

УДК 541.9:546.04:546.83

В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ С ПОЗИЦИЙ ОКСОКИСЛОТНОСТИ (ОКСООСНОВНОСТИ)

Установлена взаимосвязь направленности твердофазных реакций в оксидных системах и кислотности-основности оксидов. Предложен параметр эффективной электроотрицательности оксидов, на основе которого дана количественная оценка термической прочности сложнооксидных соединений.

Ключевые слова: кислотность-основность, оксидные системы, сложнооксидные соединения, электроотрицательность.

Введение

Кислотность-основность кислородсодержащих соединений в растворе характеризуют, как правило, константами ионизации соответствующих кислот, а также константами гидролиза ионов металлов в солях сильных кислот [1, 2].

В общей форме на сегодняшний день уже сформулированы закономерности изменения в Периодической системе кислотности-основности оксидов и гидроксидов элементов:

- слева направо по периоду ослабевают их основные и усиливаются кислотные свойства;
- сверху вниз по группе уменьшаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов металлов;
- чем выше степень окисления элемента, тем слабее основные свойства его оксида и гидроксида.

Вместе с тем, наблюдаются определенные особенности, обусловленные «предысторией» заполнения электронных оболочек. Так, общеизвестно немонотонное возрастание основных и уменьшение кислотных свойств в рядах оксидов и гидроксидов В–Al–Ga–In и С–Si–Ge–Sn. Эти процессы обусловлены заполнением *3d*-оболочек и соответствующим слабым увеличением размеров катионов, а также резким (по сравнению с Al–O и Si–O) усилением ковалентности связей Ga–O и Ge–O.

Постановка задачи. Методики исследований и их результаты

Определение кислотности-основности. К настоящему времени разработано несколько определений характеристик кислотности и основности соединений (систем). Их достаточно детальный анализ приведен в книгах [3–6].

Определение по Брэнстеду–Лоури (Лоури). В основе этого определения кислотности-основности лежит способность к передаче протона, а именно: кислотность (*A*) – это способность к отдаче протона, а кислота – донор протона; основность (*B*) – это способность к принятию протона, а основание – акцептор протонов. Из данных о сродстве к протону (табл. 1) следует, что наиболее выраженной основностью обладают ионы N^{3-} , NH_2^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} ; в то

© Зинченко Виктор Федосеевич – заведующий отделом Физико-химического института им. А. В. Богатского НАН Украины, доктор химических наук, профессор; Антонович Валерий Павлович – заведующий отделом этого же Института, доктор химических наук, профессор; 650080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86; тел. (048) 766-20-44

же время, как и следовало ожидать, основность CO_2 и бескислородных кислот весьма низка.

Таблица 1
Сродство к протону A_p ионов и молекул (в кДж/моль) [3]

Ионы	Молекулы	Ионы	Молекулы	Ионы	Молекулы
N^{3-} 3084		S^{2-} 2300	CO_2 530	F^- 1553	HF 469
NH^{2-} 2565	NH_3 858	SH^- 1471	H_2S 739	Cl^- 1393	HCl 586
NH_2^- 1671		Se^{2-} 2200		Br^- 1351	HBr 590
O^{2-} 2548		SeH^- 1417	H_2Se 742	I^- 1314	HI 607
OH^- 1671	H_2O 724				

Определение для системы растворителей (теория сольво-систем). Это определение основано на способности многих растворителей, и особенно неорганических, к автоионизации (в случае протонсодержащих растворителей – к автопротолизу):



Вместе с тем, этот подход неприменим к системам типа ионных расплавов (в них наблюдается практически полная автоионизация), а также к газообразным веществам.

Определение по Льюису. В соответствии с теорией Льюиса, кислотные свойства определяются передачей (отдачей либо принятием) электронной пары. При этом кислотой считается вещество-акцептор электронной пары, а основанием – ее донор. Кислотно-основными реакциями, согласно концепции Льюиса, считаются реакции как с переносом иона:



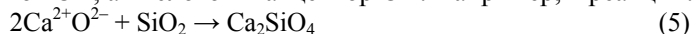
так и без его переноса:



В этих случаях ион Cl^- либо молекула NH_3 , обладающие свободной электронной парой, играют роль оснований, а молекулы AlCl_3 либо BF_3 с дефицитом электронов – роль кислот.

Таким образом, концепция кислотности-основности по Льюису является более общей по сравнению с определением Брэнстеда–Лоури и рассматриваемой ниже концепцией Льюиса–Флуда.

Определение по Льюису–Флуду. В данной концепции (которая, по сути, является частным случаем теории Льюиса) мерой проявления кислотности-основности является способность к передаче аниона O^{2-} . Основанием считается вещество-донор ионов O^{2-} , а кислотой – акцептор O^{2-} . Например, в реакции:



CaO служит основанием, а SiO_2 – кислотой. Это определение является основой классификации по кислотности-основности широкого круга кислородсодержащих соединений – от бинарных и сложных оксидов до гидроксидов и кислородсодержащих кислот и солей. Как правило, именно с такими случаями сталкивается любой специалист в области неорганической химии твердого тела (либо материаловед). Поэтому последующие концепции будут развиты, исходя из данного определения.

Определение по Усановичу. Исходя из этой концепции, кислота – это донор любого катиона (включая протон) либо акцептор любого аниона (включая

електрон), а основание – донор любого аниона (включая электрон) либо же акцептор любого катиона (включая протон).

Принцип жесткости-мягкости кислот и оснований Пирсона. К кислотам и основаниям применяется также принцип жесткости-мягкости, введенный Пирсоном [3, 4]. Жесткими являются катионы, анионы и молекулы, обладающие незначительной поляризуемостью. Как правило, это небольшие по размерам частицы с завершенными электронными оболочками (Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , O^{2-} , Cl^- , H_2O , NH_3 , SO_4^{2-}). Большие же по размерам частицы, катионы и анионы с незавершенными электронными оболочками (ионы *d*- и *p*-металлов Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Tl^+ , а также анионы I^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) относятся к мягким кислотам и основаниям, тогда как к ионам с промежуточной жесткостью-мягкостью относят Zn^{2+} , Pb^{2+} , V^{5+} .

Кислотно-основное взаимодействие в оксидных системах. Вначале следовало разобраться в соотношении кислотных и основных свойств оксидов металлов и неметаллов на основе анализа фазовых равновесий в соответствующих квазибинарных системах – чье детальное описание наиболее полно систематизировано в серии книг [7, 8], тогда как для систем на основе GeO_2 дополнительные данные были взяты из книги [9]. Вместе с тем, не рассматривались системы, состоящие из оксидов наиболее активных металлов (от Li_2O до Cs_2O и от CaO до RaO) и неметаллов (N_2O_5 , SO_3 , SeO_3 , Cl_2O_7), характер взаимодействия между которыми (соотношение кислотно-основных свойств) не вызывал сомнений.

Было, в частности, установлено, что чем больше различие кислотно-основных свойств бинарных оксидов, тем прочнее тройной оксид (сложнооксидное соединение), а также что прочность тройного оксида убывает в ряду «конгруэнтно плавящееся соединение – инконгруэнтно плавящееся соединение – твердофазное соединение» естественно, т.е. чем выше температура плавления (разложения) соединения, тем его прочность выше.

Таблиця 2

Соединения, образующиеся в оксидных системах, и качественная оценка кислотно-основности (А)-основности (В) оксидов

$\frac{A}{B}$	B_2O_3	SiO_2	GeO_2	SnO_2	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	P_2O_5	Суммарная оценка В
BeO	-	Be_2SiO_4 ; $Be_3Si_3O_{12}$	Be_2GeO_4 (разл.)	-	-	-	-	-	3,5
MgO	$3MgO \cdot B_2O_3$ (к. пл. 1400 °C); $2MgO \cdot B_2O_3$ (инк. пл. > 1300 °C); $2MgO \cdot B_2O_3$ (инк. пл. > 1300 °C); $MgO \cdot 2B_2O_3$ (разл. 1000 °C)	Mg_2SiO_3 ; Mg_2SiO_4	Mg_2GeO_4 (к. пл. 1855 °C); $4MgO \cdot GeO_2$ (разл. 1500 °C); $MgO \cdot GeO_2$ (к. пл. 1700 °C)	Mg_2SnO_4 ; $MgSnO_3$ (вер. до 1000 °C)	$MgTi_2O_5$ (к. пл. 1690 °C); Mg_2TiO_4 (1750 °C); $MgTiO_3$ (инк. пл. 1680 °C)	$(Mg,Nb)O_{2,417}$; $MgNb_2O_6$ (к. пл. 1570 °C); $Mg_5Nb_4O_{15}$; $Mg_4Nb_2O_9$	-	$Mg_3(PO_4)_2$; $Mg_3P_2O_7$; $Mg(PO_3)_2$; $Mg_2P_4O_{12}$; MgP_4O_{11}	43,0
ZnO	$3ZnO \cdot B_2O_3$ (к. пл. 1080–1125 °C); $5ZnO \cdot 2B_2O_3$; $4ZnO \cdot 3B_2O_3$; $ZnO \cdot B_2O_3$ (к. пл. 1000 °C); $ZnO \cdot 2B_2O_3$; $ZnO \cdot 3B_2O_3$; $2CdO \cdot B_2O_3$; $CdO \cdot 2B_2O_3$	$ZnSiO_3$; Zn_2SiO_4	$ZnGeO_3$ (инк. пл. > 1120 °C); Zn_2GeO_4 (к. пл. 1150 °C)	-	-	$3ZnO \cdot Nb_2O_5$ (к. пл. 1312 °C); $ZnNb_2O_6$ (к. пл. 1405 °C); $2ZnO \cdot 17Nb_2O_5$	-	$Zn_3(PO_4)_2$; $Zn_3P_2O_7$; $Zn_2P_4O_{12}$; $Zn(PO_3)_2$	30,5
CdO	-	-	-	Cd_2SnO_4 ; $CdSnO_3$	-	-	-	$Cd_3(PO_4)_2$; $Cd_3P_2O_7$; $Cd(PO_3)_2$; $Cd_3P_4O_{12}$; $Cd_2P_8O_{17}$	12,0
PbO	$PbO \cdot B_2O_3$ (инк. пл. 600 °C); $9PbO \cdot 8B_2O_3$ (инк. пл. 600 °C); $PbO \cdot 2B_2O_3$	данные крайне противоречивы; 3–7 соединений	$3PbO \cdot GeO_2$; $PbGeO_3$ (к. пл. 740 и 795 °C соответственно); $5PbO \cdot 3GeO_2$; $Pb_3Ge_2O_7$; $PbGe_4O_8$; $PbGe_3O_7$; Pb_6GeO_8 (инк. пл. 850 °C)	-	Pb_2TiO_4 ; $PbTiO_3$	-	-	-	17,0
MnO	$3MnO \cdot B_2O_3$; $2MnO \cdot B_2O_3$;	$MnSiO_3$	$MnGeO_3$; Mn_2GeO_4	Mn_2SnO_4 ; $MnSnO_3$	-	-	-	$Mn_3(PO_4)_2$; $Mn(PO_3)_2$;	19,0

II. Результати наукових досліджень

	MnB ₂ O ₇											Mn ₂ P ₄ O ₁₂ ; Mn ₂ P ₂ O ₇ (к. пл. ~1200 °C)		
FeO	2FeO·B ₂ O ₃ ; FeB ₄ O ₇	Fe ₂ SiO ₄	Fe ₂ GeO ₄ ; FeGeO ₃ (разл.)	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ; Fe ₂ P ₂ O ₇ ; Fe ₂ P ₄ O ₁₂	11,0	
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ВРO ₄ (к. пл. 1600 °C)	2,0	
Al ₂ O ₃	9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃ (инк. пл. 1440 °C); AlBO ₃ (P; разл. при 840 °C); 3Al ₂ O ₃ ·4B ₂ O ₃ (инк. пл. 165 °C); 2Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ (инк. пл. 1030 °C)	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (к. пл. > 1900 °C)	Al ₂ Ge ₂ O ₇ (инк. пл. 1200 °C); Al ₂ GeO ₅ (тв. раствор)	-	Al ₂ TiO ₅ (к. пл. 1900 °C)	AlNbO ₄ (к. пл. 1530 °C); AlNb ₁₁ O ₂₉ (к. пл. 1440 °C)	-	-	-	-	-	AlPO ₄ (к. пл. 2000 °C); AlPO ₄ ·Al ₂ O ₃ (к. пл. 2030 °C); Al(PO ₃) ₃	18,5	
Ga ₂ O ₃	GaBO ₃ (разл. при 900 °C)	-	Ga ₄ Ge ₃ O ₁₂ ; Ga ₄ GeO ₈ ; Ga ₂ GeO ₅ (тв. растворы)	-	Ga ₂ TiO ₅ (пл. 1580 °C; Ga ₂ Ti ₂ O ₇ (к. пл. 1680 °C)	GaNbO ₄ (инк. пл. 1425 (1480 °C); GaNb ₁₁ O ₂₉ (инк. пл. 1430 °C)	GaTaO ₄ (к. пл. 1695 °C)	-	-	-	-	GaPO ₄ ; Ga ₈ (P ₈ O ₂₄) ₃ ; Ga(PO ₃) ₃ (разл. при 1000 °C)	13,5	
In ₂ O ₃	InBO ₃ (к. пл. 1610 °C)	In ₂ Si ₂ O ₇ (P)	In ₂ Ge ₂ O ₇ (к. пл. 1970 °C)	-	In ₂ TiO ₅ (к. пл. 1750 °C); In ₂ Ti ₂ O ₇ (стаб. до 650 °C)	InNbO ₄ (к. пл. 1740 °C)	InTaO ₄ (к. пл. 1900 °C)	-	-	-	-	InPO ₄ ; In ₅ (P ₃ O ₁₀) ₃ ; In ₄ (P ₂ O ₇) ₄ ; In(PO ₃) ₃	17,0	
Ln ₂ O ₃ (Ln—La + Lu)	3Ln ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ; Ln ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ; 3Ln ₂ O ₃ ·3B ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃ ·SiO ₂ ; 7Ln ₂ O ₃ · 9SiO ₂ ; Ln ₂ Si ₂ O ₇	Ln ₂ O ₃ ·GeO ₂ ; Ln ₂ GeO ₅ ; Ln ₂ Ge ₂ O ₇ ; 2Ln ₂ O ₃ ·GeO ₂	Ln ₂ Sn ₂ O ₇ ; Ln ₂ (SnO ₃) ₃ (аморф.)	Ln ₂ TiO ₅ ; Ln ₂ Ti ₂ O ₇	Ln ₃ NbO ₇ ; LnNbO ₄	Ln ₃ TaO ₇ ; LnTaO ₄ ; Ln(TaO ₃) ₃	-	-	-	-	Ln ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ (к. пл. 1780–2200 °C); 3Ln ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ ; Ln ₂ O ₃ ·3P ₂ O ₅ ; Ln ₂ O ₃ ·5P ₂ O ₅ ; 2Ln ₂ O ₃ ·3P ₂ O ₅ ; 7Ln ₂ O ₃ ·3P ₂ O ₅ ; Ln ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅ ; 6Ln ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ (метастаб.)	38,0	
CeO ₂	-	-	CeGeO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	CeP ₂ O ₇ ; Ce(PO ₃) ₄	5,0	
EuO	Eu ₃ B ₂ O ₆ ; Eu ₂ B ₂ O ₅ ;	Eu ₂ SiO ₄ (к. пл. 1960)	-	-	-	-	Eu ₅ Ta ₄ O ₁₅ .	-	-	-	-	-	-	13,5

Cr_2O_3	EuB_2O_4 ; EuB_4O_7	Eu_3SiO_5 (инк. пл. 1800 °C); $\text{Eu}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; EuSiO_3 (к. пл. 1725 °C)	Cr_2GeO_5	-	-	-	-	-	$\text{CrPO}_4 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (к. пл. 2190 °C); $(\text{CrO})_3\text{PO}_4$; $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$; $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	9,0
Fe_2O_3	FeBO_3 (инк. пл. 900 °C); Fe_3BO_6 (инк. пл. > 900 °C)	-	Fe_2GeO_5 (слаб. при 960–1020 °C); Fe_4GeO_8 (инк. пл. 1150 °C)	-	-	-	-	-	Fe_3PO_7 ; $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$; FePO_4	6,5
SiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (к. пл. 1290 °C); $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (к. пл. 1150 °C); $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	6,0
GeO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	$2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (разл. > 900 °C); $\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	4,5
SnO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	$2\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; SnP_2O_7 (к. пл. 1060 °C); $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,5
TiO_2	-	-	-	-	-	-	TiNb_2O_7 ; $\text{TiNb}_{10}\text{O}_{29}$	-	$5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$; TiP_2O_7	6,0
ZrO_2	-	ZrSiO_4 (разл. при 1650 °C)	ZrGeO_4 ; Zr_3GeO_8	-	-	ZrTiO_4 (узк. обл. тв. растворов)	-	-	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$; ZrP_2O_7 (разл. при 1550 °C); $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$;	11,0

II. Результати наукових досліджень

HfO ₂	-	-	HfGeO ₄ ; Hf ₃ GeO ₈	-	-	HfTiO ₄ (шир. обл. тв. растворов)	-	серия про- меж. фаз	Zr(HPO ₄) ₂ ; (ZrO) ₂ P ₂ O ₇ HfP ₂ O ₇ (разл. при > 470 °С); Hf(PO ₃) ₄ (разл. при 670 °С); Hf(HPO ₄) ₂	6,0
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	VOPO ₄ (к. пл. 1050 °С); (VO) ₂ P ₄ O ₁₃ (уст. до 670 °С)	2,5
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	TiNb ₂ O ₇ ; TiNb ₁₀ O ₂₉	-	-	NbOPO ₄ (к. пл. > 1700 °С); Nb ₂ O ₅ ·2P ₂ O ₅ (уст. до 1050 °С); (NbO) ₂ P ₄ O ₁₃	5,5
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	TaOPO ₄ (P); Ta ₃ (PO ₄) ₅ ; Ta ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ (разл. при > 800 °С)	2,5
MoO ₃	-	-	-	-	-	-	-	Ta ₂ Mo ₂ O ₁₁ ; Ta ₁₂ Mo ₃	MoO ₂ (PO ₃) ₂ ; (MoO ₂) ₂ P ₂ O ₇ (к. пл. 710 °С); Mo(OH) ₃ PO ₄	5,5
WO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	WOP ₂ O ₇ ; W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ (к. пл. 1150 °С)	3,0
Сум- марная оценка А	46,0	31,0	36,0	8,5	22,5	30,0	14,0	119,0		

Примечание: «-» – соединения отсутствуют или нет данных; к. пл. – конгруэнтно плавящееся соединение; инк. пл. – инконгруэнтно плавящееся соединение; разл. – разлагается в твердом состоянии; тв. растворы – твердые растворы; уз. обл. тв. растворов – узкая область твердых растворов; шир. обл. тв. растворов – широкая область твердых растворов; уст. – устойчиво

Чем больше различий в кислотно-основных свойствах бинарных оксидов, тем большее число сложных оксидов различной прочности они образуют.

В связи с этим нами предложена определенная шкала качественной оценки прочности соединений: конгруэнтно плавящемуся соединению присвоено 2 балла, инконгруэнтно плавящемуся – 1, разлагающемуся в твердом состоянии – 0,5 балла, а в случае, когда не указан характер соединения, ему присваивается 1 балл.

Как и следовало ожидать, из потенциально основных оксидов высшую суммарную оценку основности получили MgO (43 балла) и Ln₂O₃ (Ln–La=Lu) – 56,5 балла (табл. 2).

Что же касается потенциально кислотных оксидов, то вне конкуренции оказался P₂O₅, заметно опередивший V₂O₅ (последний занял вторую позицию). Полученные данные позволили также подтвердить т.н. «галлиевую» и, в некоторой степени, «германиевую» аномалии в ряду *p*-элементов. Действительно, по числу баллов (т.е. по степени основности) оксиды элементов главной подгруппы III группы следует расположить в ряду Al₂O₃ ≥ In₂O₃ > Ga₂O₃ >> V₂O₅. Что же касается главной подгруппы IV группы, то ряд кислотности оксидов можно записать как GeO₂ > SiO₂ > SnO₂. И также данные табл. 2 указывают на заметно более высокую основность ZrO₂ по сравнению с HfO₂, т.е. в наличии ряд основности ZrO₂ > HfO₂ > TiO₂.

Оксокислотность и эффективная электроотрицательность оксидов.

Для формализации оценки относительной выраженности кислотных и основных свойств оксидов мы предлагаем параметр т.н. «эффективной электроотрицательности» (χ) оксидов, смысл которого можно объяснить на примере взаимодействия пары оксидов, значительно различающихся по степени основности и кислотности их свойств, а именно BaO и SO₃. В соответствии с концепцией Льюиса–Флуда, суть реакции тут заключается в передаче иона O²⁻ от основного оксида (BaO) к кислотному (SO₃):



В результате переноса к «молекуле» SO₃ иона O²⁻ происходит его координация вокруг положительно заряженного центра S(VI) с формированием сложного аниона.

Из-за резкого же уменьшения степени поляризации иона Ba²⁺ в сложнооксидном соединении (размеры SO₄²⁻ значительно больше O²⁻ [3]) заметно возрастает ионность связи Ba–O (в SO₄) (т.е. $\delta_2 > \delta_1$). Этот процесс происходит симбатно с усилением ковалентности связей S–O внутри иона SO₄²⁻.

Таким образом, чем сильнее эффект изменения ионности связи M–O в результате передачи иона O²⁻ (т.е. кислотно-основного взаимодействия), тем выше термический эффект этого процесса. И наоборот: более значительный термический эффект свидетельствует в пользу более интенсивного кислотно-основного взаимодействия. Вместе с тем, поскольку определение ионности связей (эффективных зарядов на атомах) является весьма непростой задачей, гораздо проще эффект кислотно-основного взаимодействия устанавливать, как это было показано выше, из величины ($-\Delta H_{\text{обр.},298}^\circ$).

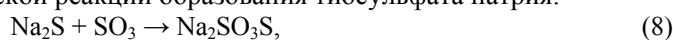
В свою очередь, при разработке т.н. термодимической шкалы электроотрицательностей Л. Полинг [3] принял как равную 4,0 электроотрицательность элемента (а именно фтора) с наиболее выраженными неметаллическими свойствами. Поскольку же упомянутая шкала устанавливалась для элементов, ис-

ходя из окислительно-восстановительных реакций между ними (т.е. реакций с передачей электрона), термический эффект рассчитывался в электрон-вольтах на единичную связь или же 1 переданный электрон, тогда как в случае кислотно-основных реакций в оксидных системах аналогичную электронную роль играет ион O^{2-} . Далее возник вопрос, какой оксид принять в качестве точки отсчета. При этом учитывалось, что, как известно, SO_3 является одним из оксидов с наиболее выраженными кислотными свойствами. Кроме того, он: весьма термически устойчив – кипит без разложения (в отличие от таких «высококислотных» оксидов, как N_2O_5 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 и др.); образует, в отличие, например, от P_2O_5 , практически единственную устойчивую ионную форму – SO_4^{2-} . Исходя из этого, данные о термодинамических параметрах сульфатов металлов наиболее многочисленны и надежны (на что указывает также и автор книги [10]). Таким образом, расчет значений эффективной (термохимической) электроотрицательности оксидов, образующих сульфаты металлов при взаимодействии с SO_3 , проведен по формуле:

$$\chi = 3,00 - (\Delta H_{обр., 298}^{\circ})^{1/2}, \quad (7)$$

где $\Delta H_{обр., 298}^{\circ}$ (эВ/ O^{2-}) = $\Delta H_{обр., 298}^{\circ}$ (Дж/моль O^{2-}) / 96485.

Полученные нами путем прямых расчетов значения χ оксидов металлов I–IV групп Периодической системы приведены в табл. 3. и обозначены жирным шрифтом. Также нам удалось оценить значение χ сульфида натрия – исходя из уравнения гипотетической реакции образования тиосульфата натрия:



в которой вместо иона O^{2-} перенос заряда осуществляет ион S^{2-} .

Результаты расчетов значений χ оксидов металлов вполне согласуются с общими представлениями о кислотности-основности оксидов элементов, исходя из их положения в Периодической системе. Действительно, наименьшая электроотрицательность (т.е. самая низкая кислотность) наблюдается у оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, причем с увеличением порядкового номера значения χ закономерно уменьшаются. Третью же позицию занимают оксиды лантанидов в их наиболее устойчивой степени окисления (+3). Проявляют заметные кислотные свойства и оксиды *p*- и *d*-металлов, а также *f*-металлов в более высоких степенях окисления (+4).

Таблица 3

Эффективная электроотрицательность оксидов (эВ^{1/2} / O^{2-})

M_2O	MO	M_2O_3	MO ₂	M_2O_5	MO ₃	M_2O_7
H₂O_к 2,03(9) H ₂ O _а 1,77(0)						
Li₂O 0,96(8)	BeO 1,71(6)	B ₂ O _{3к} 2,28(5) B ₂ O _{3а} 2,35(3)	CO ₂ 2,43(1)	N ₂ O ₅ 2,87(2)		
Na₂O 0,64(8)	MgO 1,42(4)	Al₂O_{3к} 1,75(5) Al ₂ O _{3а} ^M 2,19(9)	SiO ₂ ^M 2,26(5)	P ₂ O ₅ ^M 2,92(7) P ₂ O ₅ ^o 2,81(6)	SO₃ 3,00(0)	Cl ₂ O ₇ 3,14(1)

Окончание таблицы 3

M2O	MO	M2O3	MO2	M2O5	MO3	M2O7
K₂O 0,43(2)	CaO 1,06(8) MnO 1,41(6) FeO 1,47(8) NiO 1,58(4) CuO 1,65(4) ZnO 1,59(1)	Ga ₂ O _{3к} 1,98(1) Mn ₂ O _{3а} 2,07(5) Cr₂O₃ 1,72(6) Fe₂O_{3к} 1,76(7) Fe ₂ O _{3а} 1,91(2)	GeO ₂ 1,96(4) TiO _{2^М} 2,05(1)	V ₂ O _{5^М} 2,48(4) V ₂ O _{5^о} 2,12(0)	CrO ₃ 2,50(7)	Mn ₂ O ₇ 2,86(0)
Rb₂O 0,38(5) Ag₂O 1,40(7) (NH₄)₂O* 1,20(5)	SrO 0,90(4) CdO 1,43(7)	In₂O_{3к} 1,70(8) Sb₂O_{3к} 1,87(5)		Sb ₂ O ₅ 2,54(6) Nb ₂ O _{5^о} 2,09(4)	MoO ₃ 2,39(4)	
Cs₂O 0,33(7)	BaO 0,76(7)					
Tl₂O 1,15(1)	PbO 1,34(8) HgO 1,65(4) RaO 0,69(9)	Bi₂O₃ 1,48(8) La₂O₃ 1,31(5) Ce₂O₃ 1,29(9) Nd₂O₃ 1,28(1)	CeO_{2к} 1,59(9) ThO_{2к} 1,49(8) UO_{2к} 1,82(8) UO _{2а} 1,94(7)		WO ₃ 2,37(8) UO₃(UO₂ O)_к** 1,48(1)	

Примечание: жирным шрифтом обозначены формулы оксидов, значения χ которых получены прямыми расчетами из термохимических данных для сульфатов металлов; к – катионная форма; а – анионная форма (м – мета, о – орто), * – для гидрата состава 2NH₃·H₂O; ** – катионная форма в виде катионов уранила UO₂²⁺

Интересно также, что «оксид аммония», как и Tl₂O, оказался менее кислотным, чем MgO, а Na₂S является заметно более кислотным, чем соответствующий оксид Na₂O.

Приведенные в табл. 3 значения χ оксидов металлов рассчитаны с учетом предположения о наличии у них лишь основной функции, т.е. способности отдавать ион O²⁻. Вместе с тем, у значительной части оксидов металлов известна способность проявлять также и кислотную функцию, т.е. присоединять ион O²⁻: таковыми (например, среди приведенных в табл. 3) являются оксиды BeO, ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Sb₂O₃ и Fe₂O₃. Очевидно, известная как амфотерность способность к проявлению и основных, и кислотных свойств присуща практически всем оксидам.

По-видимому, электроотрицательность оксида при проявлении кислотной функции должна отличаться от ее аналога для основной функции. Более того, возможно проявление зависимости величины χ от формы образующегося при взаимодействии кислотного остатка (мета-, орто-, пиро-, поли- и т.д.), что особенно характерно для оксида фосфора (V) и его аналогов, MoO₃, WO₃, V₂O₃ и

др. Поэтому с целью развития описанных выше постулатов нами был произведен расчет «вторичных» значений электроотрицательностей оксидов – с опорой на соединения других типов (помимо, в основном, сульфатов натрия, калия и кальция, для которых в литературе имеются достаточно надежные термодинамические данные). Результаты расчетов «вторичных» (а в некоторых случаях, как, например, для Ga_2O_3 – уже и «третичных») значений также приведены в табл. 3 нежирным шрифтом. Из анализа приведенных в ней данных для гораздо более широкого круга оксидов следует, что наивысшими кислотными свойствами, судя по значению χ , обладает Cl_2O_7 , а, кроме того, предсказуемо высокие значения χ получены для N_2O_5 , P_2O_5 и Mn_2O_7 .

Значения же χ для амфотерных оксидов при проявлении их кислотной функции (как и слабокислотных оксидов B_2O_3 , CO_2 и SiO_2) уже заметно ниже и лишь ненамного превышают соответствующее значение χ воды. При этом «кислотные» (анионная форма) значения χ для таких типично амфотерных оксидов, как Al_2O_3 и Fe_2O_3 , заметно выше «основных» (катионная форма) значений электроотрицательности.

Электроотрицательность оксидов и стабильность соединений. Сопоставление электроотрицательностей оксидов позволяет дать оценку возможности образования сложнооксидных соединений и их относительной термической прочности. Действительно, условием образования соединения является превышение энтальпии его образования (по абсолютной величине) из бинарных оксидов над энергией теплового движения структурных единиц его кристаллической решетки. Если принять, что $W_{\text{кин}} \sim RT$, то при стандартных условиях должно соблюдаться условие $-\Delta H_{\text{обр.},298}^\circ > 2,5$ кДж/моль – тогда как для образования при $T \approx 1000$ К стабильного соединения энтальпия его образования должна быть не ниже 8 кДж/моль. Этим значениям соответствует разность между электроотрицательностями в диапазоне 0,16–0,28. С этой точки зрения существование таких, казалось бы, экзотических соединений, как магнезиты щелочноземельных металлов (например, CaMgO_2 , где $\Delta\chi = 0,35$, что соответствует $-\Delta H_{\text{обр.},298}^\circ = 13,1$ кДж/моль) вполне реально. С другой стороны, появляется возможность оценивания на основе значений χ энтальпий образования таких не совсем привычных соединений, как фосфаты бора и кремния. Так, согласно данным табл. 3, значение $\Delta\chi$ для пары P_2O_5 – B_2O_3 составляет 0,46, что соответствует энтальпии $-20,7$ кДж/моль O^{2-} или же $-31,1$ кДж/моль BPO_4 , и примерно такая же величина энтальпии образования ($-29,3$ кДж/моль O^{2-}) формируется для соединения $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. Оба эти соединения обладают высокой прочностью и конгруэнтно плавятся при весьма высоких температурах.

Становятся понятными не только зависимость термической прочности сложнооксидного соединения от величины $\Delta\chi_{\text{AB}} = \chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$ бинарных оксидов (А – кислотный, В – основной), но и причина роста числа образующихся соединений с увеличением значения $\Delta\chi_{\text{AB}}$. А поскольку термическая прочность соединения весьма резко возрастает с увеличением разности между электроотрицательностями исходных оксидов (особенно же после того, как достигнуто значение $\Delta\chi > 0,5$), возникают своеобразные «конкуренция» и «химический отбор» среди сложнооксидных соединений. Как правило – хотя и не обязательно – «выигрывают» термически более устойчивые соединения мета- (а также поли-) форм кислотных оксидов и оксоформ основных оксидов, ярким примером чему являются весьма прочные соединения с участием ионов уранила UO_2^{2+} . И также весьма высокая прочность достигается для сложнооксид-

ных соединений, в которых заряды катионов и сложных анионов равны между собой (BPO_4 , AlPO_4 , BaSO_4), тогда как с уменьшением разности $\Delta\chi_{\text{AB}}$ и соответствующим резким уменьшением термической прочности сложнооксидных соединений (при $\Delta\chi_{\text{AB}} = 0,1$ значение $-\Delta H_{\text{обр.},298}^{\circ} \approx 1$ кДж/моль O^{2-}) начинается их «отсев» вплоть до полного исчезновения. Естественно, число и состав сложнооксидных соединений в случае большого значения $\Delta\chi_{\text{AB}}$ определяется химическими свойствами, и в т.ч. термической прочностью реагирующих оксидов – аналогично тому, как это имеет место при образовании бинарных соединений из элементов (простых веществ).

Таблица 4

Температуры разложения сульфатов металлов [11, 12] и разность между электроотрицательностями оксидов

Формула соединения	$\Delta\chi, \text{эВ}^{1/2} / \text{O}^{2-}$	$T_{\text{разл.}} \text{ } ^{\circ}\text{C}$	Формула соединения	$\Delta\chi, \text{эВ}^{1/2} / \text{O}^{2-}$	$T_{\text{разл.}} \text{ } ^{\circ}\text{C}$
BeSO_4	1,28	600	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,24	770
MgSO_4	1,58	1137 (пл. с разл.)	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	1,02	>520
CaSO_4	1,93	1460 (пл. с разл.)	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	1,29	600
SrSO_4	2,10	1605 (пл.)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1,23	600
BaSO_4	2,23	1680 (пл.)	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	1,27	>700
NiSO_4	1,42	840	$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	1,12	-
CuSO_4	1,35	-	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	1,68	1150
ZnSO_4	1,41	600	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	1,51	>400
PbSO_4	1,65	1170 (пл. с разл.)	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1,40	550
SnSO_4	1,17	360	UO_2SO_4	1,52	720

Примечание: разл. – разложение в твердом состоянии, пл. – плавление, пл. с разл. – плавление с разложением

Представляет также интерес влияние изменения температуры на кислотно-основные свойства оксидов и связанную с этим термическую прочность образующихся сложнооксидных соединений.

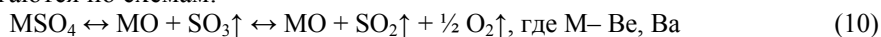
Как известно, термическая прочность (стабильность) соединения определяется величиной изменения свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ}, \quad (9)$$

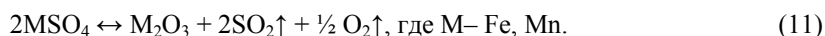
где ΔS_T° – изменение энтропии.

С повышением температуры энергия взаимодействия в целом уменьшается, что приводит к некоторому уменьшению значения $|\Delta H_T^{\circ}|$, т.е. различие основных и кислотных свойств постепенно стирается. Параллельно усиливаются процессы разупорядочения, и особенно наиболее структурированной анионной части сложнооксидного соединения, приводящие к увеличению ΔS_T° . Дальнейшее же повышение температуры приводит к разрушению структуры

как сложного, так и бинарных оксидов (либо одного из них – наиболее летучего и наименее устойчивого). Так, сульфаты при повышенных температурах разлагаются по схемам:



либо



Очевидно, чем выше термическая прочность ($-\Delta H_{\text{обр.,298}}^{\text{P}}$) соединений или, иначе, значение $\Delta\chi$, тем выше температура разложения. Таковую симбатность, в частности, демонстрируют данные, приведенные в табл. 4.

Выводы

Как видим, сульфаты некоторых наиболее активных металлов – и особенно щелочных и щелочноземельных – настолько прочны термически, что не только плавятся, как, например, BaSO_4 , но и кипят (K_2SO_4) практически без разложения.

Скорее всего, это становится возможным тогда, когда энергия кислотно-основного взаимодействия между оксидами становится соизмеримой или даже превышает энергию связей внутри каждого из них.

Таким образом, нами показана возможность оценки *a priori* образования и разложения сложнооксидных соединений, исходя из электроотрицательностей бинарных оксидов.

Также анализ термических особенностей твердофазных систем на основе бинарных и сложных оксидов позволяет установить качественные и количественные критерии степени оксокислотности (оксоосновности) по Луксу–Флуду.

Встановлено взаємозв'язок спрямованості твердофазних реакцій в оксидних системах і кислотності-основності оксидів. Запропоновано параметр ефективної електронегативності оксидів, на основі якого дано кількісну оцінку термічній міцності складнооксидних сполук.

Ключові слова: кислотність-основність, оксидні системи, складнооксидні сполуки, електронегативність.

The interrelation of a direction of solid-phase reactions in oxide systems and acidity-basicity of oxides have been established. The parameter of effective electronegativity of oxides on which basis the quantitative estimation of thermal stability of complex-oxide compounds was carried out have been proposed.

Keywords: acidity-basicity, oxide systems, complex-oxide compounds, electronegativity.

1. Химия и Периодическая таблица / ред. К. Сайто; пер. с япон. – М.: Мир, 1982. – 320 с.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / пер. с англ. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
4. Неорганическая химия: в 3 тт. / под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. – Том 1. Физико-химические основы неорганической химии. – М.: Академия, 2004. – 240 с.
5. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 тт. / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2008. – Т. 1: 607 с.; Т. 2.: 670 с.

6. *Чергинец В.Л.* Химия оксосоединений в ионных расплавах / под ред. акад. Б. В. Гринева. – Х.: Монокристаллы, 2004.– 437 с.
7. *Диаграммы* состояния систем тугоплавких оксидов: справ. – Вып. 5: Двойные системы. – Ч. 1 / под ред. Ф. Я. Галахова. – Л.: Наука, 1985. – 284 с.
8. *Диаграммы* состояния систем тугоплавких оксидов: справ. – Там же. – Ч. 2 / под ред. Ф. Я. Галахова. – Л.: Наука, 1986. – 354 с.
9. *Тананаев И. В.* Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. – М.: Химия, 1967. – 451 с.
10. *Витинг Л. М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. – М.: МГУ, 1991. – 221 с.
11. *Ефимов А. И.* Свойства неорганических соединений: справ. / А. И. Ефимов, Л. П. Белокурова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. – Л.: Химия, 1983. – 267 с.
12. *Лидин Р. А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 312 с.