
| 25 | <p>Все индивидуальные вещества имеют постоянный качественный и количественный состав независимо от способа их получения. На основании этого закона состав веществ выражается химической формулой с помощью химических знаков и индексов.</p> <p>Закон постоянства состава справедлив для веществ молекулярного строения. Наряду с веществами, имеющими постоянный состав, существуют вещества переменного состава. К ним относятся соединения, в которых чередование нераздельных структурных единиц (атомов, ионов) осуществляется с нарушением периодичности.</p> <p>В связи с наличием соединений переменного состава современная формулировка закона постоянства состава содержит уточнения: «Состав соединений молекулярного строения, то есть состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолькулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения»</p> | Режим доступа: www.chemistry.ssu.samara.ru/chem 01.06.2009 г. | |
| 26 | <p><i>Индивидуальные вещества и смеси</i></p> <p>В химии принято разделять все объекты изучения на индивидуальные вещества (иначе – соединения) и их смеси. Под индивидуальным веществом понимают абстрактное понятие, обозначающее набор</p> | Материал из Википедии. Режим доступа: ru.wikipedia.org/wiki/Вещество 03.07.2009 г. | |

| | |
|---|--|
| <p>атомов, связанных друг с другом по определенному закону. Каждому веществу присущ набор специфических свойств – объективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличить его от всех других веществ. К наиболее характерным физико-химическим свойствам относятся константы – плотность, температура плавления, температура кипения, термодинамические характеристики, параметры кристаллической структуры. К основным характеристикам вещества принадлежат его химические свойства.</p> <p>Граница между индивидуальным веществом и смесью веществ довольно расплывчата, так как существуют вещества непостоянного состава, для которых, вообще говоря, нельзя предложить точной формулы. Кроме того, индивидуальное вещество остается абстракцией в силу того, что практически достижима лишь конечная чистота вещества. Это значит, что любой конкретный, реально существующий образец представляет собой смесь веществ, пусть и с подавляющим преобладанием одного из них. Несмотря на кажущуюся надуманность этого ограничения, зачастую чистота вещества играет ключевую роль в его свойствах</p> | <p>Материал из Википедии. Режим доступа: http://tradi-tio.ru/wiki/%D0%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F 13.11.2010 г.</p> |
| <p>27</p> <p><i>Простые и сложные вещества</i></p> <p>Среди чистых веществ принято различать простые (состоящие из одного химического элемента) и сложные (образованы несколькими химическими элементами) вещества.</p> <p>Простые вещества следует отличать от понятий «атом» и «химический элемент».</p> <p>Простые вещества представляют собой формы существования элементов в свободном виде; каждому элементу соответствует, как правило, несколько простых веществ (аллотропных форм), которые могут различаться по составу. Очевидно, что простые вещества могут быть одно- и многоатомными.</p> <p>Сложные вещества иначе называются химическими соединениями. Этот термин означает, что вещества могут быть получены с по-</p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|--|------------|
| | <p>мощью химических реакций соединения из простых веществ (химического синтеза) или разделены на элементы в свободном виде (простые вещества) с помощью химических реакций разложения (химического анализа).</p> <p>Простые вещества представляют собой конечные формы химического разложения сложных веществ. Сложные вещества, образующиеся из простых веществ, не сохраняют химические свойства составляющих веществ</p> | | |
| 28 | <p>Под <i>химическим соединением</i> в настоящее время понимают индивидуальное вещество, в котором атомы одного (например, N₂ и O₂) или различных (H₂SO₄, KCl) элементов соединены между собой химической связью. Состав химических соединений в огромном большинстве случаев подчиняется законам постоянства состава и кратных отношений.</p> <p>Проблема химического соединения до недавнего времени не вызывала споров у ученых. Было общепринято, что нужно относить к химическим соединениям, а что – к «простым телам», или смесям.</p> <p>Однако применение современных физических методов исследования веществ обнаружило физическую природу химизма, а именно: атомы объединяются в молекулы как единую квантовомеханическую систему внутренних сил – химические связи, а они представляют собой проявление волновых свойств валентных электронов.</p> <p>В результате раскрытия физической сущности химической связи классическое понятие молекулы изменилось. Молекулой по-прежнему называют наименьшую частицу вещества, способную определять его свойства и существовать самостоятельно. Но теперь в число молекул включают и такие квантовомеханические системы, как ионные, атомные и металлические монокристаллы и полимеры, образующиеся за счет водородных связей. Поэтому некоторые неорганиче-</p> | Бондарев В. П. Концепции современного естествознания: Учеб. пособие. М.: Альфа-М, 2003. Режим доступа: http://lib.socio.msu.ru/library?e= | |

| | | | |
|----|---|---|--|
| | ские вещества (оксиды, хлориды, сульфиды, нитриды металлов) относятся к веществам молекулярного строения, не имеющим постоянного состава. Молекулы и атомы в твердых телах столь близки, что часто сливаются. При этом соседние электронные конфигурации перекрываются так сильно, что все твердое вещество следует рассматривать как одну большую молекулу | | |
| 29 | Определения химического соединения и химического индивида отсутствуют | Коровин Н. В. Общая химия. М.: Высш. шк., 1998 | Победитель конкурса учеников! |
| 30 | <i>Молекулы и химические соединения</i> Следует уточнить понятия молекулы и химического соединения. <i>Соединение</i> – нейтрально, оно включает частицы с ковалентной или ионной связью, например NaF (состоит из ионов Na^+ и F^-), CO (ковалентная двухатомная молекула), SF_6 (ковалентная многоатомная молекула) и т. д. Молекула – дискретная частица, и из этих трех химических соединений только CO и SF_6 состоят из молекул. Молекула является нейтральной частицей, которая получается при образовании ковалентной связи между одним или несколькими атомами | Хаускрофт К., Констебл Э. Химия. М.: Мир, 2002. С. 35 | Издание считается лучшим зарубежным учебником по химии, однако определение понятия «соединение» вряд ли можно рассматривать как приемлемое, хотя бы по той причине, что оно не учитывает частицы с металлической связью, а также молекулы без химической связи. Понятие «молекула» также несостоятельно в силу того, например, что не предусматривает существование комплексных соединений, в которых молекулы образованы с помощью координационной связи |

Понятия «химический индивид», «индивидуальное вещество», «химическое вещество»

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|-------|---|---|---|
| 1 | <p>Слово «индивид» происходит от лат. <i>individuum</i> – неделимое и означает единое, неразделенное существо. По определению Дробиша, это «отдельно существующий объект, ниже которого не имеется дальнейших видов». Таким образом, в химии, совершенно так же, как в минералогии, зоологии и других естественных науках, индивид должен представлять реально существующий объект, с которого начинается исследование. Если встать на эту точку зрения, то класс индивидов, отвечающих соединениям постоянного состава, ни в каком случае не может исчерпывать всей современной химической области.</p> <p>В реальной действительности непосредственным начальным объектом химического или, правильнее, физико-химического изучения является фаза. По предложению Гиббса, под этим названием подразумеваются однородные тела равновесных систем, ограниченные плоскими поверхностями раздела друг от друга.</p> <p>По мнению чешского химика Вальда, высказанному в 1897 г., химический индивид представляет собой фазу, сохраняющую примерно постоянный состав при изменениях равновесной системы. Это определение открывает нам новый путь для познания природы химического соединения. Естественно-научное, чисто классификационное понятие о фазе встречается здесь с математическим понятием об определенном соединении.</p> <p>Самостоятельно существующая фаза является носителем индивидуальных свойств и веществным проявлением идеального комплекса атомов или составных частей, которые мы принимаем в соединении.</p> | <p>Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 16–21</p> | <p>После слов, выделенных полужирным курсивом, у Н. С. Курнакова следует сослаться на работу <i>Duhem P.</i> Le mixte et la combinaison chimique: Essai sur l' evolution d' une idée. Paris, 1902. P. 190–193. То есть это положение принадлежит не Н. С. Курнакову</p> |

| | | | |
|---|---|--|--|
| | <p>Многие из существующих определенных соединений открыты по их реакциям или по диаграммам свойств, но до сих пор не получены нами в виде отдельных индивидов. Для доказательства существования последних необходимо выделить их в форме отдельных, независимых фаз.</p> <p>Во многих случаях одному соединению может принадлежать несколько индивидуальных его проявлений (или индивидов) в виде фаз, например физических состояний, полиморфных разновидностей, связанных общностью состава и взаимными переходами. Поэтому первый задачей химического исследования сложной системы и является установление генетической связи между существующими фазами и классификацией индивидов.</p> <p>Однако до сих пор индивидуальность совершенно условно принималась химиками только за классом фаз, заключающим или простые тела (элементы), или определенные соединения, подчиняющиеся закону кратных отношений Дальтона. Обширную категорию расщеплений обычно относили к физически однородным смесям и ставили их особняком. Между тем учение о фазах не делает принципиального различия между телами постоянного и переменного состава.</p> <p><i>Химический индивид</i>, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет собой фазу, которая обладает сингулярными точками на линиях ее свойств. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы</p> | | |
| 2 | <p>Понятие индивидуальности играет в химии столь же важную роль, как понятие вида в естественных науках:</p> <ul style="list-style-type: none"> – как определить отчетливо и точно данную физико-химическую систему? Это – проблема индивидуальности в химии; – как осуществить такую систему? Это – проблема чистого препарата; – как измерить константы такой системы с максимальной правдивостью и точностью? | <p><i>Тиммерманс Ж.</i> Понятие об индивидуальности химического вещества. Л., 1931. С. 8</p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|--|------------|
| | <p>Без больших погрешностей можно определить три типа существующих в природе гомогенных фаз: элементы, соединения, растворы.</p> <p>Проблема индивидуальности в химии, очевидно, чрезвычайно обширна: ее значение тем более велико, что химическая литература полна ошибок в этом отношении: встречаются описания новых соединений, которые на самом деле являются лишь смесями; отождествляются тела, только сходные между собой, и т. п. В доказательство я приведу только мнение, выраженное по этому поводу Ле-Шателье в предисловии к его «Лекциям об углероде» (1908 г.): «Химики-неорганики, находясь в менее благоприятном положении, чем органики, слишком часто позволяют себе увлечься искусственным увеличением числа действительно существующих тел. Если посмотреть большие руководства по химии, то можно смело сказать, что по меньшей мере половины описанных в них веществ никогда не существовало»</p> | | |
| 3 | <p>Химический индивид есть сложное вещество, являющееся результатом химического взаимодействия компонентов, самостоятельно участвующее в равновесии и новых химических реакциях.</p> <p>Понятие химического индивида охватывает следующие типы веществ:</p> <ul style="list-style-type: none"> а) химическое соединение постоянного состава; б) фазы переменного состава, к которым относятся: <ul style="list-style-type: none"> – <i>далтонид</i> – фаза, отличающаяся тем, что соединение, на котором она основана, лежит в пределах области ее гомогенности; – <i>бертоллид</i> – фаза, обладающая вырожденной сингулярной точкой, соединение, на котором она основана, лежит за пределами границ области ее гомогенности; – <i>нормальные растворы</i>, без ясно выраженных признаков химического взаимодействия | Из доклада <i>Михеевой В. И.</i> на совещании в ИОНХ им. Н. С. Курнакова, Москва, 1953 | |

| | | |
|---|---|--|
| 4 | <p><i>Индивид химический</i> – совокупность однородных тел, состоящих из одного и того же вещества. Каждому химическому индивиду присущи постоянные значения физических свойств, постоянный состав и определенное химическое строение.</p> <p>Понятие об индивиде химическом как о химически чистом веществе впервые вполне отчетливо высказал в 1745 г. М. В. Ломоносов, который считал необходимым «нужные и в химических трудах употребительные натуральные материи сперва со всяким старанием вычистить, чтобы в них никакой посторонней примеси не было, от которой в других действиях обман быть может».</p> <p>В 1787 г. франц. химик А. Лавуазье разделил химические виды, т. е. индивиды химические, на простые (состоящие из одного элемента) и сложные (состоящие из двух и более элементов), причем для обозначения сложных индивидов химических он принял название «соединение». Лавуазье и некоторые его современники в своих исследованиях считали состав сложных индивидов химических постоянным, хотя и не высказывали того в явной форме. В начале XIX в., когда был установлен на опыте закон постоянства состава, впервые высказанный в априорной форме Ломоносовым, понятие «индивид химический» стало в химии одним из основных; главной ее задачей почти на целое столетие сделалось получение возможно большего числа индивидов химических, их изучение и классификация. Огромный фактический материал, накопленный химиками, сосредоточившими все свое внимание на индивидах химических, послужил основой для таких широких обобщений, как молекулярно-атомистическая теория Бутлерова, теория строения и периодический закон Д. И. Менделеева.</p> <p>В начале XX в. работами русского химика Н. С. Курнакова понятие «индивид химический» было значительно расширено и уточнено. Изучая растворы и сплавы методами основанного им анализа физико-химического, Курнаков в 1912–1913 гг. показал, что наряду со сложными индивидами химическими, состав которых отвечает</p> | <p>Большая Советская Энциклопедия. 2-е изд. М.: Сов. энциклопедия, 1953. Т. 18</p> |
|---|---|--|

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|--|--|
| | <p>сингулярным точкам на диаграммах состав–свойство, существуют индивиды химические, состав которых не удовлетворяет законам постоянных и кратных отношений. Такие индивиды химические переменного состава Курнаков назвал бертоллидами, в отличие от дальтонилов, – индивидов химических определенного состава</p> | | |
| 5 | <p>Современная химия характеризуется возможностью осуществлять синтез и изучать свойства вещества в таком широком диапазоне изменения факторов равновесия – температуры, давления и плотности различного рода излучений, что в большинстве систем переменными являются не только состав и свойства различных фаз, но и состав тех химических соединений, которые лежат в основе химизма этих фаз. Это выдвигает необходимость более широкого использования понятия «химический индивид» и делает необходимым дальнейшую популяризацию работ Н. С. Курнакова о химическом индивиде и построение единой системы классификации, терминологии и обозначения фаз переменного состава, отражающих химическую сущность происходящих в пределах их процессов</p> | <p>Михеева В. И. Развитие представлений Н. С. Курнакова о химическом индивиде в современной неорганической химии // ЖНХ. 1962. Т. VII, вып. 4. С. 71–721</p> | |
| 6 | <p><i>Химический индивид</i> – фаза, состоящая из одного вида вещества (химического элемента или соединения). В химической практике под индивидом подразумевают «химически чистые» вещества, состоящие в пределе на 100 % из атомов и молекул определенного вида и обладающие индивидуальным комплексом свойств. Поскольку абсолютная чистота веществ недостижима, то в этом смысле понятие «химический индивид» является идеальным.</p> <p>Индивидам химическим противопоставляются механические смеси и однородные фазы – растворы, состоящие из различных химических индивидов. [Лит.: Доклады на совещании по определению понятия химического соединения // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7. С. 1597]</p> | <p>Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1963. Т. II. С. 242</p> | <p>В последней редакции «Химической энциклопедии» понятие «химический индивид» отсутствует</p> |

| | | |
|---|--|--|
| 7 | <p>В связи с расширением понятия «химический индивид», по сравнению с тем временем, когда оно было введено Н. С. Курнаковым, можно внести и более общее его определение, справедливое на уровне результатов, полученных к настоящему времени.</p> <p><i>«Химический индивид»</i> — это самостоятельно существующая фаза, отражающая состав и свойства химического соединения, лежащего в ее основе».</p> <p>Но это определение, в свою очередь, тесно связывается с определением понятия химического соединения, дать которое в настоящее время очень сложно.</p> <p>За годы, истекшие со времени опубликования Н. С. Курнаковым работы «Соединение и химический индивид», коренным образом изменилось соотношение степени доступности к пониманию этих двух понятий — химического индивида и химического соединения.</p> <p>В 1914 г. не вызывало сомнения определение химического соединения как вещества однородного и постоянного состава и в то же время большинству химиков казалось чуждым понятие химического индивида. Все то, что не удовлетворяло закону постоянства состава, относилось к области технических смесей. В настоящее время, по мере уточнения методик эксперимента устанавливается переменный состав и отклонение от стехиометрии все большего числа «соединений».</p> <p>Несомненно, что в обычной химической практике понятия химического соединения и химического индивида, хотя и не тождественны, но в пределах средней ошибки химического анализа практически совпадают и нет необходимости настаивать на педаггическом употреблении всегда термина «химический индивид».</p> <p>Однако в тех случаях, когда дело идет о фазах со значительным отклонением от стехиометрии, или о веществах, для которых ничтожное отклонение от стехиометрии ведет уже к значительному изменению свойств, правильнее пользоваться термином не «химическое соединение», а «химический индивид» или, что то же самое, «фаза на основе того или другого соединения»</p> | <p>Михеева В. И. Химический индивид и химическое соединение // ЖНХ. 1966. Т. XI, вып 1. С. 10–11</p> |
|---|--|--|

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|-------|---|---|------------|
| 8 | Химические индивидуумы в твердом состоянии существуют в виде простых веществ, химических соединений постоянного и переменного состава с узкой или широкой областью гомогенности | Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 303 | |
| 9 | <p>Простые вещества и соединения представляют собой <i>химические индивидуумы</i>, или <i>индивидуальные вещества</i>. Каждое из них обладает определенным составом, строением и только ему одному присущим набором свойств, обусловленных этим составом и строением.</p> <p>Химические индивидуумы отличаются от механических смесей однородностью, т. е. в их массе нет включений иного состава и строения.</p> <p>Различные образцы одного и того же вещества, представляющего собой <i>химическое соединение</i>, содержат в своем составе одни и те же элементы и всегда в одинаковых пропорциях. При этом каким бы способом мы ни получали данное соединение, оно всегда имеет один и тот же состав. Таков смысл известного закона постоянства состава.</p> <p>Д. И. Менделеев (1886) на основе собственных наблюдений и накопившихся к тому времени многочисленных экспериментальных данных пришел к выводу, что «неопределенные соединения» являются настоящими химическими соединениями, лишь находящимися в состоянии диссоциации. Эта идея получила дальнейшее развитие только в начале XX в. в работах Н. С. Курнакова, утверждавшего, что индивидуальные химические соединения могут иметь как постоянный, так и переменный состав. Первые он назвал <i>дальтонидами</i>, вторые – <i>бертоллидами</i> (в честь основоположников химической науки Дальтона и Бертолле)</p> | Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. С. 9–12 | |
| 10 | Химические индивидуумы отличаются от механических смесей однородностью, т. е. в них нет механических включений другого со- | Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соеди- | |

| | | | |
|----|---|--|--|
| | <p>става и строения. Механическими включениями называют такие частицы вещества, которые изолированы от основного вещества газовой или жидкой пленкой, удерживаемой их поверхностью.</p> <p>Различные образцы одного и того же вещества, представляющего собой индивидуальное химическое соединение, содержат в своем составе одни и те же элементы, причем всегда в одних и тех же пропорциях. Когда и каким бы способом мы ни получали данное соединение, оно всегда будет иметь один и тот же состав. Таков смысл закона постоянства состава. Заметим, что химия надмолекулярных соединений, как и химия в целом, имеет дело только с химическими индивидами.</p> <p>Н. С. Курнаков постулировал существование двух типов индивидуальных химических соединений – дальтоновидов и бертоллидов, указав, что первые имеют постоянный, а вторые – переменный состав</p> | <p>нений. Л.: ЛГУ, 1990. С. 11–14</p> | |
| 11 | <p><i>Химический индивид</i> – фаза, состоящая из одного вида вещества, простого или сложного. Все простые вещества и химические соединения в чистом виде являются химическими индивидами.</p> <p>Химическое соединение, по существу, представляет собой фазу, ибо оно всегда однородно. Поэтому состав химического соединения может быть как постоянным (молекула), так и переменным (координационные кристаллы).</p> <p>В отличие от твердых растворов химические соединения переменного состава характеризуются присутствием только ему кристаллохимическим строением, не свойственным строению компонентов. Поэтому в противоположность твердым растворам свойства соединений переменного состава резко отличаются от свойств составляющих веществ. В химических соединениях главное – это химическая связь</p> | <p>Узай А. Я. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997</p> | |
| 12 | <p>В химии главными объектами изучения являются химические индивиды. Последние противопоставляются механическим смесям и отличаются от растворов, состоящих из различных химических ин-</p> | <p>Узай А. Я. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2004. С. 21</p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|------------|
| | <p>дивидов. <i>Химический индивид</i> представляет собой фазу, состоящую из одного вида вещества – простого или сложного. Все простые вещества и химические соединения в чистом виде являются химическими индивидами.</p> <p>Согласно определению химические индивиды должны быть абсолютно чистыми, что практически не достигается. В этом смысле понятие «химический индивид» является идеальным. Реальный химический индивид всегда содержит примеси</p> | | |
| 13 | <p>Химия определяется иногда как наука, изучающая состав и превращения лишь однородных тел, т. е. таких, которые характеризуются постоянством состава, которые представляют настоящие химические индивиды, и которым присвоено название определенных химических соединений, в отличие от механических смесей и неопределенных химических соединений (см.: <i>Тихвинский</i>. Метод и система современной химии. СПб., 1900. С. 3, 6).</p> <p>С другой стороны, можно найти об этом законе отзыв (Gautier et Chapuy. I. с. Р. 14), что «он представляет не что иное, как тавтологию. В самом деле, нет возможности иметь другого определения “определенного” соединения, кроме того, которое выводится из этого так называемого закона. Физических свойств недостаточно, чтобы характеризовать соединение; так, мы наблюдаем вполне определенные свойства для смеси воды со спиртом, взятых в определенном отношении (по весу), хотя на эту смесь никто никогда не смотрит как на соединение факта, Впрочем, очень замечательного. А именно, многие элементы могут образовывать сложные тела, только соединяясь в определенных пропорциях, остающихся неизменными, каков бы ни был путь получения сложного тела; если один из элементов в избытке, то он остается, как таковой, после акта соединения»</p> | Материалы из Википедии. Режим доступа: ru.wikipedia.org/wiki/10.07.2009 г. Законы и гипотезы химии | |

| | | | |
|----|--|--|--|
| 14 | <p><i>Характеристика химического вещества</i></p> <p>а. Химические вещества состоят из атомов; материя, в которой выделение атомов теряет физический смысл (например, плазма в качестве химического вещества не рассматривается, хотя является, конечно, веществом в более широком смысле слова).</p> <p>б. Химическим веществом в традиционном значении этого термина можно назвать только совокупность бесконечного числа атомов; нередко, хотя и далеко не всегда, атомы объединены в молекулы, в последнем случае вещество – это множество молекул. Вместе с тем в современной химии все чаще изучаются процессы, в которых функционируют отдельные (единичные) молекулы или небольшие ансамбли молекул/атомов (скода, в частности, относятся некоторые из так называемых «наноструктур»).</p> <p>Таким образом, химия имеет дело не только с химическими веществами, но и с другими химическими объектами, что следует учесть в более полном ее определении.</p> <p>в. Химическое вещество – это гомогенная или микрогетерогенная фаза; но химию, разумеется, интересуют и гетерогенные системы. Таковую систему тоже иногда называют веществом, но без эпитета «химическое» (к числу таких веществ относятся многие материалы). Некоторые разделы химии (например, химия поверхности или коллоидная химия) имеют дело с гетерогенными системами определенного типа и формируются именно по этому признаку.</p> <p>г. Понятие фазы и, соответственно, химического вещества, обычно относят к стабильному (равновесному) состоянию, но очень часто, особенно в последние годы, предметом исследования становится нестабильное (неравновесное) или метастабильное состояние</p> | <p><i>Зоркий П. М. Критический взгляд на основные понятия химии // Методологические проблемы химии. 1996. Т. XI, № 3. С. 9</i></p> | |
| 15 | <p><i>Сложное вещество</i> – форма существования химических соединений, молекулы которых включают атомы различных элементов</p> | <p><i>Крылов В. К., Кузюкин Ю. Н., Панина Н. С. Толковый химический словарь для всех. М.: Высш. шк., 1999. С. 301</i></p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|-------|--|---|------------|
| 16 | <p><i>Вещество</i> – это совокупность одинаковых молекул или кристаллов, состоящих из одного (простое вещество) или нескольких (сложное вещество) химических элементов</p> | Павлов Н. Н. Общая и неорганическая химия. М.: Дрофа, 2002 | |
| 17 | <p><i>Химическое вещество</i> – вещество, состоящее из частиц, содержащих атомные ядра.</p> <p><i>Индивидуальное вещество</i> – химическое вещество, состоящее из химических частиц, одинаковых по составу и строению. В настоящее время в химии нет общепринятого всеобъемлющего определения этого понятия.</p> <p>Химические вещества могут содержать атомы только одного химического элемента или атомы разных элементов. По этому признаку вещества делят на простые и сложные. Простое вещество – вещество, в состав которого входят атомы только одного элемента.</p> <p>Простые и сложные вещества могут иметь молекулярное и немолекулярное строение. Индивидуальные химические вещества часто называют просто веществами</p> | Жуков С. Т. Химия 8–9-й класс. Экспериментальный учебник. М., 2002. Режим доступа: www.chem.msu.su/rus/school/zhukov 25.05.2009 г. | |
| 18 | <p>Все индивидуальные вещества имеют постоянный качественный и количественный состав независимо от способа их получения. На основании этого закона состав веществ выражается химической формулой с помощью химических знаков и индексов.</p> <p>Закон постоянства состава справедлив для веществ молекулярного строения. Наряду с веществами, имеющими постоянный состав, существуют вещества переменного состава. К ним относятся соединения, в которых чередование нераздельных структурных единиц (атомов, ионов) осуществляется с нарушением периодичности.</p> <p>В связи с наличием соединений переменного состава современная формулировка закона постоянства состава содержит уточнения: «Состав соединений молекулярного строения, т. е. состоящих из</p> | Материалы из Википедии. Режим доступа: www.chemistry.ssu.samara.ru/chem 01.06.2009 г. | |

| | | | |
|----|---|---|---|
| | молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немoleкулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения» | | |
| 19 | <p><i>Индивидуальные вещества и смеси</i></p> <p>В химии принято разделять все объекты изучения на индивидуальные вещества (иначе — соединения) и их смеси. Под индивидуальным веществом понимают абстрактное понятие, обозначающее набор атомов, связанных друг с другом по определенному закону. Каждому веществу присущ набор специфических свойств — обьективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличить его от всех других веществ. К наиболее характерным физико-химическим свойствам относятся константы — плотность, температура плавления, температура кипения, термодинамические характеристики, параметры кристаллической структуры. К основным характеристикам вещества принадлежат его химические свойства.</p> <p>Граница между индивидуальным веществом и смесью веществ довольно расплывчата, так как существуют вещества непостоянного состава, для которых, вообще говоря, нельзя предложить точной формулы.</p> <p>Кроме того, индивидуальное вещество остается абстракцией в силу того, что практически достижима лишь конечная чистота вещества. Это значит, что любой конкретный, реально существующий образец представляет собой смесь веществ, пусть и с подавляющим преобладанием одного из них. Несмотря на кажущуюся надуманность этого ограничения, зачастую чистота вещества играет ключевую роль в его свойствах</p> | Материалы из Википедии. Режим доступа: ru.wikipedia.org/wiki/Вещество 03.07.2009 г. | |
| 20 | <p>Химическим <i>индивидуумом</i> обычно называют наименьшее количество вещества, повторением которого в пространстве можно воспроизвести данное вещество. Таким образом, химическими индивидуумами будут атомы в атомной решетке простого вещества (поэтому графит</p> | Бондарев В. П. Концепции современного естествознания: Учеб. пособие. М.: Альфа-М, 2003. | Это было бы смешно, если бы не было так грустно... Стыдно за Московский Университет! |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|--|---|
| | и алмаз, которые содержат атомы углерода С в своих кристаллических решетках, являются одним и тем же химическим индивидом) или группы атомов в составе сложного атомного вещества (SiC в решетке карбида кремния), молекулы в веществе молекулярного строения (H ₂ O в воде), ионные пары или более сложные ионные комплексы в ионном веществе (NaCl в поваренной соли, Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O в кристаллической соде) и т. д. | Режим доступа: http://lib.socio.msu.ru/libRARY?e= | (Автор представляет социологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова) |

Понятия «фаза», «гомогенность», «однородность»

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|--|------------|
| 1 | <p>В реальной действительности непосредственным начальным объектом химического или, правильнее, физико-химического изучения является фаза. По предложению Гиббса (1876) под этим названием подразумеваются однородные тела равновесных систем, ограниченные плоскими поверхностями раздела друг от друга.</p> <p>Понятие фазы является более общим, чем современный химический индивид, соответствующий, как мы видели, только веществам постоянного состава или определенным соединениям; оно охватывает также и громадный класс однородных тел переменного состава или растворов. По мнению чешского химика Вальда, химический индивид представляет фазу, сохраняющую примерно постоянный состав при изменениях равновесия системы.</p> <p>Это определение открывает новый путь для познания природы химического соединения. Естественно-научное, чисто классификационное понятие о фазе встречается здесь с математическим понятием об определенном соединении. Самостоятельно существующая фаза является носительницей индивидуальных свойств и веществным проявлением идеального комплекса атомов или составных частей, который мы принимаем в соединении.</p> <p>Многие из существующих определенных соединений открыты по их реакциям или по диаграммам свойств, но до сих пор не получены нами в виде отдельных индивидов. Для доказательства существования последних необходимо выделить их в форме отдельных, независимых фаз.</p> <p>Во многих случаях одному соединению может принадлежать несколько индивидуальных его проявлений (или индивидов) в виде фаз, например физических состояний, полиморфных разностей, связанных общностью состава и взаимными переходами.</p> | Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 6 | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|---|------------|
| | <p>Поэтому первой задачей химического исследования сложной системы является установление генетической связи между существующими фазами и классификацией индивидуальных. Однако до сих пор индивидуальность совершенно условно принималась химиками только за классом фаз, заключающих или простые тела (элементы), или определенные соединения, подчиняющиеся закону кратных отношений Дальтона</p> | | |
| 2 | <p>Руководствуясь воззрениями Д. И. Менделеева на природу растворов, можно рассматривать самостоятельно существующие индивидуальные твердые фазы переменного состава (<i>бертоллиды</i>) как определенные соединения в состоянии диссоциации, но здесь можно также допустить твердые растворы определенных соединений или полиморфных модификаций компонентов, которые являются неустойчивыми в свободном состоянии (или несуществующими)</p> | <p>Куриков Н. С. Введение в физико-химический анализ: Растворы и сплавы. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 120</p> | |
| 3 | <p>В случае реальных твердых фаз, классическое определение понятия «фаза» (гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела) не отвечает свойствам этих фаз. Даже при одном и том же химическом составе твердые фазы могут различаться количеством незанятых узлов решетки, а в некоторых случаях и междоузлий. Они могут различаться также (в случае двух или более сортов атомов) упорядоченным или неупорядоченным и вообще различным расположением атомов в их позициях. Наконец, в случае фазовых переходов, например энантиотропного характера, по обе стороны от точки перехода могут сохраняться очаги неустойчивой структуры. Фазы переменного состава могут отличаться и разным соотношением количества разнородных атомов</p> | <p>Бокий Б. Ф. Современное учение о химическом индивиде и некоторые основные законы химии // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7. С. 1469</p> | |
| 4 | <p>Фаза (термодинамическое понятие) – совокупность гомогенных частиц в <i>гетерогенной</i> системе</p> | <p>Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 374</p> | |
| 5 | <p>Фазы переменного состава, со структурной точки зрения, могут быть трех типов: твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. В случае установления типа твердого раствора кристаллохимический метод дает в руки исследователя простой путь определения состава куриковских «мнимых»</p> | <p>Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 306</p> | |

| | | | |
|---|---|--|--|
| | <p>соединений (или «мнимых» модификаций компонентов) в конкретных случаях. Все-гда в силу кратностей правильных систем точек для «мнимых» соединений коэффици-циенты в формулах будут целочисленными.</p> <p>Каждую фазу переменного состава можно характеризовать пределами (реальны-ми или мнимыми) с целочисленными коэффициентами в формулах. Для бертоллидов таких пределов два (в бинарных системах), для дальтонилов – тоже два. Кроме того, дальтонилов характеризуются еще составом, соответствующим целочисленной даль-тоновской точке.</p> <p>Итак, любую фазу можно характеризовать одним, двумя или тремя целочислен-ными составами. Первый случай относится к фазам постоянного состава, второй – к бертоллидам, третий – к дальтонидам.</p> <p>В последних двух случаях осуществляется непрерывный переход между край-ними пределами или на ограниченном участке. В случае дальтонилов, очевидно, в формуле соединения должны быть указаны границы этого участка. Таким образом, любую фазу бинарной системы переменного состава можно интерпретировать двумя или тремя постоянными составами. Для фаз тройных и многокомпонентных систем соответственно будет больше число предельных составов.</p> <p>Вся кристаллохимическая систематика фаз переменного состава сведется к сис-тематике соединений постоянного состава</p> | | |
| 6 | <p><i>Фазой</i> называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.</p> <p><i>Системой</i> в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокуп-ность веществ.</p> <p>Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенная система состоит из одной фазы, гетерогенная – из нескольких</p> | Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1977. С. 171 | |
| 7 | <p><i>Фазой</i> называют совокупность однородных частей гетерогенной системы, обла-дающих одинаковыми термодинамическими свойствами, например одинаковой теп-лоемкостью.</p> <p>Вещества в твердой фазе, естественно, находятся в твердом агрегатном состоя-нии. Но не всякое твердое вещество может быть отнесено к твердой фазе. Например, янтарь, стекло, с термодинамической точки зрения, представляют собой переохлаж-</p> | Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. С. 144 | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|---|------------|
| | <p>денную жидкую фазу. Вот почему вне термодинамики лучше пользоваться более широким понятием «твердое вещество», чем специальным термодинамическим термином «фаза».</p> <p>Как мы уже отмечали, совершенно недопустимо отождествлять твердую фазу с твердым соединением. Ведь твердая фаза может иметь переменный состав и включать в себя сколько угодно твердых тел разной массы. Но фазы переменного состава – вполне реальные.</p> <p>Фаза переменного состава, как известно, существует в виде твердых тел. Состав твердых тел, принадлежащих к данной фазе переменного состава, не одинаков: он изменяется в некоторых пределах, в которых наблюдается гомогенность фазы. Это так называемые пределы гомогенности. Ясно, что разные образцы фазы переменного состава – твердые тела, из которых состоит данная фаза переменного состава, имеют не одинаковый состав. Твердое же соединение постоянного состава состоит из твердых тел одинакового состава. Если какой-нибудь образец фазы переменного состава, представляющий собой одно достаточно большое однородное твердое тело, раздробить на части, то каждая его часть будет иметь один и тот же состав. Вот эти-то части данного твердого тела и будут относиться к одному и тому же твердому веществу, например, если это – сложное вещество, то к одному твердому соединению, и данное соединение, очевидно, имеет постоянный состав.</p> <p>Поскольку фаза переменного состава состоит из твердых тел разного состава, ясно, что в диапазоне изменения состава гомогенной фазы – в пределах ее гомогенности – существует ряд твердых соединений. Подобные ряды соединений практически бесчисленны, так как каждое твердое соединение может отличаться от других в пределах только на один атом. Твердое же соединение представляет собой совокупность твердых тел одинакового состава, строения и молекулярной массы</p> | | |
| 8 | <p><i>Фаза в термодинамике</i> – совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии. Всякая гомогенная система однофазна, т. е. харак-</p> | Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 608 | |

| | | | |
|----|---|--|--|
| | <p>теризуется отсутствием внутренней поверхности раздела; гетерогенная система состоит как минимум две фазы.</p> <p>Фаза – более общее понятие, чем индивидуальное вещество; во многих случаях одно вещество может существовать в виде различных фаз, например агрегатных состояний, полиморфных модификаций. Фаза может содержать несколько химических соединений</p> | | |
| 9 | <p>Гомогенная система (однородная) состоит из одной фазы, т. е. не содержит частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. Это не означает, что в гомогенной системе отсутствуют любые неоднородности. Тепловое движение частиц, составляющих гомогенную систему, приводит к локальным неоднородностям, обусловленным флуктуациями плотности или концентрации (в растворах), а в случае полярных и асимметричных молекул – и к флуктуациям ориентации.</p> <p>Гомогенная система является макроскопически неоднородной, если она находится во внешнем поле (газ в поле тяготения, поверхностный слой жидкости вблизи границы с другой фазой, тонкие пленки и др.). В этом случае локальные термодинамические характеристики зависят (причем непрерывным образом) от координат рассматриваемого элемента объема. При этом, однако, в системе не имеется частей, разделенных поверхностью раздела, т. е. она остается гомогенной.</p> <p>Гомогенная система может быть изотропной (газы, жидкости) и анизотропной (большинство твердых и жидких кристаллов). Промежуточными между гомогенными системами и гетерогенными системами являются микрогетерогенные системы – мицеллярные системы</p> | Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. I. С. 591 | |
| 10 | <p>В 1876 г. В. Гиббс ввел понятие фазы, под которым имеется в виду совокупность частиц одинакового состава и строения, отделенных от других поверхностями раздела. Состав фазы может изменяться, и первоначально это рассматривалось как образование растворов одного вещества в другом (растворителе). Области растворов в газообразном и жидком состояниях могут распространяться от одного чистого компонента до другого.</p> <p>Еще Д. И. Менделеев рассматривал растворы «как жидкие, непрочные определенные химические соединения в состоянии диссоциации». Для жидких фаз возможна несмешиваемость, т. е. расслоение. Для твердых веществ образование непрерывного ряда растворов двух компонентов друг в друге возможно только в том случае, если компоненты имеют одинаковую кристаллическую структуру.</p> | Ковба Л. М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // СОЖ. 1996. № 6 | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|---|------------|
| | Итоги многолетних работ Н. С. Курнакова и его учеников, посвященные физико-химическому анализу систем, были обобщены Н. С. Курнаковым в докладе «Соединение и химический индивид» (1914), в котором он разграничил понятия «химическое соединение», «химический индивид» и «фаза». По Н. С. Курнакову понятие «фаза» является более общим, чем современный химический индивид, соответствующий только веществам постоянного состава, или определенным соединениям; оно охватывает также и громадный класс однородных тел переменного состава, или растворов | | |
| 11 | Под фазой понимается однородная по химическому составу и термодинамическим свойствам часть системы, отделенная от других частей (фаз) поверхностью раздела; на этих поверхностях скачкообразно меняются свойства системы. Иногда понятие фазы определяют, исходя из идентичности не только термодинамических, но и всех физических свойств | Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия, 1998. Т. V. С. 98 | |
| 12 | На практике же невозможно сформулировать универсальный критерий однородности веществ. На современном языке здесь следовало бы говорить о гомогенных фазах, хотя и микрогетерогенные среды и гетерогенные системы, несомненно, представляют огромный интерес для химии. Понятие «фаза» возникло в классической равновесной термодинамике и в рамках этой области физики (или физической химии) при последовательном феноменологическом подходе представляется достаточно ясным. Однако при рассмотрении структур атомо-молекулярных систем отнюдь не просто выделить среди них однофазные, в особенности в свете новейших данных, которые очень часто свидетельствуют о микрогетерогенности веществ, считающихся однофазными. Кроме того, очень часто приходится иметь дело с нестабильными (неравновесными) или метастабильными состояниями веществ. В итоге понятие фазы мало помогает при характеристике предмета химии. Более того, оно, в свою очередь, требует серьезного нетривиального анализа | Зоркий П. М. О фундаментальных понятиях химии // СОЖ. 1996. № 9. С. 47–56 | |

| | | |
|----|--|---|
| 13 | <p>Что такое «чистое вещество», «индивидуальное вещество», «гомогенное вещество»? По классическому определению (если отвлечься от неизбежного количества присутствия большего или меньшего количества примесей) это вещество, все молекулы которого одинаковы по структуре. Подобное определение, казалось бы, не должно вызывать ни сомнений, ни двусмысленных толкований. И так оно и есть, пока речь идет о низкомолекулярных веществах или даже о многих сравнительно высокомолекулярных. Однако уже на примере глюкозы видно, что дело тут может оказаться не таким простым.</p> <p>Действительно, если речь идет о кристаллической α-D-глюкопиранозе, трудно усомниться в том, что она по всем меркам подходит под определение «индивидуальное вещество». Однако стоит только растворить эту самую глюкозу в воде, как начинается мутаротация, в результате которой мы получим раствор четырех циклических форм моносахарида. Можно ли говорить о нем, как о растворе индивидуального вещества? И да, и нет. Но, может быть, дело в том, что оно находится именно в растворе, где есть еще один компонент – растворитель?</p> <p>Упарим раствор, отогнав воду в вакууме. В остатке мы получим сироп, содержащий все четыре циклические формы. Индивидуально ли такое вещество? По-видимому, нет, так как в нем присутствуют молекулы четырех структурно различных типов – четырех изомеров. При стоянии этот сироп самопроизвольно закристаллизовался, мы опять получили индивидуальную α-D-глюкопиранозу. Как же так: из смеси четырех веществ, не прибегая к химическим или физическим воздействиям, мы снова получили индивидуальное вещество? Видно, с понятием индивидуальности и в самом деле не все обстоит так просто, как кажется.</p> <p>Возьмем синтетический полимер, например полиэтилен. Можно получить полиэтилен высокой степени чистоты. Индивидуален ли такой полимер? Да, в том смысле, что все его молекулы устроены одинаково: это линейные цепи из большого числа звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. И нет, в том смысле, что молекулы в образце полиэтилена различаются по молекулярной массе. Эти различия могут быть велики или малы (в зависимости от молекулярно-массового распределения); но в синтетических полимерах они есть всегда, так как рост каждой отдельной цепи при их синтезе подчиняется закону случая. Таким образом, в образце полимера не только не «все молекулы одинаковы по структуре», но в нем множество различающихся по структуре молекул.</p> | <p><i>Бочков А. Н., Афанасьев В. А., Зайков Г. Е.</i> Микрорегетерогенность. Углеводы. Режим доступа: http://www.xumuk.ru/uglevody/008.html</p> |
|----|--|---|

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|----------|------------|
| | <p>Правда, небольшие вариации молекулярной массы высокомолекулярного соединения при неизменности повторяющейся структуры – это, казалось бы, нечто сравнительно мало существенное. Трудно ведь допустить, чтобы полиэтилен с молекулярной массой 100 000 сильно отличался от полиэтилена с молекулярной массой 99 500 или тем более от смеси двух полиэтиленов с молекулярными массами 99 500 и 100 500. Так что применительно к полимерам понятие «индивидуальное вещество» приходится трактовать расширенно.</p> <p>Но то синтетические полимеры. Часть биополимеров синтезируется в клетке отнюдь не по закону случая. Наиболее известный пример – белки. Сборка их полипептидных цепей происходит на рибонуклеиновой матрице, вследствие чего положение каждой аминокислоты строго детерминировано. Иначе быть не может – ошибка в положении даже одной аминокислоты – уже ЧП, как правило с тяжёлыми и нередко летальными последствиями для клетки. Поэтому белки могут быть получены в истинно индивидуальном состоянии (в том смысле, в котором это понятие применяют для низкомолекулярных веществ).</p> <p>Биосинтез полисахаридов протекает по совершенно иной схеме: здесь нет матрирования, структура и размер молекул управляются иными механизмами. Хотя в большинстве случаев мы мало знаем об этих механизмах, нам известен результат их функционирования. А он принципиально отличен от результата биосинтеза белков.</p> <p>Все изученные к настоящему времени полисахариды отличаются так называемой микротетеротенностью. Это значит, что в любом образце индивидуального (очистенного) всем доступными современной науке методами) полисахарида некоторые количественные параметры, при помощи которых можно описать его структуру, варьируют в некоторых пределах. Чаше всего варьируют молекулярная масса, число разветвлений на макромолекулу, длина боковых цепей, соотношение моносахаридных остатков (если полисахарид не регулярен), степень замещения углеводными остатками (типа эфиров серной кислоты или метиловых эфиров). Поэтому находимые экспериментально структурные характеристики такого типа почти всегда означают результат усреднения по всем имеющимся в изученном образце молекулам полисахарида.</p> | | |

| | | |
|----|---|---|
| 14 | <p>Так, например, если анализ дает для полисахарида молекулярную массу 100 000, это означает, что в образце есть молекулы с массой и 95 000, и 97 000, и 105 000 и т. д. (разумеется эти вариации не непрерывны: «квантом» молекулярной массы в данном случае является одно моносакхаридное звено). Точно так же, если установлено, что в среднем полисахарид имеет 100 разветвлений, в нем можно обнаружить молекулы и с 90, и с 91, и с 92, и т. д. разветвлениями. Истинная картина распределения этих параметров почти никогда не бывает известна (из-за исключительного большого экспериментальных трудностей). Совокупность имеющихся данных, однако, создает впечатление, что структурные вариации в пределах индивидуального полисахарида подчиняются лишь закону случая. Подчеркнем: речь идет лишь о некоторых структурных параметрах, а отнюдь не обо всех</p> | |
| | <p>Индивидуальное чистое вещество обладает определенным набором характеристических свойств. От чистых веществ следует отличать <i>смеси веществ</i>, которые могут состоять из двух или большего числа чистых веществ, сохраняющих присущие им свойства.</p> <p>Смеси веществ делятся на гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные).</p> <p>В гомогенных смесях составные части нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов, поскольку вещества находятся в раздробленном состоянии на микроуровне. Гомогенными смесями являются смеси любых газов и истинные растворы, а также смеси некоторых жидкостей и твердых веществ, например сллавы.</p> <p>В гетерогенных смесях либо визуально, либо с помощью оптических приборов можно различить области (агрегаты) разных веществ, разграниченные поверхностью раздела; каждая из этих областей внутри себя гомогенна. Такие области называются <i>фазами</i>.</p> <p>Гомогенная смесь состоит из одной фазы, гетерогенная смесь состоит из двух или большего числа фаз. Гетерогенные смеси, в которых одна фаза в виде отдельных частиц распределена в другой, называются дисперсными системами. В таких системах различают дисперсионную среду (распределяющую среду) и дисперсную фазу (раздробленное в дисперсионной среде вещество).</p> | <p>Материалы из Википедии. Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F%D0%A7.D0.B8.D1.D1.82.D1.8B.D0.B5._D0.B2.D0.B5.D1.89.D0.B5.D1.81.D1.82.D0.B2.D0.B0._D0.B8._D1.81.D0.BC.D0.B5.D1.81.D0.B8._D0.B2.D0.B5.D1.89.D0.B5.D1.81.D1.82.D0.B2</p> |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|------------|
| | <p>С помощью физических методов разделения можно провести разделение смесей на их составные части, т. е. на чистые вещества. <i>Чистыми веществами</i> называются вещества, которые при проведении физических методов не разделяются на два или более других веществ и не изменяют своих физических свойств.</p> <p>В природе не существует абсолютно чистых веществ. Например, так называемый особо чистый алюминий еще содержит 0,001 % примесей других веществ. Таким образом, абсолютно чистое вещество – это абстракция. Правда, когда речь идет о каком-либо веществе, то химия пользуется этой абстракцией, т. е. считает, что вещество истинно чистое, хотя практически берется вещество с некоторым содержанием примесей.</p> <p>Конечно, химик должен стремиться использовать в своей практике по возможности чистые вещества, содержащие минимальное количество примесей. Следует учитывать, что даже незначительное содержание примесей может существенно изменить химические свойства вещества</p> | | |
| 15 | <p><i>Фазой</i> называется совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом состоянии. Это оправдано одно-временным существованием термодинамически равновесных фаз в многофазной системе: жидкости со своим насыщенным паром; воды и льда при температуре плавления; двух несмешивающихся жидкостей (смесь воды с триэтиламином), отличающихся концентрациями; существованием аморфных твердых веществ, сохраняющих структуру жидкости (аморфное состояние)</p> | Материалы из Интернета. Режим доступа: http://www.xiron.ru/content/view/191/28/ | |

Таблица П4
Понятия «неопределенные соединения» и «определенные соединения», «дальтонииды» и «бертоллиды»,
«нестехиометрические соединения» и «стехиометрические соединения»

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|-------|---|---|---|
| 1 | <p>Не состав фазы характеризует определенное соединение, так как он является вообще переменным, а состав сингулярной, или дальтоновской, точки на диаграмме свойств фазы.</p> <p>На основании совокупности приведенных данных можно сделать обобщение вальд-остовского определения химического индивида, подчиняющегося закону постоянных и кратных отношений.</p> <p>Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярными, или дальтоновскими, точками на линиях ее свойств. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы.</p> <p>Для многих твердых соединений пределы изменений состава фазы настолько незначительны, что совпадают с составом дальтоновской точки.</p> <p>Подобные тела и были до сих пор главным предметом внимания химиков. Но применение физико-химических методов к изучению равновесных систем обнаруживает новые вещества, которые не укладываются в рамки приведенного определения и заставляют нас расширить наши представления о химическом индивиде и соединении</p> | <p>Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 21</p> | <p>Следует иметь в виду, что приведенный источник – доклад Н. С. Курнакова, сделанный в 1914 г.</p> |
| 2 | <p>По аналогии с жидкими системами, изучение твердых фаз или твердых растворов приводит нас к точной, геометрической характеристике определенного недиссоциированного химического соединения.</p> <p>Вследствие изменчивости концентрации фазы нахождение состава соединения посредством обычных препаративных методов не достигает цели. Здесь выступает на первый план основное понятие о сингулярной точке кривых состав-свойство, которые определяют данную фазу. Отсюда вытекает следующее определение: «Недиссоциированное определенное соединение обладает сингулярной точкой, т. е. инвариантом состава принадлежащей ему фазы»</p> | <p>Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940</p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|---|
| 3 | <p>В 1808 г. длительный спор между двумя корифеями французской химии – Бертолле и Прустом, закончился победой Пруста. Ему удалось утвердить в науке свой закон постоянства состава химически чистых соединений. По Прусту принципиально всегда возможно с помощью одних только физических способов выделение соединений определенного состава. Это выделение происходило иногда само собой (выпадение в осадок и т. п.), но гораздо чаще требовало искусственного вмешательства экспериментатора. Способы этого вмешательства и были разработаны в качестве методов выделения химических чистых веществ и очистки их от примесей.</p> <p>Таким образом, одновременно с установлением закона постоянства состава в химии окончательно утвердилось понятие о <i>химически чистом веществе</i>, подчиняющемся в отношении своего весового состава этому закону. По Бертолле, определенный процентный состав связан скорее с физическими, чем химическими силами, и является частным случаем.</p> <p>То, что мы называем теперь процессом очистки химического соединения постоянного состава, т. е. приемы дробной кристаллизации и перегонки, Бертолле считал методом искусственного создания условий для получения постоянного состава.</p> <p>Случай химического соединения непрерывного переменного состава, т. е. неопределенное соединение, не мог быть оценен во времена Бертолле, поскольку не существовало атомной теории и понятия о валентности. Выделение определенных соединений из твердых металлических сплавов на практике оказалось невозможным. Установление их присутствия стало возможным благодаря физико-химическим определениям. Понадобилась методика так называемого физико-химического анализа Н. С. Курнакова, чтобы получить возможное находить в твердых системах сложного состава определенные химические соединения, не выделяя их из состава, т. е. не нарушая его природы путем воздействия различных физических факторов.</p> | <p>Шукарев С. А. Учение об определенных и неопределенных соединениях // Вестник Ленингр. ун-та. 1947. № 5. С. 10–14</p> | <p>По Н. С. Курнакову дальтонид – это фаза переменного состава, содержащая соединение постоянного состава в сингулярной точке, которое, как указано С. А. Шукаревым, обнаруживалось с помощью исследования диаграмм состав–свойство без выделения из фазы.</p> <p>Такие соединения нельзя отнести к обычным, выделяемым препаративными приемами, химическим соединениям</p> |

| | | | | |
|---|--|---|---|--|
| | <p>В эпоху Бертолле такие методы не существовали, и доказательство существования определенных соединений требовало обязательного их выделения. Обычные химически чистые вещества были названы Н. С. Курнаковым <i>дальтонидами</i>, вещества нового открытого им типа – <i>бертоллидами</i>.</p> | | | |
| 4 | <p>Развивая химическую теорию растворов Д. И. Менделеева, Н. С. Курнаков еще в 1912 г. на основании имевшихся к тому времени экспериментальных данных пришел к выводу, что наряду с соединениями постоянного состава (дальтонидами) следует различать класс химических соединений переменного состава (бертоллидов).</p> <p>Относя фазы переменного состава к растворам, не следует забывать указания Д. И. Менделеева о том, что растворы являются химическими соединениями переменного состава – <i>неопределенными соединениями</i>. Д. И. Менделеев писал: «Растворы составляют еще не решенную задачу естествознания, потому что, будучи химическими соединениями, они не подчиняются законам атомизма или кратных отношений и не представляют таких скачков и разрывов, какими отличаются определенные химические соединения».</p> | <p>Макаров Е. С. // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7. С. 1490–1492</p> | | |
| 5 | <p>Изучение диаграмм плавкости двойных металлческих систем показало, что некоторые твердые фазы характеризуются отсутствием максимума на кривой ликвидус и солидус, другие же имеют максимум.</p> <p>Твердые фазы, характеризующиеся максимумом, также делятся на две группы:</p> <ul style="list-style-type: none"> – у одной дистектическая точка подчиняется закону постоянства состава; – у второй имеют место отклонения от этого закона. <p>Фазы второй группы Н. С. Курнаков назвал <i>«неопределенными соединениями»</i> в отличие от <i>«определенных»</i> (первая группа). Для обеих групп соединений он указал, что имеет место изменчивость состава в твердом состоянии, что отличает и от <i>«соединений постоянного состава»</i>.</p> <p>В случае определенных соединений на изотермах диаграмм состав–свойство появляются особые «сингулярные» точки, отвечающие рациональному составу.</p> <p>В случае фаз без максимума на кривой ликвидус, и в случае неопределенных соединений диаграмма состав–свойство будет «несингулярного типа».</p> | <p>Бокан Г. Б. // ЖНХ. 1956. Т. 1, вып. 7. С. 1599</p> | <p>Из данного толкования следует, что:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Н. С. Курнаков назвал определенными соединениями фазы переменного состава; 2) определенные соединения не то же самое, что соединения постоянного состава; 3) дальтониды – определенные соединения, но не соединения постоянного состава. <p>Все три положения в принципе об одном и том</p> | |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|--|---|
| | <p>Максимум на кривых состав–свойство в случае неопределенных соединений будет смещаться, т. е. изменяться по составу, при изменении факторов равновесия. Фазы последних двух типов Н. С. Курнаков предложил называть «<i>бертоллидами</i>», в отличие от «<i>дальтони́дов</i>», или определенных соединений.</p> <p>В последующих работах Н. С. Курнаков, пытаясь понять природу этих фаз, предложил различать бертоллиды с максимумом от бертоллидов без максимума</p> | | же, но для сравнительного анализа потребуются все три варианта изложения |
| 6 | <p style="text-align: center;"><i>Дальтони́ды и бертоллиды</i></p> <p>1. <i>Дальтони́ды (D)</i> – определенные химические соединения, которые характеризуются:</p> <ul style="list-style-type: none"> а) рациональным (т. е. отвечающим простому стехиометрическому отношению компонентов) максимумом на линиях (или поверхностях) ликвидуса и солидуса диаграммы состояния системы; б) сингулярными точками на изотермах ее свойств; в) способностью давать жидкие или твердые растворы с компонентами системы (некоторые авторы предлагают называть эти твердые растворы дальтони́дными фазами, или просто D). <p>2. <i>Бертоллиды (B)</i> – твердые фазы переменного состава, которые характеризуются:</p> <ul style="list-style-type: none"> а) иррациональным (т. е. не отвечающим стехиометрическому отношению компонентов) максимумом на линиях (или поверхностях) ликвидуса и солидуса; б) отсутствием сингулярных точек на изотермах свойств системы. <p>В двойных системах с образованием дальтони́да (рис. 1) максимум <i>M</i> температур <i>t</i> начала и конца кристаллизации отвечает определенному соединению <i>AlmBn</i>, которое дает твердые растворы γ со своими компонентами <i>A</i> и <i>B</i>. На изотермах состав–свойство наблюдаются сингулярные точки S_1 и S_2; точки <i>C, D, F, G</i> отвечают границам, отделяющим однофазную область γ от смесей фаз α и β с γ (α – твердый раствор на основе компонента <i>A</i>, β – то же на основе компонента <i>B</i>).</p> | Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. 1. С. 118–120 | <p>1. Представленная из энциклопедии статья написана С. А. Погодиным.</p> <p>2. В статье рисунки не соответствуют тексту – перепутаны номера рисунков.</p> <p>3. Здесь определенные химические соединения по Н. С. Курнакову, а не классические по Прусту</p> |

В двойных системах с образованием бертоллида γ (рис. 2) пологий максимум M на линиях ликвидуса и солидуса не отвечает какому-либо рациональному отношению компонентов A и B . Изотермы свойств в области однородности фазы γ имеют вид плавных кривых, без сингулярных точек; точки C, D, F, G по-прежнему отвечают границам, отделяющим однофазную область γ от двухфазных $\gamma + \alpha$, $\gamma + \beta$.

Понятия и термины «дальгониды» (в память Дальтона) и «бертоллиды» (в память К. Л. Бертолле) были предложены Н. С. Курнаковым (в 1912–1913 гг.), который вместе со своими учениками открыл и исследовал многочисленные примеры D и B , главным образом в металлических двойных системах



Рис. 1

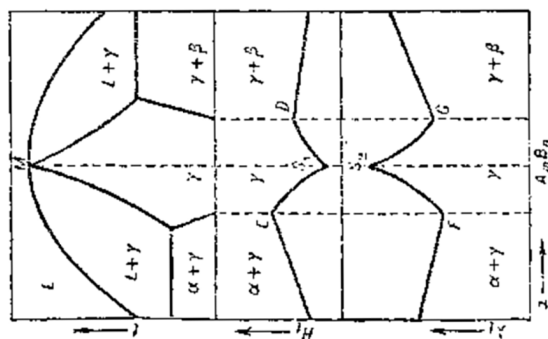


Рис. 2

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|-------|--|--|------------|
| 7 | <p>Лит.: Курнаков Н. С. Собрание избранных работ. М., 1939. Т. 2: <i>Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ</i>. 4-е изд. М.: Л., 1940; <i>Аносов В. Я., Погонин С. А.</i> Основные начала физико-химического анализа. М.: Л., 1947</p> <p>В случае <i>определенных соединений и соединений постоянного состава</i> на изотермах диаграмм «состав–свойство» появляются особые точки, отвечающие рациональному составу. Н. С. Курнаков предложил называть их «сингулярными» точками. В случае <i>неопределенных соединений</i> диаграмма «состав–свойство» будет несингулярного типа. Она может иметь или не иметь максимум на диаграмме. Фазы такого типа Н. С. Курнаков предложил называть <i>бертоллидами</i>, в отличие от <i>дальтонидов</i>, или определенных соединений.</p> <p>Таким образом, к 1913 г. понятия дальтонидов и бертоллидов были уже введены в химию. Было показано, что бертоллиды являются такими же химическими индивидуумами, как дальтониды. Из сказанного выше следует, что понятия «дальтонид» и «бертоллид» относятся к фазам, причем переменного состава. Поэтому использование этих терминов применительно не к фазам, а к компонентам, будет неправильным. Молекулярные соединения не могут иметь переменного состава, поэтому учение Н. С. Курнакова к ним не относится.</p> <p>То обстоятельство, что дальтониды характеризуются обычно составом, отвечающим сингулярной точке, приводит часто к большой путанице. Говоря о рациональном составе дальтонидов и противопоставляя их иррациональным по составу бертоллидам, авторы часто забывают, что рациональный состав дальтоидов относится лишь к одной ординате – сингулярной точке, и что вне этой точки состав их тоже не подчиняется закону постоянного состава, т. е. он в такой же мере, как бертоллид, является иррациональным. Разница здесь лишь в том, что у дальтонида есть сингулярная точка, отвечающая рациональному составу и максимуму на кривой свойств, а у бертоллидов такой рациональной точки нет.</p> | <p>Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 301–303</p> | |

| | | | | |
|---|--|--|--|--|
| 8 | <p>Н. С. Курнаков, следуя определению Бертолле, писал, что ввиду невозможности приписать бертоллидам какой-либо постоянный и рациональный состав, их следует рассматривать в целом как химическое соединение переменного состава. Это первое по времени определение бертоллидов, в котором сделана попытка проникнуть в сущность понятия. Однако это определение весьма несовершенно</p> | <p>Авторитет закона постоянства состава был столь велик, что Курнаков рассматривал интерметаллиды (а позже и исследованные им силикаты переменного состава) как растворы двух или более соединений постоянного состава.</p> <p>По мере того как учение о химическом равновесии развивалось и все шире применялось к процессам, протекающим с участием твердых фаз, становились очевидными трудности концепции соединений постоянного состава.</p> <p>Представления о переменном составе (состав кристалла является функцией T и P, и, строго говоря, всегда изменяется с изменением параметров состояния) бинарных и более сложных кристаллов получили прочную теоретическую базу после того, как Шоттки и Вагнер, используя метод статистической термодинамики, установили взаимосвязь между дефектами кристаллической решетки и нестехиометрией и доказали неизбежность появления нестехиометрии в любых ионных кристаллах.</p> <p>Следует отметить, что закон постоянства состава и другие стехиометрические законы остаются в силе для соединений с молекулярной структурой, тогда как немоллекулярные химические соединения, строго говоря, всегда имеют переменный состав. Надо признать, что влияние стехиометрических законов на формирование химических мировоззрений настолько велико, что и сейчас можно встретить немало специалистов, не понимающих совсем или понимающих неверно специфику поведения твердых тел. Термин «нестехиометрические соединения» используется в отечественной и зарубежной литературе, хотя можно согласиться с утверждением проф. Б. Ф. Ормонта, что он менее удачен, чем термин «соединения переменного состава».</p> | <p><i>Третьяков Ю. Д.</i> Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. С. 8–10</p> | |
|---|--|--|--|--|

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|------------|
| | Можно согласиться и с тем, что традиционная задача физико-химических исследований зависимости «состав–свойство» в применении к соединениям, имеющим молекулярную структуру, должна быть заменена исследованием зависимости «условия синтеза–состав–строение–свойства» | | |
| 9 | <p>В природе существует два типа соединений: <i>определенные</i> и <i>неопределенные</i>, т. е. соединения постоянного и переменного состава.</p> <p>Двойные определенные и неопределенные соединения можно выразить соответственно в виде формул $aA \cdot bB$ и $xA \cdot yB$, где A и B — вещества, образующие соединения, a и b — определенные постоянные числа, x и y — переменные; любые в некоторых пределах числа.</p> <p>В случае силикатов A и B представляют окислы, из них один — SiO_2. Д. И. Менделеев считал «самой первой и главной особенностью» кремнезема способность вступать в соединения с основаниями в различных количествах: «Если окисел мы обозначим через MO, то состав различных кремнеземистых соединений его будет $m\text{MO} \cdot n\text{SiO}_2$».</p> <p>Д. И. Менделеев не отрицал возможности образования в силикатном сплаве определенных химических соединений, в особенности при кристаллизации сплава, но считал это, скорее, частным, чем общим случаем: «Определенные химические соединения суть не что иное, как только предельные формы неопределенных химических соединений»</p> | Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. С. 288–289 | |
| 10 | <p>В начале XX в. Н. С. Курнаков, изучая сплавы металлов, открыл соединения переменного состава. В этих соединениях на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента.</p> <p>В 30-х годах XX в. выяснилось, что соединения переменного состава встречаются не только в соединениях металлов друг с другом, но и среди других твердых тел, например оксидов, соединений металлов с серой, азотом, углеродом, водородом. Для многих соединений переменного состава установлены пределы, в которых может изменяться их состав.</p> | Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1977. С. 24–25 | |

| | | | |
|----|--|---|--|
| 11 | <p>Так, в диоксиде титана на единицу массы титана может приходиться от 0,65 до 0,67 единиц массы кислорода, что соответствует формуле $\text{TiO}_{1,9-2,0}$. Конечно, такого рода формула указывает не состав молекулы (соединения переменного состава имеют не молекулярную, а атомную структуру), а лишь отражает границы состава вещества.</p> <p>Пределы возможного изменения состава у различных соединений различны. Кроме того, они изменяются с изменением температуры.</p> <p>Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений переменного состава, то в этом случае неприменим и закон кратных отношений. Например, титан образует с кислородом несколько оксидов переменного состава $\text{TiO}_{1,9-2,0}$ и $\text{TiO}_{1,46-1,56}$.</p> <p>Ясно, что в этом случае и в подобных случаях закон кратных отношений не соблюдается.</p> <p>Не соблюдается закон кратных отношений и в случае веществ, молекулы которых состоят из большого числа атомов. Например, углеводороды, имеющие формулы $\text{C}_{70}\text{H}_{42}$ и $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$. Числа единиц массы водорода, входящих в этих и подобных им соединениях на одну единицу массы углевода, относятся друг к другу как целые числа, но называть эти числа небольшими нельзя.</p> <p>В это же время, рассматривая типы химического строения различных твердых веществ, С. А. Шукарев пришел к выводу, что высокомолекулярные соединения любого вида – органические и минеральные, ионные или построенные из атомов, соединений гомеополлярными связями, являются <i>неопределенными соединениями</i>.</p> <p>В связи с этим у автора настоящей книги (В. Б. Алесковского. – <i>Е. У.</i>) возникла мысль (1951 г.), не означает ли это, что соединения переменного состава – не что иное, как высокомолекулярные соединения.</p> <p>Вопрос об истинной природе соединений переменного состава оставался открытым. Заметим, что в самом понятии «соединения переменного состава» содержится явное противоречие. Ясно, что одно и то же химическое соединение не может иметь разный состав: его состав всегда один и тот же.</p> | <p><i>Алесковский В. Б.</i> Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. С. 10–11, 169–179</p> | <p>Ю. Д. Третьяков считает термин «соединения переменного состава» предпочтительнее термина «нестехиометрические соединения», (см. п. 7), а В. Б. Алесковский полагает, что его быть не должно</p> |
|----|--|---|--|

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|---|--|
| | <p>Термин менделеевских времен «неопределенное соединение» уже почти забыт. На смену понятию «соединение переменного состава» в наши дни приходит новое понятие «<i>нестехиометрическое соединение</i>».</p> <p>Нетрудно заметить, что все эти названия имеют один и тот же смысл: «неизвестное соединение», во всяком случае, не такое, как обычные соединения постоянного состава, как стехиометрические соединения. Что это за соединения? Нелогичность понятия «соединение переменного состава» бросается в глаза. Как может одно и то же вещество (если оно действительно одно и то же вещество) иметь переменный, разный, т. е. то один, то другой состав?</p> <p>Каждому химiku ясно, что любое индивидуальное соединение (а по Курнакову бертоллиды – индивидуальные соединения) имеет только один-единственный состав. Если данное соединение меняет свой состав, то это значит, что оно превращается в другое соединение.</p> <p>Однако опыт как будто подтверждает факт существования сложных веществ переменного состава.</p> <p>Нетрудно заметить, что каждое твердое вещество, которое до настоящего времени считалось соединением переменного состава, в действительности является не чем иным, как рядом однотипных соединений постоянного состава, количество которых чрезвычайно велико, но не бесконечно.</p> <p>Представление о нестехиометрических соединениях – плод недоразумения. Далее мы увидим, что не существует и соединений переменного состава. Любое химическое соединение, в том числе и атомное, имеет один-единственный состав и одну единственную структуру, которые воспроизводятся, если имеется способ синтеза, который обеспечивает его получение в одном и том же надлежащем энергетическом состоянии</p> | | |
| 12 | <p><i>Нестехиометрические соединения (бертоллиды)</i> – кристаллические фазы переменного состава, в которых отношение количеств разнородных атомов не может быть выражено малыми целыми числами. Как правило, обладают интенсивной окраской, металлическими или полупроводниковыми</p> | Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 375 | Определение неправомерно ограничено: – только кристаллическими фазами, |

| | |
|--|---|
| <p>свойствами, более высокой, по сравнению со стехиометрическими соединениями, реакционной способностью. Наиболее часто встречаются среди бинарных соединений переходных металлов. Из тройных нестехиометрических соединений известны, например, окисные и фторидные «бронзы».</p> <p>К нестехиометрическим соединениям относятся также клатраты</p> | <p>13</p> <p>Один из важных результатов изучения кристаллических структур состоит в признании того, что нестехиометрические соединения не являются редкостью, как это некогда полагали. В самых общих чертах нестехиометрическое соединение можно определить как твердую фазу, которая устойчива в определенной области (по составу).</p> <p>С одной стороны, это определение охватывает все случаи «изоморфного замещения» и все виды твердых растворов, включая такие, состав которых покрывает всю область от одного чистого компонента до другого.</p> <p>В качестве другого предельного случая можно указать на фосфоры (люминесцентные ZnS или ZnS—Cu), которые обязаны своими свойствами неупорядоченному размещению и (или) внедрению примесных атомов, действующих как «электронные ловушки», а также окрашенные галогениды (щелочных и щелочноземельных металлов), в которых отдельные положения галогенидных ионов заняты электронами; эти дефекты присутствуют в очень малой концентрации, часто в пределах от 10^{-6} до 10^{-4}.</p> <p>Для химика-неорганика больший интерес представляет тот факт, что многим простым бинарным соединениям свойственны диапазоны составов, зависящие от температуры и способа приготовления. Нестехиометрия подразумевает структурную неупорядоченность, а часто и присутствие того или иного элемента более чем в одном валентном состоянии. Примеры нестехиометрических бинарных соединений включают много оксидов и сульфидов, часть гидридов и промежуточные твердые растворы внедрения атомов C и N в металлы.</p> |
| <p>– только законом кратных отношений.</p> <p>В данном случае следовало сказать в первую очередь о несоответствии закону постоянства состава, поскольку речь идет о фазе переменного состава</p> | <p>Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 1. С. 14–15</p> |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|--|---|--|
| | <p>Более сложными примерами могут служить различные комплексные оксиды со слоистыми и каркасными структурами, такие как бронзы. Существование зеленого и черного NiO с совершенно различными физическими свойствами, недавнее получение первых стехиометрического FeO и тот факт, что Fe₆S₇ представляет Fe не с избытком S, а с недостатком Fe (т. е. Fe_{1-x}S), – все это вопросы, имеющие очевидное значение для химика-неорганика.</p> <p>Составы и свойства, а фактически и само существование нестехиометрических соединений могут быть поняты только исходя из их структур. Это особенно очевидно в тех случаях, когда нестехиометричность является результатом включения примесных атомов или молекул в кристаллическую структуру. Это может происходить в кристаллах, построенных из молекул конечных размеров или содержащих крупные ионы конечных размеров. Например, если Pd₂Br₄[Ag(CH₃)₃]₂ кристаллизуют из диоксида, кристаллы могут удерживать нестехиометрические количества растворителя в каналах между молекулами, и эти молекулы растворителя могут быть удалены без разрушения структуры. В минерале берилле крупные циклические ионы (Si₆O₁₈)₁₂—упаковываются в колонки, и в каналах может быть окклюдирован гелий. Некоторые кристаллы со слоистыми структурами могут поглощать вещество между слоями. Примеры включают слоистые соединения графита и глинистые минералы. Необычный тип слоистой структуры представляет структура N(CN)₂ · NH₃, в которой между слоями могут располагаться молекулы H₂O, C₆H₆, C₆H₅NH₂ и т. д. Структуры такого рода называют клапратами</p> | | |
| 14 | <p><i>Стехиометрические соединения</i> – химические соединения, атомы которых соответствуют простым пропорциям целых чисел, и потому каждое такое соединение представляет собой точную химическую формулу</p> | <p>Научно-энциклопедический словарь. Режим доступа: http://nls.sci-lib.com/article0004576.html</p> | <p>Некорректное определение, хотя бы по той причине, что в органических соединениях с точной химической формулой, но</p> |

| | | | |
|----|---|---|---|
| 15 | <p>В наши дни физика твердого тела и физико-химическое изучение твердых веществ сливаются в единую теорию твердого тела. Однако эта теория во многом проигрывает, поскольку коренной вопрос о природе твердых соединений она решает в обход основных законов химии, рассматривая подобные объекты как «дефектные соединения», характеризующиеся отклонением от стехиометрического состава. Предполагается, что твердые соединения – это «нестехиометрические» соединения, и неподчинение принципу стехиометрии связано, таким образом, с неотъемлемым свойством твердых соединений. По общему признанию ведущим признаком подобных структур следует считать не состав, а структуру.</p> <p>Представления о том, что такие особенности кристаллического строения вещества, как дефекты, могут влиять на его состав, очень неточно. Это представление – дань времени, ознаменованному яркими достижениями теории твердого тела, связавшей свойства твердого тела с его кристаллической структурой. Сегодня это представление уже не кажется достаточно полным и единственно возможным.</p> <p>Свойства твердых веществ определяются не дефектами, а характером межатомных связей, соединяющих атомы в твердом теле, и зависят от степени многоатомности, т. е. его молярной массы.</p> <p>Переменность состава в ВМС обусловлена сложной смесью соединений – гомологичных, но не идентичных. Гомологи имеют неодинаковый состав, поэтому их смеси имеют переменный состав.</p> <p>Все это не может не навести на мысль, что переменный состав твердых соединений связан вовсе не с дефектами их кристаллического строения – эти соединения могут быть и не кристаллического строения, а с чрезвычайной высокой степенью многоатомности, присущей твердым телам (гигантским молекулам)</p> | <p><i>Алесковский В. Б.</i> Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. С. 15–20</p> | состоящих из большого числа атомов, не соблюдается закон кратных отношений (см. п. 9) |
|----|---|---|---|

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|--|
| 16 | <p>Нестехиометрия – отклонение количественных соотношений между компонентами химических соединений от соотношений, определяемых правилами стехиометрии. Наиболее характерна для молекулярных кристаллических соединений.</p> <p>Устойчивость кристаллических нестехиометрических соединений обусловлена их способностью сохранять свойственную им кристаллическую структуру в некотором концентрационном интервале избытка или недостатка одного из компонентов.</p> <p>Самопроизвольное нарушение стехиометрии в кристаллических соединениях связано с тепло- и массообменом между кристаллами и окружающей средой. Тепловое воздействие на кристалл вызывает термический распад соединений и переход из одной фазы в другую различных по своей природе частиц в неэквивалентных соотношениях. В двойных соединениях отклонение от стехиометрии возникает между катионной и анионной составляющими; в тройных оно может возникнуть между двумя катионами, если каждый из них образует в кристалле свою собственную подрешетку.</p> <p>Нестехиометричность проявляется не только в дефиците или избытке кислорода, но также в неэквивалентности между оксидами, например в PbTiO_3 – между PbO и TiO_2, в $\text{NaA}_{1n}\text{O}_{17}$ – между Na_2O и Al_2O_3. Такой вид неэквивалентности может быть обусловлен удалением одного из оксидов, например PbO из PbTiO_3.</p> <p>Обычно нестехиометрические соединения рассматривают как твердые растворы избыточных атомов компонентов в основном веществе. В таком случае нестехиометрию можно представить как способность кристаллических соединений растворять в себе некоторое количество собственных компонентов. Величины их предельной (равновесной) растворимости ограничивает область стабильного существования нестехиометрической фазы – область гомогенности. Область гомогенности может включать или не включать стехиометрический состав.</p> | Химическая энциклопедия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Сов. энциклопедия», 1990. Т. 2. С. 221–222 | Как видно, здесь дальтониды – нестехиометрические фазы, включающие в себя стехиометрический состав, что явно не согласуется с определением из того же выпуска «Химической энциклопедии», согласно которому дальтонид – стехиометрическое соединение (см. табл. П1, п. 9) |

| | | |
|----|---|---|
| | <p>Обычно нестехиометрические фазы, область гомогенности которых включает в себя стехиометрический состав, относят к <i>дальтонидам</i>, а не включающие его – к <i>бертоллидам</i>. Впервые такое разделение нестехиометрических фаз ввел Н. С. Курнаков, имея в виду, прежде всего, то обстоятельство, что в пределах области гомогенности свойства дальтонида при изменении состава меняются не монотонно, а проходят через экстремальные значения, которым на диаграмме состояния отвечают особые (сингулярные) точки. Курнаков назвал их дальтоновскими, поскольку состав соединений в этих точках удовлетворяет требованиям закона кратных отношений, впервые сформулированного Дж. Дальтоном.</p> <p>В отличие от дальтонида свойства бертоллида, названных так в честь К. Бертолле, в пределах области гомогенности изменяются монотонно, а если и проходят через минимумы или максимумы (обычно слабовыраженные), то соответствующие им составы не подчиняются правилам стехиометрии и сингулярные точки на них отсутствуют.</p> <p>Явление нестехиометрии всегда сопровождается нарушением периодичности кристаллической решетки и возникновением дефектов, с которыми связаны важнейшие свойства нестехиометрических кристаллов.</p> <p>Свойства нестехиометрических кристаллов, обусловленные их дефектностью, используются в различных областях науки и техники. Так, эмиссионные свойства оксидных катодов формируют нарушение стехиометрии оксидов в сторону избытка металла, фоточувствительные мишени некоторых видеоканов представляют собой заселенные дефектами нестехиометрические фазы оксидов или халькогенидов и т. д.</p> <p>В ряде случаев возникновение дефектов стимулируют введением в кристалл посторонних примесей (активаторов). В таких случаях формирование свойств кристалла является результатом взаимодействия дефектов, обусловленных как нестехиометрией, так и посторонними примесями</p> | |
| 17 | <p>Н. С. Курнаков отмечал, что было бы ошибкой считать соединения переменного состава чем-то редким и исключительным. Отчетливо нестехиометрическими соединениями являются оксид и сульфид железа (II). Оксид железа (II) имеет структуру типа хлорида натрия, и его идеализированная</p> | <p><i>Ахметов Н. С.</i> Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001. С. 284</p> |

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|------------|
| | <p>формула FeO. Реальное же соединение имеет состав от Fe_{0,89}O до Fe_{0,95}O. Точно отвечающее формуле FeO соединение вообще неустойчиво и может быть получено в особых условиях. Такие соединения Н. С. Курнаков назвал минимыми. Среди неорганических соединений 95 % не имеют молекулярного строения, и, следовательно, являются <i>нестехиометрическими</i>. Часто отклонения от стехиометрии так невелики, что при химическом анализе их установить не удается</p> | | |
| 18 | <p>«Определенные» соединения могут, по Пру, смешиваться друг с другом в неопределенных отношениях, но продукт такого смешения не химическое соединение, а раствор.</p> <p>Химия определяется иногда, как наука, изучающая состав и превращения лишь однородных тел, т. е. таких, которые:</p> <ul style="list-style-type: none"> – характеризуются постоянством состава, – представляют настоящие химические индивиды, – и которым присвоено название определённых химических соединений, <p>в отличие от механических смесей и неопределённых химических соединений (см.: <i>Тихвинский</i>. Метод и система современной химии. СПб., 1900. С. 3, 6).</p> <p>С другой стороны, можно найти об этом законе отзыв (Gautier et Charpy. I. с. Р. 14), что «он представляет не что иное, как тавтологию».</p> <p>В самом деле, нет возможности иметь другого определения «определенного» соединения, кроме того, которое выводится из этого так называемого закона.</p> <p>Физических свойств недостаточно, чтобы характеризовать соединение; так, мы наблюдаем вполне определенные свойства для смеси воды со спиртом, взятых в определенном отношении (по весу), хотя на эту смесь никто никогда не смотрит как на соединение. Тут, следовательно, нет настоящего закона, а есть констатирование факта, впрочем очень замечательного, а именно, многие элементы могут образовывать сложные тела, только соединя-</p> | <p>Материалы из Википедии. Режим доступа: ru.wikipedia.org/wiki/20.06.2009 г. http://be.sci-lib.com/article110186.html</p> | |

| | | | |
|----|---|---|--|
| 19 | <p>ясь в определенных пропорциях, остающихся неизменными, каков бы ни был путь получения сложного тела; если один из элементов в избытке, то он останется, как таковой, после акта соединения.</p> <p>Еще резче говорит Вальд (Zeitsch. f. Ph. Chom. 1897. № 22. S. 256): «Закон постоянства состава должен рассматриваться как эмпирический закон».</p> <p>Но и это не вполне правильно. Стоит только спросить себя, что делает химик, если какое-нибудь вещество, считавшееся химическим соединением – и это бывает не так редко – окажется меняющим свой состав с изменением условий? Будет ли он сомневаться в правильности закона? Очевидно, нет, он только вычеркнет вещество из списка химических соединений... Дело в том, что не имеется других признаков, чтобы признать вещество за химическое соединение... Итак, опытом узвано, что некоторые сложные тела имеют постоянный состав.</p> <p>Признание, что все такие вещества, и только они одни, должны считаться химическими соединениями, произвольно. Следовательно, химические соединения обладают постоянным составом в силу определения, и по определению же те тела, которые не удовлетворяют этому условию, не признаются за химические соединения</p> | <p>Материалы из Википедии. Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D0%B4%D1%8B</p> | |
|----|---|---|--|

| № п/п | Определение | Источник | Примечания |
|----------|---|---|------------|
| | <p>В широком смысле к дальтонидам также относят соединения, у которых область гомогенности имеет конечную (ненулевую) ширину, но содержит также и стехиометрический состав.</p> <p>Современный взгляд на вопрос включает также наличие полной информации о структуре – в стехиометрическом соединении (истинном дальтониде) заселенности кристаллографических позиций равны единице, т. е. дефекты в макроскопических количествах отсутствуют.</p> <p>По одному только составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтонидов. Например, область гомогенности оксида титана TiO включает стехиометрический состав (где соотношение компонентов точно 1:1). Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселенности позиций титана и кислорода. То есть данное соединение не является дальтонидом</p> | | |
| 20 | <p><i>Бертоллиды</i> (термин в память К. Л. Бертолле) – соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений. Это нестехиометрические бинарные соединения переменного состава, зависящего от способа получения. Многочисленные случаи образования бертоллидов открыты в металлических системах, а также среди оксидов, сульфидов, карбидов, гидридов и др. Данный термин был введен Н. С. Курнаковым в 1912–1914 гг. Бертоллидами исторически считали соединения с ненулевой областью гомогенности, но в современном смысле это соединения, область гомогенности которых вообще не включает стехиометрический состав. Причем стехиометричность трактуется не по составу, а с учетом структурных данных (концентрации дефектов, заселенности кристаллографических позиций). Естественно, в такой класс попадают в основном только немоллекулярные соединения. Внутри области гомогенности бертоллиды нет состава с макроскопически идеальными (единичными) заселенностями позиций, в отличие от дальтонидов</p> | <p>Материалы из Википедии. Режим доступа: ru.wikipedia.org/wiki/Бертоллиды http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/17991/%D0%D1%8C%D0%B4%D0%BB%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D0%B4%D1%8B</p> | |

| | | | |
|----|---|---|--|
| 21 | <p>Закон постоянства состава (Ж. Л. Пруст, 1801–1808 гг.): «Любое определенное химически чистое соединение независимо от способа его получения состоит из одних и тех же химических элементов, причем отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами». Один из основных законов химии.</p> <p>Закон постоянства состава не распространяется на большую группу соединений переменного состава (бертоллидов)</p> | <p>Материалы из Википедии. Режим доступа: ru.wikipedia.org/wiki</p> <p>Закон_постоянства_состава –</p> | |
| 22 | <p>Нестехиометрические соединения – химически индивидуальные вещества переменного состава. Существование соединений, состав которых не подчиняется законам стехиометрии, предвидел в начале XIX в. К. Л. Бертолле.</p> <p>В начале XX в. Н. С. Курнаков доказал, что в некоторых двойных металлческих сплавах образуются нестехиометрические соединения, которые он назвал бертоллидами. Новейшие физические методы исследования позволили установить широкое распространение нестехиометрических соединений среди таких важных классов неорганических соединений, как гидриды, окислы, сульфиды, нитриды, карбиды, комплексные соединения. В природе к числу нестехиометрических соединений относятся полевые шпаты, цеолиты, шпинели и др. Нестехиометрические соединения обозначают тильдой перед стехиометрической формулой или чертой над формулой</p> | <p>Материалы из Интернета. Режим доступа: http://dic.academic.ru/dic.nsf/ntes/3054/%D0%9D%D0%95%D0%A1%D0%A2%D0%95%D0%A5%D0%98%D0%9E%D0%9C%D0%95%D0%A2%D0%A0%D0%98%D0%A7%D0%95%D0%A1%D0%9A%D0%98%D0%95</p> | |
| 23 | <p><i>Нестехиометрические соединения</i> – химически индивидуальные вещества переменного состава, не отвечающего стехиометрическим соотношениям. Нестехиометрическими соединениями являются вследствие особенностей своей структуры некоторые кристаллические вещества (гидриды, оксиды, сульфиды, металлы и др.). К нестехиометрическим соединениям относятся полевые шпаты, шпинели и другие минералы</p> | <p>Материалы из Интернета. Режим доступа: http://www.alhimikov.net/slovar/bukva_nop.html</p> | |

Н. С. Курнаков
Соединение и химический индивид¹

В развитии наук существуют периоды, когда накопление новых данных заставляет внимательно вглядываться в историю прошлого. При неудержимом движении вперед назревает потребность в критическом рассмотрении главных понятий, составляющих фундамент научного здания. Путем всестороннего изучения должны быть указаны условия и границы применимости основных определений.

В подобном положении находятся в настоящее время логика, математика, физика, биология. Точно так же и для химии беспримерный рост фактического материала, неожиданные открытия новых областей настоятельно требуют пересмотра наших воззрений на логическую структуру таких понятий, как элемент, соединение, раствор, индивид, которые, казалось бы, установлены с незыблемой прочностью великими основателями нашей науки.

Всем известны глубокие изменения в современных взглядах на строение химических элементов, явившиеся последствием открытия радиоактивных веществ. В последующем изложении я позволю себе представить материалы для рассмотрения вопроса о природе соединения и химического индивида. Обширными работами по теории познания в последнее время выяснены способы образования понятий в различных областях человеческого знания.

В науке о природе устанавливаются два предельных типологических понятий. *Первый классификационный тип* включает в себе *эмпирические понятия* формальной, или аристотелевой, логики, образованные путем уменьшения и прибавления признаков. Сюда должны быть отнесены родовые и видовые понятия о вещи и ее свойствах в описательном естествознании. Как известно, с увеличением объема таких понятий или числа предметов, определяемых понятием, уменьшается их содержание, т. е. количество признаков, которые указывают их состав. Самые общие понятия подобного рода являются в то же время самыми отвлеченными, потому что они содержат наименьшее число признаков.

Ко *второму типу* относятся *математические понятия*, имеющие своим принципом категорию *отношения* или *функции*. Они получаются из заранее установленного определения путем мыс-

¹ Доклад, прочитанный на заседании Секции химии I Всероссийского съезда преподавателей физики, химии и космографии 2 января 1914 г. Опубл. в: Курнаков Н. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 13–24.

ленного построения (конструкции) связи между отдельными членами ряда.

В отличие от первого классификационного типа, в математических понятиях объем и содержание не связаны отношением обратной зависимости. Общее понятие оказывается здесь более богатым по содержанию. При обобщении математической формулы не только сохраняются все частные случаи, но они могут быть выведены из нее.

Весьма интересно и важно, что химия в своем историческом развитии пользовалась обоими названными способами образования понятий. Так, господствующее современное понятие о химическом соединении должно быть отнесено к математическому конструктивному типу.

Более 100 лет тому назад, в начале XIX в. (1801–1808), между двумя французскими учеными Пру и Бертолле происходил оживленный спор по вопросу о составе химических соединений. Ж. Л. Пру на основании целого ряда точных аналитических данных доказывал, что веса составных частей, образующих соединение, находятся между собою в строго постоянном отношении, не зависящем от условий взаимодействия тел. Этот признак Пру считал характерным свойством истинных химических соединений (*combinaisons reelles*) [1].

Против этого положения восстал знаменитый основатель химической механики – К. Л. Бертолле. Исходя из своих теоретических воззрений о равновесии, он утверждал обратное – именно, что отношения, в которых тела вступают в химические соединения, не представляются постоянными, а изменяются вместе с условиями, определяющими процесс взаимодействия.

В подтверждение своего взгляда Бертолле приводил существование однородных жидких растворов, стекол, шлаков и т. п.; но многие из его фактических примеров из ряда окислов и сернистых соединений не были особенно убедительны. Пру с успехом доказывал экспериментально, что эти вещества или не были достаточно очищены, или представляли механические смеси различных тел постоянного состава.

Названный спор, длившийся в течение нескольких лет (1801–1808), был, видимо, закончен в пользу воззрения Пру, т. е. постоянства состава соединений.

В том же направлении говорили результаты стехиометрических исследований Рихтера над образованием солей посредством насыщения кислот основаниями. Но окончательным подтверждением и обобщением идей Пру явилось открытие Дальтоном закона кратных отношений, блистательно завершившееся созданием атомистической гипотезы (1807–1808).

Установление закона кратных отношений и тесно связанной с ним атомистической теории составляет эпоху в истории химии. До тех пор не делалось принципиального различия между понятиями соединения и однородной смеси. Если же «истинные» соединения обладают постоянным составом, то, конечно, главной задачей химии должно быть их всестороннее изучение. Этим были заранее указаны объекты исследования и определена область развития химии, как точной науки, на целое столетие вперед.

Закон постоянных и кратных отношений явился приложением учения о целых числах в химии. При посредстве атомистических формул с целыми числами для составных частей или атомов это приложение сделалось необыкновенно простым и наглядным.

При таких условиях состав соединений получил совершенно определенное числовое выражение, и само понятие о химическом соединении стало понятием математическим.

Различные комбинации между целыми числами или атомами позволяли проверять и даже предвидеть состав сложных тел. Поэтому усилия химиков XIX столетия направились, главным образом, на открытие и исследование подобных веществ. Работы их в этом направлении увенчались блестящим успехом: были открыты явления замещения и эквивалентности, найдены постоянные типы соединений, появились теории валентности и строения, господствующие в настоящее время, благодаря которым мы имеем возможность охватить громадное количество фактов. Достаточно привести, что теперь известно более 300 000 веществ, состав которых подчиняется закону кратных отношений Дальтона.

Я должен заметить, что многие математики, например Куммер, Минковский и др., неоднократно указывали на тесную связь между учением о составе химических соединений и общей теорией чисел. Знаменитый немецкий математик Куммер, которому наука обязана введением понятия об «идеальном числе», еще в 1847 г. приводит следующее сравнение¹ [2]: «Химическому соединению, – говорит Куммер, – соответствует в комплексных числах умножение; элементам, или, вернее, их атомным весам отвечают первоначальные множители, а химические формулы для разложения точно такие же, как и формулы для чисел. Также наши “идеальные числа” встречаются в химии, быть может, даже чересчур часто, в виде гипотетических радикалов, которые еще не могут быть выделены, но подобно идеальным числам проявляются в составе сложных тел...»

¹ Идеальными числами, по Куммеру, называются несуществующие в отдельности множители, произведения которых дают числа существующие. Развитие учения об идеальных числах составляет одно из самых блестящих приобретений теории чисел в XX столетии.

«Также понятие об эквивалентности в химии почти то же самое, как и в теории комплексных чисел. В химии два весовых количества различных тел называются эквивалентными, если они взаимно замещают друг друга при процессах нейтрализации или в изоморфных смесях; точно так же и два идеальных числа являются эквивалентными, если они при превращении другого идеального числа в вещественное могут взаимно заменять друг друга...»

«Указанные аналогии нельзя считать случайными: причина их заключается в том, что химия и теория чисел имеют своим принципом – хотя и в различных сферах бытия – одно и то же понятие о составе...»

Тесная связь учений о числе и о химическом составе в последнее время еще более подтверждается тем, что обе дисциплины с различных точек зрения подходят к рассмотрению одного и того же основного вопроса — о выполнении пространства.

С одной стороны, мы имеем «геометрию чисел» Минковского, которая исходит из наглядного геометрического изображения квадратичных форм, предложенного Гауссом; она занимается определением густоты и других свойств пространственной сети точек. С другой стороны, стереохимические представления Лебеля, Вант-Гоффа и координационные числа Вернера указывают на главные формы атомных комплексов в пространстве и дают возможность предугадывать самые тонкие детали оптической изомерии¹.

Большие успехи, достигнутые применением математического понятия о соединении, постепенно привели исследователей к убеждению, что постоянство состава является главным индивидуальным свойством, определяющим истинные объекты химического изучения. По аналогии с естественными науками такие тела начали называться химическими индивидами. В настоящее время термины «определенное соединение» и «индивид» сделались почти равнозначимыми. В таком виде они употребляются Вальдом, Оствальдом, Аррениусом, Лютером и другими авторами.

Однако ближайшее рассмотрение показывает глубокое различие в логической природе обоих соответствующих понятий. В то время как первое из них было отнесено к конструктивному математическому типу, второе, т. е. понятие об индивиде, несомненно, образовано тем же путем, каким получают естественно-научные или классификационные понятия.

¹ Замечательно, что в кристаллографии основной закон рациональных параметров, указывающий на кратные и соизмеримые отношения индексов кристаллических форм, находится также в тесной связи с выполнением пространства и со свойствами пространственной сети точек.

Слово «индивид» происходит от латинского *individuum* – неделимое – и означает единое, нераздельное существо. По определению Дробиша, – это «отдельно существующий объект, ниже которого не имеется дальнейших видов» [3].

Таким образом, в химии, совершенно так же, как в минералогии, зоологии и других естественных науках, индивид должен представлять реально существующий объект, с которого начинается исследование. Если стать на эту точку зрения, то класс индивидов, отвечающих соединениям постоянного состава, ни в каком случае не может исчерпывать всей современной химической области.

В реальной действительности непосредственным начальным объектом химического или, правильнее, физико-химического изучения является фаза. По предложению Гиббса (1876), под этим названием подразумеваются однородные тела равновесных систем, ограниченные плоскими поверхностями раздела друг от друга.

Понятие фазы является более общим, чем современный химический индивид, соответствующий, как мы видели, только веществам постоянного состава или определенным соединениям; оно обнимает также и громадный класс однородных тел переменного состава или растворов.

Указаниями на значение фазы для рассматриваемого вопроса наука обязана Францу Вальду [4] и Вильгельму Оствальду [5].

По мнению чешского химика Вальда, высказанному в 1897 г., химический индивид представляет фазу, сохраняющую примерно постоянный состав при изменениях равновесия системы. Это определение открывает нам новый путь для познания природы химического соединения. Естественно-научное, чисто классификационное понятие о фазе встречается здесь с математическим понятием об определенном соединении. Самостоятельно существующая фаза является носителем индивидуальных свойств и вещественным проявлением идеального комплекса атомов или составных частей, который мы принимаем в соединении. Многие из существующих определенных соединений открыты по их реакциям или по диаграммам свойств, но до сих пор не получены нами в виде отдельных индивидов. Для доказательства существования последних необходимо выделить их в форме отдельных, независимых фаз.

Во многих случаях одному соединению может принадлежать несколько индивидуальных его проявлений (или индивидов) в виде фаз, например физических состояний, полиморфных разностей, связанных общностью состава и взаимными переходами.

Поэтому первой задачей химического исследования сложной системы и является установление генетической связи между существующими фазами и классификацией индивидов. Однако до сих пор индивидуальность совершенно условно принималась химиками только за классом фаз, заключающих или простые тела (элемен-

ты), или определенные соединения, подчиняющиеся закону кратных отношений Дальтона. Я позволю себе ограничиться лишь двумя типами, изображенными на диаграммах *I*, *II* (рис. 1) и *III*, *IV* (рис. 2).

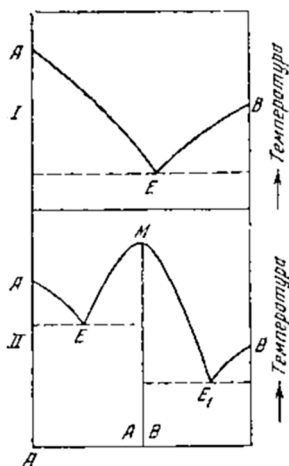


Рис. 1

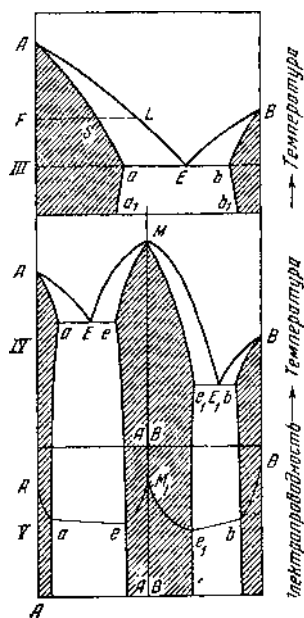


Рис. 2

По оси абсцисс отложен процентный состав двойной системы, образованной компонентами *A* и *B*; по оси ординат – соответствующие температуры плавления. Ординаты крайних точек *A* и *B* определяют температуры плавления компонентов в чистом состоянии.

Тип *I* (см. рис. 1) отвечает выделению чистых компонентов *A* и *B* из жидкого сплава или раствора. Как известно, при образовании растворов наблюдается понижение температуры плавления растворителя. Поэтому последовательное прибавление вещества *B* к компоненту *A* вызывает постепенное понижение температуры плавления *A*, что указывается на диаграмме линией *AE*. Совершенно аналогичным путем получается линия *BE*, которая соответствует понижению температуры плавления компонента *B* при растворении в нем возрастающих количеств тела *A*. Кривая *AE* отвечает области кристаллизации чистого *A*; по линии *BE* выделяются кристаллы *B*. Точка пересечения *E* ветвей *AE* и *BE* указывает на одновременную кристаллизацию *A* и *B* из жидкого раствора. Ей отвечает затвердевание раствора совершенно определенного состава при постоянной

и наиболее низкой для данной системы температуре; поэтому такую характерную точку называют эвтектической точкой, или эвтектикой.

Тип *II* (см. рис. 1) характеризует образование определенного соединения *AB*, кристаллизующегося на срединной ветви *ЕМЕ*₁. Максимум температуры плавления *М*, находящийся между двумя эвтектиками *Е* и *Е*₁, указывает на состав соединения *AB*. Если считать определенное соединение *AB* за независимый компонент, то ордината максимальной точки *М* делит диаграмму типа *II* на две отдельных диаграммы типа *7*, которые можно рассматривать, как относящиеся к двум бинарным системам, составленным из компонентов *A–AB* и *AB–B*.

Теоретические типы *I* и *II* отвечают кристаллизации компонентов *A* и *B*, а также соединения *AB* в чистом виде в виде фаз постоянного неизменного состава. Концентрация соответственных фаз изображается на диаграммах в виде точек.

Ближайшее изучение металлических и других сплавов показывает, что в действительности фазы *A*, *B* и *AB* способны растворять в твердом состоянии переменные количества компонентов. Такие однородные кристаллические тела, состав которых может изменяться, получили по предложению Вант-Гоффа название твердых растворов. При образовании последних приведенные ранее типы *I* и *II* получают усложненный вид, представленный диаграммами *III* и *IV* (см. рис. 2). Заштрихованные части принадлежат областям выделения твердых растворов. Переменный состав твердой фазы выражается здесь уже в виде линий определенной длины на горизонтальной оси состава.

В диаграмме *III* (см. рис. 2) компоненты *A* и *B* образуют твердые растворы друг с другом, предельные концентрации которых указываются линиями *Aaa*₁ и *Bbb*₁. При некоторой температуре из насыщенного жидкого раствора состава *FL* выделяется не чистое вещество *A*, а твердый раствор с предельной концентрацией *FS*; состав этого раствора с изменением температуры меняется, и точка *S* получает перемещение по кривой *Aa*. Отрезки *aa*₁ и *bb*₁ определяют концентрации двух твердых растворов, находящихся в равновесии друг с другом в твердом состоянии ниже эвтектической линии *aEb*.

Совершенно аналогично диаграмма *IV* (см. рис. 2) указывает на образование определенным соединением *AB* твердых растворов с избытком обоих компонентов *A* и *B*. Предельные концентрации этих растворов при эвтектических температурах определяются точками *e* и *e*₁.

Результаты термического анализа получают наглядное подтверждение при изучении полированных и протравленных препаратов под микроскопом в отраженном свете. Шлифы в пределах разрыва сплошности *ab*, *ae* и *eb*₁ твердых фаз (см. рис. 2, *III* и *IV*) указывают

на смесь двух структурных элементов; при этом эвтектические составы E и E_1 отличаются чрезвычайно характерным, тонкослоистым строением. С другой стороны, областям выделения твердых растворов на диаграммах III и IV принадлежит полная однородность структуры образцов под микроскопом.

Таким образом, было установлено с очевидностью, что состав твердой фазы соединения оказывается изменяющимся часто в очень широких пределах. К числу подобных веществ относятся ар-гентида и ауриды магния и цинка $MgAg$, $MgAu$, $ZnAu$, силицид никеля $SiNi_2$ и другие тела, исследованные Холманом, Жемчужным, Уразовым, Фогелем, Смирновым, Гюртлером с Тамманом и другими химиками. Замечательно, что все они были открыты лишь в последнее время, в первом десятилетии XX в., благодаря усовершенствованию металлографических и физико-химических методов.

Чем тщательнее мы изучаем равновесные системы, тем яснее выступает широкое распространение твердых растворов при образовании определенных соединений. В некоторых областях, например в металлических сплавах и силикатах, отсутствие твердых растворов наблюдается редко и представляется скорее исключением.

Следует сказать вообще, что концентрация жидкой или твердой фазы соединения является переменной и поэтому не всегда может служить для нахождения состава определенного соединения. При таких условиях необходимо обратиться к количественному изучению измеримых свойств фазы в зависимости от состава.

Весьма благоприятные результаты в этом направлении получены при исследовании диаграмм электропроводности, внутреннего трения, твердости, показателей преломления.

Опыт показывает, что при образовании металлических твердых растворов происходит уменьшение электропроводности. Это понижение настолько значительно, что служит одним из самых чувствительных средств для отыскания твердых металлических растворов. В согласии с этим положением для случая IV получается диаграмма электропроводности (см. рис. 2). Боковые ветви ее Aa и Bb отвечают твердым растворам металлокомпонентов друг в друге. Прямолинейные участки ae , e_1b принадлежат механическим смесям в области разрыва сплошности твердых фаз.

Очень характерны отношения, свойственные фазе соединения AB , образующего твердые растворы с избытком своих компонентов A и B . Изотерма электропроводности этих твердых растворов выражается двумя понижающимися ветвями M_1e и M_1e_1 которые взаимно пересекаются в максимальной точке M_1 . Последняя лежит на ординате MM_1 , точно отвечающей рациональному составу соединения AB .

Точка M_1 пересечения двух отдельных ветвей диаграммы свойств получила название узловой, или сингулярной (особенной),

точки и является характеристикой состава определенного соединения¹ [8].

С особой наглядностью существование сингулярных точек обнаружено при исследовании внутреннего трения двойных жидких систем, которые заключают определенные соединения, например замещенные тиокарбами́ды, смешивающиеся во всех пропорциях со своими составными частями – горчичными маслами и вторичными аминами. Одна из подобных диаграмм (VI) изображена на рис. 3.

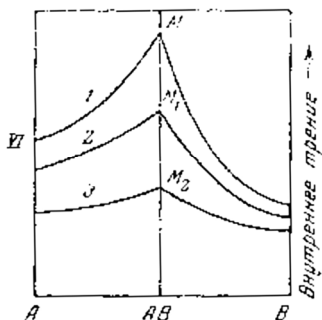


Рис. 3

Основным признаком диаграммы VI является существование изотерм вязкости (1, 2, 3), обращенных выпуклостью к оси состава и пересекающихся под углом в максимальных точках M , M_1 и M_2 . Состав последних соответствует рациональному молекулярному отношению компонентов, которое остается постоянным при изменении температуры и других факторов равновесия системы.

Например, при повышении температуры замечается пересечение ветвей диаграммы под более тупым углом, отчего сингулярные точки становятся менее ясно выраженными, но состав их не изменяется в пределах реального существования фазы, которая является носителем соединения.

Сингулярные точки служат необходимым признаком для открытия определенных соединений в однородной твердой или жидкой среде. Их по всей справедливости можно назвать также дальтоновскими точками, так как ими определяется закон кратных отношений Дальтона. В этом заключается значение диаграмм свойств равновесных систем для одного из важнейших вопросов современной химии.

Дальтоновские точки, выступающие с необыкновенной ясностью при измерении электропроводности, твердости и внутреннего

¹ В теории алгебраических кривых точки, подобные точке M_1 (см. рис. 2), называются «особенными», или «сингулярными», точками. Они принадлежат линиям третьего и высших порядков и получают названия двойных, тройных или вообще кратных узловых точек (nodus, Knoten), смотря по числу ветвей и касательных, проходящих через узел.

трения, находятся также и на линиях других свойств, например удельного веса, термических эффектов, показателя преломления и т. п. Существование их нужно считать подтверждением воззрений Менделеева на природу растворов [9].

Таким образом, мы подходим к выводу, что не *состав фазы характеризует определенное соединение, так как он является вообще переменным, а состав сингулярной, или дальтоновской, точки на диаграммах свойств фазы.*

На основании совокупности приведенных данных можно сделать следующее обобщение вальд-оствальдовского определения химического индивида, подчиняющегося закону постоянных и кратных отношений:

Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярными, или дальтоновскими, точками на линиях ее свойств. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы.

Для многих твердых соединений пределы изменений состава фазы настолько незначительны, что совпадают с составом дальтоновской точки. Подобные тела и были до сих пор главным предметом внимания химиков. Но применение физико-химических методов к изучению равновесных систем обнаруживает новые вещества, которые не укладываются в рамки приведенного определения и заставляют нас расширить наши представления о химическом индивиде и соединении.

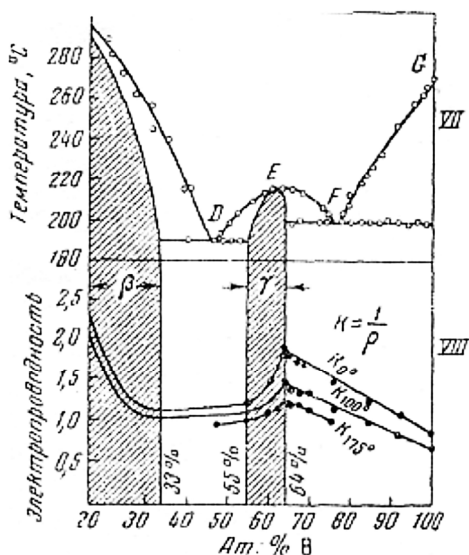


Рис. 4

Одно из наиболее интересных тел в этом отношении представляет так называемая γ -фаза в системе таллий–висмут [10; 11], кривые плавкости и электропроводности которой изображены на диаграммах *VII* и *VIII* (рис. 4).

Перед нами возникает любопытный вопрос, к какому классу тел относится это вещество: будет ли это раствор или же соединение?

Состав γ -фазы изменяется в пределах от 55 до 64 ат.% Bi. Разделенная двумя громадными эвтектическими разрывами сплошности в 33–55 и 64–100 ат. % Bi от смежных тел – β -твердого раствора и висмута, она существует совершенно независимо и самостоятельно. Ее нельзя отнести ни к одному из четырех главных типов классификации твердых растворов Розебома. Среди известных нам категорий твердых растворов названное тело должно занять особое положение.

С другой стороны, кривая плавкости *DEF* (см. рис. 4, *VII*) с максимумом *E* при 62,8 ат. % Bi, а также микроструктура, несомненно, показывают, что γ -фаза обладает теми свойствами самостоятельно-го индивида, которые в других системах определяют типические химические соединения. Но предположение, сделанное японским химиком Хикашиге, о существовании здесь определенного соединения Ti_3Bi_5 , которое образует твердые растворы с избытком таллия и висмута, не получает подтверждения.

Согласно предыдущим диаграммам *IV*, *V* и *VI* фаза переменного состава, содержащая определенное соединение, должна обладать сингулярной (дальтоновской) точкой, отвечающей пересечению непрерывных линий свойств при определенном неизменном составе.

Таких точек мы не встречаем для γ -фазы. Например, термический максимум *E* диаграммы плавкости при 62,8 ат. % Bi ничем не проявляется на изотермах электропроводности (см. диаграмму *VIII*, рис. 4), твердости и других свойств; его следует отнести к категории иррациональных максимумов, свойственных некоторым твердым растворам.

Если сингулярные точки и могут иметься для γ -фазы таллиево-висмутовых сплавов, то они должны находиться за границами реальных концентраций, определяющих ее существование.

Несомненно, это вещество представляет нам пример химического индивида, соответствующего соединениям, которые не могут быть характеризованы присутствием дальтоновской точки и, следовательно, не подчиняются закону постоянных и кратных отношений.

Исследуемое γ -вещество является одним из представителей «соединений переменного состава»¹, существование которых защищал

¹ Их называют также «неопределенными соединениями».

Бертолле в своем знаменитом споре с Пру в начале прошлого столетия. Оно вполне подтверждает слова бессмертного автора химической статистики: *«Соединения, образующиеся с малым сжатием, могут происходить во всех пропорциях, и состав их ограничивается только пределами насыщения... Так, сплавы, стекла, минеральные соединения образуются в разнообразных пропорциях, в которых редко наблюдаются разрывы...»* [12].

Таким образом, Бертолле даже предвидел, что область сплавов доставит нам примеры подобных веществ. Но доказать реальность их существования Бертолле не мог при состоянии научных средств того времени.

В истории химии обыкновенно принято считать, что спор закончился победой Пру, установившего в науке закон постоянства состава. Несомненно, эта победа была лишь временной. Теперь, столетие спустя, мы приступаем к разрешению тех же вопросов, которые волновали современников Бертолле и Пру, но обогащенные накопившимся запасом теоретических и фактических знаний, а главное – вооруженные новыми методами экспериментального исследования.

Обладание электрическими печами, термоэлектрическими пирометрами, регистрирующими аппаратами для температур и давлений, вертикальными осветителями для отраженного света, ультрамикроскопами, двойными мостами Томсона, вискозиметрами и другими приборами физико-химического анализа доставляет нам возможность заняться систематическим изучением именно тех областей, которые были уже указаны Бертолле, но оставались в течение долгого времени совершенно недоступными для обычных приемов химического наблюдения.

Поэтому понятно, что молодая металлография, выросшая сначала на почве потребностей техники, начинает теперь доставлять материал, глубоко затрагивающий такие основные вопросы общей химии, как характеристика химического индивида и законы постоянства состава и кратных отношений.

Было бы ошибочно считать соединения переменного состава, аналогичные γ -фазе таллиево-висмутовых сплавов, чем-то редким и исключительным. Среди металлических систем подобные соединения бертоллетовского типа, или бертоллиды [13], являются весьма распространенными, особенно при более высоких температурах.

К этой категории должно быть отнесено большинство самостоятельных твердых фаз, которые в двойных системах принято обозначать буквами греческого алфавита, когда не имеется возможности отнести их состав к определенным соединениям. Например, сюда относится целый ряд веществ β , γ , δ в сплавах железа с кремнием, меди и серебра с оловом, цинком, кадмием и другими металлами. Весьма подробному изучению подвергалась до сих пор β -

фаза медно-цинковых сплавов, входящая, между прочим, в состав так называемой ковкой латуни. Изменения концентрации этого несомненно самостоятельного химического индивида совершаются в широких пределах 35,5–53,7 вес. % Zn, т. е. на протяжении 18,2 %, и не выражаются рациональными атомными отношениями.

Своеобразными соединениями переменного состава являются также многочисленные гидратные формы, в которых содержание воды изменяется не скачками, а непрерывно, при сохранении полной однородности и прозрачности кристалла. Такими свойствами обладают минералы цеолитной группы [14–18]: десмин, шабазит, гейландит; затем платосинеродистая соль магния [19], щавелево-кислые соли алюминия, лантана и эрбия [20; 18. С. 113], хлорокобальтоат лутео-этилендиамин [21], гидраты хлористых солей плато- и палладо-тетрамина [22] и другие вещества.

Вообще класс соединений бертоллидного типа уже теперь является очень обширным и имеет полное право на наше внимание. В первую очередь выдвигаются задачи классификации индивидов переменного состава, их химическая символика и номенклатура. Особенный интерес представляет изучение их взаимных превращений и генетической связи с веществами дальтоновского типа. Так, для многих бертоллидов замечено, что они в известных температурных интервалах разлагаются с выделением определенных соединений (дальтонинов).

Систематическая работа в этом направлении поможет нам определить более точно условия применимости закона кратных отношений и выяснить различия между статическим и динамическим типами химического взаимодействия.

Подобно тому, как введение иррациональных чисел обобщает понятие о числе, точно также существование индивидов переменного состава расширяет горизонт представлений о химическом соединении. Перед нашими взорами открывается новая, неизведанная область, девственные богатства которой манят к себе исследователя и обещают ему богатую добычу.

Литература

1. *Proust J. L.* // Ann. Chimie. 1800. Vol. 32, № 31. P. 45.
2. *Rummer* // Grelle's J. Mathematik. 1847. Vol. 35. P. 360; *J. de mathematiques pures et appliquees de Liouville.* 1851. Vol. 16. P. 447.
3. *Drobisch M.* // Neue Darstellung de Logik. Leipzig, 1875. 4 Aufl. S. 25.
4. *Wald F.* // Z. Phys. Chem. 1898. Vol. 24. P. 648; *Z. Phys. Chem.* 1898. Vol. 28. P. 13; *Sur les principaux concepts fondamentaux de la chimie* // Bibliotheque du Congres International de philosophie. 1901. Vol. 3. P. 553–555.

5. *Ostwald W.* Eleinenle unc Verbiudungen // Faraday–Vorlesung in der Royal Institution zu London. Leipzig, 1904. S. 25; Prinzipien d. Chemie. Leipzig, 1907. S. 259–378.
6. *Duhem G. P.* Le mixte et la conibinaison chimique // Essai sur l'evolution d'une idee. Paris, 1902, P. 190–193.
7. *Le. Chatelier H.* Lejons sur le carlone. Paris, 1908. P. 385.
8. *Курнаков Н. С., Жемчужный С. В.* // ЖРХО. 1964 (1912). № 44. С. 367.
9. *Менделеев Д. И.* Исследование водных растворов по удельному весу // *Менделеев Д. И.* Избр. соч. Л.: ОНТИ; Госхимтехиздат, 1934. Т. III.
10. *Курнаков Н. С.* // ЖРХО. 1911. № 43. С. 504; ЖРХО. 1913. № 45. С. 300; *Z. Anorg. Chem.* 1913. Vol. 83. P. 200.
11. *Chikashige M.* // *Z. Anorg. Chem.* 1906. Vol. 51. P. 328.
12. *Berlbollet C. L.* Essai de statique chimique. Is. v. Paris, 1803. Des limites de combinaison. P. 373.
13. *Курнаков Н. С., Глазунов А. И.* // ЖРХО. 1912. № 44. С. 1007.
14. *Mallard* // *Bull. Soc. mineralogique de France.* 1862. Vol. 5. P. 255.
15. *Klein W. Z.* // *Kryst.* 1884. № 9. S. 38.
16. *Rinne F.* // *N. Jahrb. Miner.* Vol. 2. P. 17.
17. *Tammann G.* // *Z. Phys. Chem.* 1898. № 27. S. 323.
18. *Lowenslein E.* // *Z. Anorg. Chem.* 1909. № 63. S. 6.
19. *Buxhoevden H. B., Tammann G.* // *Z. Anorg. Chem.* 1897. № 15. S. 320.
20. *Wyrouboff G.* // *Bull. Soc. Mineralogique de France.* 1900. № 23. S. 65.
21. *Курнаков Н. С.* // ЖРХО. 1897. № 43. С. 722, 727; *Z. Anorg. Chem.* 1898. № 17. S. 223, 229.
22. *Бурдаков В. Я.* // ЖРХО. 1910. № 42. С. 730.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 8 |
| Глава 1. Учение Н. С. Курнакова о химическом соединении и химическом индивиде (по материалам Совещания в ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР, посвященного определению понятия химического соединения, Москва, 1953 г.) | 22 |
| 1.1. К вопросу об определении понятия химического соединения и общей классификации химических соединений (из доклада Е. С. Макарова) | 22 |
| Комментарии | 28 |
| 1.2. Современное учение о химическом индивиде (из док- лада Б. Ф. Ормонта) | 30 |
| Комментарии | 33 |
| 1.3. К теории дальтонилов и бертоллидов (из доклада Г. Б. Бокия) | 34 |
| Комментарии | 36 |
| 1.4. О неправильных взглядах в химии по вопросу о хими- ческом соединении и химической связи (из доклада Д. А. Петрова) | 37 |
| Комментарии | 44 |
| 1.5. Резолюция, принятая на совещании | 49 |
| Резюме | 50 |
| Литература | 50 |
| Глава 2. Развитие представлений о химическом соединении и химическом индивиде (по книге З. И. Шептуновой «Химическое соединение и химический индивид») | 52 |
| 2.1. Предисловие | 52 |
| 2.2. Ранние представления о химической индивидуаль- ности | 53 |
| 2.3. Химическое соединение и химическая индивидуаль- ность в свете классической атомно-молекулярной теории | 54 |
| 2.4. Представления о неопределенных соединениях в классической химии | 56 |

| | |
|--|----|
| 2.5. Химическое соединение и химическая индивидуальность в учении Н. С. Курнакова. Открытие двух типов химических соединений – дальтони́дов и бертолли́дов | 59 |
| 2.6. Представления о химическом соединении в химии твердого тела | 64 |
| 2.7. Единство дискретности и непрерывности химической организации вещества | 66 |
| 2.8. Изменение понятий химического соединения и химического индивида | 68 |
| 2.9. Представления о формах химической организации вещества | 69 |
| 2.10. Некоторые выводы | 72 |
| Комментарии | 75 |
| Литература | 80 |

Глава 3. Представления о химической организации вещества

| | |
|--|----|
| (по монографии В. И. Кузнецова «Диалектика развития химии») | 82 |
| 3.1. История поиска критериев для отграничения химического соединения от механических смесей | 83 |
| 3.2. Структурная химия | 85 |
| 3.3. Концепция химической организации вещества | 87 |
| 3.4. Понятия «система», «структура», «организация» | 88 |
| 3.5. Формы химической организации вещества | 90 |
| 3.6. Классическая химия и квантовая химия | 93 |
| Комментарии | 94 |
| Литература | 97 |

Глава 4. Современные взгляды на строение твердого вещества и химические понятия

| | |
|---|-----|
| 4.1. Критический взгляд на основные понятия химии (по работам П. М. Зоркого) | 99 |
| 4.1.1. О фундаментальных понятиях химии | 99 |
| 4.1.2. Критический взгляд на основные понятия химии | 103 |
| 4.1.3. Структурные аспекты современной химии | 105 |
| Комментарии | 108 |
| Литература | 111 |
| 4.2. О строении твердого тела | 111 |
| 4.2.1. Концепция В. Б. Алесковского | 112 |
| 4.2.1.1. Химия твердых веществ | 112 |
| 4.2.1.2. Химия надмолекулярных соединений | 123 |
| Комментарии | 129 |
| Литература | 141 |
| 4.2.2. Концепция А. Я. Угая (по статье «Особенности химии немолекулярных (координационных) структур») | 141 |

| | |
|---|-----|
| Комментарии | 145 |
| Литература | 154 |
| 4.2.3. О строении стекла | 155 |
| 4.2.3.1. А. А. Аппен «Химия стекла» | 155 |
| Комментарии | 157 |
| Литература | 159 |
| 4.2.3.2. М. М. Шульц, О. В. Мазурин «Современные представления о строении стекол и их свойствах» | 159 |
| Комментарии | 162 |
| Литература | 164 |
| 4.2.3.3. Определение понятия «стеклообразное состояние» (по материалам семинара-дискуссии в Институте химии силикатов РАН, Москва, 1994 г.) | 165 |
| Комментарии | 175 |
| Литература | 181 |
| 4.2.3.4. М. М. Шульц «Стекло: структура, свойства, применение» | 181 |
| Комментарии | 184 |
| Литература | 186 |
| 4.2.3.5. Обобщающие представления о стекле и стеклообразном состоянии | 187 |
| Выводы | 197 |
| 4.2.4. Структурные представления и вопросы терминологии в кристаллохимии | 198 |
| Резюме | 204 |
| Литература | 204 |
| 4.2.5. Терминология в области химии полимеров | 205 |
| Резюме | 217 |
| Литература | 218 |

Глава 5. Сопоставительный анализ представлений

| | |
|---|------------|
| об основных понятиях химии | 221 |
| 5.1. Химическое соединение, химическое вещество и фаза | 221 |
| Резюме | 227 |
| Литература | 228 |
| 5.2. Химический индивид, индивидуальное вещество и индивидуальное химическое соединение | 229 |
| Резюме | 240 |
| Литература | 243 |
| 5.3. Дальтониды и бертоллиды, определенные и неопределенные, стехиометрические и нестехиометрические соединения | 244 |

| | |
|---|------------|
| Резюме | 256 |
| Литература | 258 |
| 5.4. Твердые растворы, интерметаллические и нестехиометрические соединения..... | 260 |
| Резюме | 271 |
| Литература | 272 |
| 5.5. Химическая организация вещества, химическая система и химическая структура | 274 |
| Резюме | 318 |
| Литература | 322 |
| Заключение..... | 325 |
| Приложения | |
| Приложение 1. Таблица П1. Понятия «соединение химическое», «индивидуальное химическое соединение» | 328 |
| Приложение 2. Таблица П2. Понятия «химический индивид», «индивидуальное вещество», «химическое вещество»..... | 344 |
| Приложение 3. Таблица П3. Понятия «фаза», «гомогенность», «однородность» | 357 |
| Приложение 4. Таблица П4. Понятия «неопределенные соединения» и «определенные соединения», «дальтони́ды» и «бертолли́ды», «нестехиометрические соединения» и «стехиометрические соединения» | 367 |
| Приложение 5. <i>Н. С. Курнаков</i> . Соединение и химический индивид | 386 |

Научное издание

Устинова Елена Алексеевна

**ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ
И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Книга 1
ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

Редактор *М. В. Грачева*
Корректор *Е. В. Ткаченко*

| | | |
|---------------------------------|-------------------|-----------------|
| Подписано в печать 2012 г. | Уч.-изд. л. 25,0 | Формат 60х90/16 |
| Гарнитура шрифта «Таймс» | | Тираж экз. |
| Индекс по Проспекту 1813/2012-1 | Усл. печ. л. 25,2 | Заказ № |

| ОАО ИНИЦ «ПАТЕНТ» | | |
| 123995, ГСП-5, г. Москва, ул. Дружинниковская, д. 11А. <http://www.inicpatent.ru> | | |
| Отпечатано в ООО «Тровант» | | |
| 142191, Московская обл., г. Троицк, микрорайон «В», д. 52 | | |
