

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, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ (1) кислотный $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ (2) основной $Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O = 2\{Al(OH)_2\}Cl_3$ (3) основной $Al_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O = 2Na_3\{Al(OH)_6\}$ (4) кислотный

При этом трансформация сильно-, среднеслабокислотных 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 многоуровневой 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 (СК), металлической (СМ) и ионной (СИ), 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 (СК и СМ в %) или трех компонент (СК, СМ и СИ, в %) ее составляющих [9,11], приведем значения этих компонент для вышеотмеченного ряда оксидов в табл. 1. Таблица 1 – Значения компонент связи оксидов Na₂O MgO Al₂O₃ SiO₂ P₂O₅ SO₃ СК (%): 32,6 38,6 46,7 51,7 57,9 67,7 СМ (%): 25,7 24,4 23,1 22,4 21,4 19,6 СИ (%): 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 СК, СМ и СИ (между сильно основным оксидом натрия и

сильно кислотным оксидом серы) положение Al_2O_3 и объясняет его амфотерные свойства. Это в итоге, приводит к минимальной энергии связи Э-О в основных оксидах (по мере роста СМ и СИ) и максимуму роста энергии связи в оксиде кремния. Причем далее по мере роста СК и уменьшению СМ и СИ 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 (Na_2O и MgO), а вторая молекулярной (преимущественно ковалентной) дальтонидного дискретного типа (SiO_2 , P_2O_5 и SO_3) [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 O_2 , как индивидуальное молекулярное химическое гомоядерное соединение построенное преимущественно ковалентной связью О-О (СК =89,4 и СМ =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 H_2O и H_2O_2 . В свою очередь, ни Na_2O 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, характеризуемые 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 СК

равна 54,50 %, $СМ = 21,94$, а $СИ = 23,56$ [9], то для исследуемых кислотных оксидов серы и фосфора значения $СК$ связи Э-О являются большими, а значения $СИ$, как показано выше, значительно меньшими. Причем, если у оксида кремния $СК$ связи Si-Онесколько ниже, чем у связи (О-Н), то это компенсируется более высокой $СИ$, упрочняющей связь Si-О. То есть, проявление кислотных свойств, как способности электролитов диссоциировать в растворах с образованием ионов водорода в этом случае с химической точки зрения объясняется следующим образом: это связано, прежде всего, с меньшей $СК$ и локализацией ОЭ на оси Y и значительно большей их локализацией ($СИ$) 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 $SiO_2 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow SO_3$ имеет место рост $СК$ и уменьшение $СМ$ и $СИ$ (%) связей Э-О, по сравнению со связью О-Н. То есть, если $СИ$ связи О-Н в среднем равна приблизительно 24%, то в ряду $SiO_2 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow SO_3$ 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 $СИ$ связи Э-О в паре MgO (37,0%) и Na_2O (41,7%), по сравнению со связью О-Н ($СИ = 23,6\%$), 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 $\Sigma + n(OH) - m$ (где, Σ - Na, Mg и т.д.) с отрывом аниона OH^- (гидроксильная группа), а не H^+ от кислотного соединения типа $H + n(\Sigma O) - m$ (где, Σ - Si, P, S и т.д.). Рис. 1 - Влияние $СК$ связи Э-О в оксидах на показатели констант кислотности (pK_a) и основности (pK_b) их систем с водородом. Вид 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 $СК$ и симбатным уменьшением $СМ$ и $СИ$ изменение константы кислотности протекает в этом ряду через экстремум.

Амфотерные оксиды, типа Al_2O_3 , находятся в середине этой зависимости, так как характеризуются промежуточными между основными и кислотными оксидами 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.