

О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, Д. Ю. Павлов,
А. М. Трубачева

ХИМИЧЕСКАЯ ОСНОВА ДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ НА КИСЛОТНЫЕ, ОСНОВНЫЕ И АМФОТЕРНЫЕ ГРУППЫ

Ключевые слова: оксиды, химическая природа, химическая связь, степени ковалентности, металличности и ионности, кислотность, основность, амфотерность.

На основании данных о соотношении компонент (степеней ковалентности, металличности и ионности) гетероядерных связей Э-О вскрыта специфика химической природы кислотных, амфотерных и основных оксидов.

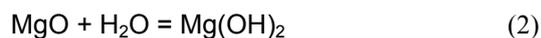
Key words: oxides, chemical nature, covalent character, metallic character, ionic character, acidity, basicity, amphoterism.

On the basis of ratio of heteronuclear bonds' components (covalent, metallic and ionic characters), the specificity of chemical nature of acidic, amphoteric and basic oxides was shown.

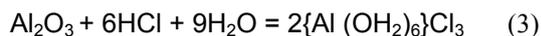
Традиционно в химии разделение бинарных оксидных соединений на *кислотные, основные и амфотерные* группы опирается на их способность при взаимодействии с водой образовывать разные типы соединений. То есть, *кислотные оксиды* (например, серы, фосфора и кремния) при взаимодействии с водой образуют кислоты (1), *основные оксиды* (например, магния и натрия) - гидроксиды – основания (2), а *амфотерные оксиды* являются промежуточными соединениями [1,2]. При этом, кислотные оксиды образуют соли при взаимодействии с основаниями, основные – с кислотами, а амфотерные оксиды, типа оксида алюминия не взаимодействуя с водой, образуют соли и выступают при взаимодействии с кислотами в качестве основных оксидов (3), а при взаимодействии с щелочами в качестве кислотных оксидов (4). Например,



кислотный



основной



основной



кислотный

При этом трансформация сильно-, средне-слабокислотных оксидов в амфотерные и далее в слабо- и сильноосновные связывается либо с эффективным зарядом кислорода [2, с.300], либо с прочностью связи между кислородом и элементом в оксиде или между кислородом и водородом в кислотах и гидроксидах [1, с.250].

Однако до сих пор отсутствуют исследования по оценке влияния специфики химической природы этих бинарных соединений на эти их свойства, то есть специфики химических связей, образующих эти оксиды и их химического строения в целом. Это связано, по мнению авторов, прежде всего с тем, что традиционные подходы диктуют поиск физического смысла, как якобы фундаментального во всех материальных объектах и не только в классических химических явлениях, но и в других биологических, механических и т.д. процессах, где и искать его некорректно. Ведь в рамках парадигмы многоуровне-

вой организации материи, вещества, материальных тел и Системы Мироздания в целом [3,4] современный смысл понятия фундаментальности изменился [3-5]. Сегодня в рамках интегрально-дифференциального этапа развития знания предлагается не поиск влияния одних более низких уровней строения вещества на другие более высокие (например, физического элементарного или атомного на химический или биологический уровни и т.д.), а смешанный подход. Хотя и эта интегральная составляющая исследования тоже важна. Но это проблема, прежде всего, философии и естествознания в целом, а не физики [4-7]. А вот нахождение ответа на вопрос об индивидуальных особенностях строения (состав, тип связи и пространственная структура) и свойств каждого из этих разных уровней организации материи (дифференциальная составляющая познания), вещества физического, химического, биологического и т.д. и раскрывает их фундаментальность. И это, в свою очередь, и составляет специфику (фундаментальность отличий) объекта и предмета исследования таких наук как физика, химия, биология и т.д. [3-7]. Поэтому естественней было бы в нашем случае поискать все-таки именно химический фундаментальный смысл, определяющий специфику природы этих различных по свойствам оксидов. А это, возможно, прежде всего, через оценку специфики химических связей в соответствующих соединениях, определяющих их структуру и свойства [3,8,9]. А физический смысл, необходимо искать, прежде всего, в классических физических явлениях, связанных с полевой формой существования материи, а также в элементарных и атомарных веществах, структура и свойства которых определяется фундаментальными физическими взаимодействиями элементов их составляющих. Отметим, что на качественном уровне в учебнике [10], в отличие от физических объяснений данного явления [1,2], отмечается, что в периодах Периодической системы слева направо свойства оксидов и гидроксидов изменяются в направлении: основные - амфотерные – кислотные. Причем «В этом же направлении усиливается ковалентность связи Э-О в оксидах и ионность связи О-Н в гидроксидах» [10]. Однако до последнего времени не было возможности для проведения исследований по количественной оценке

вклада различных составляющих в химическую связь, пока в 2003 году [3] не была создана единая модель химической связи в гомо- и гетероядерных соединениях, а также затем и методики количественного учета в них трех компонент - ковалентной (C_K), металлической (C_M) и ионной ($C_{И}$), выражаемой в процентах [9,11].

Целью настоящей работы является оценка влияния химической природы бинарных соединений, типа оксидов, через соотношение ковалентной, металлической и ионной составляющих связи Э-Она их способность к образованию кислотных, основных или амфотерных по свойствам соединений.

В качестве объекта исследования выбраны бинарные гетероядерные соединения со связями Э-О (оксиды), где основой химического элемента Э являются атомы 3-го периода Периодической системы Д.И. Менделеева. Это ряд оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, серы и хлора. В соответствии с единой моделью химической связи [3] гомо- и гетероядерных соединений, а также с методикой количественного расчета в них двух (C_K и C_M в %) или трех компонент (C_K , C_M и $C_{И}$, в %) ее составляющих [9,11], приведем значения этих компонент для вышеотмеченного ряда оксидов в табл. 1.

Таблица 1 – Значения компонент связи оксидов

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
C_K (%):	32,6	38,6	46,7	51,7	57,9	67,7
C_M (%):	25,7	24,4	23,1	22,4	21,4	19,6
$C_{И}$ (%):	41,7	37,0	30,2	25,9	20,7	12,7

Уменьшение основных и рост кислотных свойств оксидов в этом ряду с химической точки зрения в рамках единой модели химической связи определяется следующим образом: [3] это связано с постепенным ростом локализации обобществленных (валентных) электронов (ОЭ) в межъядерном пространстве на оси Y, соединяющей Э и О с одновременным симбатным уменьшением металлической (делокализация ОЭ вдоль оси X) и ионной (локализация ОЭ на кислороде) компонент связи Э-О [9,11]. Причем именно промежуточное по C_K , C_M и $C_{И}$ (между сильно основным оксидом натрия и сильно кислотным оксидом серы) положение Al₂O₃ и объясняет его амфотерные свойства. Это в итоге, приводит к минимальной энергии связи Э-О в основных оксидах (по мере роста C_M и $C_{И}$) и максимуму роста энергии связи в оксиде кремния. Причем далее по мере роста C_K и уменьшению C_M и $C_{И}$ в оксидах фосфора и серы энергии связи Э-О начинают уменьшаться [12]. Это можно связать со следующим характером влияния в гетероядерных соединениях специфики химической связи на ее длину [3,14], и, следовательно, энергию. У существенно ковалентных соединений по мере увеличения ионности связи межъядерное расстояние уменьшается (правило Шомэкера-Стивенсона), в преимущественно ионных соединениях – растет (правило Полинга).

В работе [15] было показано, что правила Шомэкера-Стивенсона и Полинга - это следствия более общего закона нелинейного изменения длины химической связи в зависимости от степени ее ионности. Поскольку связи между ядрами молекулярных соединений всегда имеют преимущественно ковалентный характер, можно считать, что для них вполне приемлемо уравнение Шомэкера-Стивенсона.

В результате, мы имеем две различные по химической структуре и свойствам группы оксидов (и еще одну промежуточную между ними), первая из которых является *немолекулярной* (преимущественно ионной) бертоллидного типа (Na₂O и MgO), а вторая *молекулярной* (преимущественно ковалентной) дальтонидного дискретного типа (SiO₂, P₂O₅ и SO₃) [3], характеризуемой постоянным составом. Это связано с четким пониманием химического смысла понятия молекулы (моно-, олиго- или макромолекула), как индивидуального преимущественно ковалентного гомо- или гетероядерного соединения в котором число химических элементов (ядер или атомных остовов) ввиду насыщенности и направленности данного типа взаимодействия конечно. Например, молекула O₂, как индивидуальное молекулярное химическое гомоядерное соединение построенное преимущественно ковалентной связью O-O ($C_K = 89,4$ и $C_M = 10,60\%$), при добавлении еще одного атомного остова кислорода превращается уже в озон, имеющий другую химическую структуру и комплекс свойств. То же самое можно сказать о молекулах H₂O и H₂O₂. В свою очередь, ни Na₂O или NaCl (как преимущественно ионные соединения), ни чистые металлы (как преимущественно металлические соединения) не имеют в своей структуре молекул, а добавление или убавление в структуре их кристаллических решеток одной или нескольких элементарных ячеек не изменяет их химической структуры и свойств. А меняется только масса ионного или металлического химического вещества.

В результате, кислотные молекулярные оксиды, характеризующиеся более прочной ковалентной связью Э-О, при взаимодействии с водой (например, реакция 1) образуют дополнительно гидроксильные -ОН группы, связанные с Э (серой, фосфором или кремнием), где звено Э-О-Н составлено из 2-х ковалентных связей Э-О и О-Н. Однако эти две связи не равноценны по соотношению химических компонент. Если для связи О-Н C_K равна 54,50 %, $C_M = 21,94$, а $C_{И} = 23,56$ [9], то для исследуемых кислотных оксидов серы и фосфора значения C_K связи Э-О являются большими, а значения $C_{И}$, как показано выше, значительно меньшими. Причем, если у оксида кремния C_K связи Si-О несколько ниже, чем у связи (О-Н), то это компенсируется более высокой $C_{И}$, упрочняющей связь Si-О. То есть, проявление кислотных свойств, как способность электролитов диссоциировать в растворах с образованием ионов водорода в этом случае с химической точки зрения объясняется следующим образом: это связано, прежде всего, с меньшей C_K и локализацией ОЭ на оси Y и значительно большей их локализацией ($C_{И}$) на

атомном остове кислорода, а не водорода, в связи О-Н, по сравнению со связью Э-О в звене Э-О-Н соединения, составляющего ту или иную кислоту. Это, в свою очередь, позволяет понять химическую природу естественного разделения молекулярных оксидов на соединения различной силы: слабо-, средне- и сильнокислотные. Ведь (см. выше) в ряду $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SO}_3$ имеет место рост C_K и уменьшение C_M и C_I (%) связей Э-О, по сравнению со связью О-Н. То есть, если C_I связи О-Н в среднем равна приблизительно 24%, то в ряду $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SO}_3$ ионность связи Э-О монотонно падает (25,9; 20,7 и 12,7%, соответственно), определяя рост кислотности через облегчение диссоциации кислот на их основе с отщеплением от них ионов водорода, а не гидроксид-ионов. Особо следует отметить важность оценки влияния соотношения компонент химических связей в различных химических соединениях на разницу величин констант диссоциации одних и тех же групп в составе одного соединения, в том числе и катионов водорода (H^+), гидроксид-ионов (OH^-) и т.д.

Таким же образом становится понятным и фундаментальная химическая основа специфических свойств основных оксидов, определяемая через соотношение трех компонент связи, особенности химического взаимодействия элементов соединений и их структуру. Например, рост и преобладание C_I связи Э-О в паре MgO (37,0%) и Na_2O (41,7%), по сравнению со связью О-Н ($C_I = 23,6\%$), являющейся к тому же и преимущественно ковалентной (54,50%), определяет большую вероятность диссоциации гидроксидов на их основе с отщеплением от них уже не ионов водорода (H^+), а гидроксид-ионов (OH^-). Что очевидно связано с большей потенциальной способностью гетеролитического разрыва связи $\text{Э}_n^+(\text{OH})_m^-$ (где, Э - Na, Mg и т.д.) с отрывом аниона OH^- (гидроксильная группа), а не H^+ от кислотного соединения типа $\text{H}_n^+(\text{ЭO})_m^-$ (где, Э - Si, P, S и т.д.).

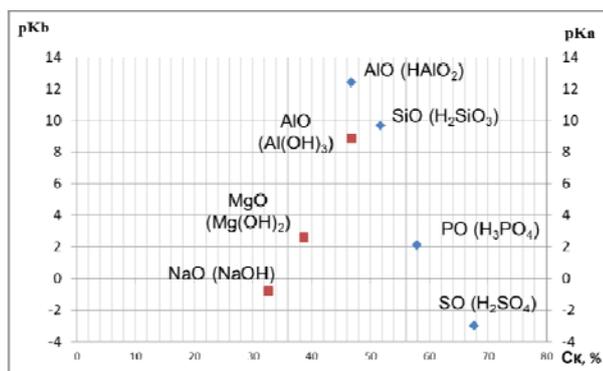


Рис. 1 - Влияние C_K связи Э-О в оксидах на показатели констант кислотности (pK_a) и основности (pK_b) их систем с водородом

Ход влияния этих трех компонент связи (таблица и рисунок) для исследуемых оксидов и их тройных систем с водородом в периоде слева направо на показатель константы кислотности первой ступени в гидроксиде (OH^-) или кислоте (H^+) приведен на вышеприведенном рисунке. Главный вывод из

этого очевиден, с ростом C_K и симбатным уменьшением C_M и C_I изменение константы кислотности протекает в этом ряду через экстремум. Амфотерные оксиды, типа Al_2O_3 , находятся в середине этой зависимости, так как характеризуются промежуточными значениями всех трех компонент химической связи (см. табл. 1 и рис. 1) и как следствие невысокой вероятностью диссоциации в тройных системах с водородом. То есть, этот максимум характерен для слабоосновных и слабокислотных оксидов (середина зависимости рисунка).

Совокупность полученных данных по соотношению компонент химических связей Э-О в разных соединениях свидетельствует о прямом влиянии химической природы оксидов на их разделение на группы: кислотные, амфотерные и основные.

Литература

1. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2010. – 752 с.
2. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
3. Сироткин, О. С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки) / О. С. Сироткин. – Казань: изд. АН РТ «Фэн», 2003. – 252 с.
4. Карпенков С.Х. Концепции современного естествознания. М.: Высшая школа, 2003, 488с.
5. Сироткин О.С. Интегрально-дифференциальные основы унитарной концепции естествознания (Парадигма многоуровневой организации материи как естественная основа многообразия и единства природы объектов системы Мироздания). Казань: КГЭУ. 2011. 268 с.
6. Сироткин О.С. Химия на своем месте // Химия и жизнь. 2003, № 5. – С. 26–29.
7. Сироткин О. С. Единая парадигма химического и физического межмолекулярного взаимодействий / О. С. Сироткин, Р.О. Сироткин, П.Б. Шибайев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №1. – С.22 – 32.
8. Сироткин Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах). – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006. – 240 с.
9. Сироткин, О. С. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубочева – Казань: КГЭУ, 2009. – 304 с.
10. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н, Гуськова Л.Г. и др. Курс общей химии/ под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая школа, 1981. – 431 с.
11. Сироткин, О. С. О необходимости и методике учета металлической компоненты гетероядерной связи / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубочева // Журнал неорганической химии. 2005, Т. 50. №1. С. 71.
12. Сироткин, О. С. Неорганические полимерные вещества и материалы (Безуглеродные макромолекулы и полимеры) / О. С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2002. – 288 с.
13. Сироткин О.С. Основы теоретического материаловедения / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин – Казань: КГЭУ, 2010. – 300 с.
14. Паулинг Л. Природа химической связи. М.-Л.: Гос. Н./т. изд. хим. лит-ры, 1947, 440 с.

15. *Бацанов С.С., Пахомов В.И.* Кристаллография, – М.: Мир, 1957, 183 с.

16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Справ. изд. /Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова., 3 изд., перераб. и доп. Л.: Химия. 1991, 432 с.

17. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004 – 998 с.

© **О. С. Сироткин** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ, oleg_sirotkin@front.ru;
Р. О. Сироткин - канд. хим. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ; доц. каф. химии КГЭУ, rsir@mail.ru;
Д. Ю. Павлов – асп. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ; **А. М. Трубачева** - канд. техн. наук, ст. преп. той же кафедры.