

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И. И. МЕЧНИКОВА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А. В. БОГАТСКОГО НАН УКРАИНЫ

**В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук,
В. П. Антонович, Е. В. Тимухин**

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

МОНОГРАФИЯ

**ОДЕССА
ОНУ
2016**

УДК 543
ББК 24.4
А72

*Рекомендовано в печать Ученым советом
ОНУ имени И. И. Мечникова.
Протокол № 10 от 29 июня 2016 г.*

Рецензенты:

А. С. Лявинец – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической и физической химии и экологии химических производств Черновецкого национального университета имени Юрия Федьковича;

А. А. Омельчук – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, заведующий отделом Института общей и неорганической химии имени В. И. Вернадского НАН Украины;

О. Н. Калугин – кандидат химических наук, доцент, декан химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Зинченко В. Ф.

А72 Кислотно-основные свойства неорганических соединений : монография / В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук, В. П. Антонович, Е. В. Тимухин. – Одесса: Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2016.– 144 с.

ISBN 978–617–689–173–4

В монографии рассмотрены кислотно-основные свойства неорганических соединений и взаимосвязь этих важнейших параметров с растворимостью, термическими и другими физико-химическими характеристиками веществ и материалов.

Книга предназначена для химиков и материаловедов, которых интересует методология неорганической химии и возможности ее практического применения.

УДК 543
ББК 24.4

ISBN 978–617–689–173–4

© В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук, В. П. Антонович, Е. В. Тимухин, 2016
© Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ, СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	7
Глава 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ.....	9
1.1 К вопросу о кислотности-основности неорганических соединений	9
1.2 Основные определения кислотности-основности.....	14
1.3 Мягкость-жесткость кислот и оснований.....	19
<i>Выводы</i>	22
<i>Список использованной литературы</i>	22
Глава 2 КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ (ОКСОКИСЛОТНОСТЬ-ОКСООСНОВНОСТЬ)	25
2.1 Оценка кислотности-основности оксидов по характеру твердофазного взаимодействия	25
2.2 Термохимическая шкала кислотности (электроотрицательности) оксидов	36
2.3 Расширение шкалы кислотности на другие соединения	47
2.4 Электроотрицательность и термическая прочность сложных оксидов	52
2.5 Электроотрицательность и кислотность-основность элементарных веществ.....	55
<i>Выводы</i>	58
<i>Список использованной литературы</i>	58
Глава 3 ГИДРАТАЦИЯ ОКСИДОВ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ, РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ	60
3.1 Выравнивающая роль воды как растворителя. Гидратация, термическая прочность и растворимость гидроксидов и сложных оксидов	60
3.2 Проблема амфотерности гидроксидов	67
3.3 Электроотрицательность и электролитическая диссоциация кислот	77
<i>Выводы</i>	80
<i>Список использованной литературы</i>	80
Глава 4 РАЗМЕРНО-ЗАРЯДОВЫЙ ФАКТОР ОСНОВНОСТИ ВЕЩЕСТВ С ИОННОЙ СТРУКТУРОЙ	81
4.1 Размерно-зарядовые факторы основности веществ с ионной структурой	81
4.2 Оценка основности веществ с молекулярной или	

ковалентной структурами	87
4.3 Применение фактора основности в реакциях комплексообразования и обменных реакциях	89
<i>Выводы</i>	97
<i>Список использованной литературы</i>	97
 Глава 5 ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ - ОСНОВНОСТИ, РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	99
5.1 Оценка растворимости в воде фторидов металлов с позиций фактора основности	99
5.2 Оценка взаимодействия в системах фторидов металлов.....	103
5.3 Влияние замены F ⁻ на другие галогенид-ионы на растворимость и характер взаимодействия соединений.....	105
<i>Выводы</i>	112
<i>Список использованной литературы</i>	112
 Глава 6 КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ И РАСТВОРИМОСТЬ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ	114
6.1 Применение фактора основности для оценки растворимости фторидов и оксидов металлов в хлоридных расплавах	114
6.2 Фактор основности и его применение для оценки растворимости оксидов во фторидных расплавах	124
<i>Выводы</i>	125
<i>Список использованной литературы</i>	125
 Глава 7 ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ И СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА КИСЛОТНОСТИ–ОСНОВНОСТИ.....	129
7.1 Термические характеристики соединений и параметры их кислотности-основности	129
7.2 Химическая устойчивость материалов и кислотность- основность соединений	133
<i>Выводы</i>	140
<i>Список использованной литературы</i>	140
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ, СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

A	Относительная кислотность
A_p	Сродство к протону
B	Относительная основность
δ_1, δ_1'	Эффективный заряд на атоме
ΔH	Изменение энтальпии, кДж/моль
ΔH_{298}°	Стандартное изменение энтальпии, кДж/моль
ΔH_T°	Стандартное изменение энтальпии при данной температуре, кДж/моль
$\Delta H_{\text{гидр.}}^\circ$	Стандартное изменение энтальпии гидратация, кДж/моль
ΔG_{298}°	Стандартное изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль
ΔG_T°	Стандартное изменение свободной энергии Гиббса при данной температуре, кДж/моль
$\Delta G_{\text{гидр.}}^\circ$	Стандартное изменение свободной энергии Гиббса гидратация, кДж/моль
ΔS_T°	Стандартное изменение энтропии при данной температуре, Дж/мольК
$\Delta S_{\text{гидр.}}^\circ$	Стандартное изменение энтропии гидратация, Дж/мольК
ν	Частота, волновое число
$I_{\text{M-O}}$	Ионность связи металл - кислород
χ	Эффективная (термохимическая) электроотрицательность соединения, эВ ^{1/2}
ЭИ, I	Энергия ионизации, эВ
ЭС, A	Энергия сродства к электрону, эВ
$E_{\text{A/B}}^\circ$	Стандартное значение электродвижущей силы цепи, В
$\varphi_{\text{A}}^\circ, \varphi_{\text{B}}^\circ$	Стандартные электродные потенциалы кислородных полуэлементов, В
R	Универсальная газовая постоянная, Дж/мольК
F	Постоянная Фарадея, Кл /моль
T	Температура, К
$T_{\text{кип.}}, T_b$	Температура кипения, °С
K	Константа равновесия
s	Растворимость, % мол.
z	Формальный заряд ионов
r	Эффективный радиус ионов, Å, нм
N	Координационное число
α	Поляризуемость

ЖМКО	Жестких и мягких кислот и оснований принцип
Δz	Степень переноса заряда от основания В к кислоте А
η	Абсолютная жесткость
n	Гидратное число (число молей H_2O на 1 моль соли)
C_p^0	Молярная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/моль·К

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вопросы кислотности-основности, наряду с такими понятиями как металличность-неметалличность, ионность-ковалентность, тип структуры, окисление-восстановление и др., являются основополагающими, краеугольными камнями в химической науке в целом. Еще с древнейших времен люди "на вкус" научились различать, какое из веществ является кислотой, а какое – основанием. Затем на смену вкусовым рецепторам пришли цветковые индикаторы, а чуть позже – измерительные приборы (рН-метры). Чаще всего на практике химикам приходилось иметь дело с кислотно-основными свойствами водных растворов и систем на их основе. С развитием высокотемпературных твердофазных процессов (производство керамики, цемента, металлургические процессы) исследователи и практики все дальше уходили от привычных для водных систем терминов в область объектов, где измерение соотношения кислотности-основности становилось практически невозможным. Возникло и все более расширяется различие между химией твердофазных систем и процессов (особенно высокотемпературных) и химией водных растворов. Специалисты из указанных областей химической науки все труднее находят взаимопонимание в определении кислотных и основных свойств одних и тех же либо близких друг к другу объектов исследования. Еще больше этот разрыв усугубило развитие нанохимии. Затем оказалось, что при изучении реакций между веществами в органических растворителях, жидких двуокиси углерода, аммиаке, оксидах серы, серной кислоте требуется введение новых шкал кислотности-основности. Серьезным тестом на проверку прочности понятий кислотности-основности оказались такие своеобразные растворы, как ионные расплавы и системы на их основе. В их трактовке причудливо смешались понятия и принципы, взятые из водных растворов, в которых "матрицей" служит молекулярная среда (вода), и твердофазных систем (чаще всего оксидных), где основу составляет ионно-ковалентная структура (сетка), составленная из атомов неметалла, металла и кислорода.

В небольшой по объему монографии мы попытались увязать ме-

жду собой с помощью принципа кислотности-основности (используя нетривиальные допущения) все разрозненные области и объекты, указанные выше. В какой мере это удалось сделать, судить заинтересованному читателю. Эта книга может быть полезной для широкого круга читателей – от студентов до научных работников и преподавателей вузов. Авторы готовы к широкому обсуждению всех предложенных концепций и заранее признательны за объективную критику, замечания и пожелания.

Глава 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ–ОСНОВНОСТИ [1, 2]

1.1. К вопросу о кислотности-основности неорганических соединений

При всей фундаментальности таких химических понятий как "металлические (неметаллические) свойства" элементов [3, 4], "основные (кислотные) свойства" [5-7] ионов металлов, их оксидов, гидроксидов, солей соответствующие строгие дефиниции в энциклопедической, учебной, монографической литературе практически отсутствуют.

Общие закономерности изменения металлических свойств элементов в Периодической системе обычно выражают классическими положениями:

- слева направо в периоде металлические свойства элементов уменьшаются, усиливаются неметаллические свойства, увеличивается электроотрицательность;

- в группах сверху вниз усиливаются металлические свойства элементов и уменьшается их электроотрицательность.

Следует отметить, что понятие "металлические (неметаллические)" свойства применяют, как правило, к элементам, но не к их соединениям.

Более подробно, но также в достаточно общей форме сформулированы закономерности изменения в Периодической таблице элементов основности (кислотности) оксидов и гидроксидов элементов:

- слева направо по периоду ослабевают основные (усиливаются кислотные) свойства оксидов и гидроксидов металлов;

- сверху вниз по группе увеличиваются основные свойства оксидов и гидроксидов металлов;

- чем выше степень окисления элемента, тем слабее основные свойства его оксида, гидроксида, но выше сила его кислородсодержащих кислот;

- сила кислородсодержащих и бескислородных кислот элементов в периоде увеличивается слева направо. В группах сила кислородсодержащих кислот уменьшается сверху вниз.

Уровень металлических свойств атомов элементов чаще всего оценивают величинами ионизационных потенциалов, энергиями

средства к электрону, электроотрицательностью. Основность (кислотность) химических соединений характеризуют, как правило, константами ионизации соответствующих кислот или сопряженных им оснований, константами гидролиза иона металла в его солях сильных кислот.

Огромный массив данных о результатах определения констант гидролиза ионов металлов (K_{ir}) (или констант образования их гидроксокомплексов β_i) систематизирован в книгах [8-11], а их связь с положением элемента в Периодической системе рассмотрена в работах [11-16]. В общем и упрощенном виде (без гидратных оболочек и коэффициентов активности ионов) уравнение гидролиза иона металла можно записать в виде:



Константы гидролиза обычно представляют:

$$K_{ir}^{общ} = [M(OH)_i^{(z-i)+}] \cdot [H^+]^i / [M^{z+}] = K_{1r} K_{2r} \dots K_{ir} \quad (1.2)$$

Из уравнения (1.2) следует, что константа гидролиза определяет степень кислотных свойств соответствующего иона металла. Его константа основности (K_{oi}) связана с константой гидролиза через ионное произведение воды (K_w) выражением (1.3):

$$K_{oi} = [M^{z+}] \cdot [OH^-]^i / [M(OH)_i^{(z-i)+}] = K_w / K_{ir} \quad (1.3)$$

Среди многочисленных методов, используемых для изучения гидролиза ионов металлов (потенциометрия, спектрофотометрия, экстракция, ионный обмен, метод растворимости, оксредметрия, электромиграция, протонный магнитный резонанс), наиболее точным считается рН-метрический. Однако и этот метод имеет существенные недостатки: применим к достаточно концентрированным растворам, в которых, как правило, реализуется гидролитическая полимеризация гидроксокомплексов; позволяет экспериментально устанавливать лишь концентрацию (активность) ионов водорода, но не всех химических форм компонентов равновесия гидролиза. Поэтому приведенные в справочной и монографической литературе значения констант гидролиза (констант образования гидроксокомплексов) одного и того же

иона металла (особенно установленные разными методами) часто существенно различаются (иногда на порядки).

Объективных критериев "правильности" констант гидролиза нет и трудно надеяться, что такие критерии в ближайшее время будут сформулированы. Поэтому можно признать целесообразными попытки установить закономерности изменения параметров гидролиза ионов элементов от их положения в Периодической системе. Желательно найти корреляции $K_{гi}$ ионов с их ионными радиусами (r), энергиями гидратации, ионными потенциалами (z/r , z/r^2), стандартными редокс потенциалами, ионизационными потенциалами (U_i) и их суммами ($U_1+U_2+\dots+U_i$), отношениями U_i/r , U_i/r^2 [11-16]. В первом приближении можно согласиться с тезисом, сформулированным в книге [11]: "В тех случаях, когда удастся обнаружить какую-либо зависимость в изменении гидролитических характеристик ионов, обусловленную положением элементов в Периодической системе, установленные корреляции могут служить дополнительным критерием правильности определенных констант гидролиза". К этому можно добавить, что подобные корреляции в последние годы привлекают внимание исследователей для прогнозирования свойств искусственно синтезированных трансактинидов, прежде всего резерфордия (^{104}Rf), дубния (^{105}Db), сиборгия (^{106}Sg) [17].

Обнаружены прямолинейные зависимости $pK_{гi}$ ионов Be(II) , Mg(II) , Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) от второго ионизационного потенциала их атомов (U_2); $pK_{гi}$ ионов Sc(III) , Y(III) , La(III) от их U_3 , $\lg K_{гi}$ ионов Hf(IV) , Zr(IV) , Sn(IV) , Ti(IV) , Ge(IV) от U_4 , показателей основности и кислотности оксидов Bi(III) , Sb(III) , As(III) от суммы первых трех ионизационных потенциалов, показателей констант ионизации кислот H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3 от U_4 и H_2CrO_4 - H_2MoO_4 - H_2WO_4 от U_6 [11,15]. Установленные аппроксимации позволили рассчитать экспериментально не определенные константы гидролиза ионов свинца(IV), с помощью которых предсказано доминирование формы Pb(OH)_4 в среде 0.1M сильной кислоты, что соответствует ранее полученным экспериментальным данным о pH начала осаждения гидроксида свинца(IV).

Существенно, что упомянутые корреляции практически во всех случаях однозначно указывают на усиление основных свойств ионов элементов в их группах сверху вниз без каких-либо отклонений от Периодической таблицы. Если исходить из того, что константа гидролиза служит мерой кислотности и электроноакцепторных свойств

катиона M^{z+} , ионизационный потенциал характеризует электронодонорные свойства атома M^0 , то отмеченная взаимосвязь представляется вполне логичной. Эта закономерность сохраняется даже для элементов, которые испытали влияние "лантанидного сжатия", в результате которого атомный радиус гафния (0,159 нм) меньше, чем у циркония (0,160 нм). Аналогичная "аномалия" наблюдается и для ионных радиусов этих элементов в степени окисления +4 при координационном числе шесть: 0,085 нм у гафния и 0,086 нм у циркония [7]. В случае тантала и ниобия можно отметить практическое равенство атомных (0,146 нм и 0,145 нм, соответственно) и ионных радиусов (0,078 нм). Уже для вольфрама наблюдается вполне закономерное увеличение атомного (0,149 нм) и ионного (0,072 нм) радиуса по сравнению с молибденом (0,139 нм и 0,064 нм, соответственно).

Константы гидролиза ионов металлов можно использовать для расчета констант основности (кислотности) их гидроксидов вместо трудоемкого эксперимента по изучению растворимости $M(OH)_z$ в кислотах и щелочах, осложненного неоднозначной интерпретацией полученных данных, зависимостью определяемых параметров от фазового состава изучаемых гидроксидов, температуры их прокаливания, времени хранения. В учебной литературе [4, 6] часто приводят в качестве примера уникальной амфотерности гидроксид галлия, ссылаясь на практическое равенство констант кислотности и основности $Ga(OH)_3$. Если рассчитывать эти характеристики, исходя из констант гидролиза иона галлия [8, 11, 18], то при сопоставлении двух констант:

$$K_{1o}=[Ga(OH)_2^+]\cdot[OH^-]/[Ga(OH)_3]=K_w/K_{3r}=3,2\cdot 10^{-10} \quad (1.4)$$

$$K_{1k}=[Ga(OH)_4^-]\cdot[H^+]/[Ga(OH)_3]=K_{4r}=1,4\cdot 10^{-7} \quad (1.5)$$

можно заключить, что кислотные свойства $Ga(OH)_3$ выражены в 450 раз сильнее, чем основные. Справедливости ради надо отметить, что еще в работе [18] был сделан аналогичный вывод.

Для гидроксида алюминия наблюдается обратная картина: у $Al(OH)_3$ доминируют основные свойства ($K_{1o}=1\cdot 10^{-8}$) над кислотными ($K_{1k}=4\cdot 10^{-10}$).

Для ионов ниобия (5+) и тантала (5+) параметры ступенчатого гидролиза ($K_{1r}, K_{2r}\dots K_{6r}$) теоретически рассчитаны на основании экспериментально установленных методом растворимости констант ос-

новности и кислотной ионизации гидроксидов этих элементов [19]. Сопоставление показателей основности и кислотности гидроксидов ниобия (V) ($pK_o=14,6$; $pK_k=7,4$) и тантала (V) ($pK_o=13,0$; $pK_k=9,6$) позволяет говорить о преобладании у этих соединений кислотных свойств над основными; о большей основности $Ta(OH)_5$ по сравнению с $Nb(OH)_5$, что соответствует положению этих элементов в Периодической системе. Существенно, что такой вывод подтверждают результаты определения кислотно-основных характеристик поверхности оксидов ниобия и тантала, полученные методом рН-метрического гетерогенного титрования водных суспензий образцов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 водным раствором сильного основания [20, 21].

Ряд приведенных в литературе данных о константах образования гидроксокомплексов $Zr(IV)$ и $Hf(IV)$ [8, 11, 15, 16] указывают на большую основность гафния и большую склонность к гидролизу ионов циркония (IV), что соответствует положению этой пары элементов-"близнецов" в Периодической таблице. Однако, известны многочисленные отклонения от такой закономерности [17, 22]. В обстоятельном обзоре А. М. Чекмарева [22] упомянутые аномалии разнообразно и глубоко проанализированы, что позволило автору сформулировать несколько принципиальных выводов, в частности: ионный, ковалентный (металлический) радиус, электроотрицательность у $Hf(IV)$ меньше, чем у $Zr(IV)$, как и орбитальная электроотрицательность (количественная характеристика жесткости-мягкости кислот и оснований по Пирсону). Такие выводы, противоречащие общепринятым представлениям, характеризуют ион гафния (IV) более кислотным, чем $Zr(IV)$. А. М. Чекмарев вполне обоснованно считает, что устоявшиеся представления о большей устойчивости в водных растворах комплексов циркония (по сравнению с гафнием) объясняются "неоправданным исключением из рассмотрения дегидратации иона металла при образовании комплекса". Исходя из данных о большей энергии гидратации иона $Hf(IV)$, стандартных термодинамических характеристиках реакций образования $Zr(OH)_4$ и $Hf(OH)_4$ в водных растворах, автор [22] приходит к заключению о большей склонности к гидролизу (большей кислотности) иона $Hf(IV)$, чем $Zr(IV)$. К аналогичным выводам приходят авторы работы [17] на основании расчетов методом полной релятивистской теории функционала плотности электронной структуры гидратированных, гидролизованных, фторидных и хлоридных комплексов циркония, гафния и резерфордия.

Вышеизложенное позволяет заключить, что даже Периодический

закон не всегда дает возможность однозначно предвидеть (а тем более количественно охарактеризовать) кислотность-основность ионов металлов, их оксидов и гидроксидов, солей в водных растворах. Еще сложнее прогнозировать направление реакций образования галогенидов, халькогенидов и других неорганических соединений при их твердофазном синтезе.

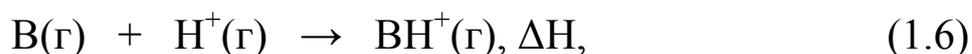
1.2. Основные определения кислотности-основности

К настоящему времени разработано несколько определений характеристик кислотности и основности соединений (систем). Их достаточно детальный анализ приведен в книге [5]. Приведем краткое изложение и собственное мнение об этих определениях.

1. Определение по Брэнстеду-Лоури (Лоури)

В основе определения кислотности-основности, предложенного указанными авторами независимо друг от друга, лежит способность к передаче (отдаче или принятию) протона, а именно: кислотность (А) – это способность к отдаче протона, и кислота – это донор протона; основность (В) – это способность к принятию протона, и основание – это акцептор протонов.

Это определение является частным случаем теории электролитической диссоциации Аррениуса, в соответствии с которой кислота – это вещество, которое диссоциирует в растворе с образованием катиона H^+ , а основание – аниона OH^- . Оно, однако, справедливо лишь для водных растворов. Определение по Брэнстеду-Лоури позволяет, в принципе, провести количественное определение либо, по крайней мере, оценку основности соединений по их сродству к протону (A_p) в газовой фазе, а именно, по энтальпии реакции:

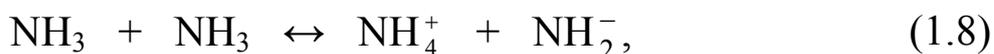


причем, $A_p = -\Delta H$.

В табл. 1.1 представлены данные о сродстве к протону важнейших для неорганической химии ионов и молекул, полученные методами спектроскопии. Из нее следует, что наиболее выраженной основностью обладают ионы N^{3-} , NH_2^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} ; в то же время, как и следовало ожидать, основность CO_2 и бескислородных кислот весьма низка.

2. Определение для системы растворителей (теория сольво-систем)

Определение основано на способности многих растворителей, особенно неорганических, к автоионизированию (в случае протонсодержащих растворителей – автопротолизу):



Однако, этот подход неприменим к системам типа ионных расплавов, в которых наблюдается практически полная автоионизация, а также к газообразным веществам.

Таблица 1.1

**Сродство к протону A_p ионов и молекул
(в кДж/моль) [5]**

Ионы		Молекулы		Ионы		Молекулы	
N^{3-}	3084			Se^{2-}	2200		
NH^{2-}	2565	NH_3	858	SeH^-	1417	H_2Se	742
NH_2^-	1671			F^-	1553	HF	469
O^{2-}	2318			Cl^-	1393	HCl	586
	2548			Br^-	1351	HBr	590
OH^-	1671	H_2O	724	I^-	1314	HI	607
S^{2-}	2300	CO_2	530				
SH^-	1471	H_2S	739				

3. Определение по Льюису

В соответствии с теорией Льюиса, кислотно-основные свойства определяются передачей (отдачей либо принятием) электронной пары. При этом кислотой считается вещество-акцептор электронной пары, а основанием – вещество-донор электронной пары. Кислотно-основными реакциями, в соответствии с концепцией Льюиса, считаются реакции как с переносом иона:



так и без 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 (пустой электронной орбиталью) – роль кислот.

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

4. Определение по Льюису-Флуду

В данной концепции, которая, по сути, является частным случаем теории Льюиса, мерой проявления кислотности-основности является способность к передаче (принятию либо отдаче) 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, в первую очередь, сталкивается любой специалист в области неорганической химии твердого тела (кристаллических веществ).

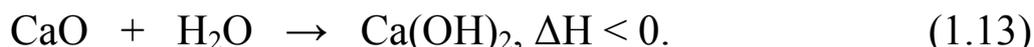
Особую роль представления о кислотности-основности играют при изучении как оксидных расплавов, так и бескислородных (фториды, хлориды и др.), содержащих растворенные оксиды, расплавов (т. н. концепция оксокислотности). При изучении такого рода систем широко применяется метод электродвижущих сил цепей с кислородным электродом [23]. Интересным также является метод "металлоиндикаторов", развиваемый в работах Даффи [24-26]. Он основан на том факте, что катионы p -металлов (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) в оксидных системах, в частности, в стеклах в УФ диапазоне спектра проявляют полосу поглощения благодаря электронным переходам $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, причем, по-

ложение максимума полосы зависит от кислотности-основности образца. Так, для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ с различным содержанием Na_2O (а значит, с разной основностью) установлено соотношение $\Lambda_{\text{Pb}^{2+}} = 6000 - \nu/24500$, где Λ – т. н. оптическая основность, ν – частота (точнее, волновое число, см^{-1}) максимума поглощения. Установлено, что значение Λ возрастает с повышением основности системы (стекла). Этим методом установлен ряд основности по её убыванию: $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3$. Этот ряд подтвержден недавно с использованием метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии [27].

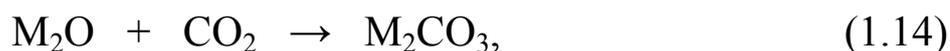
5. Определение по Усановичу

Данная дефиниция является наиболее широкой среди всех концепций. В соответствии с ней кислотность-основность определяется способностью к передаче любой положительно (протон, катион) либо отрицательно (электрон, электронная пара, анион) заряженной частицы. Исходя из этой концепции, кислота – это донор любого катиона (включая протон) либо акцептор любого аниона (включая электрон!), а основание – донор любого аниона (включая электрон) либо акцептор любого катиона (включая протон). Включение Усановичем электрона в число обмениваемых частиц, по сути, стирает различия между кислотно-основными (без изменения степени окисления) и окислительно-восстановительными (с изменением степени окисления) реакциями, что является неприемлемым для большинства химиков-неоргаников. Справедливости ради следует отметить, что между двумя указанными типами реакций не такая уж и непреодолимая стена. Так, известно, что в окислительно-восстановительных реакциях, в силу частичной ковалентности связей, эффективный заряд на атоме далеко не соответствует формальной степени окисления (он значительно меньше, т. е. передача электрона является как бы неполной). Точно так же при кислотно-основной реакции, например, (1.12), передача иона O^{2-} от CaO к SiO_2 также является неполной (степень её полноты, собственно, и определяет соотношение кислотно-основных свойств реагентов). Далее, при передаче электрона от атома (иона) восстановителя к атому (иону) окислителя эффективный положительный заряд на первом возрастает, а на втором – уменьшается. Аналогичным образом происходит перераспределение эффективных зарядов и при кислотно-основном взаимодействии. Так, в реакции (1.12) эффективный заряд на атоме Ca в CaSiO_4 возрастает по сравнению с таковым в CaO , а на атоме Si в сложном оксиде, напротив, уменьшается по сравнению с таковым в SiO_2 . Имеются и другие аналогии между ки-

слотностью-основностью и способностью к окислительно-восстановительным реакциям. Так, и кислотно-основные, и окислительно-восстановительные реакции сопровождаются заметным (зачастую очень значительным) тепловым эффектом. Как правило, это более привычно для окислительно-восстановительных реакций (вспомним реакции горения). В то же время, реакция "гашения" CaO в воде (обращаем внимание на сам термин) является примером кислотно-основной реакции:



Известный российский физико-химик Н. Н. Бекетов, которому одному из первых удалось получить чистые оксиды наиболее активных щелочных металлов, впервые наблюдал интенсивное горение именно оксидов – особенно яркое для ряда M_2O (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) в силу характерной окраски пламени – в атмосфере углекислого газа. До этого горение (копящим пламенем) в атмосфере CO_2 металлов, например, магния тоже наблюдали, однако на воздухе магний сгорал намного интенсивнее – ослепительно белым пламенем. Оксиды щелочных металлов, напротив, сгорали именно в углекислом газе, на воздухе же реакция была значительно слабее. Уравнения соответствующих реакций могут быть записаны в следующем виде:



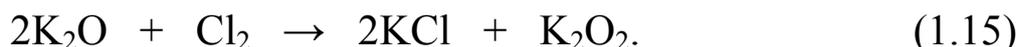
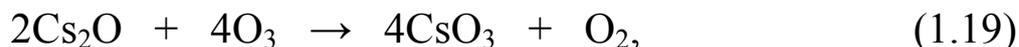
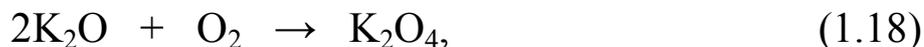
Таким образом, не только магний может гореть в углекислом газе (а это ведь хрестоматийный пример!).

Далее известно, что оксиды с ярко выраженными кислотными свойствами – это оксиды элементов в высших степенях окисления, например: $\text{N(V)}_2\text{O}_5$, $\text{S(VI)}\text{O}_3$, $\text{Cr(VI)}\text{O}_3$, $\text{Cl(VII)}_2\text{O}_7$, $\text{Mn(VII)}_2\text{O}_7$ и др. В то же время они являются и сильнейшими окислителями, например, в реакции:



Наиболее ярко выраженными основными свойствами обладают оксиды щелочных и щелочноземельных металлов: Na_2O , K_2O , Rb_2O ,

Cs₂O, BaO и др. В то же время, они одновременно проявляют и свойства восстановителей, например, в реакциях:



Окислительные свойства кислотных оксидов резко уменьшаются с ослаблением их кислотности; так, уже P₂O₅, SiO₂ проявляют их лишь с наиболее сильными восстановителями. То же, и даже в ещё большей степени, касается и восстановительных свойств щелочных оксидов; так, уже Li₂O и CaO окисляются с большим трудом.

1.3. Мягкость-жесткость кислот и оснований

Кроме такой характеристики как степень кислотности-основности к кислотам и основаниям применяется также принцип жесткости-мягкости, введенный Пирсоном [28]. Жесткими являются катионы, анионы и молекулы, обладающие незначительной деформируемостью (поляризуемостью). Как правило, это небольшие по размерам частицы с завершенными электронными оболочками. К мягким относятся катионы, анионы и молекулы, обладающие значительной деформируемостью (поляризуемостью). Как правило, это большие по размерам частицы, катионы и анионы с незавершенными электронными оболочками (катионы тяжелых *d*- и *p*-металлов, крупные анионы). Часто выделяют также группу кислот и оснований с промежуточной жесткостью-мягкостью.

В табл. 1.2 представлены примеры важнейших кислот и оснований, различающихся по мягкости-жесткости.

**Качественное деление на жесткие, промежуточные и мягкие
кислоты и основания по Пирсону**

КИСЛОТЫ	ОСНОВАНИЯ
Жесткие	
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Lu^{3+} , BF_3 , $Si(IV)$, $Sn(IV)$, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , $As(III)$, VO^{2+} , Cr^{3+} , MoO^{4+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Th^{4+} , $U(IV)$, UO_2^{2+} , Me_3Al , $AlCl_3$, SO_3 , RCO^+ , CO_2 .	H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , O^{2-} , $RCOO^-$, CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , RO^- , ROH , R_2O .
Промежуточные	
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} , BR_3 , NO^+ , SO_2 , R_3C^+ .	N_3^- , Br^- , NO_2^- , PO_3^{3-} , SO_3^{2-} , пиридин, N_2 , NO_2 , $PhNH_2$.
Мягкие	
Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , CH_3Hg^+ , Tl^+ , Tl^{3+} , Te^{4+} , Br^+ , I^+ , Br_2 , I_2 , Pd^{2+} , Pt^{2+} , $Pt(IV)$, BH_3 , $GaCl_2$, $InCl_2$, металлы (0), $RHal$, CH_3^+ , RCH_2^+ , хиноны.	S^{2-} , HS^- , S_n^{2-} , Se^{2-} , Se_n^{2-} , Te^{2-} , Te_n^{2-} , I^- , I_3^- , $S_2O_3^{2-}$, CN^- , SCN^- , H^- , CO , R_3P , $CH_2=CH_2$, бензол, R^- , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , RSH , R_2S , RS^- .

Правило Пирсона гласит, что энергетически выгодными являются сочетания "жесткая кислота – жесткое основание" и "мягкая кислота – мягкое основание". Как правило, первое из сочетаний соответствует образованию продукта с преимущественно ионным, а второе – с преимущественно ковалентным типом связи. Таким образом, из двух со-

четаний с промежуточным ионно-ковалентным типом связи получают сочетания с предельно различными типами связей.

Несложная оценка показывает, что энергетический выигрыш за счет первого из сочетаний заметно перекрывает проигрыш за счет второго из них по сравнению с исходными сочетаниями реагентов.

Следует отметить, что принцип жесткости-мягкости, с одной стороны, и степени кислотности-основности – с другой, могут сочетаться самым причудливым образом. Дело в том, что кислотно-основные реакции направлены (если не считать реакций сольволиза в растворах), как правило, в сторону нивелирования, стирания различий кислотности-основности взаимодействующих соединений, а принцип жесткости-мягкости требует усиления различий жесткости-мягкости. Поэтому возможны, в принципе, два случая:

1. СИНЕРГИЗМ. Требование стирания различий кислотности-основности в процессе реакции согласуется (совпадает) с требованием размежевания по принципу жесткости-мягкости.

2. АНТАГОНИЗМ. Требования кислотности-основности входят в противоречие с принципом жесткости-мягкости.

Случай 1, несомненно, является наиболее благоприятным для протекания кислотно-основной реакции.

Случай 2 менее благоприятен для кислотно-основного взаимодействия. Здесь все определяется соотношением факторов: если реагенты резко различаются по своим кислотно-основным параметрам, то побеждает принцип стирания различий, и, наоборот, при малом различии кислотности-основности на первый план выходит принцип жесткости-мягкости.

Выводы

1. Проведен обзор концепций и определений кислотности–основности для водных растворов, сольвосистем и твердофазных систем, установлена общность подходов и пределы их применимости для систем различного типа.
2. Установлен противоречивый характер влияния на протекание различных кислотно-основных реакций и их эффективность на основе принципов выравнивания кислотно-основных свойств и размежевания по жесткости- мягкости.

Список использованной литературы

1. Зинченко В.Ф. Твердофазные реакции в оксидных системах с позиций оксокислотности (оксоосновности) / В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович // "Вісник" УМТ– 2015.– Вип.1(8). – С. 99 – 112.
2. Зинченко В.Ф. Кислотно-основные свойства неорганических соединений циркония и гафния в твердофазном состоянии и водных растворах/ В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович // Укр. хим. журн. – 2015. –Т. 81, № 6. – С. 77-82.
3. Химия и периодическая таблица / [под. ред. К. Сайто]. – М.: Мир, 1982. – 320 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи – М.: Химия, 1987. – 696 с.
6. Физико-химические основы неорганической химии / [под. ред. Ю. Д. Третьякова]. – М.: Академия, 2004. – Т.1. – 240 с.
7. Гринвуд Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – Т.1 – 607 с. – Т.2 – 670 с.
8. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. Robert E.Krieger Publishing, Malibar, FL, 1986. Reprint with corrections of the 1976 edition by Wiley.
9. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах / Ю. П. Давыдов – Минск: Наука и техника, 1978. – 224 с.

10. Бурков К.А. Термодинамические характеристики реакций гидролиза и образования гидроксокомплексов / К. А. Бурков, Е. А. Бусько, Л. С. Лилич. – Л.: Изд-во Ленинград.ун-та, 1977. – Вып. 4. – С. 15-43.
11. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат. 1979. – 192 с.
12. Лилич Л.С. Периодический закон и свойства растворов / Л. С. Лилич. – Л.: Изд-во Ленинград.ун-та, 1964. – С. 5-33.
13. Лилич Л.С. Периодический закон и теория растворов / Л. С. Лилич, К. П. Мищенко. – М.: Наука, 1969. – С. 302-313.
14. Лилич Л.С. Растворы как химические системы. Донорно-акцепторные реакции в растворах: Учебное пособие./ Л. С. Лилич, М. К. Хрипун. – СПб-ий ун-т, 2010. – 252 с.
15. Антонович В.П. О связи между положением элемента в Периодической системе и гидролизом его ионов. В кн. "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Матер. III Всесоюзного совещания". / В. П. Антонович, В. А. Назаренко. – Изд-во Ленинград.ун-та, 1983. – С. 3-10.
16. Современные методы определения циркония и гафния, ниобия и тантала / [Антонович В.П., Манджгаладзе О.В., Винарова Л. И. и др.]. – Одесса, ТЭС, 2001. – 152 с.
17. Pershina V. Theoretical predictions of hydrolysis and complex formation of group- 4 elements Zr, Hf and Rf in HF and HCl solutions / V. Pershina, D. Trubert, C. Le Naone, J. V. Kratz // *Radiochim.Acta.* – 2002. – V.90, №12. – P. 869-877.
18. Иванов-Эмин Б.Н. Свойства растворов галлатов щелочных металлов / Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Нисельсон, Л. Е. Ларионова. // *Журн. неорган. химии.* –1962. – Т. 7, №3. – С. 522-526.
19. Бабко А.К. Состояние ниобия и тантала в растворах. Проблемы современной химии координационных соединений. / А. К., Бабко, Б. И. Набиванец. – Изд-во Ленинград. ун-та, 1968. – С. 111-128.
20. Лобов Б.И. Химическое строение и кислотные свойства поверхности оксида ниобия (V). / Б. И. Лобов, Т. В. Каминская, Г. П. Журавлева, Л. А. Рубин, Н. М. Вереичик, Ю. И. Рутковский. // *Журн. неорган. химии.* – 1989. – Т. 34, №8. – С. 2045-2048.
21. Лобов Б.И. Химическое строение и кислотные свойства поверхности оксида тантала (V). / Б. И. Лобов, Л. А. Рубин, Т. В. Каминская. // *Журн. неорган. химии* – 1991. – Т. 36, №1. – С. 19-23.

22. Чекмарев А.М. Особенности комплексохимического поведения ионов циркония и гафния. / А. М. Чекмарев. // Координац. химия. – 1981. – Т. 7, № 6. – С. 819-852.
23. Чергинец В. Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. / В. Л. Чергинец. – Харьков: Монокристаллы, 2004. – 437 с.
24. Duffy J.A. Establishment of optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses/ J. A. Duffy, M. D. Ingram. // J.Amer.Chem.Soc. – 1971. – V. 93, No. 24. – P. 6448-6454.
25. Duffy J.A. Optical basicity: a practical acid-base theory for oxides and oxyanions / J. A. Duffy. // J.Phys.Chem. Education. – 1996.– V. 73, No. 12. – P. 1138-1142.
26. Duffy J.A. Relationship between optical basicity and thermochemistry of silicates / J. A. Duffy. // J.Phys.Chem. – В 2004. – 108.– P. 7641-7645.
27. Maekawa T., Yokokawa T. // Nippon Kagaku.-1982.- N6.-P.900-904. Цит. по Chem. Abstr.-1982.-V.97.- Abstr. № 77334x.
28. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases./ R. G. Pearson. // J. Am.Chem. Soc. – 1963. – 85. – P. 3533-3539.

Глава 2

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ (ОКСОКИСЛОТНОСТЬ-ОКСООСНОВНОСТЬ) [1, 2]

2.1. Оценка кислотности-основности оксидов по характеру твёрдофазного взаимодействия

Попробуем разобраться в соотношении кислотных и основных свойств оксидов металлов и неметаллов на основе анализа фазовых равновесий в соответствующих квазибинарных системах. Их детальное описание наиболее полно систематизировано в серии книг [3, 4]. Для систем на основе GeO_2 дополнительные данные взяты из книги [5]. Из рассмотрения исключены системы, составленные оксидами наиболее активных металлов (т. е. щелочных – от Li_2O до Cs_2O и щелочноземельных – от CaO до RaO) и неметаллов (N_2O_5 , SO_3 , SeO_3 , Cl_2O_7), характер взаимодействия, а значит, соотношение кислотно-основных свойств которых не вызывает сомнений. В табл.2.1 представлены данные о тройных оксидах с указанием сведений (при наличии таковых) о температурах и характере их плавления (конгруэнтном либо инконгруэнтном) либо температурных областях устойчивости в твёрдом состоянии. При отсутствии данных либо при прямых указаниях на отсутствие тройных оксидов в системе в табл. 2.1 в соответствующей позиции проставлен знак (?) либо (–) соответственно. В вертикальном столбце приведены оксиды с потенциально основными свойствами формулы MO , M_2O_3 и MO_2 , (а также M_2O_5 и MO_3 , которые в некоторых случаях способны к проявлению основных свойств), а в горизонтальной строке – с потенциально кислотными свойствами – M_2O_3 (B_2O_3), MO_2 , M_2O_5 . При этом взяты оксиды как *s*–, так и *p*–, *d*–, *f*–элементов ("основные" оксиды), а также оксиды *p*–, *d*–элементов ("кислотные" оксиды). Выдвинуты следующие положения:

1. Чем больше различие кислотно-основных свойств бинарных оксидов, тем прочнее тройной оксид (сложнооксидное соединение).
2. Прочность тройного оксида убывает в ряду: конгруэнтно плавящееся соединение – инконгруэнтно плавящееся соединение – твёрдофазное соединение; естественно, чем выше температура плавления (разложения) соединения, тем его прочность выше.
3. Чем больше различие кислотно-основных свойств бинарных оксидов, тем больше число сложных оксидов различной прочности (тем выше химическое разнообразие).

Последнее утверждение неоднозначно: действительно, как сопоставлять различие кислотно-основных свойств оксидов в двух системах, в одной из которых образуется два, но непрочных соединения, а в другой – одно, однако прочное (например, конгруэнтно плавящееся) соединение. Поэтому можно условиться заранее о некоей шкале качественной оценки прочности соединений: конгруэнтно плавящемуся соединению присваивается 2 балла, инконгруэнтно плавящемуся – 1 балл, разлагающемуся в твердом состоянии – 0.5 балла, значок (?) либо (–) дает оценку 0 баллов.

В случае, когда неизвестен характер соединения, ему присваивается 1 балл. Естественно, такая система оценки не лишена недостатков. Опять-таки, не совсем ясно, прочность какого из соединений выше: того, которое плавится конгруэнтно при 500 °С, либо инконгруэнтно при 1000 °С?

Более объективной могла бы быть термодинамическая шкала оценки прочности сложнооксидного соединения, т. е. величина $-\Delta H_{298}^0$ ($-\Delta G_{298}^0$) реакции взаимодействия между двумя оксидами, отнесенная к 1 моль O^{2-} , переданного от "основного" к "кислотному" оксиду. Однако, к сожалению, в большинстве случаев такие данные либо отсутствуют, либо весьма противоречивы (это порой касается и термодинамических данных для бинарных оксидов). Забегая вперед, можно было бы высказать пожелание создать некоторую шкалу кислотности (основности) бинарных оксидов (и не только) элементов, позволяющую хотя бы полуколичественно оценивать прочность (прогнозировать возможность образования) сложных оксидов либо других соединений. Перейдем к анализу данных, представленных в табл. 2.1.

Как и следовало ожидать, из потенциально *основных* оксидов высшую оценку основности получают MgO и Ln_2O_3 ($Ln - La \div Lu$), исключая SeO_2 и Sc_2O_3 , обладающие пониженными основными свойствами (т. н. амфотерные оксиды). Что касается потенциально *кислотных* оксидов, вне конкуренции оказался P_2O_5 , который заметно опережает V_2O_3 , находящийся на второй позиции. 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 $Al_2O_3 \geq In_2O_3 > Ga_2O_3 \gg V_2O_3$.

Таблица 2.1

Кислотно-основные свойства оксидов

A \ B	B ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂	SnO ₂	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Сум- марная оценка (B)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BeO	?	Be ₂ SiO ₄ Be ₄ Si ₃ O ₁₂	Be ₂ GeO ₄ (разл.)	?	?	?	?	?	3,5
MgO	3MgO·B ₂ O ₃ (конгр.пл.1400°C)) 2MgO·B ₂ O ₃ (инк.пл.>1300°C) 2MgO·B ₂ O ₃ (инк.пл.>1300°C) MgO·2B ₂ O ₃ (разл.1000°C)	MgSiO ₃ Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ GeO ₄ (конгр.пл.1855°C) C) 4MgO·GeO ₂ (разл.1500°C) MgO·GeO ₂ (конгр.пл.1700°C) C)	Mg ₂ SnO ₄ MgSnO ₃ (уст. до 1000°C)	MgTi ₂ O ₅ (конгр.пл.1 690°C) Mg ₂ TiO ₄ (1750°C) MgTiO ₃ (инк.пл. 1680°C)	(Mg,Nb)O _{2,4} ₁₇ MgNb ₂ O ₆ (конгр.пл. 1570°C) Mg ₅ Nb ₄ O ₁₅ Mg ₄ Nb ₂ O ₉	?	Mg ₃ (PO ₄) ₂ Mg ₂ P ₂ O ₇ Mg(PO ₃) ₂ Mg ₂ P ₄ O ₁₂ MgP ₄ O ₁₁	43,0
ZnO	3ZnO·B ₂ O ₃ (конгр.пл.1080- 1125°C) 5ZnO·2B ₂ O ₃ 4ZnO·3B ₂ O ₃ ZnO·B ₂ O ₃ (конгр.пл.1000°C) ZnO·2B ₂ O ₃ ZnO·3B ₂ O ₃	ZnSiO ₃ Zn ₂ SiO ₄	ZnGeO ₃ (инк.пл.>1120°C) C) Zn ₂ GeO ₄ (конгр.пл. 1150°C)	?	?	3ZnO·Nb ₂ O ₅ (конгр.пл. 1312°C) ZnNb ₂ O ₆ (конгр.пл. 1405°C) 2ZnO·17Nb ₂ O ₅	?	Zn ₃ (PO ₄) ₂ Zn ₂ P ₂ O ₇ Zn ₂ P ₄ O ₁₂ Zn(PO ₃) ₂ а также гидр. фор- мы	30,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CdO	2CdO·B ₂ O ₃ CdO·2B ₂ O ₃	?	?	Cd ₂ SnO ₄ CdSnO ₃	?	?	?	Cd ₃ (PO ₄) ₂ Cd ₂ P ₂ O ₇ Cd(PO ₃) ₂ Cd ₂ P ₄ O ₁₂ Cd ₂ P ₆ O ₁₇ а также гидр. фор- мы	12,0
PbO	PbO·B ₂ O ₃ (инк.пл.600°С) 9PbO·8B ₂ O ₃ (инк.пл.600°С) PbO·2B ₂ O ₃	Данные крайне про- тиворечивы: 3-7 соедин.	3PbO·GeO ₂ , PbGeO ₃ (конгр.пл.740 и 795°С соот- ветст.) 5PbO·3GeO ₂ Pb ₃ Ge ₂ O ₇ PbGe ₄ O ₉ PbGe ₃ O ₇ , Pb ₆ GeO ₈ (инк.пл.850 и 745°С соот- ветст.)	?	Pb ₂ TiO ₄ (инк.пл.) PbTiO ₃	?	?	?	17,0
MnO	3MnO·B ₂ O ₃ 2MnO·B ₂ O ₃ MnB ₂ O ₇	MnSiO ₃	MnGeO ₃ Mn ₂ GeO ₄	Mn ₂ SnO ₄ MnSnO ₃	?	?	?	Mn ₃ (PO ₄) ₂ Mn(PO ₃) ₂ Mn ₂ P ₄ O ₁₂ Mn ₂ P ₂ O ₇ (конгр.пл.~ 1200°С)	19,0
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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PdO	PdB ₂ O ₄ (P,T)	?	?	?	?	?	?	Pd(PO ₃) ₂	1,5
B ₂ O ₃	—	—	—	?	?	?	?	BPO ₄ (конгр.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.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 (1050°C))	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (конгр.пл.> 1900°C)	Al ₂ Ge ₂ O ₇ (инк.пл. 1200°C) Al ₂ GeO ₅ (тв.р-р)	?	Al ₂ TiO ₅ (конгр. пл. 1900°C).	AlNbO ₄ (конгр.пл. 1530°C) AlNb ₁₁ O ₂₉ (конгр.пл. 1440°C)	?	AlPO ₄ (конгр.пл. 2000°C) AlPO ₄ ·Al ₂ O ₃ (конгр.пл. 2030°C) Al(PO ₃) ₃	18,5
Ga ₂ O ₃	GaBO ₃ (разл.900°C)	—	Ga ₄ Ge ₃ O ₁₂ Ga ₄ GeO ₈ Ga ₂ GeO ₅ (тв. р-ры)	?	Ga ₂ TiO ₅ (пл.1580°C разл. <1300°C) Ga ₂ Ti ₂ O ₇ (конгр.пл. 1680°C, разл. <1540°C)	GaNbO ₄ (инк.пл.142 5 (1480)°C GaNb ₁₁ O ₂₉ (инк.пл. 1430°C)	GaTa O ₄ (конг р.пл. 1695° C)	GaPO ₄ Ga ₈ (P ₈ O ₂₄) 3 Ga(PO ₃) ₃ (разл. 1000°C)	13,5
In ₂ O ₃	InBO ₃ (конгр.пл.1610° C)	In ₂ Si ₂ O ₇ (P)	In ₂ Ge ₂ O ₇ (конгр.пл. 1970°C)	In ₂ SnO ₅	In ₂ TiO ₅ (конгр.пл. 1750°C) In ₂ Ti ₂ O ₇ (стаб.до 650°C)	InNbO ₄ (конгр.пл. 1740°C, тв.р-ры)	InTaO ₄ (конг р.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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ln_2O_3 (Ln-La÷Lu)	$3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ O_3	$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ $7\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ Ln_2GeO_5 $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$	$\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ $\text{Ln}_2(\text{SnO}_3)_3$ (аморф.)	Ln_2TiO_5 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (конгр.пл.)	Ln_3NbO_7 (конгр.пл.) LnNbO_4	Ln_3TaO_7 LnTaO_4 $\text{Ln}(\text{TaO}_3)_3$ (все соед. конгр.пл.)	$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (конгр.пл. 1780-2200°C) $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$ (все соед. уст.) $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ O_5 $7\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ O_5 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$ $6\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (метастаб.)	38,0
CeO_2	—	?	CeGeO_4	?	?	?	?	CeP_2O_7 $\text{Ce}(\text{PO}_3)_4$	5,0
EuO	$\text{Eu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$ EuB_2O_4 EuB_4O_7	Eu_2SiO_4 (конгр.пл. 1960°C) Eu_3SiO_5 (инк.пл. 1800°C) $\text{Eu}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (разл.) EuSiO_3 (конгр.пл. 1725°C)	?	?	?	?	$\text{Eu}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$?	13,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr_2O_3	Cr_2BO_3	?	Cr_2GeO_5	?	?	?	?	$\text{CrPO}_4 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (конгр.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 (стаб. 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	—	—	—	?	—	?	?	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (конгр.пл. 1290°C) $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (конгр.пл. 1150°C) $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	6,0
GeO_2	—	—	—	?	?	?	Тв. р-ры и обл. рас-лаивания	$2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SnO ₂	—	?	—	?	—	?	—	2SnO ₂ ·P ₂ O ₅ SnP ₂ O ₇ (конгр.пл.1060° С) Sn(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	3,5
TiO ₂	—	—	?	?	—	TiNb ₂ O ₇ TiNb ₁₀ O ₂₉	?	5TiO ₂ 2P ₂ O ₅ TiP ₂ O ₇	6,0
ZrO ₂	?	ZrSiO ₄ (разл. 1650°C)	ZrGeO ₄ Zr ₃ GeO ₈	?	ZrTiO ₄ (узкая обл. тв. р-ров)	?	?	Zr ₃ (PO ₄) ₄ ZrP ₂ O ₇ (разл. 1550°C) Zr(PO ₃) ₄ Zr(HPO ₄) ₂ (ZrO) ₂ P ₂ O ₇	11,0
HfO ₂	?	?	HfGeO ₄ Hf ₃ GeO ₈	?	HfTiO ₄ (широкая обл. тв. р-ров)	?	(Серия про- межуточ- ных фаз)	HfP ₂ O ₇ (разл.>470°C); Hf(PO ₃) ₄ (разл. 670°C) Hf(HPO ₄) ₂	6,0
ThO ₂	?	ThSiO ₄	?	?	?	?	?	?	2,0
V ₂ O ₅								VOPO ₄ (конгр.пл. 1050°C) (VO) ₂ P ₄ O ₁₃ (уст.до 670°C)	2,5
Nb ₂ O ₅	?	?	?	?	TiNb ₂ O ₇ TiNb ₁₀ O ₂₉	—	?	NbOPO ₄ (конгр.пл.>170 0°C) Nb ₂ O ₅ ·2P ₂ O ₅ (уст.до 1050°C) (NbO) ₂ P ₄ O ₁₃	5,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ta ₂ O ₅	?	?	Тв. р-ры и обл. расщепления	?	?	?	?	TaOPO ₄ (p) Ta ₃ (PO ₄) ₅ Ta ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ (разл. >800°C)	2,5
MoO ₃	?	?	?	?	?	?	Ta ₂ Mo ₂ O ₁₁ Ta ₁₂ MoO ₃₃	MoO ₂ (PO ₃) ₂ (MoO ₂) ₂ P ₂ O ₇ (конгр.пл. 710 °C) Mo(OH) ₃ PO ₄	5,5
WO ₃	?	?	?	?	?	?	?	WOP ₂ O ₇ W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ (конгр.пл. 1150°C)	3,0
	46.5	33.0	36.0	8.5	22.5	30.0	14.0	120.0	Суммарная оценка (А)

Примечание: А — кислота, В — основание, — — соединения отсутствуют, ? — нет данных, инк. пл. — инконгруэнтно плавящееся; конгр.пл.— конгруэнтно плавящееся, разл. — разлагается в твердом состоянии, гидр.формы— гидратированные формы, тв. р-ры — твердые растворы

Что касается главной подгруппы IV группы, ряд кислотности оксидов можно записать в следующем виде: $\text{GeO}_2 \geq \text{SiO}_2 > \text{SnO}_2$.

Некоторую ясность удалось внести также в вопрос о "циркониево-гафниевой" аномалии: подтверждена несколько более высокая основность ZrO_2 по сравнению с HfO_2 , т. е. наличие ряда основности $\text{ZrO}_2 > \text{HfO}_2 > \text{TiO}_2$. К сожалению, в связи с меньшей изученностью Nb_2O_5 не удалось на основе данных табл. 2.1 однозначно ответить на вопрос о сравнительно большей выраженности кислотных свойств Ta_2O_5 по сравнению с Nb_2O_5 . В то же время показательным является тот факт, что кислотные свойства Nb_2O_5 выражены заметно сильнее не только по сравнению с ZrO_2 , но и с TiO_2 . Здесь необходимо отметить, что согласно классическим представлениям, ионы циркония (IV) и ниобия (V) обладают более кислотными свойствами, чем, соответственно, ионы Hf(IV) и Ta(V).

В последнее время интенсивно изучают оксидные системы лантанидов и *d*-металлов, в том числе характер фазовых равновесий и термические характеристики образующихся сложнооксидных соединений [6]. Установлено, что в ряду лантанидов соединения типа $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора существуют от La до Gd, в то время как для $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – от La до Dy включительно. Подтверждением большей термической прочности дигафнатов лантанидов по сравнению с дицирконатами являются заметно (~ в 1,5 раза) более высокие абсолютные значения энтальпий образования из бинарных оксидов ($-\Delta H_{\text{обр.,298}}^{\circ}$) первых по сравнению со вторыми (табл. 2.2).

Что касается ортониобатов и ортотанталатов лантанидов состава LnMO_4 , они существуют во всем лантанидном ряду. При этом, значения $-\Delta H_{\text{обр.,298}}^{\circ}$ (LnNbO_4), ~ в 1,5-2 раза выше по сравнению с таковыми для дигафнатов и дицирконатов лантанидов. Значения термической прочности ортотанталатов лантанидов ещё выше (~ в 1,5 раза) по сравнению с ортониобатами, что однозначно указывает на более выраженные кислотные свойства Ta_2O_5 по сравнению с Nb_2O_5 .

Кроме того, большее химическое разнообразие сложных оксидов в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ по сравнению с системами $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, как и обратное соотношение в системах $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ (табл. 2.1) также, видимо, является аргументом в поддержку тезиса о большей кислотности и меньшей основности Ta_2O_5 сравнительно с Nb_2O_5 (т. н. "ниобиево-танталовой аномалии").

**Энтальпии образования сложных оксидов лантанидов и
d – металлов (расчет по данным [6])**

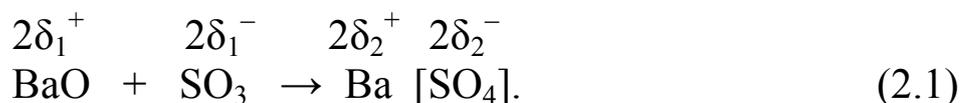
Ln	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль O^{2-}			
	$Ln_2Zr_2O_7$	$Ln_2Hf_2O_7$	$LnNbO_4$	$LnTaO_4$
La	29.3	–	55.3	–
Ce	–	–	54.7	–
Pr	31.7	47.0	54.0	–
Nd	27.7	40.0	53.0	–
Sm	24.0	37.0	–	49.0
Eu	4.0	–	–	51.0
Gd	17.3	26.0	–	45.3
Dy	–	24.7	43.0	62.3
Ho	–	–	41.3	64.7
Er	–	–	40.0	65.7
Yb	–	21.7	–	71.0

Примечание: – соединение отсутствует либо нет данных

2.2. Термохимическая шкала кислотности (электроотрицательности) оксидов

Дальнейшим логическим шагом к формализации оценки относительной выраженности кислотных и основных свойств оксидов стало введение нами параметра т. н. "эффективной электроотрицательности" оксидов. Для этого необходимо осмыслить хотя бы на качественном уровне те процессы, которые происходят при взаимодействии между основными и кислотными оксидами. В качестве примера возьмем пару оксидов, значительно различающихся степенью основности и кислотности, например, BaO и SO_3 . В соответствии с концеп-

цией Лукаса-Флуда (см. гл. 1), их взаимодействие заключается в передаче иона O^{2-} от основного оксида (BaO) к кислотному (SO_3):



В результате переноса иона O^{2-} к "молекуле" SO_3 происходит его координация вокруг положительно заряженного центра $S(VI)$ с формированием сложного аниона. Из-за резкого уменьшения степени поляризации иона Ba^{2+} в сложнооксидном соединении (размеры SO_4^{2-} значительно больше сравнительно с O^{2-} [7]) заметно возрастает ионность связи $Ba-O$ (SO_4) (т. е. $\delta_2 \gg \delta_1$). Этот процесс происходит, видимо, симбатно с усилением ковалентности связей $S-O$ внутри иона SO_4^{2-} . При достаточно высокой степени ионности связей ($I \sim 0.7$) в исходном BaO [8] увеличение ионности связей в $BaSO_4$ должно приводить к значительному термическому эффекту ($-\Delta H_{обр,298}^0$) в соответствии с известным соотношением Полинга:

$$I_{M-O} = 1 - e^{-\frac{\Delta H}{n}}, \quad (2.2)$$

где ΔH – энтальпия образования связи $M-O$ (эВ / связь), $n=4-5$.

Таким образом, чем сильнее эффект изменения ионности связи $M-O$ в результате передачи иона O^{2-} (т. е. кислотно-основного взаимодействия), тем выше термический эффект этого процесса, и, следовательно, более значительный термический эффект свидетельствует в пользу более интенсивного кислотно-основного взаимодействия. Отсюда также следует, что наибольший эффект за счет изменения ионности связей $M-O$ при кислотно-основном взаимодействии должен наблюдаться для бинарных оксидов с относительно невысоким значением I_{M-O} . Действительно, оксиды с невысокой степенью ионности связей: CuO , FeO , Tl_2O , Ag_2O , PbO при взаимодействии с SO_3 образуют соединения $CuSO_4$, $FeSO_4$, Tl_2SO_4 , Ag_2SO_4 , $PbSO_4$. Поскольку определение ионности связей (эффективных зарядов) является весьма непростой задачей, гораздо проще эффект кислотно-основного взаимодействия устанавливать из величины ($-\Delta H_{обр,298}^0$), как это было показано выше.

При этом можно воспользоваться весьма удачным приемом, использованным Л. Полингом при разработке т. н. термохимической шкалы электроотрицательностей. Для этого он, как известно, принял электроотрицательность элемента с наиболее выраженными неметаллическими свойствами (фтора) в качестве максимальной и равной 4,0. Поскольку шкала электроотрицательностей устанавливалась для элементов, исходя из окислительно-восстановительных реакций между ними (т. е. реакций с передачей электрона), термический эффект рассчитывался в электрон-вольтах на единичную связь (или 1 переданный электрон). В случае кислотно-основных реакций в оксидных системах аналогичную электрону роль играет ион O^{2-} . Далее, возникает вопрос: какой оксид принять в качестве точки отсчета? Как известно, SO_3 является одним из оксидов с наиболее выраженными кислотными свойствами; кроме того, SO_3 весьма термически устойчив – кипит практически без разложения (в отличие от таких "высококислотных" оксидов, как N_2O_5 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 и др.). Далее, SO_3 образует (в отличие, например, от P_2O_5) практически единственную устойчивую ионную форму – SO_4^{2-} . Поэтому данные о термодинамических параметрах сульфатов металлов наиболее многочисленны и достаточно надежны [9-11]. Значение электроотрицательности (χ) SO_3 принято равным 3,00.

Расчет значений эффективной (или термохимической) электроотрицательности оксидов, образующих сульфаты металлов при взаимодействии с SO_3 , проведен по формуле:

$$\chi = 3.00 - \sqrt{|\Delta H_{обр,298}^0|} \quad (2.3)$$

где $\Delta H_{обр,298}^0$ (эВ/ O^{2-}) = $\Delta H_{обр,298}^0$ (Дж/моль O^{2-})/96485.

Полученные прямым расчетом значения χ оксидов металлов I-IV групп Периодической системы приведены в табл. 2.3 и обозначены полужирным шрифтом. Кроме оксидов металлов, рассчитать удалось значение χ "оксида аммония", роль которого сыграл гидрат состава $2NH_3 \cdot H_2O$ (или, иначе, $(NH_4)_2O$). Более того, оказалось возможным оценить значение χ не только оксида, но и сульфида натрия, исходя из уравнения гипотетической реакции образования тиосульфата:



в которой вместо иона O^{2-} перенос заряда осуществлял ион S^{2-} (табл. 2.4).

Важным в концептуальном плане является вопрос о влиянии агрегатного состояния соединения на его основно-кислотные свойства. Исходя из общих представлений о строении вещества в различных агрегатных состояниях, можно предположить, что в газообразном состоянии (т. е. в виде свободных молекул) кислотные свойства молекулярных по своей структуре оксидов должны быть выражены сильнее, чем в конденсированном (кристаллическом, жидком) состоянии. Рассмотрим этот вопрос детальнее для соединения, принятого нами в качестве реперного в шкале электроотрицательностей, а именно, SO_3 . Известно [12], что триоксид серы в газообразном состоянии состоит из отдельных молекул, в то время как жидкость состоит преимущественно тримеров $(\text{SO}_3)_3$; кристаллические модификации построены из полимерных структур $(\text{SO}_3)_n$ различной размерности (цепи, сетки и т. д.).

Несложный расчет показывает, что значения электроотрицательностей для газообразного ($\chi(\text{SO}_{3,\text{г}})$) и кристаллического ($\chi(\text{SO}_{3,\text{кр}})$) состояний составляют, соответственно, 3,09 и 2,96. Следует отметить, что в случае кристаллического SO_3 за основу взято значение ΔH_{298}^0 для моноклинной модификации соединения. Поскольку получить в газообразном состоянии основные оксиды типа M_2O ($\text{M} - \text{Li} \div \text{Cs}$) весьма проблематично, в этом случае можно говорить о различии их основности в кристаллическом состоянии и расплаве. Таким образом, этот вопрос является актуальным лишь для высокотемпературной неорганической химии.

Результаты расчетов значений χ оксидов металлов оказались вполне предсказуемыми и согласующимися с общими представлениями о кислотности-основности оксидов элементов, исходя из расположения последних в Периодической системе.

Действительно, наименьшая электроотрицательность (т. е. наиболее низкая кислотность) наблюдается для оксидов щелочных и, далее, щелочноземельных металлов; при этом, с увеличением порядкового номера (т. е. сверху вниз) значение χ закономерно уменьшается. Третью позицию занимают оксиды лантанидов в их наиболее привычной степени окисления (+3). Оксиды *p*- и *d*-металлов, (а также *f*-металлов в более высокой степени окисления (+4)) проявляют заметные кислотные свойства.

Таблица 2.3

Значения эффективной электротрицательности оксидов элементов χ , (эВ^{1/2} / O²⁻)

M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	M ₂ O ₅	MO ₃	M ₂ O ₇
1	2	3	4	5	6	7
H ₂ O 2,03(9)(κ) H ₂ O 1,77(0) (a)						
Li ₂ O 0,96(8)	BeO 1,71(6)	B ₂ O ₃ 2,28(5) (κ) B ₂ O ₃ 2,35(3) (a)	CO ₂ 2,43(1)	N ₂ O ₅ 2,87(2)		
Na ₂ O 0,64(8)	MgO 1,42(4)	Al ₂ O ₃ 1,75(5) (κ) Al ₂ O ₃ ^M 2,19(9) (a)	SiO ₂ ^M 2,26(5)	P ₂ O ₅ ^M 2,92(7) P ₂ O ₅ ^O 2,81(6)	SO ₃ 3,00(0)	Cl ₂ O ₇ 3,14(1)
K ₂ O 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 ₃ 1,98(1) (κ) Mn ₂ O ₃ 2,07(5) (a) Cr ₂ O ₃ 1,72(6) Fe ₂ O ₃ 1,76(7) (κ) Fe ₂ O ₃ 1,91(2) (a)	GeO ₂ 1,96(4) TiO ₂ ^M 2,05(1)	V ₂ O ₅ ^M 2,48(4) V ₂ O ₅ ^O 2,12(0)	CrO ₃ 2,50(7)	Mn ₂ O ₇ 2,86(0)
Rb ₂ O 0,38(5) Ag ₂ O 1,40(7)	SrO 0,90(4) CdO 1,43(7)	In ₂ O ₃ 1,70(8)(κ) Sb ₂ O ₃ 1,87(5)(κ)		Sb ₂ O ₅ 2,54(6) Nb ₂ O ₅ ^O 2,09(4)	MoO ₃ 2,39(4)	

1	2	3	4	5	6	7
Cs₂O 0,33(7)	BaO 0,76(7)					
Tl₂O 1,15(1) (NH₄)₂O* 1,20(5)	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)	CeO₂ 1,59(9)(κ) ThO₂ 1,49(8)(κ) UO₂ 1,82(8)(κ) UO₂ 1,94(7)(a)		WO₃ 2,37(8) UO₃(UO₂O)* * 1,48(1) (κ)	

Примечание: полужирным шрифтом обозначены формулы оксидов, значения χ которых получены прямыми расчетами из термохимических данных сульфатов металлов, κ – катионная форма, a – анионная форма (m – мета, o – орто), * – приведено для гидрата состава $2NH_3 \cdot H_2O$, ** – катионная форма присутствует в виде катионов уранила UO_2^{2+} .

Вода, судя из "первичного" расчета, обладает наиболее выраженными кислотными свойствами среди всех оксидов элементов, исключая, естественно, SO_3 . Можно даже сказать, что H_2O по значению χ несколько ближе к SO_3 ($\Delta\chi=0,96$), чем, например, к Na_2O ($\Delta\chi=1,39$), т. е. можно предположить некоторое преобладание кислотных свойств над основными у этого общепризнанного "амфотерного" оксида. К вопросу об амфотерности оксидов элементов, нетривиальному заключению о кислотно-основных свойствах H_2O мы еще вернемся несколько позже. Интересно также, что "оксид аммония", как и Tl_2O , оказался менее кислотным, судя из их значений χ , чем MgO , что также вполне соответствует имеющимся представлениям о кислотности-основности оксидов. Естественно, Na_2S является заметно более высоким по кислотности, чем соответствующий оксид, т. е. Na_2O .

Значения χ оксидов металлов, приведенные в (табл. 2.3), рассчитаны в предположении наличия у них лишь основной функции, т. е. способности отдавать ион O^{2-} . Для значительной части оксидов металлов, однако, известна способность проявлять и кислотную функцию, т.е. присоединять ион O^{2-} . Таковы следующие оксиды: BeO , ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , Fe_2O_3 . Очевидно, способность к проявлению и тех, и других свойств, известная как амфотерность, присуща практически всем оксидам. По-видимому, электроотрицательность оксида при проявлении кислотной функции должна отличаться от таковой 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 других кислотных оксидов: MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 и др.). Поэтому в развитие описанных выше представлений был произведен расчет "вторичных" значений электроотрицательностей оксидов, опираясь на соединения других (помимо сульфатов) типов, в основном, натрия, калия, кальция, термодинамические данные которых достаточно надежны. Результаты "вторичных" (в некоторых случаях, как, например, для Ga_2O_3 , – "третичных") расчетов также приведены в табл. 2.3 (нежирным шрифтом).

Из анализа приведенных в ней данных для гораздо более широкого круга оксидов следует, что наиболее выраженными кислотными свойствами, судя по значению χ , обладает Cl_2O_7 ; кроме того, предсказуемо высокие значения χ получены такие для N_2O_5 , P_2O_5 , Mn_2O_7 .

Значения χ для амфотерных оксидов (при проявлении их кислотной функции) и слабокислотных оксидов (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2) уже за-

метно 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 , Fe_2O_3 , заметно выше "основных" (катионная форма) значений электроотрицательности. Неожиданным является обратное соотношение "кислотного" и "основного" значений χ для базового для неорганической химии амфотерного оксида – воды, что тем самым подтверждает уникальность свойств этого соединения. О нем будет отдельный разговор в последующих разделах.

Как продолжение табл. 2.3 нами предпринята попытка оценки значений электроотрицательности не только для La_2O_3 , но и для оксидов всего лантанидного ряда и, более того, для оксидов РЗЭ в целом. Для этого использованы термодинамические данные (значения энтальпии образования) для нитратов и ортофосфатов Sc, Y, La и лантанидов, представленные в книге [6]. Там же представлены отрывочные данные о карбонатах нескольких РЗЭ (Y, La, Nd). Рассчитанные значения χ всех РЗЭ были усреднены и размещены в табл. 2.4 совместно с термодинамическими данными.

Таблица 2.4

Результаты расчетов энтальпий образования, $-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль (кДж/моль O^{2-}) карбонатов, нитратов и фосфатов РЗЭ и усредненных значений эффективных электроотрицательностей оксидов РЗЭ (Ln_2O_3)

Ln	$Ln_2(CO_3)_3$	$Ln(NO_3)_3$	$LnPO_4$	$\bar{\chi}$, эВ ^{1/2} / O^{2-}
Sc	–	–	225 (150)	1,57
Y	218 (72,7)	297 (198)	247 (164,7)	1,50±0,04
La	313 (104,3)	375 (250)	316 (210,7)	1,32±0,04
Ce	–	360 (240)	324 (216)	1,31
Pr	–	336 (224)	313 (208,7)	1,35
Nd	273 (91,0)	335 (293)	311 (207,3)	1,36±0,05
Sm	–	315 (210)	308 (205,3)	1,38
Eu	–	292 (194,7)	307 (204,7)	1.41
Gd	–	302 (201.3)	313 (208.7)	1.39
Tb	–	292 (194,7)	276 (184)	1,44

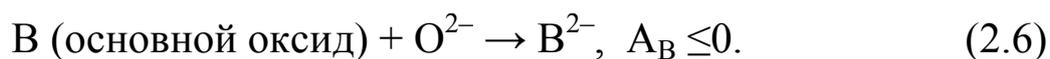
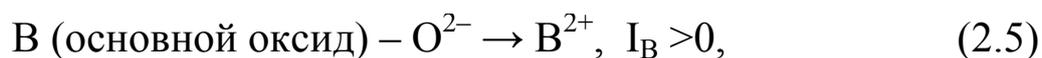
Dy	–	290 (193,3)	272 (181,3)	1,45
Ho	–	316 (210,7)	264 (176)	1,43
Er	–	238 (192)	251 (167,3)	1,50
Tm	–	290 (193,3)	252 (168)	1,47
Yb	–	280 (186,7)	281 (187,3)	1,41
Lu	–	239 (159,3)	249 (166)	1,54

Если проанализировать зависимость $\bar{\chi}$ оксидов РЗЭ, можно отметить, что она отвечает всем имеющимся у химиков-неоргаников представлениям. Действительно, в ряду Sc_2O_3 - Y_2O_3 - La_2O_3 значения $\bar{\chi}$ закономерно уменьшаются, отражая общеизвестный факт усиления основных свойств сверху вниз в III-й группе Периодической системы (Sc_2O_3 уже обладает достаточно выраженными амфотерными свойствами). В то же время в лантанидном ряду от La_2O_3 до Lu_2O_3 наблюдается тенденция к возрастанию значений $\bar{\chi}$, и для Lu_2O_3 оно близко к таковому для Sc_2O_3 . Однако, эта зависимость не носит монотонного характера, и наряду с размерным фактором (уменьшение ионных радиусов Ln^{3+}) определенную роль играет характер заполнения f - и d -электронных оболочек ионов лантанидов.

Особенно это проявляется у ионов элементов с пустой (La^{3+}), наполовину заполненной (Gd^{3+}) и целиком заполненной (Lu^{3+}) f -оболочками. Необычным выглядит практически полное совпадение значений $\bar{\chi}$ у оксидов Eu(III) и Yb(III) – элементов, находящихся посередине и в конце ряда, соответственно. В то же время, учитывая близость ионных радиусов элементов, не вызывают удивления одинаковые значения $\bar{\chi}$ для оксидов Y_2O_3 и Er_2O_3 , хотя строение электронных оболочек у ионов Y^{3+} и Er^{3+} совершенно различно. Этот ряд можно и следует использовать для качественной оценки термодинамических и термических свойств других сложных оксидов РЗЭ. Например, можно прогнозировать существование двойных оксидов РЗЭ для систем La_2O_3 с оксидами РЗЭ – Sc, Y и наиболее "тяжелых" лантанидов. Можно также предположить, что температуры плавления соединений типа LnAlO_3 (моноалюминатов РЗЭ) должны возрастать в ряду ScAlO_3 – YAlO_3 – LaAlO_3 и уменьшаться (с небольшими отклонениями) в ряду LaAlO_3 – LuAlO_3 , что на самом деле имеет место.

Усиление основных свойств гидроксидов РЗЭ состава $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в ряду $\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{Y}(\text{OH})_3 - \text{La}(\text{OH})_3$ и их ослабление в лантанидном ряду вообще относится к общеизвестной (хрестоматийной) истине.

Возникает вопрос: чем же определяется величина электроотрицательности оксида, если она связана с переносом ионов O^{2-} от одного оксида к другому? Аналогичную задачу для атомов и электронов решил в свое время Малликен, который представил электроотрицательность атомов элементов в виде полусуммы двух величин: энергии ионизации (I) и энергии сродства (A) к электрону. Это придавало значению электроотрицательности черты, характерные для фундаментальной величины. В случае оценки электроотрицательности оксидов можно поступить аналогичным образом с той лишь разницей, что значения I и A устанавливаются для системы молекула (квазимолекула) оксида – ион O^{2-} . В этом случае можно записать схематически:



Тогда получим:

$$\chi_{\text{В}} = I_{\text{В}} + A_{\text{В}} / 2. \quad (2.7)$$

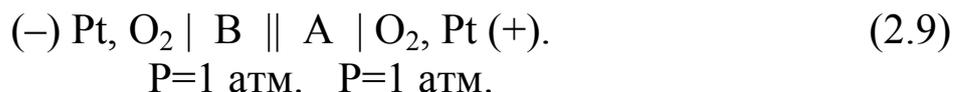
Аналогичные соотношения можно записать для кислотного оксида:

$$\chi_{\text{А}} = I_{\text{А}} + A_{\text{А}} / 2. \quad (2.8)$$

Разница заключается лишь в том, что, скорее всего, $I_{\text{А}} \geq I_{\text{В}}$, а $A_{\text{А}} > 0$. Следует отметить, что энергия сродства в данном случае – это энергия, которая выделяется при присоединении O^{2-} к молекуле оксида.

В случае амфотерного оксида (A / B) значения $I_{A/B}$ и $A_{A/B}$ соразмерны по абсолютной величине при том, что $A_{A/B} > 0$. В результате баланса указанных величин получается, что наибольшим значением χ обладают кислотные оксиды, а наименьшим – основные оксиды. К сожалению, методы экспериментального определения значений I и A оксидов (как и других соединений) в настоящее время не разработаны. Одним из немногих косвенных методов может служить измерение электродвижущих сил т. н. концентрационных цепей I-го рода с

кислородными электродами [13, 14]:



Для такой цепи можно записать соотношение:

$$E_{\text{A/B}}^{\circ} = \varphi_{\text{A}}^{\circ} - \varphi_{\text{B}}^{\circ} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{x_{\text{O}^{2-}}(\text{B})}{x_{\text{O}^{2-}}(\text{A})}. \quad (2.10)$$

Таким образом, можно сопоставить концентрации O^{2-} в двух оксидах, а тем самым – и соотношение соответствующих величин, входящих в величину χ оксидов. Действительно, чем выше концентрация O^{2-} в оксиде, тем основнее свойства оксида, и наоборот. Можно также воспользоваться обратной корреляцией между энергиями сродства к O^{2-} и протону (H^+), соответственно, по последней из которых (правда, для газообразного состояния) имеются достаточно надежные данные (см. гл. 1).

Как указывалось выше, сопоставление электроотрицательностей оксидов позволяет провести оценку возможности образования сложнокислотных соединений и их относительной термической прочности. Действительно, условием образования соединения является превышение энтальпии его образования (по абсолютной величине), т. е. энергии перестройки его структуры по сравнению с исходными оксидами, над энергией теплового движения структурных единиц его кристаллической решетки. Если считать, что $W_{\text{кин.}} \sim RT$, то при стандартных условиях должно соблюдаться соотношение $|\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}| > 2,5$ кДж/моль; в то же время, для образования стабильного при $T \approx 1000\text{K}$ соединения абсолютное значение энтальпии его образования должно быть не ниже 8 кДж/моль. Этим значениям соответствует разность электроотрицательностей в диапазоне 0,16-0,28. С этой точки зрения существование таких, казалось бы, экзотических соединений, как магнезиаты щелочноземельных металлов (например, CaMgO_2 с $\Delta\chi=0,35$, что соответствует $|\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}|=13,1$ кДж/моль) либо литиаты щелочных металлов (например, CsLiO с $\Delta\chi=0,536$, что соответствует $|\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}|=27,7$ кДж/моль O^{2-}) вполне реально. С другой стороны, появляется возможность оценки на основе значений χ энтальпий образования таких не совсем привычных (но вполне реаль-

ных) соединений, как фосфаты бора и кремния. Так, согласно данным табл. 2.3, значение $\Delta\chi$ для P_2O_5 и B_2O_3 составляет 0,46, что соответствует абсолютному значению энтальпии $20,7 \text{ кДж/моль } O^{2-}$, или $81,1 \text{ кДж/моль } BPO_4$. Примерно такое же, либо чуть ниже значение энтальпии образования ($29,3 \text{ кДж/моль } O^{2-}$) получается для соединения $Si_3(PO_4)_4$, что в пересчете на 1 моль соединения составляет $175,8 \text{ кДж/моль}$. Действительно оба соединения обладают весьма высокой прочностью: они конгруэнтно плавятся при весьма высоких температурах (табл. 2.1). Отсюда становится понятным не только зависимость термической прочности сложнооксидного соединения от величины $\Delta\chi_{AB} = \chi_A - \chi_B$ бинарных оксидов (А – кислотный, В – основной), но и рост числа образующихся соединений с увеличением значения $\Delta\chi_{AB}$. Так как термическая прочность соединения весьма резко возрастает с увеличением разности электроотрицательностей исходных оксидов, постольку: $|\Delta H_{обр,298}^0| \sim (\Delta\chi)^2$ (особенно после того, как достигнуто значение $\Delta\chi > 0.5$), возникает своеобразная "конкуренция" и "химический отбор" среди сложнооксидных соединений. Как правило (хотя и необязательно), "выигрывают" термически устойчивые соединения мета-(а также поли-) форм кислотных оксидов и оксоформ (яркий пример тому – весьма прочные соединения с участием ионов уранила (UO_2^{2+}), молибденила (MoO_2^{2+}) и т. д.). Также весьма высокая прочность достигается для сложнооксидных соединений, в которых заряды катионов и сложных анионов равны между собой (BPO_4 , $AlPO_4$, $BaSO_4$). С уменьшением разности $\Delta\chi_{AB}$ и соответствующим резким уменьшением термической прочности сложнооксидных соединений (так, при $\Delta\chi_{AB} = 0,1$ значение $|\Delta H_{обр,298}^0| \approx 1 \text{ кДж/моль } O^{2-}$, т. е. соединение фактически не образуется) начинается их "отсев" – вначале наименее прочных, – с уменьшением числа соединений, а затем – и наиболее прочного соединения – вплоть до полного их исчезновения.

Естественно, число и состав соединений в случае большого значения $\Delta\chi_{AB}$ определяется химическими свойствами (в том числе и термической прочностью) реагирующих оксидов аналогично тому, как это имеет место при образовании соединений из элементных (простых) веществ.

2.3. Расширение шкалы кислотности на другие соединения

Аналогичным образом могут быть рассчитаны значения электроотрицательности не только оксидов и кислородсодержащих соединений (гидроксидов), но и бескислородных соединений (например, сульфидов, галогенидов и т. д.), пользуясь значениями энтальпий образования соответствующих оксосоединений. Расширенная за счет подобного рода соединений табл. 2.5, данные которой не претендуют на роль количественных, все же заслуживают некоторых качественных заключений. Во-первых, наименьшим значением электроотрицательности обладает Li_3N (очевидно, это касается и нитридов других щелочных и, возможно, щелочноземельных металлов, для которых значения χ пока не установлены).

Вторую позицию занимают оксиды тех же металлов, электроотрицательность которых (по крайней мере, это касается Li_2O) уже заметно выше. Еще большие значения χ свойственны гидроксидам, сульфидам, фторидам и, далее, хлоридам и прочим галогенидам элементов. Следует упомянуть еще один важный аспект, вытекающий из значений электроотрицательностей оксидов. Образующиеся сложно-оксидные соединения обладают также определенными кислотно-основными свойствами, которые могут сильно различаться. Оценка значений χ сложных оксидов основывается на следующих рассуждениях. В процессе взаимодействия бинарных оксидов между собой их кислотно-основные свойства выравниваются за счет отдачи и, соответственно, принятия иона O^{2-} (носителя оксоосновности). Можно предположить, что значение χ сложного оксида приобретает усредненное значение, т. е. $\chi_{\text{соед.}} \approx (\chi_1 + \chi_2) / 2$.

Отсюда следует, что соединения одного и того же типа, например, сульфаты металлов могут весьма заметно различаться своими кислотно-основными свойствами.

Так, оценочное значение χ (K_2SO_4) составляет 1,72 (т. е. близкое к таковому для амфотерных оксидов), в то время как для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ её значение близко к 2,38, что характерно уже для кислотных оксидов. Этот факт будет далее обсуждаться в разделе, касающемся явлений гидролиза (гл. 3).

С другой стороны, это говорит в пользу возможности дальнейшего взаимодействия между собой сложных оксидов с полным нивелированием различия их кислотно-основных свойств, например, по схеме:



В данном случае перенос заряда осуществляется ионом SO_4^{2-} , а не O^{2-} . В результате реакции такого рода образуются т. н. двойные сульфаты (фосфаты, карбонаты, силикаты и др.). В природе они широко известны в форме минералов, таких как квасцы, доломиты, апатиты, шпаты и т. д. Их термическая прочность, очевидно, уже заметно ниже по сравнению с исходными сложными оксидами. На основе значений электроотрицательности оксидов можно также судить о направленности реакций двойного обмена в твердофазном состоянии (а также в растворах, но об этом несколько позже). Рассмотрим уравнение реакции:



Оценочные значения χ (MgSO_4) и χ (BaSO_4) составляют, соответственно, 2,21 и 1,88. Тогда разность электроотрицательностей исходных реагентов ($\Delta\chi_1$) и продуктов реакции ($\Delta\chi_2$), как несложно рассчитать, составляют, 1,44 и 0,46, соответственно. Поскольку кислотно-основная реакция должна приводить к нивелированию различия величин χ , то реакция (2.18) вполне реальна ($\Delta\chi_1 \gg \Delta\chi_2$), что подтверждается термодинамическими расчетами ($\Delta H_{298}^\circ = -241$ кДж/моль).

Таблица 2.5

**Значения эффективной электроотрицательности соединений металлов и неметаллов
в различных валентных состояниях (степенях окисления)**

Степень окисления (СО)	1	2	3	4	5	6	7
Период	2	3	4	5	6	7	8
I	H₂O 2,04(κ) 1,77(a) H ₂ S 1,86(κ) H ₂ S 1,83(a) NH ₃ 1,03(κ) NH ₄ F 1,22(κ) (NH₄)₂O* 1,21(κ) NH ₄ OH 1,47(κ) HF 2,06(κ) HF 2,65(a)						
II	Li₂O 0,97(κ) Li ₃ N 0,05(κ)	BeO 1,72(κ)	B ₂ O ₃ 2,29(κ) 2,35(a) BF ₃ 2,88(a)	CO ₂ 2,43(a)	N ₂ O ₅ 2,87(a)		

1	2	3	4	5	6	7	8
III	Na₂O 0,65(κ) NaOH 1,35(κ) Na₂S 1,18(κ)	MgO 1,42(κ) MgF ₂ 2,01(κ) MgS 1,96 (κ)	Al₂O₃ 1,76(κ) 2,20(a) Al(OH) ₃ 2,33(a) AlF ₃ 2,45(a)	SiO ₂ 2,27(a) SiF ₄ 2,47(a)	P ₂ O ₅ 2,82(a) HPO ₃ 2,52(a) H ₃ PO ₄ 2,40(κ) PF ₅ 3.18(a) PCl ₅ 3.44(a) PBr ₅ 3.53(a) P ₂ S ₅ 2.58(a)	SO₃ 3,00(a) H ₂ SO ₄ 2,56(κ) SF ₆ 4.11(a)	Cl ₂ O ₇ 3,14(a)
IV	K₂O 0,43(κ) KOH 1,25(κ) KF 1,41(κ)	CaO 1,07(κ) Ca(OH)₂ 1,56(κ) MnO 1,42(κ) FeO 1,48(κ) NiO 1,58(κ) CuO 1,65(κ) ZnO 1,59(κ) ZnS 2,18(κ)	Ga ₂ O ₃ 1,98(κ) Mn ₂ O ₃ 2,08(a) Cr ₂ O ₃ 1,73(κ) Fe ₂ O ₃ 1,77(κ) 1,91(a) Fe(OH) ₃ 2,31(a)	GeO ₂ 1,96(a) GeS ₂ 2,56(a) TiO ₂ 2,05(a)	As ₂ O ₅ 2,49(a) V ₂ O ₅ 2,12(a)	CrO ₃ 2,51(a)	Mn ₂ O ₇ 2,86(a)

1	2	3	4	5	6	7	8
V	Rb₂O 0,39(κ) RbF 1,02(κ) Ag₂O 1,41(κ) Ag₂S 1,75(κ)	SrO 0,90(κ) CdO 1,44(κ) CdS 1,99(κ)	In₂O₃ 1,71(κ) Sb₂O₃ 1,88(κ) SbF ₃ 2,52(a) SbCl ₃ 2,53(a) Sb ₂ S ₃ 2,47(a)	SnS ₂ 2,69(κ) ZrO ₂ 2,16(a) ZrF ₄ 2,32(a)	Sb ₂ O ₅ 2,55(a) Nb ₂ O ₅ 2,09(a)	MoO ₃ 2,39(a) MoF ₆ 3,43(a)	
VI	Cs₂O 0,34(κ) Tl₂O 1,15(κ) Tl₂S 1,69(κ)	BaO 0,77(κ) BaF ₂ 1,35(κ) BaS 1,30(κ) PbO 1,35(κ) PbF ₂ 1,93(κ) PbS 1,88(κ) HgO 1,65(κ)	Bi₂O₃ 1,49(κ) La₂O₃ 1,32(κ) Ce₂O₃ 1,30(κ) Nd₂O₃ 1,35(a)	HfO ₂ 2,10(a) HfF ₄ 2,68(a) CeO₂ 1,60(κ) CeF ₄ 1,96(a) ThO₂ 1,50(κ) UO ₂ 1,84(κ) UO ₂ 1,95(a)		WO ₃ 2,38(a) WCl ₆ 2,84(a) WBr ₆ 2,95(a) UO₃(UO₂O)_κ** 1,48(κ) UF ₆ 2,46(a)	

Примечание: полужирным шрифтом обозначены формулы оксидов, значения χ которых получены прямыми расчетами из термодинамических данных сульфатов металлов, κ – катионная форма, а – анионная форма (м – мета, о – орто), * – приведено для гидрата состава $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ** – катионная форма присутствует в виде катионов уранила UO_2^{2+}

2.4. Электроотрицательность и термическая прочность сложных оксидов

Вкратце рассмотрим влияние изменения температуры на кислотно-основные свойства оксидов и связанную с этим термическую прочность образующихся сложнооксидных соединений. Последний вопрос достаточно подробно обсужден в книге [15], поэтому изложим лишь общие позиции. Как известно, термическая прочность (стабильность) соединения определяется величиной изменения свободной энергии Гиббса:

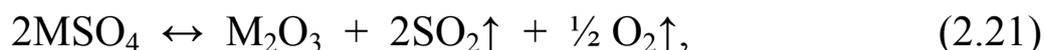
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (2.19)$$

где ΔS_T^0 – изменение энтропии.

В целом, при взаимодействии оксидов между собой величина ΔS_T^0 отрицательна, поскольку при этом происходит упорядочение как в катионной (основной), так анионной (кислотной) подрешетках, особенно в последней из них (например, $\text{SO}_3 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$). Поэтому $|\Delta S_T^0| < |\Delta H_T^0|$, и с повышением температуры энергия взаимодействия в общем уменьшается, что приводит к некоторому уменьшению значения $|\Delta H_T^0|$, т. е. различие основных и кислотных свойств постепенно стирается. Параллельно этому усиливаются процессы разупорядочения, особенно, наиболее структурированной анионной части сложнооксидного соединения, что приводит к увеличению ΔS_T^0 . Дальнейшее 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:



где M – Be, Ba, либо:



M – Fe, Mn.

Очевидно, чем выше термическая прочность ($-\Delta H_{\text{обр},298}^0$) соединения или значение $\Delta \chi$, тем выше температура разложения. Такую симбатность демонстрируют данные, приведенные в табл. 2.6.

При этом сульфаты некоторых наиболее активных металлов (особенно щелочных и щелочноземельных) настолько прочны термиче-

ски, 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. С влиянием энтропийной составляющей приходится особо считаться при рассмотрении кислотно-основного взаимодействия в водных растворах, о которых речь будет идти ниже (гл. 3).

На основе рассчитанных значений электроотрицательностей проведена оценка термической прочности сульфатов РЗЭ. Критерием служили стандартные значения энтальпий и температуры разложения до оксидов металлов (табл. 2.7).

Таблица 2.6

Корреляция температуры начала разложения сульфатов металлов и разности электроотрицательностей оксидов

Формула соединения	$\Delta\chi, \text{эВ}^{1/2} / \text{O}^{2-}$	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	Формула соединения	$\Delta\chi, \text{эВ}^{1/2} / \text{O}^{2-}$	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$
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	T ?
CuSO_4	1,35	T ?	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	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

Корреляция температур полного разложения и значений энтальпий образования сульфатов некоторых РЗЭ, рассчитанных из эффективных электроотрицательностей оксидов

Ln	T _{разл.} , °C []	-ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	эВ ^{1/2} / O ²⁻	
			$\bar{\chi}$	Δχ
Sc	1180	592	1.57	1.43
Y	1240	651	1.50	1.50
La	>1500*	817	1.32	1.68
Nd	1470	778	1.36	1.64
Gd	1340	750	1.39	1.61
Ho	1300	713	1.43	1.57
Er	1240	651	1.50	1.50
Lu	1200	617	1.54	1.46

Примечание: – из рассмотрения исключены оксиды переменновалентных лантанидов: Ce, Pr, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb.

*Оценка. Для La₂(SO₄)₃ данные о T_{разл.} отсутствуют

При этом, чтобы исключить влияние изменения степени окисления, нами не принимались во внимание соединения переменновалентных лантанидов. В ряду РЗЭ наблюдается вполне удовлетворительная корреляция, а именно: при переходе от Sc к Y и, далее, La, термическая прочность сульфатов закономерно возрастает, в то время как в ряду лантанидов от La до Lu, напротив, уменьшается. Этот факт соответствует изменению разностей электроотрицательностей (Δχ) SO₃ и Ln₂O₃, а, следовательно, и абсолютных значений $\bar{\chi}$ (Ln₂O₃). Это также согласуется с вышесказанным предположением о том, что значения электроотрицательностей оксидов могут вполне обоснованно рассматриваться в качестве критерия выраженности их кислотных свойств.

Таким образом, анализ структурных и термических особенностей твердофазных систем на основе бинарных и сложных оксидов позволяет установить качественные и количественные критерии степени кислотности-основности по Луксу-Флуду. Подтвержден в целом факт проявления аномалий в изменении кислотно-основных свойств окси-

дов, в частности, "алюминиево-галлиевой"; "кремниевогерманиевой"; "циркониево-гафниевой"; "ниобиево-танталовой" аноталий. Показана возможность оценки *a priori* вероятности образования и разложения сложноксидных соединений, исходя из электроотрицательностей бинарных оксидов.

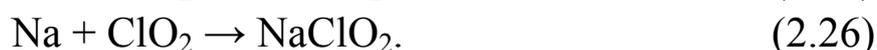
2.5. Электроотрицательность и кислотность-основность элементарных веществ

Нами предпринята попытка проверить рассуждения Усановича о трактовке окислительно-восстановительных реакций с позиций кислотности-основности. Для этого были смоделированы реакции различных металлов с базовым в представленной концепции соединением, а именно, SO_3 . К сожалению, недостаток термодимических данных не позволил охватить широкий круг металлов. Схемы процессов имеют вид:



Исходя из принятого значения $\chi(\text{SO}_3) = 3,00$ и значений ΔH_{298}^o соответствующих реакций, рассчитаны значения электроотрицательностей соответствующих металлов: $\chi(\text{Na})=0,40(3)$; $\chi(\text{K})=0,34(5)$; $\chi(\text{Mg})=0,56(1)$. Полученный таким образом ряд электроотрицательностей удовлетворительно согласуется с традиционными значениями [16], составляющими, соответственно, 1,01; 0,91 и 1,23. Кроме того, значения электроотрицательностей металлов оказались ниже, чем для оксидов тех же металлов (см. табл. 2.5), что, в принципе, согласуется с представлением об электронах (имеющихся в металлах) как о наиболее сильном основании.

На основе рассчитанных таким образом значениях электроотрицательности металлов появилась возможность расширить круг оксидов неметаллов, для которых возможен расчет электроотрицательности, в частности, NO_2 и ClO_2 . Запишем схемы реакций:



Поскольку в каждой из реакций передается лишь 1 электрон, коэффициенты уравнений, с целью нормирования условий, следует при расчетах удвоить. Рассчитанные из уравнений значения составляют: $\chi(\text{NO}_2)=2,54(1)$; т.е. ниже по сравнению с $\chi(\text{N}_2\text{O}_5)=2,87(2)$, что вполне логично. В случае же ClO_2 рассчитанное значение электроотрицательности, на наш взгляд, слишком велико (3,32), даже несколько выше, чем для Cl_2O_7 , что пока не находит объяснения.

Далее была предпринята попытка оценить значения эффективных электроотрицательностей неметаллов в рамках той же шкалы.

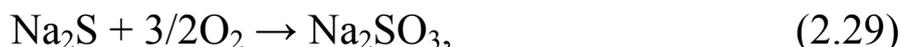
Для определения $\chi(\text{O}_2)$ использована реакция по схеме:



Результаты расчета дали значение $\chi(\text{O}_2) = 3,83$, т. е. выше, чем для SO_3 . Несколько меньшее значение $\chi(\text{O}_2) = 3,60$ получено на основе расчета по схеме:



в котором $\chi(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ оценено величиной в 1,84. Если расчет проводить на основе реакций:



либо



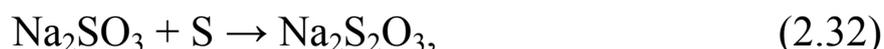
то значение $\chi(\text{O}_2)$ получается значительно ниже (соответственно, 2,76 и 2,80). Отсюда следует, что присоединение каждого последующего атома кислорода происходит с большим энергетическим усилием, что и приводит к снижению электроотрицательности.

Значение $\chi(\text{S})$, рассчитанное из реакции по схеме:



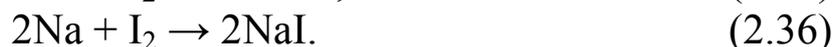
составляет 2,37, т.е. уже заметно ниже, чем для кислорода, что вполне логично.

Отсюда, исходя из реакции по схеме:

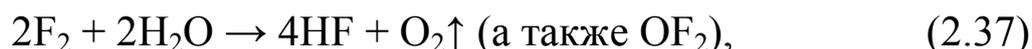


и оценено упоминавшееся выше значение $\chi(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1,84$.

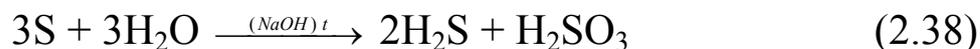
Электроотрицательности галогенов были рассчитаны из схем простейших реакций:



Полученные значения, составляющие, соответственно, 3,86; 3,33; 3,11; 2,87 и укладываются во вполне логичный ряд (вместе с кислородом и серой). Действительно, способность к реакции с водой ($\chi \approx 2,0$) резко снижается от фтора к сере. Если в первом случае вода буквально горит (по примерной реакции):



то с последней (т. е. серой) реакция по схеме:



происходит лишь в щелочной среде и при нагревании.

Выводы

1. Предложен подход к оценке кислотно-основных свойств оксидов, основанный на их способности к взаимодействию с образованием сложнооксидных соединений различной прочности. На этой основе подтвержден факт аномального изменения кислотности-основности в рядах оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$.
2. На основе термодимических данных для сложнооксидных соединений разработана система эффективных электроотрицательностей бинарных оксидов неметаллов и металлов, являющихся мерой выраженности их оксокислотности. Электроотрицательность жидкого SO_3 принята равной 3,00.
3. Электроотрицательности оксидов в целом изменяются предсказуемым образом в соответствии с положением элементов в Периодической системе и степенью окисления элемента. Их значения для амфотерных оксидов зависят также от формы нахождения в сложнооксидных соединениях – катионной либо анионной – и составляют $1,6 \div 1,8$. Наибольшим среди оксидов значением электроотрицательности обладает Cl_2O_7 (3,14), а наименьшим – Cs_2O (0,34). В случае кислотных оксидов (P_2O_5 , V_2O_5) величина электроотрицательности зависит также от кислотной формы сложнооксидного соединения (орто-, мета- и т. д.). Проведена также приближенная оценка электроотрицательности других (помимо оксидов) соединений. Установлено, что значение χ возрастает в ряду нитриды-оксиды-гидроксиды-сульфиды-фториды-хлориды-бромиды-йодиды.
4. Показана возможность оценки усредненной электроотрицательности сложных оксидов, позволяющей сделать вывод о выраженности их основных либо кислотных свойств.
5. Оценка кислотности-основности элементных веществ по Усановичу показала удовлетворительное согласие с расчетными значениями их электроотрицательностей.

Список использованной литературы

1. Зинченко В.Ф. Твердофазные реакции в оксидных системах с позиций оксокислотности (оксоосновности) / В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович. // "Вісник" УМТ – 2015.– вип. 1(8). – С. 99-112.
2. Зинченко В.Ф. Кислотно-основные свойства неорганических сое-

- динений циркония и гафния в твердофазном состоянии и водных растворах / В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович, Е. В. Тимухин. // Укр. хим. журн. – 2015. –Т. 81, № 6. – С. 77 - 82.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып.5. Двойные системы. Ч.1 / [под ред. Ф.Я. Галахова]. – Л.: Наука, 1985. – 284 с.
 4. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып.5. Двойные системы. Ч.2 / [под ред. Ф.Я. Галахова]. – Л.: Наука, 1986. – 354 с.
 5. Тананаев И.В. Химия германия. / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. – М.: Химия, 1967. – 451 с.
 6. Портной К.Н. Кислородные соединения редкоземельных элементов: Справочн. изд. / К. Н. Портной, Н. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
 7. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. / Дж. Хьюи – М.: Химия, 1987. – 696 с.
 8. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии: справочное пособие/ С. С. Бацанов. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 240 с.
 9. Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
 10. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений: справочник. / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. – Л.: Химия, 1983. – 267 с.
 11. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. / M. Binnewies, E. Milke. – Wiley-VCH Verlag GmbH. –2002 p.
 12. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.1. / Б. В. Некрасов – М.: Химия, 1965. – 519 с.
 13. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах / В. Л. Чергинец. – Харьков: Монокристаллы, 2004. – 437 с.
 14. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы – расплавы. / Л. М. Витинг. – М.: МГУ, 1991. – 221 с.
 15. Третьяков Ю.Д. Химия и технология твердофазных материалов. Учебное пособие. Ч.1. / Ю. Д. Третьяков, Х. Лепис. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1985. – 255 с.
 16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. / А. Гордон, Р. Форд.– М.: Мир, 1976. – 543 с.

ГИДРАТАЦИЯ ОКСИДОВ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ, РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ [1]

3.1. Выравнивающая роль воды как растворителя. Гидратация, термическая прочность и растворимость гидроксидов и сложных оксидов

Кислотно-основные свойства соединений в водных растворах во многом отличаются от таковых для твердофазного состояния. Вначале обсудим влияние воды на кислотно-основные свойства рассмотренной ранее пары BaO (оксид с выраженными основными свойствами) и SO₃ (оксид с выраженными кислотными свойствами). В твердом состоянии процесс взаимодействия между ними описывается схемой:

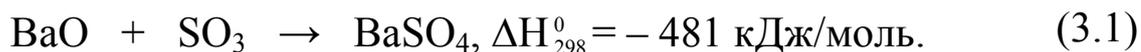
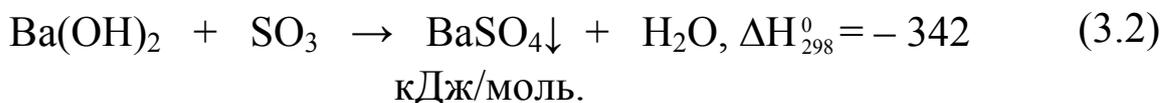
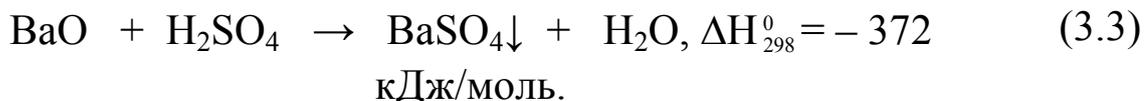


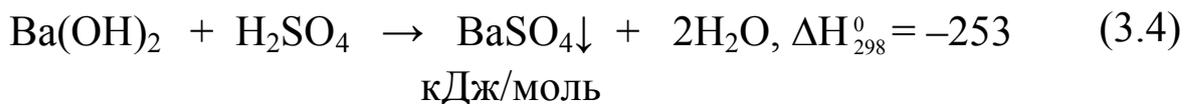
Схема реакции гидроксида бария выглядит так:



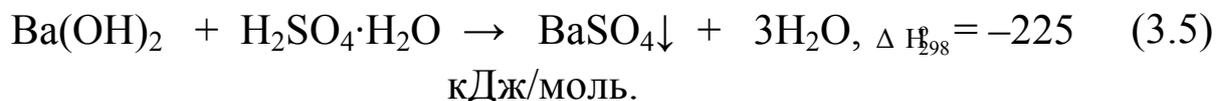
Уравнение реакции оксида бария с серной кислотой будет следующим:



Схемы взаимодействия гидроксидов (а также гидрата серной кислоты) между собой записываются следующим образом:



и



Таким образом, при гидратации оксидов различие их кислотно-основных свойств, (насколько можно судить из термохимических эффектов реакций между ними) постепенно уменьшается. Следовательно, вода играет нивелирующую роль, что приводит к "стиранию" различий, т. е. амфотеризации кислотно-основных свойств веществ в водных системах.

Рассмотрим подробнее процессы гидратации как кислотно-основные реакции. Из табл. 3.1 следует, что способностью к гидратации с образованием оснований (т. е. основных гидроксидов) должны обладать оксиды, значения χ которых ниже, чем у воды.

Таблица 3.1

Энтальпии гидратации оксидов элементов до гидроксидов и температуры их разложения

$\text{Э}_x\text{O}_y$	$\text{Э}(\text{OH})_x$	$\frac{\Delta H_{298}^0, \text{ кДж}}{\text{моль O}^{2-}}$	$T_{\text{разл.}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{Э}_x\text{O}_y$	$\text{H}_x\text{ЭO}_y$	$\frac{\Delta H_{298}^0, \text{ кДж}}{\text{моль O}^{2-}}$	$T_{\text{разл.}}, \text{ }^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7	8
BeO	Be(OH) ₂	-10,0	138-200	B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	-19,4	171
MgO	Mg(OH) ₂	-38,0	350-480	SiO ₂	H ₂ SiO ₃	+3,0	T=?
CaO	Ca(OH) ₂	-64,0	520-580	SeO ₂	H ₂ SeO ₃	-13,0	>60
SrO	Sr(OH) ₂	-88,0	пл.460, разл.>500	TeO ₂	H ₂ TeO ₃	-4,0	>40
BaO	Ba(OH) ₂	-124,0	пл.408, разл.>780	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	-59,6	>213
MnO	Mn(OH) ₂	-31,0	T=?	I ₂ O ₅	HIО ₃	-13,0	110
FeO	Fe(OH) ₂	-11,0	150-200	SeO ₃	H ₂ SeO ₄	-74,0	<65
CoO	Co(OH) ₂	-16,0	170-200	SO ₃	H ₂ SO ₄	-89,0	280
NiO	Ni(OH) ₂	-18,0	230				
CuO	Cu(OH) ₂	-2,0	T=?				
ZnO	Zn(OH) ₂	-7,0	125-250				
CdO	Cd(OH) ₂	-19,0	130-300				
SnO	Sn(OH) ₂	-11,0	120				
PbO	Pb(OH) ₂	-42,0	145				
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	-19,4	150-360				
Ga ₂ O ₃	Ga(OH) ₃	+10,6	T=?				
In ₂ O ₃	In(OH) ₃	-16,0	150				
Sb ₂ O ₃	Sb(OH) ₃	+12,0	30				

1	2	3	4	5	6	7	8
Bi ₂ O ₃	Bi(OH) ₃	+4,0	100-120				
Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	+8,6	T=?				
Sc ₂ O ₃	Sc(OH) ₃	+5,0	280				
Y ₂ O ₃	Y(OH) ₃	-33,0	310				
La ₂ O ₃	La(OH) ₃	-56,6	410				
Ce ₂ O ₃	Ce(OH) ₃	-53,0					
Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃	-53,4	375				
Eu ₂ O ₃	Eu(OH) ₃	-49,4	330				
SnO ₂	SnO ₂ ·2H ₂ O	+18,6	30				
ZrO ₂	Zr(OH) ₄	-2,0 (+6,0)	140				
HfO ₂	Hf(OH) ₄	+8,0	140				
CeO ₂	Ce(OH) ₄		190				

Напротив, к гидратации с образованием кислот (т. е. кислотных гидроксидов) способны те оксиды, значения χ которых выше, чем у воды. Что касается промежуточных оксидов, у которых электроотрицательность соизмерима с таковой для воды, их гидроксиды, очевидно, могут образовываться в метастабильном состоянии в результате косвенных реакций, а не путем прямой гидратации.

Схематически влияние гидратации оксидов элементов на их превращение в гидроксиды проиллюстрировано рис. 3.1. Как следует из рисунка, наиболее значительные изменения электроотрицательностей вследствие гидратации наблюдаются на крайних участках, т. е. в области соединений с высокими значениями основности и кислотности; в области амфотерности (примерно совпадающей с $\chi(\text{H}_2\text{O})$) изменения минимальны либо отсутствуют вообще (т. е. практически нет различия между амфотерными оксидами и гидроксидами по их кислотности-основности). Это обусловлено тем, что наиболее серьезные изменения при гидратации происходят в структуре оксидов с наибольшей основностью (кислотностью). Оксиды наиболее активных щелочных и щелочноземельных металлов обладают ионной структурой с примесью молекулярной ($\text{K}_2\text{O} \div \text{Cs}_2\text{O}$) либо ковалентной ($\text{CaO} \div \text{BaO}$) составляющих.

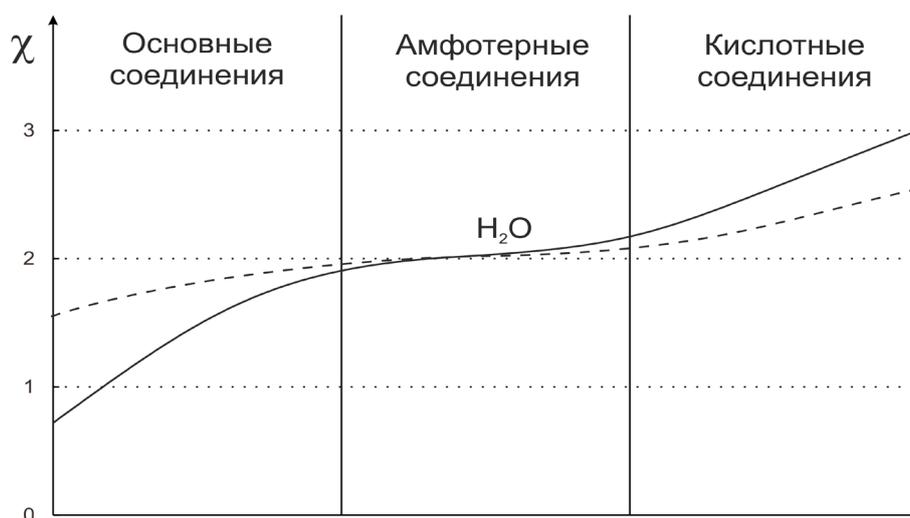


Рис. 3.1. Зависимость кислотно-основных свойств оксидов (сплошная линия) и гидроксидов (штриховая линия) элементов от их электроотрицательностей

При их превращении в гидроксиды благодаря усилению ионности связей $M-OH$ по сравнению с $M-O$ ионная структура становится доминирующей. Однако, уменьшение заряда аниона при замене O^{2-} на OH^- приводит к легко предсказуемому уменьшению основности и соответствующему возрастанию электроотрицательности гидроксидов по сравнению с оксидами (см. табл. 2.4, гл. 2). Детальнее вопрос о влиянии размерно-зарядовых параметров ионов на кислотно-основные свойства соединений будет рассмотрен ниже. Несколько сложнее понять происходящие изменения при гидратации кислотных оксидов. Кислотные оксиды (гидроксиды) в целом обладают не ионной, а ковалентной (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , Ga_2O_3) либо молекулярной (SO_3 , SeO_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , SO_2 , CO_2 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7) структурой, либо это могут быть смешанные ковалентно-молекулярные структуры. Под влиянием воды в них происходит формирование некоторого подобия ионных структур типа сложных ионов SO_4^{2-} , MnO_4^- , с одной стороны, и H_3O^+ – с другой. Это приводит к заметному (но не столь значительному, как в случае основных оксидов) изменению (уменьшению) электроотрицательности кислотных оксидов.

В табл. 3.1 представлены данные об энтальпиях гидратации оксидов различного типа. Наибольшими абсолютными значениями и отрицательными по знаку величинами энтальпии гидратации, т. е. $-\Delta H_{гидр.,298}^o$ обладают оксиды с наиболее ярко выраженными основными (MgO , CaO , SrO , BaO , La_2O_3 , PbO) либо кислотными (SO_3 , P_2O_5 ,

SeO₂, I₂O₅, B₂O₃) свойствами. В целом, энтальпии гидратации (по абсолютной величине) основных оксидов заметно выше таковых для кислотных оксидов, что можно интерпретировать как преобладание у воды кислотных свойств над основными. Для некоторых из т. н. амфотерных оксидов (Fe₂O₃, Sc₂O₃, Ga₂O₃, Sb₂O₃, а также HfO₂, SiO₂, SnO₂) уже характерны положительные значения энтальпии гидратации, что говорит в пользу их низкой термической стабильности.

Наблюдается антибатная зависимость между показателем константы основности, с одной стороны, и абсолютным значением энтальпии гидратации оксидов металлов (рис. 3.2): чем выше значение $-\Delta H_{гидр.,298}^{\circ}$, тем меньше pK_0 , т. е. тем выше основность (больше сила соответствующего основания). Однако в указанной обратной корреляции наблюдается значительный разброс, что не позволяет оценивать одну величину из другой количественно.

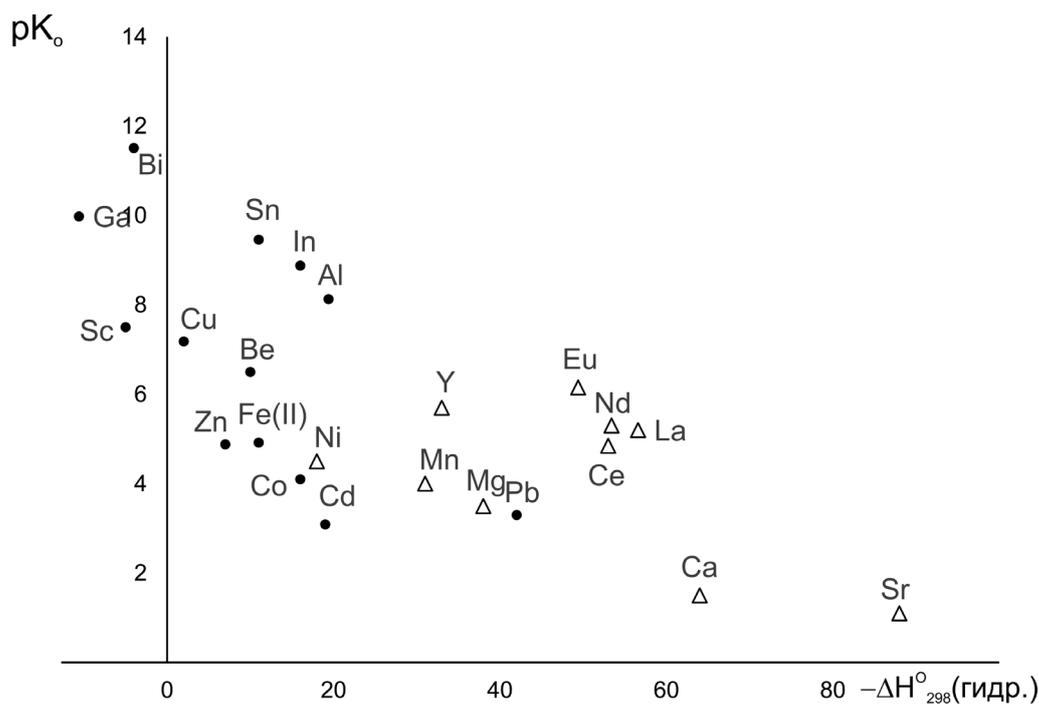


Рис. 3.2. Связь констант основности гидроксидов и энтальпий гидратации оксидов металлов

В табл. 3.1 также приведены экспериментальные данные о температурах разложения гидроксидов металлов и неметаллов. Известно, что гидроксиды щелочных и некоторых щелочноземельных металлов (LiOH, NaOH, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂) не разлагаются даже при плавлении, а некоторые из них (NaOH, KOH, CsOH) даже кипят или возгоняются

без разложения, что указывает на их значительную термическую прочность. Весьма высоки температуры разложения $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Ln(OH)_3$ ($Ln-La \div Lu$), $Ni(OH)_2$, $Cd(OH)_2$. Из кислотных гидроксидов следует отметить серную кислоту H_2SO_4 , которая кипит практически без разложения.

Представляет интерес выяснить, насколько изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов элементов (например, их электроотрицательность) по сравнению с оксидами. Конечно, из простых соображений следует, что по принципу усреднения должны соблюдаться вышеописанные соотношения: $\chi_{\text{осн.окс.}} < \chi_{\text{осн.}} < \chi_{H_2O}$ и $\chi_{H_2O} < \chi_{\text{кисл.}} < \chi_{\text{кисл.окс.}}$, что позволяет провести качественную оценку значений χ гидроксидов. Однако, в некоторых случаях представляется возможным количественно оценить значения χ гидроксидов (оснований, кислот и даже амфотерных гидроксидов) из термохимических данных.

Так, можно записать уравнение гипотетической реакции:



из которого несложно рассчитать величину $\chi(KOH)=1,24(7)$, которая значительно выше по сравнению с $\chi(K_2O)=0,43$. Среднее арифметическое значение $\chi(KOH) = (\chi(K_2O) + \chi(H_2O)) / 2 = 1,24$ весьма близко к вышеприведенному значению, рассчитанному из термохимических данных.

Аналогичным образом можно оценить значение электроотрицательности $NaOH$, записав схему другой гипотетической реакции:



Оценка дает значение $\chi(NaOH)=1,34(5)$, что также практически совпадает со средним арифметическим значением для электроотрицательностей Na_2O и H_2O .

Аналогичные расчеты можно произвести также для оценки электроотрицательностей некоторых кислот. Так, например, запишем уравнение гипотетической реакции:



Зная термохимические параметры реакции и значение $\chi(CaO)$, несложно оценить значение $\chi(HPO_3) = 2,51(3)$, что также весьма близ-

ко к среднему арифметическому значению $\chi(\text{H}_2\text{O})$ и $\chi(\text{P}_2\text{O}_5)$ (2,49). Далее, из рассчитанного значения $\chi(\text{HPO}_3)$ и термодимических данных реакции:



становится возможной оценка $\chi(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1,55(8)$ (среднее арифметическое значение равно 1,55). Более того, можно оценить значение электроотрицательности H_3PO_4 как основания в кислотно-основной реакции:



равное 2,39(7), что достаточно близко к среднему арифметическому значению (2,35).

Оценка значений χ амфотерных гидроксидов ограничена теми случаями, когда имеются термодимические данные для оксигидроксидов, например, $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\text{FeO}(\text{OH})$. Для этого запишем уравнения гипотетических реакций:



Рассчитанные значения электроотрицательностей гидроксидов (точнее, их кислотных форм) составляют 2,32(3) и 2,30(8), соответственно, для $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Подобная оценка χ их основных форм, очевидно, возможна лишь путем усреднения соответствующих значений для оксидов металлов и воды (они составляют $\sim 1,90$).

Рассчитанные подобным образом значения электроотрицательности гидроксидов приведены в табл. 2.4, гл.2.

Таким образом, подтверждается сделанный ранее общий вывод, что электроотрицательности оснований и амфотерных гидроксидов металлов в целом выше, а кислот – ниже по сравнению с соответствующими оксидами. При этом различие в случае соединений активных металлов значительно выше, чем для малоактивных металлов либо неметаллов, что говорит о более серьезных изменениях их структуры в процессе гидратации, чем в последнем случае.

Поскольку ион O^{2-} в водном растворе практически мгновенно гидратируется, представления Лукса-Флуда в водных системах (растворах) теряют всякий смысл. В них, в соответствии с концепцией основности–кислотности Брэнстеда-Лоури (см. гл. 1), главную роль в определении кислотно-основных свойств играют ионы OH^- и H^+ . Следует при этом заметить, что и они в свободном виде в водном растворе не существуют.

В простейшем приближении основаниями считаются вещества, диссоциирующие в водном растворе на катионы M^{x+} и анионы OH^- по схеме:



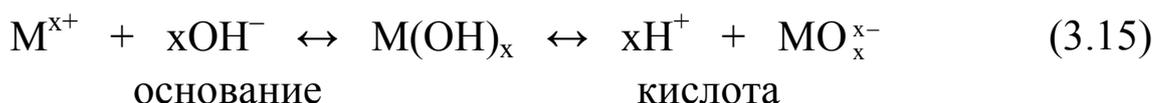
а кислотами – те вещества, которые диссоциируют на катионы H^+ и анионы кислотного остатка A^{x-} :



Следует отметить, что роль кислотного остатка может играть как сложная кислородсодержащая частица типа SO_4^{2-} , PO_3^- и др., так и бескислородный анион типа Cl^- , S^{2-} и т.д. Поскольку рассмотрение кислотных и основных свойств мы начали с оксидов, анализ соответствующих процессов в водных растворах будем проводить с кислородсодержащими анионами.

3.2. Проблема амфотерности гидроксидов

Что касается амфотерных гидроксидов, для них общепринятой является схема диссоциации как по основному, так и по кислотному типу:



Вода как общеизвестный амфотерный оксид (гидроксид), также диссоциирует и как основание, и как кислота:



Имеется весьма существенное различие между основаниями и кислотами, касающееся их растворимости в воде. Все сильные основания (щелочи) весьма или относительно хорошо растворимы в воде; это LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, (Ca(OH)₂), Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, TlOH, Eu(OH)₂ (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Растворимость сильных оснований (щелочей) в воде при 25 °С

Э(OH) _x	s, % мол.	Э(OH) _x	s, % мол.
TlOH	2,71(3)	CsOH	31,65
LiOH	8,39	Ca(OH) ₂	0,039
NaOH	32,85	Sr(OH) ₂	0,121
KOH	26,51	Ba(OH) ₂	0,407
RbOH	23,92		

Одно из немногих исключений составляет NH₄OH – хорошо растворимое и в то же время достаточно слабо диссоциированное основание. Видимо, высокая растворимость в случае NH₄OH обусловлена развитой системой водородных связей иона NH₄⁺ с молекулами растворителя – воды. Во всех остальных случаях высокая растворимость обеспечивается высокой ионностью связей Meⁿ⁺–OH⁻ при низкой плотности заряда на катионе (об этом подробнее будет идти речь в следующей главе). Последнее является необходимым условием для разрушения ионной кристаллической структуры, присущей сильным основаниям.

Однако, есть целый ряд гидроксидов, обладающих безусловно основными свойствами (Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, Fe(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Cu(OH)₂, Cd(OH)₂, Pb(OH)₂, In(OH)₃, Ln(OH)₃ (Ln–La÷Lu)) и в то же время невысокой растворимостью, из-за чего их принято считать основаниями средней силы (Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, Ln(OH)₃) либо слабыми основаниями (все остальные).

Силу слабых оснований, а также амфотерных гидроксидов как оснований принято характеризовать константой основности, т.е. константой диссоциации основания по первой ступени:

$$K_0 = [\text{OH}^-] [\text{MOH}_{x-1}^{(x-1)+}]. \quad (3.17)$$

На рис. 3.3 приведена зависимость $-\lg s_{\text{M}(\text{OH})_x}$, или, иначе, ps от $-\lg K_0$, (pK_0) для ряда гидроксидов металлов – как основных, так и амфотерных. Данные взяты (либо рассчитаны) из справочника [2].

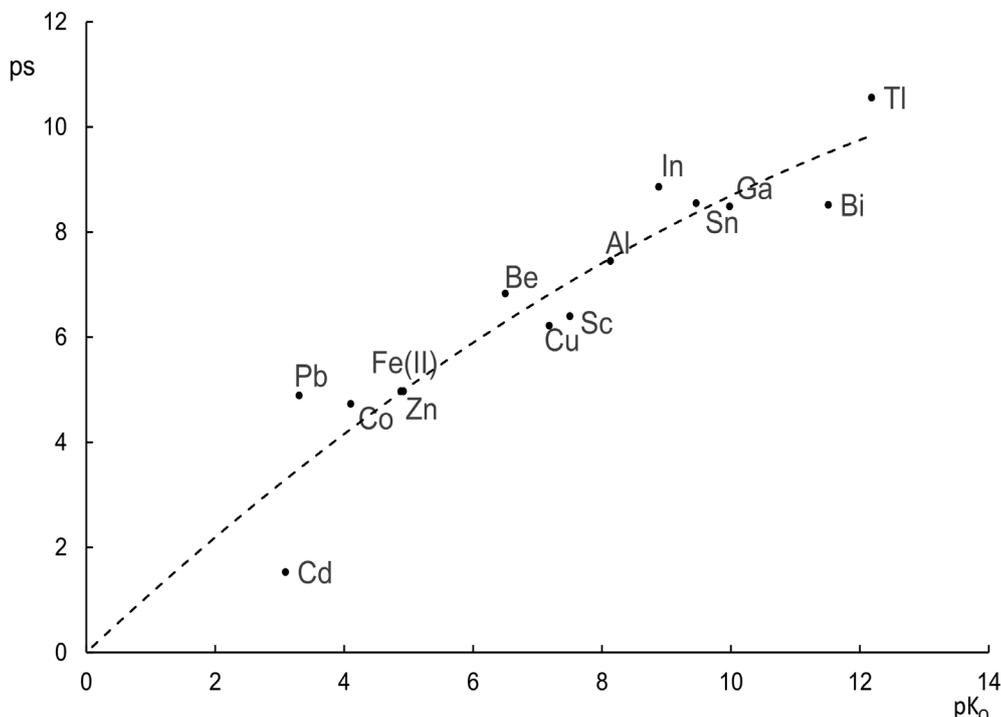


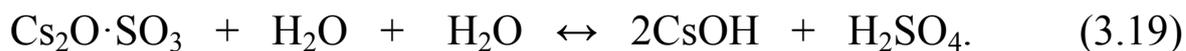
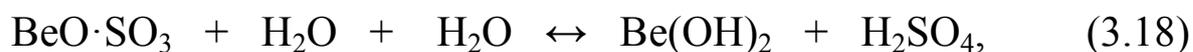
Рис. 3.3. Корреляция параметров растворимости и основности некоторых малорастворимых гидроксидов металлов

Как следует из рис. 3.3, наблюдается определенная связь между константой основности и растворимостью гидроксидов, что позволяет прогнозировать свойства ещё не изученных (либо недостаточно изученных) соединений. Можно вполне обоснованно предположить, что значения растворимости $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{In}(\text{OH})_3$ сильно занижены, а $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – сильно завышены по сравнению с реальными значениями, а начало корреляционной кривой должно быть занято гидроксидами $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Подобная корреляция между растворимостью и силой кислотных гидроксидов отсутствует, за исключением таких слаборастворимых кислот, как H_2SiO_3 , H_2GeO_3 , (H_3BO_3) , H_2SnO_3 , H_2TiO_3 и некоторые другие. Сильные кислородсодержащие кислоты, такие, как H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HBrO_3 хорошо (порой безгранично) растворимы в воде. Но точно так же хорошо растворимы и кислоты средней

силы HPO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 и даже слабые кислоты – такие, как HClO , H_2CO_3 , H_2SO_3 . Это обусловлено тем, что большинство хорошо растворимых кислот обладает, как и вода, молекулярной структурой, и для её разрушения при растворении достаточно энергии образующихся водородных связей между кислотными остатками и молекулами воды, а также гидратации H^+ ионов.

Рассмотрим с позиций концепции электроотрицательности оксидов процессы гидролиза солей (в данном случае солей кислородсодержащих кислот). Как было показано выше, в ходе кислотно-основного взаимодействия между бинарными оксидами происходит выравнивание их электроотрицательностей. Очевидно, уровень выравненной электроотрицательности образующегося сложного оксида (соли) определяется значениями χ исходных оксидов. Так, значение $\chi(\text{BeSO}_4)$ составляет $\sim 2,35(8)$, в то время как для BaSO_4 – около $1,88(3)$. Первое из значений отвечает заметно выраженным кислотным свойствам, второе – соразмерно выраженным кислотным и основным (т.е. амфотерным) свойствам. В случае же Cs_2SO_4 значение $\chi=1,66(3)$ сложного оксида уже соответствует слабоосновным свойствам. В первом и третьем из рассмотренных случаев кислотно-основные свойства сложных оксидов отличаются от таковых для H_2O на довольно значительную величину $\Delta\chi \sim 0,3$, что позволяет предполагать возможность их взаимодействия с водой. Суть подобного взаимодействия может заключаться в гидратации составляющих соль компонентов с последующим разъединением его продуктов. Движущей силой процесса является стремление к дальнейшему выравниванию электроотрицательностей компонентов. Запишем схемы процессов, причем для удобства формулы солей приведем в форме соединений двух оксидов:

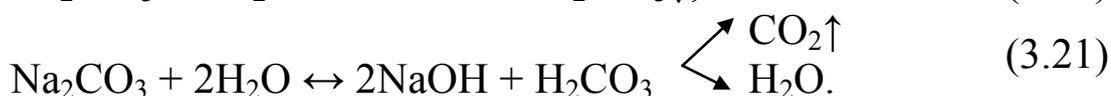
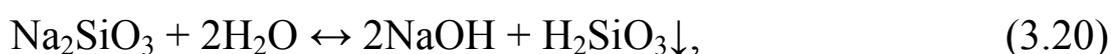


Становится понятным, что различие кислотно-основных свойств продуктов гидролиза заметно выше (особенно во втором случае), чем разность электроотрицательностей исходных солей и воды, т. е. $\Delta\chi_{\text{реак.}} < \Delta\chi_{\text{прод.}}$. Это соответствует тому общеизвестному факту, что процесс гидролиза является эндотермическим по своей сути ($\Delta H_{\text{гидр.}} > 0$), т. е. он противоположен по знаку термическому эффекту прямой ре-

акции – взаимной нейтрализации кислоты и основания, являющейся сугубо экзотермической. Протекание же процесса гидролиза практически целиком обусловлено действием энтропийной составляющей свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{гидр.}}$). Действительно, известно, что $K_{\text{гидр.}} = -\Delta G_{\text{гидр.}}^0 = -\Delta H_{\text{гидр.}}^0 + T\Delta S_{\text{гидр.}}$. Если учитывать сопутствующие процессы растворения (т. е. распределения частиц продуктов и реагентов в массе растворителя (воды)), то степень (а также константа) гидролиза будет определяться равенством энтальпийной и энтропийной составляющих, т. е. $\Delta H_{\text{гидр.}}^0 = T\Delta S_{\text{гидр.}}$. В соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие гидролиза должно смещаться вправо с повышением температуры и разбавлением раствора. Поскольку соединение BaSO_4 практически нерастворимо в воде, действие энтропийного фактора отсутствует, и сульфат бария практически не подвергается гидролизу.

Важно подчеркнуть, что не только вода определяет степень гидролиза растворимой соли, но и последняя влияет на кислотно-основное равновесие в воде. Так, в первом случае $\text{Be}(\text{OH})_2$ является амфотерным гидроксидом, в то время как H_2SO_4 – это сильная кислота. Её собственная диссоциация в растворе подавляет диссоциацию воды, и раствор приобретает кислую реакцию. Во втором случае (несколько более сложном для интерпретации) из-за несколько большей диссоциации CsOH по сравнению с H_2SO_4 (особенно её II-ой ступени) водный раствор соли приобретает слабощелочную реакцию.

Очень часто в процессе гидролиза образуются малорастворимые продукты (осадки) либо газообразные вещества:



Это способствует протеканию процесса гидролиза, и в благоприятных условиях он может протекать до конца, т.е. практически до полного разрушения исходной соли.

В то же время во многих случаях гидролиз соли приводит к образованию не конечных продуктов (кислоты и основания), а промежуточных соединений – гидроксосолей и кислых солей, например:





Поскольку малорастворимые соли практически не подвержены гидролизу, можно сделать неправильный вывод, что все хорошо растворимые соли гидролизваны. На самом деле есть большое число хорошо растворимых (но сбалансированных по кислотно-основным свойствам) солей, которые, как принято считать, не подвержены гидролизу вовсе: это, например, Na_2SO_4 , KNO_3 , AgNO_3 и многие другие.

Однако, взаимосвязь между растворимостью в воде и способностью к гидролизу всё же имеет место, хотя механизм этого явления пока не совсем ясен. По крайней мере, реакции двойного ионного обмена с важной ролью энтропийной составляющей играют значительную роль в растворимости веществ в расплавах солей, щелочей и подобных им ионных системах. Об этом речь пойдёт далее в последующих главах (см. гл. 4-6).

С гидратацией и гидролизом, как указывалось выше, тесно связана растворимость в воде (это, в первую очередь, касается сложных оксидов, т. к. бинарные оксиды либо практически нерастворимы, либо растворяются в форме гидроксидов).

Общепринятым считается, что процесс растворения твёрдых веществ в воде состоит из трёх основных стадий:

1. Разрушение кристаллической структуры. Процесс является *эндотермическим*, т. е. $\Delta H_1 > 0$; он также сопровождается возрастанием энтропии, т. е. $\Delta S_1 > 0$, поскольку разрушение структуры, несомненно, является разупорядочением.

2. Гидратация (в общем случае – сольватация) структурных единиц растворяемого вещества. Процесс является, как правило, *экзотермическим*, т. е. $\Delta H_2 < 0$. Поскольку происходит упорядочение молекул растворителя (воды) вокруг структурных единиц растворяемого вещества, он сопровождается некоторым уменьшением энтропии, т. е. $\Delta S_2 \leq 0$.

3. Распределение гидратированных частиц растворяемого вещества в объёме растворителя (для не очень концентрированных растворов, представляющих собой чистый кристаллогидрат). Изменение энтальпии на этой стадии не очень значительно (затраты тепла на перемешивание путем диффузии), т. е. $\Delta H_3 \approx 0$. В то же время, в случае не слишком концентрированных растворов, изменение энтропии положительно и достаточно велико. Суммарное изменение термодина-

мических функций таково:

$$\Delta H_p \approx \Delta H_1 + \Delta H_2; \Delta S_p \approx \Delta S_1 + \Delta S_3, \text{ отсюда,}$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p \approx (\Delta H_1 + \Delta H_2) - T(\Delta S_1 + \Delta S_3).$$

Рассмотрим энтальпийную составляющую процесса как непосредственно связанную со значениями электроотрицательностей (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Значения электроотрицательностей, температур кипения и энтальпий испарения оксидов элементов

Формула оксида	Электроотрицательность	Температура кипения, °С	Энтальпия испарения, $\Delta H_{\text{исп}, 298}^0$, кДж/моль
Li ₂ O	0,97	2600	432
Na ₂ O	0,65	–	375
BeO	1,72	4260	740
MgO	1,42	3600	605
CaO	1,07	2850	592
SrO	0,90	<3000	562
BaO	0,84	<2000	416
ZnO	1,59	>2000	456
B ₂ O ₃	2,85	<2000	421
Al ₂ O ₃	1,76	>3000	–
Ga ₂ O ₃	1,98	–	573
In ₂ O ₃	1,71	3300	–
La ₂ O ₃	1,32	4200	–
Nd ₂ O ₃	1,28	~4300	–
SiO ₂	2,27	2950	591
TiO ₂	2,05	~3000	604
ZrO ₂	1,98	4300	806

WO ₃	2,39	1670	–
P ₂ O ₅	2,82	359 (возг.)	90
SO ₃	3,00	~43 (возг.)	41

Разрушение кристаллической структуры требует передачу ей энергии, превышающей энергию кристаллической решетки. Не вдаваясь в детали определения (расчета) последней из величин, попробуем качественно в ряду однотипных соединений – бинарных оксидов связать её с величиной электроотрицательности. Известно, что характеристикой, непосредственно связанной с энергией кристаллической решетки, является энтальпия испарения а также связанная с ней температура кипения (сублимации).

В табл. 3.3 приведены значения последних в сопоставлении с электроотрицательностями бинарных оксидов. Из представленных данных следует, что при переходе от основных оксидов к амфотерным (т. е. при увеличении электроотрицательности до ~1,8) значения энтальпий испарения и температур кипения заметно возрастают. При дальнейшем увеличении χ (свыше 2), т. е. при переходе от амфотерных оксидов к кислотным оксидам энтальпии испарения и температуры кипения вначале слабо, а затем по мере приближения к $\chi=3$ – резко – уменьшаются. Более однозначно энергию кристаллической решетки вещества отражает внутреннее давление (табл. 3.4).

Это объясняется тем, что, как известно, амфотерные оксиды обладают ковалентной, энергетически наиболее прочной структурой (хотя и с полярными связями металл-кислород).

При уменьшении χ происходит усиление ионной структуры (энергетически менее прочной по сравнению с ковалентной); в то же время возрастание χ сопряжено с переходом от ковалентной к ковалентно - молекулярной (ещё менее прочной) структуре.

Описанные выше зависимости, безусловно, сохраняются и для сложных оксидов, однако, невозможно установить их экспериментальным путем из-за инконгруэнтного характера кипения большинства сложнооксидных соединений, а также разложения многих из них еще в твердом состоянии.

Исходя из сказанного выше, можно ожидать максимальных значений энергии кристаллической решетки (а значит, и ΔH_1) в ряду однотипных соединений, обладающих значениями электроотрицатель-

ности в диапазоне 1,8-1,9, характерными для амфотерных соединений.

Таблица 3.4

К оценке значений внутреннего давления оксидов

Формула	M, г/моль	ρ , г/см ³ (кг/дм ³)	V _M , см ³ /моль	$\Delta H_{исп. 298}^0$, кДж/моль	Внутреннее давление, $\Delta H_{исп.} / V_M$, Па
1	2	3	4	5	6
Li ₂ O	29,88	2,01	14,87	432	29,05
Na ₂ O	61,98	2,27	27,3	375	13,7
BeO	25,01	3,01	8,31	740	89,0
MgO	40,3	3,58	11,26	605	53,7
CaO	56,1	3,4	16,5	592	35,88
SrO	103,62	4,7	22,05	562	25,49
1	2	3	4	5	6
BaO	153,33	5,72	26,8	416	15,52
ZnO	81,39	5,7	14,29	456	31,91
B ₂ O ₃	69,62	2,46	28,3	421	14,88
Ga ₂ O ₃	187,4	5,88	31,87	573	17,98
SiO ₂	60,08	2,65	22,67	591	26,06
TiO ₂	79,88	4,25	18,8	604	32,13
ZrO ₂	123,22	5,68	21,69	806	37,16

Проведём качественный анализ растворимости в воде двух рядов соединений – сульфатов и карбонатов металлов (табл. 3.5).

Они должны обладать минимальными (по абсолютной величине) энергиями гидратации (ΔH_2) и в целом максимальными значениями ΔH_p . Если считать, что значения ΔS_p примерно одинаковы, это должно приводить к максимальным значениям ΔG_p для соединений амфотерного типа.

В случае сульфатов металлов таковыми являются K₂SO₄ ($\chi=1,72$) в ряду щелочных металлов и BaSO₄ ($\chi=1,92$) в ряду щелочноземельных металлов. Действительно, BaSO₄ является общеизвестным мало-растворимым соединением не только среди сульфатов щелочноземельных металлов, но и среди сульфатов металлов вообще (за исключением RaSO₄ – ещё менее растворимого соединения).

Таблица 3.5

**Значения электроотрицательности и растворимости в воде
сложнооксидных соединений**

Сульфаты			Карбонаты		
Формула	χ	s, % мол.	Формула	χ	s, % мол.
1	2	2	4	5	6
Li ₂ SO ₄	1,99	5,37	Tl ₂ CO ₃	1,79	0,20
Na ₂ SO ₄	1,84	2,38	Li ₂ CO ₃	1,70	0,31
K ₂ SO ₄	1,72	1,13	Na ₂ CO ₃	1,54	3,57
Rb ₂ SO ₄	1,70	3,15	K ₂ CO ₃	1,43	12,63
Cs ₂ SO ₄	1,67	8,16	Rb ₂ CO ₃	1,41	14,81
BeSO ₄	2,36	6,28	Cs ₂ CO ₃	1,39	12,58 (15°C)
1	2	3	4	5	6
MgSO ₄	2,21	4,99	BeCO ₃	2,08	–
CaSO ₄	2,04	0,027	MgCO ₃	1,93	0,039
SrSO ₄	1,95	$8,1 \cdot 10^{-4}$	CaCO ₃	1,75	$1,1 \cdot 10^{-4}$
BaSO ₄	1,92	$2,3 \cdot 10^{-5}$	SrCO ₃	1,67	$4,5 \cdot 10^{-5}$
RaSO ₄	1,89	$1,1 \cdot 10^{-5}$	BaCO ₃	1,63	$1,2 \cdot 10^{-4}$
MnSO ₄	2,21	6,98			
FeSO ₄	2,24	2,96			
NiSO ₄	2,29	4,27			
CuSO ₄	2,33	2,26			
ZnSO ₄	2,30	5,69			
CdSO ₄	2,22	6,14			
Al ₂ (SO ₄) ₃	2,50	1,88			
In ₂ (SO ₄) ₃	2,48	3,91			

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	2,33	0,068			
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	2,32	0,31			
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	2,29	0,22			

В ряду карбонатов металлов, как и следовало ожидать, наименее растворимым является SrCO_3 ($\chi=1,67$). Среди карбонатов щелочных металлов рекордно низкой растворимостью должен обладать Li_2CO_3 ($\chi=1,70$), что и наблюдается на самом деле.

Однако, всё же наименее растворимым среди карбонатов одновалентных металлов оказался Tl_2CO_3 , наиболее близкий к амфотерным соединениям по величине электроотрицательности ($\chi=1,79$). Что касается карбонатов трёхвалентных металлов (Al, Ga, In, Ln), то из-за полного гидролиза в воде говорить о величине их растворимости не представляется возможным.

3.3. Электроотрицательность и электролитическая диссоциация кислот

Естественно, возникает вопрос о наличии корреляции кислотно-основных свойств индивидуальных веществ (соединений), в первую очередь, кислот и их водных растворов. Как указывалось выше, в случае оснований различие касается не только выраженности основных свойств, но, прежде всего, их растворимости.

При расчетах электроотрицательности кислот необходимо подобрать для них единое основание, дающее в результате взаимодействия одно соединение (соль). Таким основанием оказался аммиак, обладающий достаточно низким значением электроотрицательности (см. табл. 2.4). Расчет проводили на основе термодимических данных реакций типа:



В этом случае происходит перенос одного протона (H^+) от кислоты к основанию. Для того чтобы произвести "стыковку" подобных реакций с рассмотренными в гл. 2 реакциями переноса оксид-иона (O^{2-}), расчетные данные следует относить к удвоенному количеству реагентов и продуктов реакции. Это не касается тех случаев, когда

кислота является двухосновной (H_2SO_4 , H_2S и др.), и реакция протекает по схеме:



поскольку при этом происходит перенос двух протонов.

Таблица 3.6

Сопоставление электроотрицательности и силы кислот в растворе

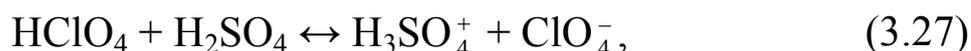
Формула соединения	$\chi_{\text{H-A}}, \text{эВ}^{1/2}/2 \text{ моль } \text{H}^+$	pK_k
1	2	3
HClO_4	3,11	(-8)
HCl	2,95	(?)
HBr	3,01	(-9)
HI	2,97	(-11?)
H_2SO_4 (I ступень)	2,89	(-3)
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^*$ (I-II ступени)	2,78	(?) (I ступень)
		1,64 (II ступень)
HNO_3	2,77	-1,43
H_2SiF_6^*	2,71	1,90
H_2SO_4 (I-II ступени)	2,71	?
HNCS	2,73	0,85
H_2SO_4 (II ступень)	2,55	1,95
HF	2,59	3,18
1	2	3
HNO_2	2,56	3,29
H_3PO_4 (I ступень)	2,61	2,14
HN_3	2,49	4,72
HCH_3COO	2,36	4,76
H_2CO_3^* (I ступень)	2,07	6,37
H_3PO_4 (II ступень)	2,29	7.21
H_2S (I-II ступени)	1,79	6.98 (I ступень) 12.91 (II ступень)
Примечание: *– в свободном виде не существует		

Учитывая, что протоны в кислоте удерживаются с различной силой, получены два значения электроотрицательности – для I^й и II^й ступеней протонирования, соответственно. Рассчитанные подобным образом значения электроотрицательности кислот различной природы и силы в индивидуальном состоянии приведены в табл. 3.6. в сопоставлении со значениями показателя кислотности (pK_к), взятыми из справочников [2, 4].

Наблюдается вполне определенное соответствие между указанными величинами, особенно, если вспомнить роль растворителя (воды) в формировании свойств водных растворов кислот. Действительно, наиболее высокими значениями электроотрицательностей ($\geq 2,9$) характеризуются те кислоты (HClO₄, H₂SO₄ (по I^й ступени), HCl, HBr, HI), которые практически необратимо диссоциируют (депротонируются) в водных растворах (K_к ~ ∞). К наиболее сильным кислотам приближается и HNO₃, которая обладает весьма высокой константой кислотности в водном растворе. Наиболее слабые из кислот, представленных в табл. 3,6, а именно, HCH₃COO, H₂CO₃ и H₂S, обладают уже довольно низкими значениями электроотрицательностей. Следует к этому привести отмечаемый автором [3] факт, что HNO₃ в растворе H₂SO₄ ведет себя как слабое основание, диссоциируя по схеме:



в то время, как HClO₄ ведет себя подобно слабой кислоте:



что вполне согласуется с соотношением их электроотрицательностей. Определенную дискуссию может вызвать тот факт, что кислотные свойства индивидуальных галогеноводородов изменяются немонотонно при анионной замене на более тяжелый аналог, и наиболее сильной из кислот оказалась HBr. Следует, однако, отметить, что описанный ряд установлен для концентрированных растворов кислот в воде, а не для индивидуальных соединений. Кроме того, в ряду растворимости (а значит, и степени взаимодействия с растворителем – водой) HBr занимает первое место среди галогеноводородов (свыше 30% мол. против менее 25 % мол. для HCl и HI).

Таким образом, подтверждается известный из химии элементов факт вторичной периодичности, т. е. большего сходства элементов –

аналогов и их соединений, находящихся "через" период, например, С и Ge, Si и Sn.

Выводы

1. Предпринята попытка связать кислотно-основные свойства оксидов (оксокислотность, электротрицательность) и их гидратированных форм (оснований, амфотерных гидроксидов и кислот). Показано, что различия кислотно-основных свойств оксидов при гидратации ослабевают, что обусловлено нивелирующим воздействием воды – амфотерного по сути оксида и гидроксида одновременно.
2. Установлено наличие корреляции между значением энтальпии гидратации оксида с превращением в гидроксид и температурой его разложения. Заметно более низкие абсолютные значения $\Delta H_{\text{гидр}}$ для кислотных оксидов по сравнению с таковыми для основных указывают на некоторое превалирование кислотных свойств воды как амфотерного оксида над основными.
3. Показана качественная взаимосвязь между выравненной электротрицательностью сложных оксидов и их способностью к гидролизу и растворимостью в водных системах.

Список использованной литературы

1. Зинченко В.Ф. Кислотно-основные свойства неорганических соединений циркония и гафния в твердофазном состоянии и водных растворах. / В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович, Е. В. Тимухин // Укр. хим. журн. – 2015. –Т. 81, № 6. – С. 77-82.
2. Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. / Б. В. Некрасов. – М.: Химия, 1965. – 519 с.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 543 с.

Глава 4

РАЗМЕРНО-ЗАРЯДОВЫЙ ПАРАМЕТР ОСНОВНОСТИ И ФАКТОР МЯГКОСТИ-ЖЕСТКОСТИ ВЕЩЕСТВ С ИОННОЙ СТРУКТУРОЙ [1, 2]

4.1. Размерно-зарядовые факторы основности веществ с ионной структурой

В предыдущих главах рассматривались, в основном, феноменологические аспекты кислотности-основности, главным образом относящиеся к кислородсодержащим соединениям ("оксокислотность-оксоосновность").

Однако с полным правом эти представления можно отнести и к другим классам неорганических соединений, в том числе бескислородных. Представляло интерес связать кислотность-основность с базовыми параметрами частиц, являющихся их носителями, в частности, ионами и молекулами. Известно, что реально существуют отдельные ионы типа M^+ , M^{2+} и, в какой-то степени – M^{3+} , а также A^- и, возможно, A^{2-} для простых ионов. Естественно (см. гл. 1), носителями кислотности *a priori* являются катионы, а основности – анионы. Можно также говорить (для них даже установлены значения т. н. "ионных радиусов") и о заряженных центрах типа M^{4+} , M^{5+} , M^{6+} , и даже M^{7+} , а также A^{3-} , A^{4-} . Однако, понятие ионов в этом случае не имеет смысла, поскольку они не образуют ионных структур в кристаллическом состоянии.

Предложено много различных схем для оценки кислотно-основных параметров ионов. В любом из вариантов считается, что чем выше (по абсолютной величине) формальный заряд (z) иона либо заряженного центра и чем меньше его эффективный радиус (r), тем больше выраженность его кислотных (для катионов) или основных (для анионов) свойств. Фактически мерой кислотности-основности ионов выступает соотношение z^n/r^m , причем, вариантов показателей степени предлагается несколько [3], главными из которых значатся 1 и 2 в различных соотношениях. Справедливости ради следует упомянуть и другие варианты, предложенные некоторыми авторами, например, ионный потенциал I/r , где I – энергия ионизации либо приведенная электроотрицательность χ/r [4] и др. Следует также указать на множество принятых в настоящее время шкал ионных радиусов [5, 6].

К сожалению, автор [4] не представил полной таблицы значений

приведенной электроотрицательности оксидов элементов в характерных степенях окисления. Нам пришлось восполнить этот пробел; результаты расчетов представлены в табл. 4.1. Значения электроотрицательностей элементов взяты из книги [7], а ионных радиусов в соответствующих степенях окисления – из книги [6]; координационное число катионов (заряженных центров) для единообразия принималось равным 6 (что далеко не всегда соответствовало реальному значению). Эти величины, а также значения приведенных электроотрицательностей как частное от соответствующей дроби приведены после символа соответствующего элемента. Как следует из данных табл. 4.1, слева направо, т. е. с увеличением степени окисления элемента закономерно возрастают значения электроотрицательностей и уменьшаются значения ионных радиусов, а значит, возрастают приведенные электроотрицательности. С увеличением атомной массы элемента (номера периода) наблюдается обратное явление, обусловленное закономерным уменьшением электроотрицательностей и возрастанием ионных радиусов. В то же время для элементов-аналогов в одной и той же степени окисления в некоторых случаях наблюдаются описанные ранее "аномалии". Это, в первую очередь, касается пар Al-Ga(III), Zr-Hf(IV), Nb-Ta(V), Mo-W(VI), Tc-Re(VII), Ru-Os(VIII), что объясняется заполнением $3d$ – подуровня (первая пара) и $4f$ – подуровня (остальные пары). Отсюда можно ожидать во всех, за исключением указанных выше, случаях возрастания кислотности соответствующих оксидов элементов слева направо с увеличением степени окисления и ее уменьшением сверху вниз в ряду элементов-аналогов в одинаковой степени окисления. Обращает на себя внимание тот факт, что оксиды элементов в различных степенях окисления (Tl(I) и Tl(III), Pb(II) и Pb(IV), Eu(II) и Eu(III)) должны весьма сильно различаться своими кислотно-основными свойствами.

Это обусловлено не только изменением приведенной электроотрицательности, но и заряда соответствующего иона (заряженного центра) при изменении степени окисления.

Нам хотелось придать выбору параметра кислотности-основности четкий физический смысл. С нашей точки зрения, в этом плане наиболее привлекательным выглядят параметры основности (B):

$$B_{Az^-} = z_{Az^-} / r_{Az^-}^2 \quad (4.1)$$

и кислотности (A):

$$A_{Mz^+} = z_{Mz^+} / r_{Mz^+}^2 \quad (4.2)$$

Таблица 4.1

Приведенные электроотрицательности элементов в оксидах

Формула оксида Период	M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	MO ₂	M ₂ O ₅	MO ₃	M ₂ O ₇	MO ₄
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	$H \frac{2,0}{0,7(?)}$							
II	$Li \frac{0,97}{0,90}$	$Be \frac{1,47}{0,59}$	$B \frac{2,01}{0,41}$	$C \frac{2,50}{0,30}$	$N \frac{3,07}{0,27}$			
III	$Na \frac{1,01}{1,16}$	$Mg \frac{1,23}{0,86}$	$Al \frac{1,47}{0,675}$	$Si \frac{1,70}{0,54}$	$P \frac{2,06}{0,52}$	$S \frac{2,48}{0,43}$	$Cl \frac{2,83}{0,41}$	
IV	$K \frac{0,91}{1,52}$	$Ca \frac{1,04}{1,14}$	$Ga \frac{1,82}{0,76}$	$Ge \frac{2,02}{0,67}$	$As \frac{2,20}{0,60}$	$Se \frac{2,44}{0,56}$	$Br \frac{2,74}{0,53}$	
	$Cu \frac{1,75}{0,91}$	$Zn \frac{1,66}{0,88}$	$Sc \frac{1,20}{0,885}$	$Ti \frac{1,32}{0,745}$	$V \frac{1,45}{0,68}$	$Cr \frac{1,56}{0,58}$	$Mn \frac{1,60}{0,60}$	
V	$Rb \frac{0,89}{1,66}$	$Sr \frac{0,99}{1,32}$	$In \frac{1,49}{0,94}$	$Sn \frac{1,72}{0,83}$	$Sb \frac{1,82}{0,74}$	$Te \frac{2,01}{0,70}$	$I \frac{2,21}{0,67}$	
	$Ag \frac{1,42}{1,29}$	$Cd \frac{1,46}{1,09}$	$Y \frac{1,11}{1,04}$	$Zr \frac{1,22}{0,86}$	$Nb \frac{1,23}{0,78}$	$Mo \frac{1,30}{0,73}$	$Tc \frac{1,36}{0,70}$	$Ru \frac{1,42}{0,0}$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
VI	$\text{Cs} \frac{0,86}{1,81} = 0,48$	$\text{Ba} \frac{0,97}{1,49} = 0,65$	$\text{Tl} \frac{1,44}{1,03} = 1,40$	$\text{Pb} \frac{1,55}{0,915} = 1,69$	$\text{Bi} \frac{1,67}{0,90} = 1,86$	$\text{Po} \frac{1,76}{0,81} = 2,17$	$\text{At} \frac{1,96}{0,76} = 2,58$	
	$\text{Au} \frac{1,42}{1,51} = 0,94$	$\text{Hg} \frac{1,44}{1,16} = 1,24$	$\text{La} \frac{1,08}{1,17} = 0,92$	$\text{Hf} \frac{1,23}{0,85} = 1,45$	$\text{Ta} \frac{1,33}{0,78} = 1,71$	$\text{W} \frac{1,40}{0,74} = 1,89$	$\text{Re} \frac{1,46}{0,67} = 2,18$	$\text{Os} \frac{1,52}{0,53} = 2,86$
	$\text{Tl} \frac{1,44}{1,64} = 0,88$	$\text{Eu} \frac{1,01}{1,31} = 0,77$	$\text{Lu} \frac{1,14}{1,00} = 1,14$	$\text{Ce} \frac{1,06}{1,01} = 1,05$				
		$\text{Pb} \frac{1,55}{1,33} = 1,17$						
VII	$\text{Fr} \frac{0,86}{1,94} = 0,44$	$\text{Ra} \frac{0,97}{1,62} = 0,60$	$\text{Ac} \frac{1,00}{1,26} = 0,79$	$\text{Th} \frac{1,11}{1,08} = 1,03$	$\text{Pa} \frac{1,14}{0,92} = 1,24$	$\text{U} \frac{1,22}{0,87} = 1,40$	$\text{Np} \frac{1,22}{0,85} = 1,44$	

Аномалии: Al-Ga, Zr-Hf, Nb-Ta, Mo-W, Tc-Re

поскольку они обусловлены эффективной поверхностной плотностью заряда, в свою очередь, связанной с напряженностью электрического поля на поверхности соответствующего иона соотношением:

$$\vec{E} \approx z_i^* e / r_i^2, \quad (4.3)$$

где z_i^* – эффективный относительный заряд иона, e – абсолютный заряд электрона, r_i – эффективный радиус иона. Известно, что напряженность электрического поля является движущей силой, определяющей способность заряженных частиц к взаимодействию между собой. При взаимодействии катионов и анионов между собой на стадии формирования кристаллической решетки с преимущественно ионным типом структуры, кислотно-основные параметры (векторные величины) противостоят друг другу; таким образом, основность (B_{MA}) соединения можно описать соотношением:

$$B_{MA} = B_{AZ^-} / A_{M^{z+}}, \quad (4.4)$$

в то время как кислотность (A_{MA}) соединения:

$$A_{MA} = A_{M^{z+}} / B_{AZ^-}. \quad (4.5)$$

При этом следует учитывать частичный относительный заряд ионов путем введения параметра ионности связи I_{MA} :

$$B_{MA} = I_{MA} B_{AZ^-} / A_{M^{z+}}, \quad (4.6)$$

$$A_{MA} = I_{MA} A_{M^{z+}} / B_{AZ^-}. \quad (4.7)$$

Конечно, следовало бы также учесть неполное соответствие сферической симметрии поверхностей катионов d -, p - и f -металлов и, в особенности, сложных катионов (NH_4^+) и анионов (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- и т.д.). Следует указать, что ионные радиусы сложных ионов зачастую определяют методом, отличным от стандартного [6]. Для оценки ионности связей $M-A$ предложено много методов – как экспериментальных, так и расчетных. До сих пор вполне удовлетворительные результаты также даёт подход, предложенный ещё Л. Полингом.

В случае соединения типа $M-A_k$, где A – сложный анион (см. выше), дополнительную прибавку к энтальпии приплюсовывают

к ΔH_{MA} , тем самым фиксируя усиление ионности связи при взаимодействии двух бинарных соединений (т. е. основания и кислоты). Кроме того, необходимо было бы учесть "размазывание" зарядов в кристаллической решетке, что учтено множителем z/N , где N – координационное число, величина которого для удобства принята равной 6. Это дальнейшее повышение ионности связей в кристаллической ионной структуре не противоречит имеющимся данным о значительном повышении ионности связи при переходе, например, NaCl из газообразного состояния в кристаллическое (т. е. от ионных молекул Na^+Cl^- к ионной структуре $(Na^+Cl^-)_n$).

Как мы уже знаем (см. гл. 2), в ионной структуре кристаллизуются вещества, проявляющие основные свойства (BaO, NaOH, KF и др.) в то время, как вещества с амфотерными и кислотными свойствами (Ga_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , Cl_2O_7) кристаллизуются либо в ковалентной (первые два), либо в молекулярной структуре (последние два). Таким образом, по крайней мере, для бинарных соединений возможен прямой расчет лишь основности. В конечном итоге, для указанного параметра получим формулу:

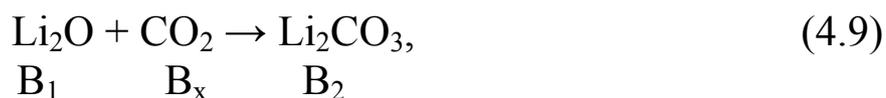
$$V_{MA} = \left(1 - \frac{z}{N} \exp \Delta H_{MA} / 4\right) \frac{z_{A^{z-}} r_{M^{z+}}^2}{r_{A^{z-}}^2 z_{M^{z+}}} \quad (4.8)$$

Значения $r_{A^{z-}}$, $r_{M^{z+}}$ взяты из книги [6], а энтальпии образования – из справочника [8]. Рассчитанные по указанной выше формуле параметры V_{MA} приведены в табл. 4.2. Полученные данные в целом не противоречат общепринятым представлениям о характере изменения кислотно-основных свойств соединений элементов: действительно, значения V_{MA} соединений одного и того ж типа (например, оксидов) уменьшаются в периоде слева направо и возрастают сверху вниз в группе. При переходе от оксидов к гидроксидам одних и тех же металлов значения V_{MA} уменьшаются (см. гл. 3); предсказуемо уменьшаются значения V_{MA} для оксидов и гидроксидов металлов в лантанидном ряду; подтверждается близость значений V_{MA} для соединений Eu(II) к соответствующим значениям соединений щелочноземельных металлов (ближе к Sr). Довольно высокие значения V_{MA} получены для карбонатов металлов. Этот факт, кстати, объясняет лёгкое замещение групп OH^- либо F^- на CO_3^{2-} в кальциевых апатитах [9]. Другие же сложнооксидные (сложнофторидные, сложнхлоридные соединения) типа нитратов, сульфатов и, особенно, перхлоратов обладают заметно более низкими значениями параметра V_{MA} и, как следствие, гораздо

меньшей способностью к комплексообразованию по сравнению с карбонатами. Несомненно, может возникнуть вопрос о наличии корреляции между параметром V_{MA} сложнооксидных соединений и обычно определяемой оксоосновностью (оксокислотностью) по концентрации ионов O^{2-} [10]. Для соединений со стабильной степенью окисления (например, карбонаты и сульфаты щелочных металлов) можно чисто в качественном плане предположить наличие подобной корреляции, поскольку сульфаты металлов гораздо устойчивее карбонатов, т. е. у последних легче отрывается анион O^{2-} (при высоких температурах) с его передачей на ион M^{z+} .

4.2. Оценка основности веществ с молекулярной или ковалентной структурами

Другой важный вопрос заключается в том, возможна ли не возможна хотя бы качественная оценка значений (несомненно, условных) основности сугубо кислотных соединений (например, CO_2 и SO_3), не обладающих ионной структурой, при реакциях с основными оксидами. Эту оценку, в принципе, можно провести, исходя из представления об усреднении (см. гл. 2.3) параметров в соединении. Так, для реакций:



можно постулировать: $(B_1 + B_x) / 2 = B_2$.

Решив это несложное уравнение для указанных реакций, получим значение B_x : +0,197 и -0,395 для CO_2 и SO_3 , соответственно (по отношению к Li_2O). Таким образом, именно достаточно высокое значение основности исходного CO_2 и низкая основность (отрицательный знак B) SO_3 приводят к столь различным её значениям для карбонатов и сульфатов, соответственно.

**Расчетные значения основностей оксидов и галогенидов (бинарных и сложных)
щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов**

	O^{2-}	F^-	OH^-	Cl^-	NO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-	VO_4^{3-}	VO_3^-	CrO_4^{2-}	SiF_6^{2-}	BF_4^-	$AlCl_4^-$
Li⁺	0,903	0,553	0,480	0,274	0,275	0,550	0,254	0,148	0,348	0,263	0,252	0,263	0,166	0,097
Na⁺	1,449	0,915	0,783	0,455	0,455	0,904	0,421	0,246	0,628	0,431	0,416	0,437	0,276	0,161
K⁺	2,456	1,569	1,343	0,784	0,786	1,557	0,726	0,425	1,102	0,745	0,721	-	0,474	0,279
Cs⁺	3,445	2,222	1,899	1,113	1,118	2,204	1,030	0,604	-	-	1,024	-	-	0,397
NH₄⁺	-	1,530	-	0,757	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,270
Mg²⁺	0,395	0,241	0,209	0,113	0,119	0,238	0,111	0,064	-	0,112	0,110	-	-	-
Ca²⁺	0,854	0,522	0,454	0,251	0,261	0,522	0,244	0,141	0,356	0,247	0,240	0,248	0,158	-
Sr²⁺	1,046	0,645	0,586	0,312	0,325	0,646	0,302	0,175	-	0,307	0,297	0,307	0,195	-
Ba²⁺	1,278	0,798	-	0,388	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu²⁺	0,913	0,563	-	0,272	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn²⁺	0,330	0,206	0,188	0,097	0,100	0,201	0,095	-	-	0,095	-	-	-	-
Al³⁺	0,145	0,093	0,076	0,040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sc³⁺	0,257	0,160	-	0,073	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y³⁺	0,354	0,226	0,188	0,103	-	0,214	-	-	-	-	-	-	-	-
La³⁺	0,442	0,285	0,234	0,131	0,138	0,275	0,130	-	-	-	0,125	-	-	-
Eu³⁺	0,375	0,243	0,201	0,109	-	0,229	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd³⁺	0,377	0,242	0,201	0,110	-	0,229	-	-	-	-	0,106	-	-	-
Lu³⁺	0,327	0,208	0,173	0,094	-	0,196	-	-	-	-	-	-	-	-

Аналогичный расчет для реакции:



даёт довольно низкое отрицательное по знаку значение основности BF_3 ($B_x = -0,221$), что согласуется с сильной кислотностью (кислота Льюиса) данного соединения. Кстати, наименьшее значение B_x ($-0,607$) получено для Cl_2O_7 , наиболее кислотного из оксидов. Представляло интерес сопоставление значений основности AlCl_3 , рассчитанных из базового уравнения для ионных структур и оценённых, исходя из принципа аддитивности. Действительно, они несколько различаются, составляя, соответственно, $0,04$ и $-0,08$. Небольшие абсолютные значения $B(\text{AlCl}_3)$ свидетельствует о выраженных кислотных свойствах соединения (кислота Льюиса). Предпочтение при этом следует отдать второму из приведённых значений, поскольку AlCl_3 кристаллизуется в молекулярной структуре и, строго говоря, приведённое выше базовое уравнение к нему неприменимо. То же, видимо, касается и ScCl_3 . Определение подобных, условных по сути, значений параметра основности для большого числа соединений позволяет проводить оценку возможности либо невозможности протекания кислотно-основных реакций различного типа (нейтрализации, комплексобразования, двойного ионного обмена и т. д.).

4.3. Применение фактора основности в реакциях комплексобразования и обменных реакциях

Так как при комплексобразовании из двух соединений в результате кислотно-основного взаимодействия образуется одно, процесс его прогнозирования довольно прост: чем больше разность основностей реагентов, тем больше вероятность образования сложного (комплексного) соединения и тем выше его термическая прочность (устойчивость) (аналогично – в гл. 3 в отношении электроотрицательностей соединений). Например, прочность $\text{Cs}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ должна быть значительно выше, чем $\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, образующихся по схеме:



где $M - Li, Cs$, в которых ΔB_1 (для исходных реагентов) = 0,404 и 1,823, соответственно.

Аналогичным образом соединение $Ba[MgF_4]$ ($\Delta B_1=0,557$) должно быть значительно прочнее, чем $Ca[MgF_4]$ ($\Delta B_1=0,281$). Точно также можно прогнозировать возможность образования комплексных соединений лигандами сложного состава, как, например, CO_3^{2-} и SO_4^{2-} :



Как следует из данных о разности основностей сложных оксидов ($\Delta B_1=0,284$ и $0,133$, соответственно), первое из двух комплексных соединений должно быть значительно прочнее, чем второе. Следует отметить, что соединение состава $Ca[Mg(CO_3)_2]$ в форме минерала доломита широко распространено в природе.

Несколько сложнее ситуация с реакциями нейтрализации или двойного ионного обмена, поскольку при этом образуется, как минимум, два соединения в качестве продуктов реакции. В этом случае следует применять принцип минимизации разности основностей; например, для реакции, протекающей по схеме:



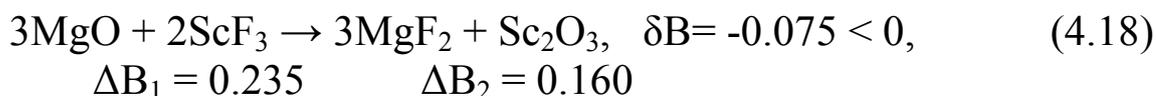
должно выполняться неравенство:

$$|B_A - B_B| > |B_C - B_D|, \quad (4.16)$$

или, иначе:

$$|B_C - B_D| - |B_A - B_B| < 0, \text{ т. е. } \delta B < 0 \quad (4.17)$$

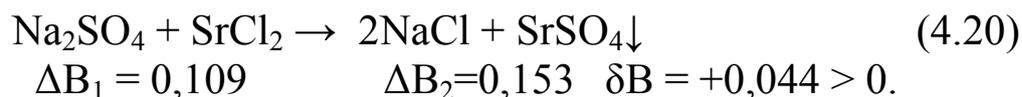
Так, для двух важных с практической точки зрения (легирования фторида магния фторидами РЗЭ) твердофазных реакций двойного ионного обмена:



$$\Delta B_1 = 0.110 \quad \Delta B_2 = 0.201$$

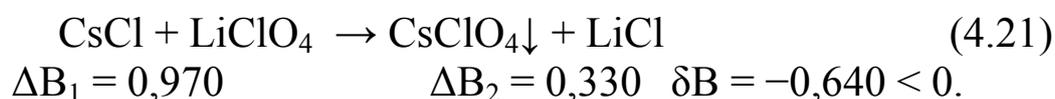
первая реакция вполне реальна, а вторая – маловероятна (разве что при образовании твёрдых растворов либо в том случае, если вместо La_2O_3 образуется оксофторид состава LaOF). Эти факты получили прямое экспериментальное подтверждение.

Что касается реакций в водных системах, то в качестве примера можно привести следующее уравнение



Кажущаяся малая вероятность реакции ($\delta B > 0$) резко возрастает в силу сдвига равновесия вправо из-за выпадения в осадок малорастворимого соединения.

Таким образом, наблюдается определённое несоответствие между реакциями, протекающими в твёрдофазном состоянии и растворах. В то же время другая реакция двойного ионного обмена в растворе, приводящая к образованию в качестве одного из продуктов малорастворимого соединения, протекает "по правилам":



В табл. 4.3 приведены уравнения ряда твердофазных реакций двойного ионного обмена с участием галогенидов щелочных металлов (1-8) и фторида серебра (9-13).

В случае первых из них правило нивелирования основностей при реакции обмена, в целом, соблюдается, по крайней мере, качественно, т. е. для вероятных реакций (1-4) ($\Delta H_{298}^0 < 0$) значения $\delta B < 0$; для практически невозможных реакций (5-8) ($\Delta H_{298}^0 > 0$) значения $\delta B > 0$.

Иная картина наблюдается для реакций (9-13) с участием фторида серебра. Часть "разрешенных" по принципу нивелирования основностей (9, 10) реакций происходят с необычно большим тепловым эффектом, заметно превышающим ΔH_{298}^0 (по абсолютной величине) всех реакций (1-4) между галогенидами только щелочных металлов. Кроме того, вполне "разрешенными" ($\Delta H_{298}^0 < 0$) оказались реакции (11-13), у которых значения $\delta B > 0$. Это связано с дополнительным

влиянием фактора жесткости-мягкости (помимо кислотности-основности) на протекание реакций обмена: действительно, стремление к формированию пар "мягкий-мягкий" (Ag-I) и "жесткий-жесткий" (M-F, где M – Li, Na, K, Rb, Cs) вносит значительный вклад в общий эффект.

Таблица 4.3

Направленность твердофазных обменных реакций в системах галогенидов различной основности и жесткости

№№ п/п	Уравнение реакции	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$\delta V = \Delta V_2 - \Delta V_1$	Примечание о направленности реакции
1	$\text{LiCl} + \text{CsF} \rightarrow \text{LiF} + \text{CsCl}$	-95	-1,391	Идет в прямом направлении
2	$\text{NaCl} + \text{CsF} \rightarrow \text{NaF} + \text{CsCl}$	-53	-1,569	Идет в прямом направлении
3	$\text{KCl} + \text{CsF} \rightarrow \text{KF} + \text{CsCl}$	-19	-0,982	Идет в прямом направлении
4	$\text{RbCl} + \text{CsF} \rightarrow \text{RbF} + \text{CsCl}$	-5	-0,560	Идет в прямом направлении
5	$\text{LiF} + \text{CsI} \rightarrow \text{LiI} + \text{CsF}$	+138	+2,020	Идет в обратном направлении
6	$\text{NaF} + \text{CsI} \rightarrow \text{NaI} + \text{CsF}$	+80	+1,810	Идет в обратном направлении
7	$\text{KF} + \text{CsI} \rightarrow \text{KI} + \text{CsF}$	+31	+1,270	Идет в обратном направлении
8	$\text{RbF} + \text{CsI} \rightarrow \text{RbI} + \text{CsF}$	+13	+0,440	Идет в обратном направлении
9	$\text{AgF} + \text{LiI} \rightarrow \text{AgI} + \text{LiF}$	-201	-0,830	Идет в прямом направлении
10	$\text{AgF} + \text{NaI} \rightarrow \text{AgI} + \text{NaF}$	-143	-0,250	Идет в прямом направлении
11	$\text{AgF} + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} + \text{KF}$	-94	+0,240	Идет в прямом направлении

12	$\text{AgF} + \text{RbI} \rightarrow \text{AgI} + \text{RbF}$	-76	+1,060	Идет в прямом направлении
13	$\text{AgF} + \text{CsI} \rightarrow \text{AgI} + \text{CsF}$	-63	+1,550	Идет в прямом направлении

Рассмотрим более детально влияние фактора "жесткости-мягкости" на характер кислотно-основных реакций. Понятие жесткости-мягкости кислот и оснований напрямую связано с деформируемостью в электрическом поле (внешнем либо внутреннем) ионов и молекул. В свою очередь, она зависит от радиуса (точнее, объема) частицы, а также от строения внешних электронных оболочек атомов, ионов, молекул и т. д.

В табл. 4.4 приведены экспериментальные значения поляризуемости катионов и анионов в порядке возрастания их ионных радиусов (r_i , а также r_i^3).

Таблица 4.4

Корреляция между электронной поляризуемостью ионов и значениями их радиусов [11]

Катионы			Анионы		
Ион	Ионный радиус, $r_i, \text{Å}$ ($r_i^3, \text{Å}^3$)	Поляризуемость (в 10^{-25} см^3)	Ион	Ионный радиус, $r_i, \text{Å}$ ($r_i^3, \text{Å}^3$)	Поляризуемость (в 10^{-25} см^3)
Li^+	0,90 (0,73)	0,8	O^{2-}	1,26 (2,00)	9,8
Be^{2+}	0,59 (0,21)	0,4	F^-	1,19 (1,69)	2,75
B^{3+}	0,41 (0,069)	0,2	S^{2-}	1,70 (4,91)	86,0
C^{4+}	0,30 (0,027)	0,12	Cl^-	1,67 (4,66)	35,3

Na ⁺	1,16 (1,56)	1,96	Se ²⁻	1,84 (6,23)	112
Mg ²⁺	0,86 (0,64)	1,2	Br ⁻	1,82 (6,03)	49,7
Al ³⁺	0,675 (0,31)	0,67	Te ²⁻	2,07 (8,87)	157
Si ⁴⁺	0,54 (0,16)	0,4	I ⁻	2,06 (8,74)	75,5
K ⁺	1,52 (3,51)	8,8			
Ca ²⁺	1,14 (1,48)	5,1			
Sc ³⁺	0,89 (0,70)	3,5			
Ti ⁴⁺	0,56 (0,18)	2,30			
Rb ⁺	1,66 (4,57)	15,6			
Sr ²⁺	1,32 (2,30)	8,6			
Cs ⁺	1,81 (5,92)	25,6			
Ba ²⁺	1,49 (4,93)	16,8			

Прослеживается определенная закономерность в изменении поляризуемости катионов и анионов в зависимости от их ионных радиусов (точнее, r_i^3), зарядов, а также типа внешних электронных оболочек. Для элементов-аналогов (Li-Cs, Be-Ba), F-I, O-Te наблюдается увеличение поляризуемости ионов с возрастанием их порядковых номеров (фактически, ионных радиусов). При увеличении заряда ионов в периоде ($\text{Li}^+ - \text{C}^{4+}$, $\text{Na}^+ - \text{Si}^{4+}$) поляризуемость резко уменьшается, однако, это обусловлено влиянием не изменения (увеличения) самого заряда, а сопряженного с ним изменения (уменьшения) радиуса ионов. При сопоставлении ионов с достаточно близкими значениями ионных радиусов (Na^+ и Ca^{2+} ; K^+ и Ba^{2+} ; Br^- и Se^{2-} ; Te^{2-} и I^- ; Rb^+ и Cl^-) бросается в глаза значительное влияние заряда иона (особенно, его знака) на поляризуемость. С увеличением абсолютного значения заряда и при смене с положительного знака на отрицательный поляризуемость существенно возрастает. Это обусловлено влиянием строения электронных оболочек на их способность к деформации под действие электрического поля. Особенно это заметно проявляется в случае ионов d -металлов (Sc^{3+} , Ti^{4+}), которые обладают значительно более высоким значением поляризуемости по сравнению с ионами s -металлов с близкими значениями ионных радиусов (соответственно, Li^+ и Be^{2+}).

Среди приведенных в табл. 4.4 катионов фактически отсутствуют ионы, относящиеся к мягким либо промежуточным по жесткости-мягкости кислотам. В то же время в анионной части таблицы 4.3 имеются представители как жестких (F^- , O^{2-} , Cl^-), так и промежуточной жесткости-мягкости (Br^-) и мягких (I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) оснований. Таким образом, можно считать значение поляризуемости Br^- (49,7) как бы пограничным для двух классов – жестких и мягких кислот и оснований.

Что касается более сложных частиц (молекул, сложных катионов типа NH_4^+ , анионов CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} и т. д.), следует ожидать, что их поляризуемость будет каким-то образом связана с поляризуемостью составляющих их ионов либо заряженных центров. Так, в случае молекулы SiF_4 следует ожидать весьма низкой поляризуемости, поскольку она составлена из слабо поляризуемых ионов F^- и центра Si^{4+} .

Допустим, что она складывается по принципу среднего геометрического, т. е.:

$$\alpha_{\text{SiF}_4} = \sqrt[5]{\alpha_{\text{Si}^{+4}} \cdot \alpha_{\text{F}^-}^4} \approx 8.2. \quad (4.22)$$

То же касается таких анионов, как, например, CO_3^{2-} , составленных из очень жёсткого "катиона" C^{4+} и относительно жёсткого "аниона" O^{2-} ; можно ожидать, что CO_3^{2-} также обладает довольно низкой поляризуемостью.

Естественно, сочетание ионов Cs^+ и Γ^- должно привести к соединению CsI с достаточно высоким значением поляризуемости. В то же время соединение LiF , вероятно, не должно обладать высокой поляризуемостью в силу влияния слабо поляризуемого иона Li^+ . Кроме того, в кристаллических веществах с гетерополярными (преимущественно ионными) связями проявляется эффект т. н. "атомной" поляризуемости, отсутствующий в веществах с ковалентными связями. Влияние указанного эффекта можно проследить из табл. 4.4.

Первоначально принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона рассматривался как качественный подход к объяснению преимущественного направления протекания реакции. Однако, в дальнейшем он получил полуколичественную (в последнее время – количественную) теоретическую основу. Для этого было введено понятие абсолютной жесткости η , которое связано с энергией ионизации I и энергией сродства A соотношением, отличным от известного для электроотрицательности, а именно:

$$\eta = \frac{I - A}{2}. \quad (4.23)$$

Напомним, что в уравнении Малликена для абсолютной электроотрицательности вместо знака "минус" стоит знак "плюс" (см. гл. 2). Тогда степень переноса заряда (Δz) от основания B к кислоте A описывается следующим соотношением:

$$\Delta z = \frac{\chi_A - \chi_B}{\eta_A + \eta_B}. \quad (4.24)$$

Если для бинарных соединений указанные параметры табулированы, этого нельзя сказать о тройных соединениях, например, сложных оксидах. Но здесь можно "сыграть" на значительном различии жесткости разных оксидов металлов. Так, возьмем для сопоставления

два сульфата – Li_2SO_4 и Cs_2SO_4 . Значения жесткости оксидов Li_2O и Cs_2O , судя по значениям α соответствующих катионов и аниона O^{2-} , должны существенно различаться, т. е. $\eta(\text{Li}_2\text{O}) \gg \eta(\text{Cs}_2\text{O})$. С другой стороны $\eta(\text{Cs}_2\text{O}) \ll \eta(\text{SO}_3)$. Зная значения величин переноса зарядов и разностей электроотрицательностей (табл. 2.3), несложно оценить значение абсолютных жесткостей наиболее жестких из частиц.

Действительно, $\Delta z = 0,12$ и $0,22$, $\Delta \chi = 2,03$ и $2,66$, для систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SO}_3$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SO}_3$, соответственно. Отсюда, значения η оценены в $12,1$ и $4,83$ для SO_3 и Li_2O , соответственно. Далее, можно рассчитать значения энергии ионизации (I_i) и сродства к иону O^{2-} (A_i): $I(\text{Li}_2\text{O}) = 5,8$, $A(\text{Li}_2\text{O}) = -3,9$, $I(\text{SO}_3) = 15,1$, $A(\text{SO}_3) = -9,1$.

Выводы

1. Предложен подход к оценке основности для соединений, обладающих ионной структурой (оксиды активных металлов, соли, сильные основания), основанный на зарядно-размерных характеристиках составляющих их ионов с учетом ионности связей металл-неметалл.
2. Рассчитанные значения параметра основности соединений с ионной структурой согласуются с общепринятыми представлениями о соотношении их кислотно-основных свойств и позволяют проводить качественную оценку реакций образования сложных соединений и двойного ионного обмена на основе принципа выравнивания.
3. Показано, что в случае значительного различия мягкости-жесткости ионов, составляющих соединения, этот фактор начинает играть существенную, а порой и определяющую роль в направленности реакций с участием соединений ионной структуры.

Список использованной литературы

1. Зінченко В. Ф. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд). / В.Ф. Зінченко, В. П. Соболев, Г. І. Кочерба, Є. В. Тімухін // Фізика і хімія твердого тіла.–2007. – Т. 8, № 3. – С. 441-450.
2. Зинченко В. Ф., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений циркония и гафния в твердофазном состоянии и водных растворах. / В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович. // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, № 6. – С. 77-82.

3. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии : справочное пособие. / С. С. Бацанов. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 240 с.
4. Витинг Л. М. Высокотемпературные растворы – расплавы. / Л. М. Витинг. – М.: МГУ, 1991. – 221 с.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. / В. А. Рабинович. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. / Дж. Хьюи. – М.: -Химия, 1987. – 696 с.
7. Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 543 с.
8. Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
9. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. / Т. Каназава. – К.: Наукова думка, 1998. – 298 с.
10. Чергинец В. Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. / В. Л. Чергинец. – Харьков: Монокристаллы, 2004. – 437 с.
11. Смакула О. Монокристаллы. Вирощування, виготовлення та застосування. / О. Смакула. – К.: Рада, 2000. – 429 с.

Глава 5

ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ, РАСТВОРИМОСТИ И СПОСОБНОСТИ К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ [1, 2]

5.1. Оценка растворимости в воде фторидов металлов с позиций фактора основности

Проблема растворимости веществ в различных растворителях, особенно, в воде, занимает одно из центральных мест в химии на протяжении длительного времени. Особое место занимают галогениды металлов, в частности, щелочных и щелочноземельных. Они широко используются в промышленности и повседневной практике в качестве оптических материалов [3], сред для выращивания моно- и нанокристаллов [4,5], получения веществ путем электролиза водных растворов, электроэкстракции активных металлов из солевых расплавов и т. д. В этом плане весьма важными являются вопросы, касающиеся их гигроскопичности, растворимости и гидролитической стабильности, поскольку они определяют возможность (либо невозможность) практического использования галогенидов металлов для решения тех или иных задач. Величина растворимости, в свою очередь, связана со способностью соли к гидратации, а также с такими энергетическими и термическими параметрами, как температура и энтальпия плавления и кипения, являющиеся производными от энергии кристаллической решетки.

Общеизвестно, что процесс растворения соли в воде заключается в разрушении кристаллической решетки растворяемого твердого вещества, гидратации составляющих его ионов и последующем распределении гидратированных частиц в объеме раствора. Общий энергетический баланс, а, следовательно, и растворимость соли определяется, в основном, соотношением энергий (энтальпий) кристаллической решетки и процесса гидратации (см. также гл. 3).

До настоящего времени не было принято рассматривать процессы растворения галогенидов активных металлов во взаимосвязи с их кислотностью-основностью.

Согласно выдвинутой нами ранее (см. гл. 4) концепции электростатической кислотности-основности соединений с преимущественно ионным типом химической связи (галогениды, гидроксиды, нитраты,

сульфаты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов), соединение с примерным паритетом кислотных и основных свойств должно обладать наименьшей гигроскопичностью и растворимостью в воде. Это, очевидно, обусловлено наиболее высоким (в ряду аналогичных веществ) значением энергии кристаллической решетки и наиболее низким значением энтальпии гидратации. Такое сочетание энергетических параметров растворяемого вещества не способствует его растворимости в воде. Схема расчетов параметра основности V_{M-X} приведена ранее (гл. 4).

В качестве величин, качественно отражающих энергии кристаллических решеток солей, взяты значения их температур кипения и стандартных энтальпий испарения [6]. Их значения определяли из соотношения:

$$\Delta H_{298,e}^0 = \Delta H_{298,g}^0 - \Delta H_{298,s}^0 \quad (5.1)$$

где значки в индексе (g, s) определяют состояние вещества (газообразное и твердое, соответственно).

Данные о растворимости солей при 20-25 °С [6], приведенные в г/100 г H₂O, пересчитаны в мольные доли (% мол.), что позволило учесть существенные различия в молярных массах веществ.

Расчет проведен по формуле:

$$s_x, \% \text{ мол.} = \frac{s_m/M_i \cdot 100}{5.556 + s_m/M_i} \quad (5.2)$$

где 5.556 – число моль в 100 г воды, s_m – массовая растворимость (г/100 г H₂O), M_i – молярная масса, г/моль. Следует отметить, что в случае хорошо растворимых солей с большой молярной массой, масса растворенной соли заметно превышает массу растворителя.

Поскольку фториды металлов существенно отличаются от других галогенидов (хлоридов, бромидов и иодидов) по своим свойствам, а также кислотности - основности, они рассмотрены в составе двух отдельных групп. Табличные значения температур кипения, энтальпии испарения, а также расчетные значения V и s_x приведены в табл. 5.1 для фторидов всех щелочных (кроме Fr) и щелочноземельных металлов (Mg÷Ba, кроме Ra), а также для сопоставления – фторид бериллия (металла той же группы, не относящегося, по сути, к щелочноземельным).

Удобство сопоставления свойств указанных соединений заключается в том, что фториды щелочных металлов кристаллизуются в оди-

наковой кубической структуре галита (NaCl) с координационными числами фтора и неметалла, равными 6. В то же время фториды щелочноземельных металлов, кроме MgF_2 (и BeF_2) тетрагональной сингонии, кристаллизуются в кубической структуре типа флюорита (CaF_2) с координационным числом металла, равным 8, и фтора, равным 4.

Таблица 5.1

Основность, энергетические параметры и растворимость фторидов щелочных и щелочноземельных металлов в воде при 20-25 °С

Свойство	Формула фторида металла				
	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Основность связей (V_{M-F})	0,57	0,95	1,63	1,95	2,31
	1700	1700	1500	1410	1250
Температура кипения ($T_{кип.}$), °С	284	283	243	216	196
	$9 \cdot 10^{-2}$	1,86	22,8	34,0	40,5
Энтальпия испарения ($-\Delta H_{298,e}^0$), кДж/моль	BeF_2	MgF_2	CaF_2	SrF_2	BaF_2
	0,06	0,39	0,57	0,72	0,89
Растворимость (s_x), % мол.	1160	2270	2530	2460	2250
	240	394	448	449	391
	~36	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Как следует из табл. 5.1, в ряду фторидов щелочных металлов от LiF к CsF наблюдается ожидаемое увеличение основности связей M-F и симбатное возрастание растворимости. Последнее обусловлено усилением взаимодействия фторидов металлов с водой с образованием все более прочных кристаллогидратов типа $MF \cdot nH_2O$ [7]. Повышению растворимости способствует уменьшение энергии кристалли-

ческих решеток соединений в указанном ряду, о чем можно судить по снижению температур кипения и энтальпий испарения.

Тот факт, что наименее растворимым является LiF, т. е. соединение с преобладанием кислотных свойств ($V_{Li-F} < 1$), можно объяснить аналогичным соотношением кислотно-основных свойств растворителя (воды). Действительно, из общих соображений понятно, что протон H^+ (точнее, катион гидроксония H_3O^+) как составная частица молекулы воды должен обладать более выраженными кислотными свойствами, чем гидроксид-анион OH^- (другая составляющая частица) – основными. Подтверждением этому может служить тот факт, что энергия взаимодействия воды со щелочными оксидами, например, Na_2O , K_2O и др. значительно (в 2-3 раза) выше по сравнению с таковой для взаимодействия с кислотными оксидами SO_3 , N_2O_5 (см. гл. 2). То же можно сказать о соотношении абсолютных значений энтальпий растворения в воде кислот и щелочей [6]. Это обусловлено, по мнению авторов [8], асимметрией положения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов диполя молекулы воды.

Указанные выше обстоятельства особенно ярко проявляются в ряду фторидов типа MF_2 ($M - Be \div Ba$). В силу значительно большей энергии кристаллических решеток фторидов щелочноземельных металлов по сравнению с фторидами щелочных металлов (о чем можно судить по резкому росту их температур кипения и энтальпий испарения (табл. 5.1)), их растворимость в воде значительно ниже даже по сравнению с LiF.

С этим согласуется и в целом более низкое значение основности фторидов щелочноземельных металлов. Однако, в отличие от фторидов типа MF , у фторидов типа MF_2 наблюдается экстремально низкое значение растворимости для середины ряда при $M = Ca$; при этом параметр основности CaF_2 практически полностью совпадает с таковым для LiF. При увеличении основности в ряду $CaF_2 - SrF_2 - BaF_2$ растворимость существенно возрастает, особенно для BaF_2 , чему способствует значительное уменьшение энергии кристаллической решетки последнего (что следует из снижения температуры кипения и энтальпии испарения). Аналогичная картина наблюдается и при уменьшении основности в ряду $CaF_2 - MgF_2 - BeF_2$, причем резкое ее падение для BeF_2 приводит к кардинальному увеличению его растворимости. Этому способствует также резкое уменьшение энергии кристаллической решетки по сравнению с фторидами не только всех щелочноземельных, но и ряда щелочных металлов.

5.2. Оценка взаимодействия в системах фторидов металлов

Основываясь на концепции кислотности-основности индивидуальных фторидов, можно провести прогнозирование способности их к взаимодействию между собой. Так, можно предположить, что все фториды типа MF и большинство фторидов типа MF₂ должны взаимодействовать с BeF₂ с образованием весьма прочных сложнофторидных соединений, причем прочность и число этих соединений с возрастанием разности основностей простых фторидов должны возрастать. Это действительно имеет место (табл. 5.2). В меньшей степени проявляет такую способность MgF₂, обладающий более высокой основностью. Среди сложных фторидов щелочных металлов следует отметить лишь соединение с наименьшей основностью (на основе LiF).

Очевидно, образование соединения сложного состава должно сопровождаться выравниванием кислотно-основных свойств связей Me–F. Этим можно воспользоваться для прогнозирования и регулирования характеристик вещества, в частности, его растворимости.

Таблица 5.2

Сложные фториды щелочных и щелочноземельных металлов [9, 10]

Система/разность основностей связей M–F. Формула соединения		
MF-M'F / ΔB	MF-M'F ₂ / ΔB _{M-F}	MF ₂ -M'F ₂ / ΔB _{M-F}
LiF-KF / 1,06 P, KLiF ₂	LiF-BeF ₂ / 0,51 D, Li₂BeF₄	BeF ₂ -CaF ₂ / 0,51 P, CaBeF ₄
LiF-RbF / 1,38 D, RbLiF₂	LiF-BaF ₂ / 0,42 P, BaLiF ₃	BeF ₂ -SrF ₂ / 0,66 D, SrBeF₄
LiF-CsF / 1,74 D, CsLiF₂	NaF-BeF ₂ / 0,89 D₁, NaBeF₃; D₂, Na₂BeF₄	BeF ₂ -BaF ₂ / 0,83 D, BaBeF₄
	NaF-MgF ₂ / 0,56 D, NaMgF₃	MgF ₂ -SrF ₂ / 0,33 S, SrMgF ₄ ; S, SrMg ₂ F ₆
	KF-BeF ₂ / 1,58 D₁, KBeF₃; D₂, K₂BeF₄; P, K₃BeF₅	MgF ₂ -BaF ₂ / 0,50 P, Ba ₂ MgF ₆ ; P, BaMgF ₆ ; P, BaMg ₂ F ₆

	KF-MgF ₂ / 1,24 D, KMgF₃; P, K ₂ MgF ₄	
	KF-CaF ₂ / 1,06 D, KCaF₃	
	CsF-MgF ₂ / 1,92 D₁, CsMgF₃; D₂, Cs₂MgF₄	

Примечание: D, P, S – соответственно, дистектика (конгруэнтно плавящееся соединение); P – перитектика (инконгруэнтно плавящееся соединение); S – твердофазное превращение

Так, при взаимодействии BaF₂ и MgF₂, обладающих повышенной (по сравнению с CaF₂) растворимостью, можно ожидать выравнивания основности их связей до 0,64; это должно привести к значительному уменьшению растворимости сложного фторида BaMgF₄ до значений, промежуточных между таковыми для CaF₂ и SrF₂, т. е. $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ % мол. (точнее, $7.9 \cdot 10^{-4}$ % мол. как средняя геометрическая величина из соответствующих значений для CaF₂ и SrF₂).

Экспериментально установленная величина растворимости BaMgF₄ (в пересчете на формульную единицу (Ba,Mg)F₂) составляет $9,5 \cdot 10^{-4}$ % мол., что весьма близко к оценочному значению и заметно ниже, чем для каждого из компонентов соединения, т. е. MgF₂ и BaF₂. Несколько большее (по сравнению с расчетом) экспериментальное значение растворимости, возможно, обусловлено более низкими значениями энергий кристаллических решеток MgF₂ и BaF₂ по сравнению с таковыми для CaF₂ и SrF₂. Это открывает возможности практического применения указанного сложного фторида как перспективного материала для интерференционной оптики, обладающего повышенными эксплуатационными параметрами, в частности, климатической стойкостью. В этом плане можно также прогнозировать возможность получения сложного фторида SrMgF₄, растворимость которого должна составлять, если об этом судить по выравненной основности ($\sim 0,56$), минимальную величину, практически совпадающую с таковой для CaF₂. Представляет также интерес сложный фторид состава K₂BeF₄, компоненты которого обладают весьма высокой растворимостью (табл. 5.1). Поскольку выровненная основность связей M–F в соединении K₂BeF₄ составляет 0,84, его растворимость должна

быть промежуточной между соответствующими величинами для NaF и LiF, т. е. около 0,4% мол. Табличное значение [6] составляет (в пересчете на s_x) 0,22% мол., что по порядку величины весьма близко к оценочному значению. Аналогичным образом можно прогнозировать резкое уменьшение растворимости сложного фторида состава NaMgF_3 до величин, близких к таковым для CaF_2 . Таким образом, применение концепции кислотности-основности открывает новые возможности для прогнозирования свойств еще не исследованных соединений.

5.2. Влияние замены F^- на другие галогенид-ионы на растворимость и характер взаимодействия соединений

В табл. 5.3 приведены значения температур кипения, стандартных энтальпий испарения, а также расчетные значения $\bar{V}_{\text{M-X}}$ и s_x для галогенидов (без фторидов) всех щелочных (кроме Fr) и щелочноземельных (кроме Ra, но включая Be) металлов.

Как следует из приведенных в табл. 5.3 данных, в рядах галогенидов щелочных ($\text{Li} \div \text{Cs}$) и щелочноземельных ($\text{Mg} \div \text{Ba}$) металлов и Be наблюдается закономерное возрастание параметра основности при катионной замене на более тяжелый аналог.

Таблица 5.3

Основность, энергетические параметры и растворимость галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов в воде при 20-25 °С

Свойства	X^-	Cl^-	Br^-	I^-
	M^{z+}			
Основность ($\bar{V}_{\text{M-X}}$)	Li^+	0,29	0,24	0,19
		1380	1310	1170
		213	185	187
		26,1	24,9	18,1
Температура кипения (T_b), °С	Na^+	0,48	0,41	0,32
		1460	1390	1300
		230	216	211
		10,0	13,7	17,6
	K^+	0,83	0,70	0,54

Энтальпия испарения ($\Delta H_{298,e}^0$), кДж/моль		1500	1380	1320
		223	213	203
		7,6	8,9	13,5
	Rb ⁺	0,99	0,83	0,65
		1390	1350	1310
		209	201	189
		11,9	10,9	12,5
	Cs ⁺	1,27	1,07	0,83
		1300	1300	1280
		199	199	195
		8,9	8,4	4,5
	Растворимость (s_x), % мол.	Be ²⁺	0,03	0,025
520			480	590
133			?	?
14,1			?	?
Mg ²⁺		0,135	0,11	0,085
		1410	1250	1010
		241	216	199
		9,39	8,99	8,30
Ca ²⁺		0,235	0,195	0,155
		1960	1830	1760
		319	297	276
		10,8	11,4	11,4
Sr ²⁺		0,35	0,265	0,205
		2040	1970	1900
		356	306	294
		5,69	6,78	8,62
Ba ²⁺		0,40	0,37	0,26
		2050	1980	1900
		361	337	303
		3,04	5,61	8,59

В ряду хлориды–бромиды–иодиды происходит обратное явление, т. е. уменьшение V_{M-X} при анионной замене на более тяжелый аналог. Особенно резкое изменение основности наблюдается в ряду галогенидов Be–Mg–Ca. В то же время характер изменения температур кипения и энтальпий испарения в рядах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов совершенно различается (и даже противо-

положительного характера): так, если в случае галогенидов щелочных металлов экстремальные значения приходится на соединения калия, то в ряду галогенидов щелочноземельных металлов рекордно высокие значения T_b и $\Delta H_{298,e}^0$ соответствуют соединениям бария, т. е. концу ряда.

Для объяснения такого различия следует рассмотреть характер изменения растворимости соединений, особенно в ряду галогенидов щелочных металлов. Как и следовало ожидать, минимальное значение s_x достигается у KCl в ряду KCl-KBr-KI, а также в ряду хлоридов всех щелочных металлов, что согласуется со значением $V_{K-Cl} = 0,83$. Аналогичные значения основности получены для RbBr (минимальное значение среди галогенидов рубидия) и CsI, для которого наблюдается наименьшее значение растворимости не только в ряду галогенидов цезия либо иодидов щелочных металлов, но и вообще абсолютный минимум растворимости всех галогенидов (исключая фториды) щелочных металлов. Таким образом, как и в случае фторидов металлов, минимальное значение растворимости в воде достигается не при полном сбалансировании кислотных и основных свойств, а при некотором преобладании кислотных свойств, т. е. при $V_{M-X} < 1$. Этому факту можно дать аналогичное, как и в случае LiF (а также CaF₂) объяснение. Удобство сопоставления свойств галогенидов щелочных металлов заключается в том, что все они кристаллизуются в кубической структуре галита (NaCl) и CsCl (табл. 5.3).

В то же время, галогениды щелочноземельных металлов (а также Be) обладают кристаллическими структурами более низких категорий, которые к тому же существенно изменяются при катионной и анионной замене. Это усложняет интерпретацию данных с однозначных позиций, например, фактора основности и приводит к тому, что корреляция между V_{M-X} и растворимостью порой выявляется в случае галогенидов щелочноземельных металлов с большим трудом. Однозначным фактом является то, что BaCl₂, обладая наибольшей среди галогенидов типа M'X₂ основностью, а также энергетическими параметрами кристаллической решетки, является и наименее растворимым соединением данного состава. Представляется также интересным для интерпретации растворимости привлечение данных о гидратации соответствующих соединений с образованием кристаллогидратов (табл. 5.4).

Таблица 5.4

**Гидратное число (n) и энтальпия гидратации
($\Delta H_{298,g}^0$, кДж/моль H_2O) в кристаллогидратах галогенидов
щелочных и щелочноземельных металлов и бериллия**

$M^{z+} \backslash X^-$	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	(n=1) -18,0	(n=2) ?	(n=3) ?
Na^+	–	(n=2) -9,0	(n=2) -11,5
K^+	–	–	–
Rb^+	–	–	–
Cs^+	–	–	–
Be^{2+}	(n=4) -53,3	(n-?) ?	(n-?) ?
Mg^{2+}	(n=6) -23,8	(n=6) ?	(n-?) ?
Ca^{2+}	(n=6) -14,2	(n=6) -16,7	(n-?) ?
Sr^{2+}	(n=6) -13,2	(n=6) ?	(n=6) -20,3
Ba^{2+}	(n=2) -15,0	(n=2) -13,5	(n=2, 6) -23,0

Примечание: (–) – кристаллогидраты отсутствуют; (?) – нет сведений

Как следует из приведенных в табл. 5.4 результатов расчета, галогениды щелочных металлов (K, Rb, Cs), а также хлорид натрия, обладающие достаточно близкими к 0,83 значениями параметра основности, не образуют прочных гидратов вне водного раствора.

В то же время такие гидраты вполне устойчивы для галогенидов лития, NaBr и NaI, причем, с уменьшением основности галогенида щелочного металла, как правило, возрастает гидратное число в кристаллогидрате и, главное, энергетическая прочность связей молекул H_2O с галогенидом металла.

Особенно ярко это проявляется при катионной и, в меньшей степени, анионной замене в ряду галогенидов Be и щелочноземельных

металлов. Поскольку гидратное число наименьшее, а энергия кристаллической решетки (судя по значениям T_b и $\Delta H_{298,e}^0$) наибольшая в случае $BaCl_2$, указанное соединение должно обладать (и действительно обладает) наименьшей растворимостью среди всех галогенидов щелочноземельных металлов.

Основываясь на концепции основности, можно (аналогично тому, как это сделано для фторидов) провести прогнозирование взаимодействия между галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов и бериллия между собой и сопоставление прогноза с реальными данными для соответствующих систем (табл. 5.5).

Так, в силу более слабого различия кислотно-основных свойств хлоридов, бромидов, иодидов щелочных металлов по сравнению с таковыми для фторидов, можно предположить их меньшую способность к образованию прочных химических соединений.

Действительно, установлен факт образования лишь одного конгруэнтно плавящегося соединения (Cs_4KBr_5), причем надежность данных о нем вызывает сомнения. То же касается сложных галогенидов щелочноземельных металлов, среди которых имеется лишь одно конгруэнтно плавящееся соединение состава $BaFCl$.

В то же время можно прогнозировать большое число прочных химических соединений между галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов и бериллия, заметно различающимися значениями параметра основности.

Таблица 5.5

Сложные галогениды щелочных и щелочноземельных металлов [9, 10]

Система / разность основностей связей М-Х. Формула соединения		
$M_I X - M_{II} X, M_I' X_2 - M_{II}' X_2 / \Delta B_{M-X}$	$MX - M'X_2 / \Delta B_{M-X}$	
	(X – Cl)	(X – Br)
LiCl-NaCl / 0,19 $P_1, NaLiCl_2; P_2, Na_2LiCl_3$	LiCl-BeCl ₂ / 0,26 P, Li_2BeCl_4	LiBr-CaBr ₂ / 0,05 $P, LiCa_3Br_7$
LiCl-RbCl / 0,70 $P, RbLiCl_2?$	LiCl-CaCl ₂ / 0,055 $P, LiCa_2Cl_5 ?$	LiBr-SrBr ₂ / 0,025 $P, LiSr_3Br_7$
LiCl-CsCl / 0,98 $P_1, CsLiCl_2?; P_2, Cs_2LiCl_3?$	LiCl-SrCl ₂ / 0,025 D, Li₂SrCl₄ ; $P, LiSr_2Cl_5$	KBr-MgBr ₂ / 0,56 $P_1, K_2MgBr_4;$ $P_2, KMgBr_3$
LiBr-NaBr / 0,17 $P_1, NaLiBr_2; P_2, Na_2LiBr_3$	NaCl-MgCl ₂ / 0,34 $P_1, NaMgCl_3;$ $P_2, NaMg_2Cl_5$	KBr-CaBr ₂ / 0,505 D, KCaBr₃

LiBr-RbBr / 0,59 P, RbLiBr ₂	NaCl-BeCl ₂ / 0,45 P, Na ₂ BeCl ₄ ?	KBr-SrBr ₂ / 0,44 P, K ₄ SrBr ₆ ?; D₁, K₄SrBr₈; D₂, K₂Sr₂Br₅
LiBr-CsBr / 0,83 P, CsLiBr ₂	KCl-BeCl ₂ / 0,80 D, K₂BeCl₄; P, KBe ₂ Cl ₅	KBr-BaBr ₂ / 0,28 D, K₂BaBr₄
KBr-CsBr / 0,29 D, Cs₄KBr₅	KCl-MgCl ₂ / 0,69 P ₁ , K ₄ MgCl ₆ ; D₁, K₂MgCl₄; P ₂ , K ₃ Mg ₂ Cl ₇ ; D₂, KMgCl₃	RbBr-CaBr ₂ / 0,635 D, RbCaBr₃; P, Rb ₄ CaBr ₆
LiI-RbI / 0,46 P, RbLiI ₂ ?	KCl-CaCl ₂ / 0,60 D, KCaCl₃	CsBr-CaBr ₂ / 0,675 D, CsCaBr₃; P ₁ , Cs ₄ Ca ₃ Br ₁₀ ; P ₂ , Cs ₂ CaBr ₄
CaF ₂ -CaCl ₂ / 0,32 P, CaFCl	KCl-SrCl ₂ / 0,48 D₁, K₂SrCl₄; P, KSr ₂ Cl ₅ ; D₂, K₂Sr₃Cl₈?	CsBr-BaBr ₂ / 0,81 P, CsBa ₂ Br ₅
SrF ₂ -SrCl ₂ / 0,37 P, SrFCl	KCl-BaCl ₂ / 0,43 D, K₂BaCl₄; P, K ₃ BaCl ₅ ?	
BaF ₂ -BaCl ₂ / 0,46 D, BaFCl	RbCl-BeCl ₂ / 0,96 D₁, Rb₂BeCl₄; D₂, RbBe₂Cl₅	
MgCl ₂ -BaCl ₂ / 0,27 P, BaMg ₂ Cl ₆	RbCl- MgCl ₂ / 0,855 D₁, RbMgCl₃; P, Rb ₃ Mg ₂ Cl ₇ ; D₂, Rb₂MgCl₄	
CaCl ₂ -BaCl ₂ / 0,165 P, BaCaCl ₄	RbCl-SrCl ₂ / 0,73 D₁, RbSrCl₃; D₂, RbSr₂Cl₅	
	RbCl-BaCl ₂ / 0,59 D₁, Rb₂BaCl₄; D₂, Rb₈BaCl₁₀?	
	CsCl-BeCl ₂ / 1,24 D₁, CsBe₂Cl₅; D₂, Cs₂BeCl₄; P, CsBeCl ₃	
	CsCl-MgCl ₂ / 1,14 D₁, Cs₃MgCl₅; D₂, Cs₂MgCl₄; D₃, CsMgCl₃; P, CsMg ₃ Cl ₇	
	CsCl-SrCl ₂ / 0,92 D, CsSrCl₃	

Примечание: Обозначения те же, что и в табл. 5.2

Действительно, количество конгруэнтно плавящихся соедине-

ний такого типа исчисляется десятками, причем, во многих системах их число более единицы (2-3), что указывает на сильно выраженное химическое взаимодействие.

В особенности оно проявляется, как и следует из разности параметров основности, для систем, составленных из "основных" (KX, RbX, CsX) и "кислотных" (BeX₂, MgX₂) галогенидов. В случае бромидов и, особенно, иодидов металлов, содержащих такие жесткие катионы, как Li⁺, Be²⁺, Mg²⁺, помимо параметра основности, существенную роль, очевидно, начинает играть соотношение мягкости-жесткости. В данной работе мы попытались установить качественную корреляцию между степенью взаимодействия и разностью основностей бинарных галогенидов металлов.

Получено весьма любопытное соотношение: при среднем значении $\bar{\Delta V}_{M-X} \approx 0,8$ в системе имеет место образование большого числа соединений, в том числе 2-х и более конгруэнтно плавящихся; при $\bar{\Delta V}_{M-X} \approx 0,6$ в системе образуется, по крайней мере, одно конгруэнтно плавящееся соединение, а при $\bar{\Delta V}_{M-X} \approx 0,4$ наиболее вероятно образование лишь инконгруэнтно плавящегося соединения. К сожалению, весьма большой разброс данных позволяет говорить скорее о тенденции, чем о строгой корреляции. Этому также не способствует довольно низкая воспроизводимость данных, полученных различными авторами: так, зачастую более поздние исследования не подтверждают полученных ранее сведений о том или ином соединении или о типе его плавления. Тем не менее, наличие указанной тенденции представляется достаточно полезной, в том числе и для прогнозирования растворимости соединений в воде либо их гигроскопичности. Так, например, исходя из значительной разности основностей ($\bar{\Delta V}_{M-X} = 0,92$) CsCl и SrCl₂, а также из экспериментальных данных о наличии прочного сложного соединения CsSrCl₃ (табл. 5.5) и руководствуясь принципом выравнивания основностей в сложном соединении, несложно рассчитать значение \bar{V}_{M-X} последнего, составляющее около 0,81. Это значение весьма близко к "магическому" $V_{M-X} = 0,83$, при котором наблюдается минимальное значение растворимости соли в воде (табл. 5.3). Отсюда можно прогнозировать, что значение s_x указанного сложного хлорида должно быть значительно ниже растворимости не только для CsCl и SrCl₂, но даже самого низкого значения для галогенидов металлов, а именно для BaCl₂.

Выводы

1. Установлен общий характер взаимосвязи между кислотно-основными свойствами, энергетическими параметрами и растворимостью галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что минимальной растворимостью обладают соединения с наибольшей сбалансированностью кислотных и основных свойств (LiF и CaF_2 в случае фторидов, KCl , RbBr , CsI и BaCl_2 для остальных галогенидов).
2. Показано, что способность к взаимодействию галогенидов металлов с образованием сложных соединений различной прочности тем выше, чем больше различие основностей бинарных соединений. Проведено прогнозирование растворимости сложных галогенидов, значение которой в ряде случаев удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Список использованной литературы

1. Зинченко В. Ф. Взаимосвязь кислотности-основности, растворимости и способности к взаимодействию фторидов щелочных и щелочноземельных металлов / В. Ф. Зинченко // Вісник ОНУ, Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 2(50). – С. 12-17.
2. Зинченко В. Ф. Взаимосвязь кислотности-основности, растворимости и способности к взаимодействию галогенидов типа MX и $\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{M} - \text{Li} \div \text{Cs}$, $\text{M}' - \text{Be} \div \text{Ba}$, $\text{X} - \text{Cl} \div \text{I}$). / В. Ф. Зинченко // Вісник ОНУ, Хімія – 2015. – Т. 20, вип. 3(55). – С. 6-14.
3. Абильситов Г. А. Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т. 2 / [А. Г. Абильситов, В. Г. Гонтарь, Ю. А. Горохов и др.]. – М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.
4. Беляев И. Н. Солевые расплавы в химии и технологии сложных оксидов. II. Солевые раплавывы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов / И. Н. Беляев, Т. Г. Лупейко, В. И. Налбандян, В. Б. Налбандян. – Киев: Наук. Думка, 1987, – С. 1.
5. Витинг Л. М. Высокотемпературные растворы-расплавы: Учеб.пособие. / Л. М. Витинг. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 221 с.
6. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов. 3-е изд. испр / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

7. Киргинцев А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник. / А. Н. Киргинцев, Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
8. Лилич Л. С. Растворы как химические системы: Донорно-акцепторное взаимодействие в растворах: уч. пособ.-2-е изд. / Л. С. Лилич, М. К. Хрипун. – СПб.: изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. – 252 с.
9. Коршунов Б. Г. Фазовые равновесия в галогенидных системах. / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов. – М.: Металлургия, 1979. – 182 с.
10. Коршунов Б. Г. Галогениды. Диаграммы плавкости: справочник. / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов. – М.: Металлургия, 1991. – 288 с.

Глава 6

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ И РАСТВОРИМОСТЬ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ [1, 2]

6.1. Применение фактора основности для оценки растворимости фторидов и оксидов металлов в хлоридных расплавах

Солевые расплавы привлекают внимание исследователей в связи с возможностями их практического применения в качестве электролитов для средне- и высокотемпературных преобразователей энергии, электроэкстракции и электрорафинирования металлов, а также сред для проведения различных технологических процессов (синтез веществ, выращивание кристаллов и др.) [3-10]. Для всех указанных направлений одним из важнейших аспектов является растворимость веществ в солевых расплавах. Её экспериментальное определение сопряжено со значительными трудностями, обусловленными достижением равновесия, возможностью диспергирования растворяемого вещества в солевом расплаве (отсюда вытекает проблема пробоотбора и аналитического определения состава плава), а также взаимодействием раствора-расплава с материалом тигля и атмосферой. Более того, приведенный перечень трудностей далеко не исчерпывающий. Решению указанных проблем посвящено множество работ, в том числе обзорных [9-12], из которых следует, что данные о растворимости, полученные различными авторами, могут существенно различаться – порой на несколько порядков. Поэтому прогнозирование растворимости веществ (в первую очередь – неорганических соединений типа оксидов, сульфидов, фторидов) в солевых расплавах представляется важной задачей. Из этого круга объектов следует сразу же исключить квазибинарные системы с общим анионом (типа $\text{CaF}_2\text{-NaF}$) либо общим катионом (типа $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$), взаимодействие и взаимная растворимость которых в расплавах определяется известными уравнениями типа логарифмики Шредера и им подобными [6, 13, 14].

В среде специалистов в области химии и технологии солевых расплавов достаточно давно сложилось деление солевых расплавов на "хорошие" и "плохие" растворители. К "хорошим" растворителям относят расплавы фторидов, карбонатов щелочных металлов с различными добавками, а также сильных оснований. Сюда также относят силикаты, бораты и фосфаты щелочных металлов. К "плохим" (т. е. с низкой растворяющей способностью) относят расплавы гало-

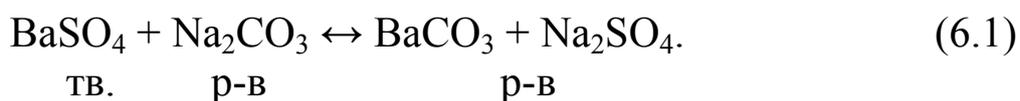
генидов (за исключением фторидов), нитратов и сульфатов щелочных металлов. Установлено, что оксиды металлов, как правило, обладают низкой растворимостью как в "плохих", так и в "хороших" солевых расплавах, за исключением некоторых оксидно-фторидных расплавов.

Рассмотрим процессы растворения в солевых расплавах с точки зрения кислотно-основных реакций. В общем случае для оценки растворимости того или иного вещества в том или ином растворителе применяют известное ещё алхимикам правило: "подобное в подобном". В частности, это значит, что в воде как растворителе должны хорошо растворяться вещества молекулярной структуры с полярными связями, а также вещества с ионной структурой (соли, щелочи), однако, пройдя предварительно процесс гидратации либо гидролиза. Известно, что вещества с металлической либо ковалентной структурой в воде нерастворимы. Последнее справедливо и для солевых расплавов. Более того, в них могут растворяться (да и то в ограниченной степени) лишь соли, содержащие общий с расплавом катион либо анион. В противном случае растворяемому веществу предстоит предварительно пройти через процессы, напоминающие гидролиз и гидратацию при растворении в воде. Возможность реакции взаимодействия между растворяемым веществом и солевым расплавом (растворителем) предполагают практически все авторы работ в данной области [15-17]. Очевидным подтверждением этому служат продукты взаимодействия, зачастую обнаруживаемые в застывших солевых расплавах [12]. С нашей точки зрения, такие реакции не только возможны, но и являются необходимой предпосылкой растворимости, так как за счёт их протекания возникают вещества, имеющие общие с расплавом ионы.

Рассмотрим для начала процессы, протекающие между растворяемым веществом и солевым расплавом, причем вначале это будут кислородсодержащие соединения. При этом следует отметить, что растворяемое вещество должно обладать более высокой температурой плавления по сравнению с солевым расплавом.

СЛУЧАЙ 1. Растворяемое вещество – BaSO_4 , солевой расплав – Na_2CO_3 .

Необходимым условием растворения является протекание реакции двойного ионного обмена, являющегося по сути кислотно-основным процессом:



Образующиеся продукты реакции содержат общий с расплавом анион (BaCO_3) и катион (Na_2SO_4), что должно обеспечивать их растворение в солевом расплаве. Оценим вероятность подобной реакции, исходя из кислотно-основных свойств соединений. Оценка по правилу аддитивности (гл. 2.3) дает следующие значения для электроотрицательностей соединений: $\text{BaSO}_4 \sim 1,89$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim 1,54$; $\text{BaCO}_3 \sim 1,60$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim 1,83$. Разности для исходных реагентов ($\Delta\chi_1$) и продуктов реакции ($\Delta\chi_2$) составляют 0,35 и 0,23, соответственно, т. е. $\delta\chi = -0,12 < 0$, что говорит о благоприятном прогнозе протекания реакции. Таким образом, BaSO_4 должен хорошо растворяться в расплаве Na_2CO_3 .

СЛУЧАЙ 2. Растворяемое вещество – BaCO_3 , солевой расплав – Na_2SO_4 , т. е. всё наоборот.

Как несложно догадаться, в этом случае $\Delta\chi_2 > \Delta\chi_1$, откуда $\delta\chi = +0,12 > 0$, и реакция невозможна с термодинамической точки зрения. Однако, как и в случае реакций гидролиза, процесс обменной реакции становится в какой-то степени возможным благодаря энтропийной составляющей, т. е. $T\Delta S_p$. Понятно, что в этом случае растворимость является ограниченной и, скорее всего, весьма низкой. При этом, чем выше разность $\delta\chi = \Delta\chi_2 - \Delta\chi_1$, тем меньше вероятность реакции и, следовательно, растворимость вещества. Её значение, в принципе, можно оценить из термодинамических данных, пересчитанных на температуру солевого расплава. Действительно:

$$\Delta G_T^\circ = - \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (6.2)$$

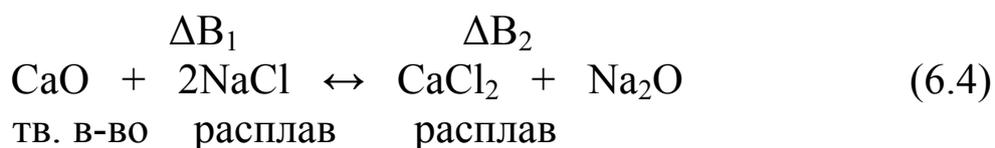
Уже из данного уравнения вытекает, что значение ΔG_T° зависит от температуры; аналогичным образом зависит от нее и константа равновесия (K_x) обменной реакции, а значит и растворимость (s):

$$\Delta G_T^\circ = - RT \ln s^2 / (1-s). \quad (6.3)$$

В принципе, на основе кислотно-основных воззрений можно оценить вероятность процесса растворения, а затем и количественно рассчитать значение растворимости в случае солевых расплавов, являющихся "плохими" растворителями. Поскольку обменная реакция для "хорошего" солевого расплава-растворителя необратима, оценить растворимость можно лишь, исходя из других факторов, определяю-

щих кристаллизацию в сложной системе.

Перейдем к рассмотрению кислотно-основных реакций и растворимости в галогенидных расплавах. Системы типа CaO-NaCl либо CaF₂-KCl *a priori* не являются квазибинарными, поскольку в них принципиально возможны реакции двойного ионного обмена. Например, в результате реакции двойного ионного обмена растворяемого вещества с солевым расплавом:



образуется несколько частных квазибинарных систем состава CaO-CaCl₂, NaCl-CaCl₂, Na₂O-CaO. Они составляют единую тетраэдрическую систему CaO-NaCl-CaCl₂-Na₂O, в которой уже соблюдается требование наличия общих ионов у растворителя и растворяемого вещества. Таким образом, вышеуказанная реакция (6.4) и приводит к растворимости соединения (в данном случае CaO) в солевом расплаве.

За отсутствием данных об электроотрицательности галогенидов для оценки обменных реакций воспользуемся рассчитанными ранее (гл. 4) значениями параметров основности галогенидов (а также оксидов) металлов. С точки зрения принципа выравнивания основностей (B_{M-X}) направленность реакции обмена определяется тем, какова величина и знак $\delta B_{M-X} = \Delta B_2 - \Delta B_1$, где ΔB_2 , ΔB_1 – разность основностей продуктов реакции и реагентов, соответственно. Если в процессе реакции разность основностей уменьшается, т. е. $\delta B_{M-X} < 0$, реакцию обмена можно считать практически полной, в то время как в случае $\delta B_{M-X} \approx 0$ достигается состояние, близкое к равновесному. Очевидно, твёрдофазная реакция ионного обмена практически невозможна при условии, что $\delta B_{M-X} > 0$. Понятно, что чем больше неравенство $\Delta B_2 > \Delta B_1$, т. е. δB_{M-X} , тем больше значения ΔG_r^0 и, соответственно, $T\Delta S_d$, а значит, тем меньше концентрация насыщенного раствора (т. е. растворимость вещества).

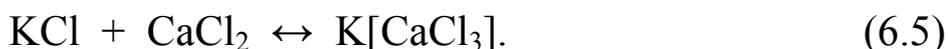
Ход дальнейших рассуждений может быть описан следующим образом. Так, представим, что необходимо дать сравнительную оценку растворимости тех же CaF₂ и CaO в расплаве NaCl-KCl эквимольного состава. Для этого запишем уравнения реакций двойного ионного обмена (табл. 6.1). Расчёт по данным табл. 6.1 показывает, что суммарное изменение разностей основности δB_{M-X} в ходе реакций

составляет 0,460; 0,904; 0,673 и 2,019, соответственно.

Из приведенных данных следует, что наблюдается разностный баланс в пользу продуктов реакций ($\delta V_{M-X} > 0$), т. е. равновесие всех реакций обмена должно быть смещено влево, и имеет место ограниченная (видимо, весьма незначительная) растворимость. Из сравнения величин δV_{M-X} можно заключить, что: а) обменные реакции растворимых веществ должны идти значительно успешнее с NaCl, чем с KCl; б) обменные реакции с NaCl должны проходить успешнее в случае CaF₂, чем для CaO. Следовательно, взаимодействие между растворимым веществом (а значит, и его растворимость) в солевом расплаве тем лучше, чем ближе они друг к другу по основности.

Может создаться впечатление, что второй компонент расплава KCl не участвует в процессе растворения и даже мешает ему, разбавляя „активный” компонент, NaCl. На самом деле это не совсем так.

Конечно, эффект разбавления имеет место; однако, KCl благодаря своей значительно большей основности по сравнению с NaCl способствует комплексообразованию одного из продуктов реакции, а именно CaCl₂ в расплаве:



Поскольку $\Delta G_{r,T}^0$ этого процесса имеет отрицательное значение, он приводит к существенному сдвигу вправо равновесия реакции обмена, что может перекрыть эффект разбавления. Разность значений основностей для пары KCl-CaCl₂ составляет 0,525, что заметно больше, чем для пар NaCl-CaCl₂ (0,196) либо NaF-CaF₂ (0,264). Это указывает на преимущественное направление вторичной реакции комплексообразования в расплаве.

Действительно, если в системах NaCl-CaCl₂ и NaF-CaF₂ соединения не образуются вовсе (диаграммы с эвтектикой), то в системе KCl-CaCl₂ имеется конгруэнтно плавящееся соединение (уравнение (6.5)).

Анализ изменения параметров основности в результате реакции фторидов и оксидов щелочноземельных металлов от Mg до Ba с системой NaCl-KCl показывает, что растворимость в этом ряду должна возрастать (δV_{M-X} уменьшается от 0,487 в случае MgF₂ до 0,098 для BaF₂). При этом растворимость оксидов (δV_{M-X} в случае BaO составляет 0,187), вероятно, должна заметно уступать растворимости фторидов. Особо следует остановиться на растворимости соединений свинца.

Таблица 6.1

**Результаты расчёта растворимости фторидов и оксидов щелочноземельных металлов и свинца
в солевых расплавах в сопоставлении с экспериментальными данными**

Рас- тво- ряемое веще- ство	Солевой расплав (мольное со- отношение)	T, К	Уравнение реакции	$\Delta G_{r.T}^0$, кДж/МОЛ Ь	$S_{расч.}$, % МОЛ.	$S_{эксп.}$, % МОЛ.
MgF ₂	NaCl-KCl (0,50-0,50)	973	MgF ₂ + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + 2NaF	160,1	5,4·10 ⁻²	-
			MgF ₂ + 2KCl ↔ MgCl ₂ + 2KF	207,2	-	
			MgF ₂ + 4NaCl ↔ Na ₂ [MgCl ₄] + 2NaF	129,5	-	
			MgF ₂ + 2NaCl + 2KCl ↔ K ₂ [MgCl ₄] + 2NaF	111,1	0,25	
MgO	"-	"-	MgO + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + Na ₂ O	360,5	1,1·10 ⁻⁸	6,7·10 ⁻⁹ [21] 2,3·10 ⁻⁸ [22] 3,6·10 ⁻⁹ [9]
			MgO + 2NaCl ↔ MgCl ₂ + Na ₂ O	441,5	-	
			MgO + 4NaCl ↔ Na ₂ [MgCl ₄] + 2Na ₂ O	329,9	-	
			MgO + 2NaCl + 2KCl ↔ K ₂ [MgCl ₄] + 2Na ₂ O	311,5	1,1·10 ⁻⁷	
CaF ₂	"-	"-	CaF ₂ + 2NaCl ↔ CaCl ₂ + 2NaF	96,6÷105,0	0,52÷0,73	0,77 [23,24]
CaO	"-	"-	CaO + 2NaCl ↔ CaCl ₂ + Na ₂ O	243,2÷246, 9	(1,18÷1,48)·10 ⁻⁵	6,6·10 ⁻⁵ [21] 4,4·10 ⁻³ [9] 6,5·10 ⁻³ [10, 25]
SrF ₂	"-	"-	SrF ₂ + 2NaCl ↔ SrCl ₂ + 2NaF	64,7÷73,1	1,83÷2,57	2,5 [24]
SrO	"-	"-	SrO + 2NaCl ↔ SrCl ₂ + Na ₂ O	153,5÷173, 8	(1,08÷3,79)·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³ [21] 5,5·10 ⁻³ [9] 1,6·10 ⁻² [10,25]
BaF ₂	"-	"-	BaF ₂ + 2NaCl ↔ BaCl ₂ + 2NaF	27,1÷35,5	7,04÷9,46	9,1 [24]

BaO	-"-	-"-	$\text{BaO} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	$126,9 \div 130,6$	$(1,56 \div 1,96) \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$ [21] $3,3 \cdot 10^{-2}$ [9] $2,8 \cdot 10^{-2}$ [10, 25]
PbF ₂	-"-	-"-	$\text{PbF}_2 + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{NaF}$	$7,9 \div 16,3$	$12,1 \div 15,3$	–
PbO	-"-	-"-	$\text{PbO} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	$266,0 \div 269,7$	$(2,9 \div 3,6) \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ [9]
CaF ₂	NaNO ₃ -KNO ₃ (0.54-0.46)	623	$\text{CaF}_2 + 2\text{NaNO}_3 \leftrightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + 2\text{NaF}$	$77,4 \div 98,8$	$(0,72 \div 2,84) \cdot 10^{-3}$	–

Судя по существенному различию в значениях δV_{M-X} для реакций взаимодействия PbF_2 и PbO (0,357 и 0,935, соответственно) с системой $NaCl-KCl$, их растворимость должна также заметно различаться. Это позволяет предполагать возможность очистки PbF_2 от оксидных примесей путём обработки в данном солевом расплаве.

Обращает на себя внимание тот факт, что параметры основности нитратов весьма близки к таковым для хлоридов металлов. Отсюда можно прогнозировать весьма близкие значения растворимости фторидов и оксидов металлов (например, CaF_2 , значения δV_{M-X} обменных реакций с $NaNO_3$ и $NaCl$ для которого составляют 0,498 и 0,460, соответственно) в нитратных и хлоридных расплавах (при этом следует сделать поправку на различие температур плавления).

Несомненно, важно не только прогнозировать общий уровень растворимости неорганического соединения ионной природы в солевом расплаве и его соответствие в ряду других соединений, но и провести хотя бы приближённую оценку самой величины растворимости. Для этого следует рассчитать изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{r,T}^0$) реакции обмена при температуре расплава по уравнению:

$$\Delta G_{r,T}^0 = \Delta G_{r,298}^0 + \int_{298}^{T_{пл}} \Delta C_p^0 dT + \int_{T_{пл}}^T \Delta C_p^{o'} dT - T \left(\int_{298}^{T_{пл}} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT + \int_{T_{пл}}^T \frac{\Delta C_p^{o'}}{T} dT \right), \quad (6.6)$$

где $\Delta C_{p,T}^0$, $\Delta C_{p,T}^{o'}$ – алгебраические суммы молярных теплоёмкостей реагентов и продуктов реакции (соответственно, твёрдых и расплавленных). Поскольку значения $\Delta C_{p,T}^{o'}$ как правило, неизвестны, без существенного ущерба сумму интегралов можно заменить на общий интеграл в пределах от 298 К до Т. К сожалению, функции $\Delta C_{p,i}^0 = f(T)$ определяются с большой погрешностью, поэтому расчётные значения $\Delta C_{p,T}^0$ (табл. 6.1) существенно различаются для одних и тех же реакций. Как следует из расчётов, для всех реакций обмена $\Delta G_{r,T}^0 > 0$, т. е. растворимость всех представленных в табл.6.1 веществ в солевых расплавах является ограниченной. При этом растворимость как фторидов, так и оксидов возрастает в ряду соединений Mg-Ba в соответствии с прогнозом (поскольку $\Delta G_{r,T}^0$ уменьшается в указанном ряду). Подтверждается и прогнозирование в отношении $NaCl$ и KCl , фтори-

дов и оксидов, а также хлоридного и нитратного расплавов. Получило термодинамическое подтверждение и прогнозирование существенного различия в растворимости PbF_2 и PbO в расплав $NaCl-KCl$.

Расчёт растворимости (s) проводился через константу равновесия:

$$RT \ln K_x = -\Delta G_{r,T}^0. \quad (6.7)$$

Запишем выражения для констант равновесия:

$$K_x \approx \frac{4s^3}{(x-2s)^2(1+s)}, \quad (6.8)$$

$$K_x \approx \frac{s^2}{(x-2s)^2}, \quad (6.9)$$

где s – растворимости, соответственно фторидов и оксидов щелочно-земельных металлов и свинца; x – содержание „активного” компонента в расплаве ($NaCl$, $NaNO_3$).

Уравнение решали с помощью программы MathCad; результаты представлены в табл. 6.1 с переводом растворимости, выраженной в молярных долях в молярные проценты путём умножения на 100. При сравнении расчётных ($s_{расч.}$) и экспериментальных ($s_{эксп.}$) величин растворимости бросается в глаза значительный разброс как тех, так и других данных. Тем не менее, порядок величин (для малорастворимых веществ), да и самих величин (для хорошо растворимых фторидов стронция, бария и свинца) достаточно хорошо соответствуют результатам прогнозирования. Некоторое превышение $s_{эксп.}$ над $s_{расч.}$ в случае соединений магния и кальция объяснима с позиций комплексообразования под действием более основного компонента солевого расплава. К сожалению, из-за отсутствия термодинамических данных для систем $MCl-M'Cl_2$ ($M - Na, K$; $M' - Ca-Ba, Pb$), оценка роли комплексообразования в указанных системах на растворимость фторидов и оксидов соответствующих металлов затруднительна.

В то же время это возможно для оценки растворимости MgF_2 . MgO в расплаве $NaCl-KCl$ по данным для систем $NaCl-MgCl_2$ и $KCl-MgCl_2$, приведенным в работе [26]. Расчет величины свободной энергии Гиббса реакции комплексообразования дает для реакций с $NaCl$ и KCl по схеме:



значения -30,6 и -49,0 кДж/моль, соответственно. Суммарные значе-

ния $\Delta G_{r.973}^{\circ}$ для обменной реакции MgF_2 и MgO с компонентами расплава $NaCl-KCl$ с учетом комплексообразования приведены в табл. 6.1. Естественно, их значения становятся меньше, что особенно заметно в случае комплексообразования с KCl . Становится понятным, что компонент $NaCl$ как бы является ответственным за реакцию двойного обмена с растворяемым веществом, а KCl - за реакцию комплексообразования. Последняя должна приводить к существенному возрастанию растворимости веществ. Ее рассчитывали по уравнениям:

$$K_x \approx \frac{4s^3 \cdot (1-s)}{(x-2s)^4}, \quad (6.11)$$

$$K_x \approx \frac{s^2 \cdot (1-2s)}{(x-2s)^4} \quad (6.12)$$

для MgF_2 и MgO , соответственно.

Как следует из табл. 6.1, учет комплексообразования приводит к повышению $S_{расч.}$ примерно на порядок.

В свою очередь, комплексообразование другого продукта обменной реакции – NaF (Na_2O) с растворяемым веществом MgF_2 (MgO) должно приводить к выведению его из солевого расплава; при этом термодинамическая оценка комплексообразования в твердой фазе затруднительна в силу замедленности процесса. В конечном итоге, соотношение катионов Mg^{2+} и анионов F^- (O^{2-}) в солевом расплаве станут отличаться от такового для растворяемых веществ, т. е. растворимость приобретает в некоторой степени инконгруэнтный характер.

При переходе от фторида и оксида магния к аналогичным соединениям щелочноземельных металлов с большим ионным радиусом, т. е. в ряду $Mg^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+} - (Pb^{2+}) - Ba^{2+}$ влияние фактора комплексообразования, несомненно, ослабевает, способствуя усилению конгруэнтности процесса растворения в солевом расплаве.

Наибольшее несоответствие между прогнозируемыми значениями δV_{M-X} и растворимости (как экспериментальными, так и расчетными) наблюдаются в случае MgF_2 и PbF_2 . Это несоответствие, видимо, обусловлено помимо основности, влиянием фактора жесткости-мягкости на протекание обменных реакций. Наибольшая сбалансированность (жесткая кислота + жесткое основание) наблюдается в случае MgF_2 , что не способствует растворимости, а наименьшая (мягкая

кислота + жесткое основание) – в случае PbF_2 , что, напротив, способствует ее повышению.

При рассмотрении процессов растворения в нитратном расплаве следует отметить более низкую величину $S_{расч.}$ для CaF_2 по сравнению с хлоридным расплавом, которая обусловлена, в основном, существенным различием (более чем на 300 К) температур плавления и, соответственно, расчётных параметров.

6.2. Фактор основности и его применение для оценки растворимости оксидов во фторидных расплавах

Аналогичный подход к термодинамической оценке растворимости оксидов некоторых 3d-, 4d- и 4f-металлов во фторидном расплаве (эвтектика LiF-NaF) также оказался достаточно эффективным.

Таблица 6.2

Результаты термодинамического расчета растворимости оксидов 3d-, 4d- и 4f-металлов в расплаве эвтектики LiF-NaF (0,61:0,39) при 900 °С

Растворимое вещество	Уравнение реакции	ΔG°_T , кДж/моль	\bar{S} , % мол.	
			расч.	экспер. [27]
CoO	$CoO + 2LiF \leftrightarrow CoF_2 + Li_2O$	219,0	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
NiO	$NiO + 2LiF \leftrightarrow NiF_2 + Li_2O$	215,7	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
ZnO	$ZnO + 2LiF \leftrightarrow ZnF_2 + Li_2O$	229,9	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
CdO	$CdO + 2LiF \leftrightarrow CdF_2 + Li_2O$	205,1	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Y ₂ O ₃	$Y_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2YF_3 + 3Li_2O$	331,4	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
La ₂ O ₃	$La_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2LaF_3 + 3Li_2O$	370,7	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Pr ₂ O ₃	$Pr_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2PrF_3 + 3Li_2O$	411,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Sm ₂ O ₃	$Sm_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2SmF_3 + 3Li_2O$	443,9	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$
Eu ₂ O ₃	$Eu_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2EuF_3 + 3Li_2O$	433,4	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Ho ₂ O ₃	$Ho_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2HoF_3 + 3Li_2O$	507,1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Tm ₂ O ₃	$Tm_2O_3 + 6LiF \leftrightarrow 2TmF_3 + 3Li_2O$	378,2	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Как следует из данных, представленных в табл. 6.2, рассчитанные

и экспериментально определенные значения растворимостей достаточно близки друг к другу. Установлено, что повышение основности оксидов в рядах ZnO-CdO и Tm₂O₃-La₂O₃ способствует увеличению их растворимости во фторидном расплаве. Некоторая аномалия, наблюдаемая для экспериментально определенного значения растворимости Eu₂O₃, очевидно, обусловлена переменной валентностью европия и протеканием окислительно-восстановительных реакций в оксидно-фторидной системе.

Выводы

1. Установлены особенности кислотно-основного взаимодействия солевых расплавов как ионных жидкостей с веществами ионной структуры, не содержащими общих с расплавом ионов. Оно заключается в протекании реакций двойного ионного обмена, вероятность которых тем выше, чем меньше суммарная разность основностей продуктов реакции и реагентов. Возможно смещение равновесий обменных реакций в результате вторичных реакций комплексообразования между продуктами реакции и компонентами солевого расплава.
2. Показано удовлетворительное совпадение рассчитанных из термодинамических функций и экспериментальных данных растворимости фторидов и оксидов щелочноземельных металлов в расплавах систем NaCl-KCl и NaNO₃-KNO₃, а также оксидов некоторых d-металлов и лантанидов в расплаве системы LiF-NaF. Полученные результаты согласуются с данными, прогнозируемыми по разности основностей веществ.

Список использованной литературы

1. Зинченко В.Ф. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах / [В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин, С. А. Павлинчук и др.]. // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100-1104.
2. Зинченко В. Ф. Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах / В. Ф. Зинченко, А. А. Омельчук, Е. В. Тимухин. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). –

- Екатеринбург (РФ), 2013 г. – Т.1. – С. 99-101.
3. Делимарский Ю. К. Прикладная химия ионных расплавов. / Ю. К. Делимарский, Л. П. Барчку. – Киев: наукова думка, 1988. – 192 с.
 4. Беляев И. Н. Ионные расплавы как среды для синтеза неорганических веществ. / И. Н. Беляев, Е. Н. Евстифеев // Ионные расплавы. – 1975. – Вып. 3. – С. 153-166.
 5. Беляев И. Н. Солевые расплавы как среды для синтеза поликристаллических сложных оксидов. / И. Н. Беляев, Г. Г. Лупейко, В. И. Налбандян. // Ионные расплавы и твёрдые электролиты. – 1987. – Вып. 2. – С. 1-12.
 6. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы – расплавы. / Л. М. Витинг. – М.: МГУ, 1991. – 221 с.
 7. Волков С. В. Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония/ С. В. Волков, С. М. Малеванный, Э. В. Панов. // Журн. неорган. Химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1749-1754.
 8. Wang W. Et al Preparation of SnO₂ nanorods by annealing SnO₂ powder in NaCl flux/ W Wang., C Xu, X. Wang. // J. Mater. Chem. – 2002. – V.12. – P. 1922-1925.
 9. Чергинец В.Л., Баник В.В. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики NaCl-KCl при 973 К // Расплавы, 1991, №1, с. 66-69.
 10. Волкович А. В. Взаимодействие оксидов щелочно-земельных металлов с расплавом эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. / А. В. Волкович. // Расплавы. – 1991. – № 4. – С. 24-30.
 11. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. / В. Л. Чергинец. – Харьков: Монокристаллы, 2004. – 437 с.
 12. Чергинец В.Л. Фізико-хімічні закономірності кислотно-основних взаємодій в іонних розчинниках на основі галогенідів s-елементів: дис.. .. д-ра хім. наук: 02.00.04/ В. Л. Чергинец. – Харків, 2005. – 325 с.
 13. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. / Ю. К. Делимарский. – М.: Metallurgia, 1978. – 248 с.
 14. Делимарский Ю.К. Структурные свойства ионных расплавов. Вып. 1. / Ю. К. Делимарский. – Киев: Наукова думка, 1974. – 321 с.
 15. Беляев И. Н. Ионные расплавы и твёрдые электролиты. Вып. 1. / И. Н. Беляев, И. Н. Беляев, В. Б. Налбандян, Т. Г. Лупейко. – Киев:

Наукова думка, 1986. – С. 1-13.

16. Хохряков А. А. Электронные спектры поглощения растворов дихлорида и оксида никеля в расплавах $2\text{CsCl} - \text{NaCl}$ и $\text{KCl} - \text{NaCl}$. / А. А. Хохряков, М. В. Михалева, А. С. Пайвин. // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 8. – С. 1396-1400.
17. Соколов О. К. Применение кристаллохимических представлений для суждения о реакциях обменного разложения в расплавах/О. К. Соколов, А. И. Беляев. // Журн. неорганической химии. 1962. – Т. 7, № 5. – С. 1328-1335.
18. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Ерёмин О.Г., Ковалевская И.П., Топилова З.М. Взаимодействие, состав и оптические свойства фаз системы MgF_2 (MgO)- EuF_3 . / [Е. В. Тимухин, В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремин и др.]. // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 999–1004.
19. Зинченко В.Ф. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд). / В. Ф. Зинченко, В. П. Соболев, Г. І. Кочерба, Є. В. Тимухін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 401-415.
20. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. / [Пер. с англ. Под ред. Степина Б. Д., Лидина Р.А.]. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
21. Combes R. Dissociation and solubility variation vs pO^{2-} of some alkaline-earth oxides in molten NaCl-KCl (at 1000 K). / R. Combes, F. De Andrade, A. De Barros, H. Ferreira. // *Electrochimica Acta*. – 1980. – V. 25. – P. 371-374.
22. Делимарский Ю.К. Потенциометрическое изучение образования некоторых окислов в расплавах. / Ю. К. Делимарский, В. И. Шаповал, И. Н. Овсянникова. // Укр. хим. Журнал. – 1977. – Т. 48, № 2. – С. 115-119.
23. Зинченко В.Ф. Растворимость апатитов и их компонентов в расплаве NaCl-KCl . / [В. Ф. Зинченко, И. В. Стоянова, Е. В. Стамикисто и др.]. // Расплавы. – 2008. – С. 36-43.
24. Тарасенко С. О. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl . / [С. О. Тарасенко, В. Ф. Зинченко, Є. В. Тимухін та ін.]. // Укр. хім. Журнал. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 71–74.
25. Солодкова М. В. Растворимость оксидов кальция, стронция и бария в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. / М. В. Солодкова, В. И. Журавлев, В. А. Волкович. // Изв. ВУЗов. Химия и хим.

Технология. – 2009. – Т. 52, вып.6. – С. 8-12.

26. Марков Б. Ф. Термодинамика комплексных соединений в расплавах солевых систем. / Б. Ф. Марков. – Киев: Наукова думка, 1988. – 81 с.
27. Пшеничний Р.М., Савчук Р.М., Самчук А.І., Омельчук А.О. Взаємодія оксидів рідкісноземельних та перехідних металів у евтектичному розплаві LiF-NaF. / Р. М. Пшеничний, Р. М. Савчук, А. І. Самчук, А. О. Омельчук. // Укр.хім.журн. – 2010. – Т.76, № 9. – С.12-16.

Глава 7

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ И СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ [1]

7.1. Термические характеристики соединений и параметры их кислотности-основности

Как известно [2, 3], интерференционная оптика базируется на структурах из последовательно нанесенных, чередующихся тонких слоёв веществ, существенно различающихся показателями преломления (n_1, n_2). Чаще всего применяют просветляющие и отражающие многослойные покрытия, в которых соблюдается критерий $n_1 \approx n_2^2$. При этом толщина слоёв подбирается соответствующим образом. Материалы для нанесения покрытий (чаще всего, термическим испарением в вакууме, магнетронным напылением и многими другими способами) часто называют пленкообразующими материалами (ПОМ) [2, 3-5]. К ним относятся простые вещества (металлы, Si, Ge), фториды, оксиды, халькогениды и некоторые другие соединения металлов [2-7].

При нанесении покрытий способом термического испарения ПОМ в вакууме (резистивный, электронно-лучевой варианты, лазерная абляция) важное значение приобретают термические характеристики, в частности, температуры плавления ПОМ, кипения (возгонки), а также т. н. условная температура ($T_{\text{усл.}} = T_{P \approx 1 \text{ Па}}$). В таблице 7.1 приведены указанные характеристики для большинства используемых ныне ПОМ (фторидов, оксидов, халькогенидов). Следует отметить, что в силу термической нестабильности, данные о температурах кипения некоторых ПОМ (в основном оксидов) не приведены. Они лежат в пределах 1200÷2500 К для фторидов, 1800 ÷ 5600 К для оксидов и 1400÷2000К для халькогенидов металлов. Если рассматривать изменение этой величины для одной группы ПОМ, например, оксидов в ряду $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$, т. е. по мере уменьшения кислотных свойств и приближения к амфотерным температура кипения (и плавления) существенно возрастают. То же происходит в ряду $\text{WO}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2$ для оксидов элементов VI периода. Однако при дальнейшем усилении основности при переходе к оксидам лантанидов (La_2O_3 и др.) наблюдается уменьшение температуры кипения.

Таблица 7.1

**Термические характеристики и параметры кислотности–
основности важнейших пленкообразующих материалов**

Формула ПОМ	Температура, К			$\Delta S_{\text{кип.}}^{\circ}$ Дж/моль·К	$V_{\text{M-A}}$	χ
	Плавления	Кипения	$T_{\text{усл.}}$ (P=1Па)			
1	2	3	4	5	6	7
LiF	1121	1949	1082	75	0,553	1,49
NaF	1270	1973	1116	90	0,915	1,23
MgF ₂	1563	2543	1439	108	0,253	2,01
CaF ₂	1692	2803	1583	109	0,550	1,58
SrF ₂	1673	2733	1618	119	0,680	
BaF ₂	1593	2533	1449	106	0,841	1,35
AlF ₃		1552*	1033	175	0,104	2,45
ScF ₃	1825	1880*	1316	197	0,228	
YF ₃	1428		1505			
LaF ₃	1682	2603	1513		0,421	
CeF ₃	1703	2453	1466	112		
NdF ₃	1650	2573	1466	118		
DyF ₃	1430	2473	1499	119		
ErF ₃	1419	2503	1540	125		
LuF ₃	1457	2473	1483		0,314	
PbF ₂	1095	1566	879	102	0,644	1,93
ZrF ₄	1183(P)	1179*	809	221*		
HfF ₄	1298(P)	1247*	843	181*		2,68
ThF ₄	1383	1953	1205	138		
CaO	2887	3123			0,699	1,07
Al ₂ O ₃	2319	3253	2323		0,145	1,76
Sc ₂ O ₃	2676		2673		0,257	
Y ₂ O ₃	2649	4573	2573			
1	2	3	4	5	6	7

La ₂ O ₃	2533	4473	2148		0,458	1,32
Nd ₂ O ₃	2556	4033	2273			1,35
Dy ₂ O ₃	2501	4173	2403			
Er ₂ O ₃	2617	4193	2465			
Lu ₂ O ₃	2700	4253	2303		0,338	
SiO ₂	1986	3223	2273		0,024	2,27
PbO	1155	1808	1013	126	0,509	1,35
TiO ₂	2048	3273	2273		0,119	2,05
ZrO ₂	2993	4573	2683			
HfO ₂	3084	5673	2573		0,233	
CeO ₂	2973		2098			1,60
Nb ₂ O ₅	1785		2073			2,09
Ta ₂ O ₅	2153		2273			
WO ₃	1746	1943	933			2,38
ZnO	2248(P)	1998*	1483			1,59
ZnS	2123(P)	1938*	1101		0,117	2,18
ZnSe	1799(P)		1061			
ZnTe	1573		982			
Tl ₂ S	721	1450	993	110		1,69
PbS	1387	1554	932			
PbSe	1338		920			
PbTe	1177	1491	904			
Gd ₂ S ₃	2158				0,188	
Sb ₂ S ₃	833	1433	750			2,47

Примечание: * – процесс сублимации

Максимальными температурами кипения среди фторидных ПОМ обладают фториды щелочноземельных металлов и лантанидов, в то же время для фторидов щелочных металлов (ЩЗМ) и четырёхвалентных металлов они заметно ниже.

Условная температура, как правило, ближе по значению к температуре плавления ПОМ. Если $T_{\text{усл.}} < T_{\text{пл.}}$, то нанесение покрытия про-

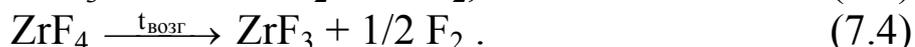
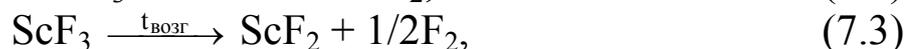
изводится в режиме сублимации, в обратном случае – в режиме испарения расплава ПОМ. Этот факт предопределяет применение преимущественно резистивного варианта в случае фторидов и халькогенидов металлов и электронно-лучевой вариант – для оксидов (хотя, в принципе, возможно применение обоих вариантов).

Нами установлены общие закономерности, касающиеся энтропии кипения (сублимации), т. е.

$$\Delta S_{\text{кип}}^{\circ} = \Delta H_{\text{кип}}^{\circ} / T_{\text{кип}}. \quad (7.1)$$

Они, в основном, касаются фторидов, для которых достаточно надежно установлены не только $T_{\text{кип}}$, но и $\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}$. Этот параметр, отражающий степень разупорядочения вещества при переходе в газообразное состояние, очевидно, может служить и критерием конгруэнтности (инконгруэнтности) процесса испарения, т. е. соответствия состава пара составу исходного ПОМ. Действительно, установлено, что фториды щелочных металлов при испарении образуют не только молекулы MF, но и структуры типа двойников $(MF)_2$, тройников $(MF)_3$ и т. д. В связи с этим значения $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}$ несколько ниже, чем для фторидов ЩЗМ (Mg–Ba), а также PbF_2 , для которых такие структуры практически отсутствуют.

При переходе к фторидам металлов в степенях окисления +3 и +4 значения $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}$ существенно возрастают (в ряду MgF_2 – AlF_3 – ScF_3 – ZrF_4), что является отражением частичной деструкции при испарении:



Интересным является тот факт, что при возрастании стабильности основного валентного состояния элемента при переходе от скандия к лантану или от циркония к гафнию значения $\Delta S_{\text{кип}}^{\circ}$ их фторидов заметно уменьшаются (табл. 7.1).

Таким образом, вопрос выбора того или иного ПОМ, а также оптимизации его состава с целью достижения необходимых параметров в покрытии тесным образом связан с таким фактором соединения, как его катионный и анионный состав, или, иначе, его кислотно-основными свойствами. Конечно, этим не исчерпывается проблема, поскольку необходимо прогнозировать свойства вещества в исходном

(поликристаллическом), парообразном и конденсированном на подложке состояниях.

Как следует из приведенных в табл. 7.1 данных, самыми высокими значениями V_{M-A} обладают оксиды наиболее активных металлов с невысокой валентностью (не выше трёх). В случае фторидов и сульфидов металлов основность заметно ниже. Некоторым исключением могут служить соединения свинца, у которых соотношение обратное, т. е. $V_{Pb-F} > V_{Pb-O}$ за счет резкого падения ионности связей в PbO по сравнению с PbF₂.

При повышении заряда катиона в соединении и соответствующем уменьшении его эффективного радиуса, а также уменьшении ионности связи (при переходе от соединений активных металлов к менее активным) также наблюдается уменьшение основности. Действительно, как следует из табл. 7.1, наблюдается (для тех соединений, для которых рассчитаны значения параметров основности и кислотности) качественная корреляция (антибатность) в изменении величин V_{M-A} и χ . Так, среди оксидных ПОМ наибольшими значениями χ обладает WO₃, а наименьшими – La₂O₃ (наименее употребляемые из ПОМ), в то время как HfO₂ и Al₂O₃ – амфотерные оксиды с промежуточными значениями χ являются наиболее часто применяемыми в качестве ПОМ.

Значения χ сульфидных и фторидных ПОМ заметно (на ~ 0,5-0,6 единиц) выше по сравнению со значениями для оксидов тех же металлов, т. е. они существенно кислотнее по сравнению с оксидными ПОМ. Неудивительно, что те же промежуточные значения χ (1,8-2,1) приходится на фториды магния и кальция, которые достаточно широко используются в качестве ПОМ, в то время как применение AlF₃ и HfF₄, которые обладают высокой кислотностью, проблематично.

7.2. Химическая устойчивость материалов и кислотность-основность соединений

Основно-кислотные свойства ПОМ сказываются на их эксплуатационных характеристиках и свойствах получаемых из них покрытий. Дело в том, что все соединения как бы „стремятся” максимально сбалансировать свои основные и кислотные свойства, в том числе и путем изменения своего состава. Так, оксид свинца, PbO, обладающий довольно высоким значением основности, при хранении на воздухе частично окисляется:



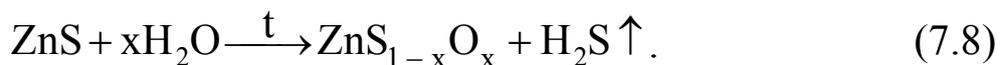
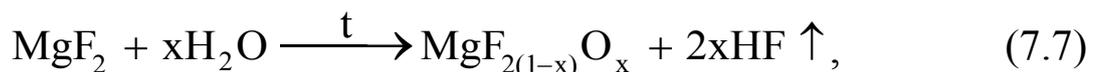
что обусловлено меньшим значением основности PbO_2 ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,133\text{нм}$, $r_{\text{Pb}^{4+}} = 0,092\text{нм}$).

Ещё более серьёзные проблемы возникают при использовании оксидных ПОМ с выраженными кислотными свойствами, в частности TiO_2 . При термообработке, в т. ч. при испарении в вакууме происходит частичное восстановление Ti(IV) до Ti(III) по схеме:



с уменьшением кислотности оксида $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,056\text{нм}$, $r_{\text{Ti}^{3+}} = 0,081\text{нм}$). Это неизбежно приводит к возникновению электронных дефектов и в покрытии к резкому повышению его оптического поглощения.

Что касается фторидных и халькогенидных ПОМ, в этом случае возникает другая проблема. Она связана с процессами гидролиза при хранении и термообработке в атмосфере, всегда содержащей пары воды (даже в крайне низких количествах). Поскольку оксиды обладают наибольшими значениями основности, фториды и халькогениды с преимущественно кислотными свойствами подвергаются гидролизу с частичным замещением ионов F^- либо X^{2-} (X^{2-} – халькогенид-ион) на O^{2-} по схемам:



При этом происходит повышение основности ПОМ и, как следствие, стабилизация его состава. Аналогичный процесс имеет место и в случае PbF_2 , обладающего достаточно высокой основностью. Однако, поскольку основность PbO в этом случае ниже, чем у PbF_2 , стабилизация его состава с частичным замещением $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ сопряжена с некоторым усилением кислотности.

Наличие оксидных примесей во фторидных и халькогенидных ПОМ отрицательно сказывается на свойствах материалов. В результате нарушается технологичность процесса испарения в вакууме, снижается качество наносимых покрытий из-за испарения оксидных

примесей либо продуктов их взаимодействия с испарителем. Серьёзность проблемы оксидных примесей во фторидных и халькогенидных ПОМ признают как научные работники, так и производственники. Указанные недостатки ПОМ, связанные с несбалансированностью их основно-кислотных свойств, в принципе устранимы двумя способами: 1. Введение легирующих добавок в базовый ПОМ. 2. Коренное преобразование ПОМ вплоть до создания нового материала.

Рассмотрим указанные подходы и результаты их применения на конкретных примерах. Общеизвестным является факт широкого применения "оптической пары" ПОМ – магний фторида ($n = 1,38$) и цинка сульфида ($n = 2,30$) – в интерференционных покрытиях различного назначения. Общим недостатком их является наличие оксидных примесей – от десятых долей до единиц процента. В наших работах [8-11] в качестве добавок к MgF_2 использованы фториды лантанидов (LaF_3 , NdF_3 , LuF_3 и ScF_3), а к ZnS – сульфиды лантанидов (Sm_2S_3 , Gd_2S_3 , Dy_2S_3). Как установлено нами, сущность воздействия добавок заключается в их обменной твердофазной реакции с оксидными примесями по кислотно-основному механизму:



где Ln – лантаниды (либо Sc). Протеканию этих реакций способствуют повышенная температура, инертная (с крайне низким давлением паров воды) атмосфера, а также образование прочных соединений типа оксофторидов (оксосульфидов). Именно последние служат малоактивной формой, с которой связываются ионы O^{2-} ; более того, даже в случае их взаимодействия с материалом испарителя (лодочки) образуются малолетучие продукты, не загрязняющие покрытие.

Применение легирующих добавок к ПОМ кардинально изменяет как сам исходный материал, так и получаемые из него тонкопленочные покрытия, намного улучшая их оптические (прозрачность) и особенно эксплуатационные (механическая прочность и климатическая стойкость) свойства (табл. 7.2).

Не исключено, что легирующие добавки, кроме связывания оксидной примеси, оказывают ещё стабилизирующее стехиометрию действие. Второй вариант достижения сбалансированности основных и кислотных свойств заключается в конструировании нового ПОМ в

форме сложного соединения (фторида, оксида, сульфида) из бинарных соединений, каждое из которых характеризуется преобладанием либо основных, либо кислотных свойств. Одним из наиболее удачных исторических примеров такого рода конструирования является криолит Na_3AlF_6 – сложный фторид, давно уже ставший в один ряд с традиционными бинарными фторидами металлов [2]. Его компоненты NaF и AlF_3 обладают преимущественно основными (NaF) и кислотными (AlF_3) свойствами. Из-за этого они обладают гигроскопичностью (особенно, AlF_3) и весьма значительной растворимостью. Все эти недостатки устраняются в сложном фториде натрия и алюминия, кроме, пожалуй, некоторого различия в летучести компонентов, что обуславливает заметную инконгруэнтность процесса испарения.

Таблица 7.2

Состав ПОМ с легирующими добавками и свойства полученных покрытий в сопоставлении со стандартными материалами

Химический состав	Тип образца	Фазовый состав	Свойства покрытий		
			Показатель преломления	Коэффициент рассеяния, %	Механическая прочность, об./группа
MgF_2	Исходный ПОМ	MgF_2	1,38	0,06	2500 / 1
	Остаток	MgF_2			
	Покрытие	MgF_2			
MgF_2 - ScF_3	Исходный ПОМ	$\text{MgF}_2, \text{ScF}_3, \text{ScOF}$	1,40	0,03	17000 / 0
	Остаток	$\text{MgF}_2, \text{Sc}_2\text{O}_3$			
	Покрытие	MgF_2			
MgF_2 - LuF_3	Исходный ПОМ	$\text{MgF}_2, \text{LuF}_3, \text{LuOF}$	1,43	0,05	16000 / 0
	Остаток	$\text{MgF}_2, \text{LuOF}$			
	Покрытие	$\text{MgF}_2, \text{p/a}^*$			

ZnS	Исходный ПОМ	ZnS($\alpha+\beta$)	2,30	0,2	2600 / 1
	Остаток	ZnS($\alpha+\beta$)			
	Покрытие	ZnS(α)*			
ZnS- Gd ₂ S ₃	Исходный ПОМ	ZnS(β)*, Gd ₂ S ₃ , Gd ₂ O ₂ S	2,38	0,05	22000 / 0
	Остаток	ZnS($\alpha+\beta$), Gd ₂ S ₃ , Gd ₂ O ₂ S			
	Покрытие	ZnS(α), p/a			

Примечание: *p/a – рентгеноаморфная компонента, α – ZnS – сфалерит, β –ZnS– вюртцит

Проблема создания новых ПОМ на основе сложных соединений детально рассмотрены в обзоре [5], в котором приведены данные о преимущественно сложных оксидах и халькогенидах металлов. Из них заслуживает внимание ПОМ состава Sm₂Ti₂O₇, состоящий из „основного” Sm₂O₃ и „кислотного” TiO₂ с близкими T_{усл}. Благодаря сбалансированности основных и кислотных свойств сложный оксид в покрытии проявляет исключительно высокую прозрачность (коэффициент рассеяния 0,04% по сравнению с 0,17% для покрытия из TiO₂) и механическую прочность (группа 0) [8]. В этом случае также не следует исключать доокисляющую роль Sm₂O₃ и действия структурного фактора (рентгеноаморфность) покрытия.

Из сложнофторидных ПОМ, разработанных в последние годы, следует отметить BaY₂F₈ [8], BaMgF₄ [12], PbHfF₆ и некоторые другие. В обоих случаях компонентами служат BaF₂, PbF₂ с весьма высокой основностью (особенно BaF₂) и YF₃, MgF₂ и HfF₄, обладающие достаточно высокой кислотностью, (особенно HfF₄). Главной проблемой в этом случае является конгруэнтность испарения, которой почти идеально отвечает система BaF₂-MgF₂ благодаря идентичности T_{усл} компонентов. Разработанные по двум указанным подходам материалы испытаны для создания многослойного (интерференционного) покрытия на подложке из германия. Покрытие из разработанных ПОМ существенно превосходит покрытие из стандартных ПОМ YF₃ и ZnS: действительно, при почти одинаковом значении коротковолновой границы длинноволновая граница области прозрачности покрытия простирается существенно дальше (соответственно, 12,5 и

11,5 мкм). В целом, область прозрачности покрытия охватывает рабочий диапазон ИК – технологических лазеров (10,6 мкм)

При этом следует учитывать влияние кинетических факторов и роль поверхностей раздела покрытие – подложка, в том числе возможность изменения физического состояния ПОМ (стеклообразование) либо степени дисперсности (наноструктурирование), что может существенно сказываться на свойствах покрытия.

Так, для целого ряда сложных халькогенидов (табл. 7.3) проанализирован характер изменения коротковолнового края (λ_1) области прозрачности тонкопленочных покрытий по сравнению с исходными ПОМ. В подавляющем большинстве случаев покрытий (рентгеноаморфных либо содержащих выраженную рентгеноаморфную компоненту) наблюдается чёткий гипсохромный сдвиг значений λ_1 по сравнению с таковыми для исходных ПОМ.

Лишь в случае ПОМ, стеклюющихся в исходном состоянии, сдвиг носит батохромный (по отношению к ПОМ в кристаллическом состоянии) характер; если же сравнение вести по отношению к стеклообразному состоянию, то также можно говорить о существенном гипсохромном сдвиге. Бросается в глаза тот факт, что к стеклованию предрасположены ПОМ с выраженными кислотными свойствами [13], в то время как более сбалансированные по основно-кислотным свойствам вещества склонны лишь к образованию рентгеноаморфных пленочных структур.

Заметный гипсохромный сдвиг величины λ_1 в настоящее время объясняется влиянием размерного фактора в наноструктурах, которые, очевидно, образуются в тонкопленочных покрытиях. Поскольку наноструктурирование, как и стеклообразование, являются кинетическими процессами, установить однозначную их взаимосвязь с параметрами основности-кислотности пока не представляется возможным.

Таким образом, термические характеристики (температуры плавления, кипения) веществ, используемых в качестве пленкообразующих материалов, достигают максимальных значений для соединений определённых элементов. В случае оксидов – это HfO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , для фторидов – CaF_2 , SrF_2 , LaF_3 , в случае сульфидов – ZnS , т. е. для соединений со слабо выраженными основными и кислотными свойствами. Это указывает на важность оценки основности (кислотности) соединения при выборе его в качестве пленкообразующего материала.

Таблица 7.3

**Гипсохромный сдвиг коротковолнового края области
прозрачности тонкопленочных покрытий бинарных и сложных
халькогенидов металлов в сравнении с поликристаллическими
материалами λ_1 , (нм)**

Соединение	ПОМ	Покрытие	Соединение	ПОМ	Покрытие
Tl ₂ S	1100	970	MnIn ₂ S ₄	720	650
Sb ₂ S ₃	770	630	CdGaSe ₄	640	550
In ₂ Se ₃	800	570	CdIn ₂ S ₄	550	540
SnS	1040	660	CdIn ₂ Se ₄	800	680
Tl ₂ SbS ₂	880	700	EuGa ₂ S ₄	500	350
Tl ₄ SnS ₃	1220	920	EuGa ₂ Se ₄	500	390
Tl ₂ SnS ₃	710	600	EuIn ₂ S ₄	520	430
Tl ₄ GeS ₄	610	460	GeSe ₂ ¹⁾	480	500
Tl ₄ GeSe ₄	800	750) Tl ₂ Ge ₂ S ₅ ²⁾	470	510
Zn ₂ GeS ₄	420	400	3) Tl ₂ Ge ₂ Se ₅	600	660
ZnIn ₂ Se ₄	730	670			

В стеклообразном состоянии: ¹⁾– 650; ²⁾–580; ³⁾–780 нм

Выводы

1. Установлена взаимосвязь между стабильностью состава ПОМ в различных условиях и их основно-кислотными характеристиками. Соединения с преобладанием фактора кислотности сильнее подтверждены изменению состава (отклонение от стехиометрии, гидролиз), чем основные либо сбалансированные по основности-кислотности.
2. Предложены два основных направления повышения сбалансированности кислотности и основности в ПОМ, а значит, стабильности и уровня оптических и эксплуатационных свойств получаемых из них покрытий: а) применение легирующих добавок с кислотными свойствами для устранения оксидных примесей во фторидных и халькогенидных ПОМ; б) использование в качестве ПОМ сложных фторидов, оксидов и халькогенидов, в которых основно-кислотные свойства компонентов максимально сбалансированы.
3. Представлены примеры наиболее успешных в практическом аспекте решений, основанных на принципе основности-кислотности.

Список использованной литературы

1. Зинченко В. Ф. Оптимизация состава пленкообразующих материалов и свойств тонкопленочных покрытий интерференционной оптики на основе принципа основности–кислотности. / [В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин, В. П. Соболев и др.]. // Оптический журн. – 2012. – Т. 79, № 7. – С. 75-83.
2. Бубис И. Я. Справочник технолога–оптика. / [Под общ. ред. Кузнецова С.М. и Окатова М.А.]. – Л.: Машиностроение, 1983. – 414 с.
3. Абельсиитов Г. А. Технологические лазеры: справочник. Т.2. / [Под общ. ред. Абельсиитова Г.А.]. – М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.
4. Окатов М. А. Справочник технолога-оптика. / [Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп.]. – СПб.: Политехника, 2004. – 679 с.
5. Зинченко В. Ф. Научные основы прогнозирования и создания пленкообразующих материалов для интерференционной оптики./ В. Ф. Зинченко. // Оптический журнал. – 2006. – Т. 73, № 12. – С. 72–77.
6. Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories // Leybold Optics GmbH catalogue, Alzenau, 2003. – 87 p.

7. Handbook of Infrared Optical Materials // P. Klocek (Ed.), New-York. Basel. Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991. – 613 p.
8. Зінченко В. Ф. Плівкоутворюючі матеріали та багат шарові покриття інтерференційної оптики ІЧ–технологічних лазерів. / [В. Ф. Зінченко, В. П. Антонович, І. Р. Магунов та ін.] // Наука та інновації. – 2009. – Т.5, № 6. – С. 5-10.
9. Зінченко В. Ф. Розробка і властивості фторидних матеріалів й покриттів для оптичних систем, що функціонують у екстремальних умовах. / [В. Ф. Зінченко, Г. І. Кочерба, Є. В. Тімухін та ін.]. // Вісник УМТ. – 2009. – №1(2). – С. 66-86.
10. Zinchenko V. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development. / V. Zinchenko. // J. Fluorine Chemistry. – 2010. – V. 131,iss. 2. – P.159-164.
11. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I., Markiv V. Ya., Belyavina N.M. Influence of Ln_2S_3 (Ln – Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide. / V. F. Zinchenko, N. O. Chivireva, G. I. Kocherba, V. Ya. Markiv, N. M. Belyavina. // Chemistry of Metals and Alloys. – 2010. – V. 3, iss. 3/4. – P. 75-82.
12. Патент України № 95555. Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Мозкова О. В., Горштейн Б. А. Матеріал для нанесення шарів з низьким показником заломлення для інтерференційних покриттів. – Опубл.: 25.12.14., Бюл. 24.
13. Zinchenko V. F. Optical transparency regions of GeS_2 and GeSe_2 based vitreous materials. / V. F. Zinchenko. // Functional Materials. – 1999. – V.6, №4. – P. 1-4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предпринята попытка установления единого критерия кислотности-основности твердофазных (преимущественно, оксидных) систем, водных растворов и солевых (преимущественно, галогенидных) расплавов, который базируется на природе частиц, являющихся носителями кислотных и основных свойств.

В твердофазных оксидных системах частицей, которая несет "ответственность" за основные свойства, традиционно считается ион O^{2-} , и потому в этом случае следует говорить об оксокислотности и оксоосновности. В качестве меры оксокислотности предложено считать электроотрицательность оксидов по ионам O^{2-} ; она рассчитана (аналогично электроотрицательности по электрону для атомов элементов) из термодимических данных для бинарных оксидов и их сложных соединений. Как и в случае атомов элементов, значение электроотрицательности "молекул" оксидов не является строго постоянным и зависит от многих факторов: кислотно-основной функции оксида, типа сложного оксида (мета-, орто-) и т.д. На основе значений электроотрицательностей оксидов возможна полуколичественная (порой количественная) оценка термической прочности (энтальпии образования) сложных оксидов из бинарных соединений. Значительную трудность представляет определение оксокислотности гидроксидов в связи с неоднозначностью электроотрицательности воды как амфотерного оксида. В целом, однако, можно с уверенностью говорить о нивелирующей, т. е. ослабляющей кислотно-основные различия оксидов, роли воды. Весьма дискуссионным является предположение о превалировании кислотных свойств воды, о чем говорит более сильное влияние воды на снижение основных свойств оксидов по сравнению с кислотными. Способность к гидратации не только оксидов, но солей и гидроксидов является отражением тенденции к дальнейшему нивелированию их кислотно-основных свойств в направлении к амфотерности как наиболее устойчивого состояния. С позиций электроотрицательности сложных оксидов (солей кислородсодержащих кислот) рассмотрены процессы их гидролиза и растворения, являющихся с чисто энергетической точки зрения вынужденными процессами. Показана возможность дальнейшего взаимодействия сложных оксидов, движущей силой которого является стремление к выравниванию электроотрицательностей.

Переход от оксидных систем к бескислородным (галогенидным, сульфидным и т. д.) и, соответственно, к галогено- (сульфидо- и т. д.) – кислотности весьма затруднителен. Проблема заключается в том, что практически отсутствуют надежные термодимические данные для оксо-

галогенидов и оксосульфидов элементов. Если исходить из общих представлений, электроотрицательность (кислотность) галогенидов и сульфидов должна быть выше, чем у оксидов соответствующих элементов. Однако, в целом, общая шкала электроотрицательности соединений пока остается далекой от завершения.

Своеобразным мостиком между оксидными и бескислородными системами может служить предложенная электростатическая концепция основности, применимая к веществам с ионной структурой (оксиды и гидроксиды активных металлов, соли бескислородных и кислородсодержащих кислот). Она основана на размерно-зарядовых характеристиках ионов, составляющих структуру соединения. Разработанная концепция выстраивает ионные соединения в ряд кислотности-основности, невзирая на их катионный и анионный состав, из которого следует значительное подобие по основности таких веществ, как фториды, гидроксиды и карбонаты (сильноосновные), галогениды (кроме фторидов), сульфаты, перхлораты, нитраты, метафосфаты (слабоосновные) и т. д. Оксиды и нитриды обладают рекордно высокими значениями основности. На основе концепции основности (как электроотрицательности для сложных оксидов) стало возможным прогнозирование растворимости и способности к гидролизу солей бескислородных кислот. Так, получила свое логичное объяснение минимальная растворимость LiF и CaF_2 среди фторидов, а KCl , RbBr , CsI , BaCl_2 – среди прочих галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Становится возможной качественная оценка способности к взаимодействию и образованию сложных галогенидов из бинарных соединений с ионной структурой, и более того – прогнозирование термической прочности сложных соединений по величине разности основностей.

Аналогичный подход применен к оценке растворимости соединений в солевых расплавах, не содержащих общих ионов с растворяемым веществом. В случае "плохих" расплавов-растворителей процессы обменных реакций становятся возможными благодаря энтропийной составляющей, что налагает ограничения на растворимость. По величине суммарной разности основностей, в принципе, возможна сравнительная оценка уровня растворимости различных веществ в солевых расплавах различной природы.

В целом, конечная цель – создание единой системы кислотности-основности для неорганических веществ и систем различной природы – пока не достигнута, однако, хочется верить, что она стала несколько ближе.

Наукове видання

ЗІНЧЕНКО Віктор Федосійович
МЕНЧУК Василь Васильович
АНТОНОВИЧ Валерій Павлович
ТІМУХІН Єгор Володимирович

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

МОНОГРАФІЯ
(російською мовою)

За редакцією авторів

Підп. до друку. 10.10.2016. Формат 60x84/16.

Ум. друк. арк. 8,72.

Тираж 100 пр. Зам. № 1435.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет

імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua