

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

**ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ГОМОЯДЕРНЫХ (ПРОСТЫХ  
ВЕЩЕСТВ) И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
И ИХ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ  
И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ)**

*Ключевые слова: химическая связь, ковалентность, металличность, ионность, Периодическая система, материал, оксид, кислота, основание, кислотно-основные свойства, окислительно-восстановительные свойства.*

*Рассмотрено влияние типа химической связи гомоядерных материалов и их характеристических гетероядерных производных (оксидов, гидроксидов и кислот), на специфику их окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств. Показано, что восстановительные свойства гомоядерных соединений определяются преобладанием степени металличности, окислительные – степени ковалентности химической связи, а при переходе от сильноосновных оксидов к сильнокислотным падает роль степеней металличности и ионности связи.*

*Key words: chemical bond, covalent character, metallic character, ionic character, Periodic table, material, oxide, acid, base, acid-base properties, reduction-oxidation properties.*

*The effect of chemical bond type in homonuclear materials and their characteristic heteronuclear derivatives (oxides, hydroxides and acids) on specific nature of their reduction-oxidation and acid-base properties was investigated. It was shown that reduction properties of homonuclear compounds are determined by the dominant metallic character of chemical bond, oxidation properties – by the dominant covalent character, while upon transition from oxides forming strong bases to oxides forming strong acids the role of metallic and ionic characters decreases.*

Целью настоящей работы является оценка влияния химической связи гомо- и некоторых гетероядерных соединений на их основе на их характеристические (окислительно-восстановительные и кислотно-основные) свойства.

В соответствии с соотношением компонент гомоядерной связи все «простые вещества» или точнее гомоядерные соединения делятся на два основных класса: *неметаллические ковалентные* (молекулярные: низко-, олиго- и высокомолекулярные, включая трехмерные монокристаллы или полимерные тела) и *металлические*. Первые характеризуются (табл.1) [1] превышением ковалентной компоненты связи ( $C_K$ ) над металлической ( $C_M$ ) и находятся в правой стороне Периодической системы (ПС) гомоядерных связей, вторые – наоборот и находятся в левой стороне ПС. В результате, их характеристические свойства будут отличаться (нами берется соотношение  $C_M/C_K$ , т.к.  $C_K$  не может быть равным нулю).

Известно, что металлы обычно выступают как восстановители, а неметаллы как окислители, хотя в зависимости от партнера последние могут выступать и в качестве восстановителей. Причем, в отличие от гетероядерных (бинарных и сложных) соединений в целом гомоядерные характеризуются тем, что им присущи, прежде всего, окислительно-восстановительные свойства. Это можно связать с наличием (см. табл.1) у металлических соединений (типа  $K_M$ ) невысоких значений электроотрицательностей (ЭО) и делокализованных обобществленных электронов (ОЭ), слабо связанных с атомным остовом, предопределяя их большую способность к отдаче (или восстановлению электронной оболочки электроотрицательного элемента). В свою очередь, неметаллические ковалентные соединения (типа  $O_2$ ) характеризуются высокими значениями ЭО, высокой локализацией ОЭ между атомными остовами и энергией их связи, предопределяя их большую способность к восстано-

**Таблица 1 – Периодическая система гомоядерных химических связей элементов и основных типов исходных металлических и неметаллических соединений и материалов их основе [1]**

1	2											13	14	15	16	17	
Li <sub>M</sub> <u>76,57</u> 23,42	Be <sub>M</sub> <u>60,31</u> 39,69		Be <sub>M</sub> 1 <u>60,31</u> 2 39,69 3	1-обозначение элемента где м-металл			[C] <sub>n</sub> <sup>1,2,3</sup> <u>31,65</u> 68,35			где, n степень полимериза ции 1,2,3- мерность структуры			[B] <sub>n</sub> <sup>3</sup> <u>48,97</u> 51,03 ☆	[C] <sub>n</sub> <sup>3</sup> <u>31,65</u> 68,35 ☆	N <sub>2</sub> <u>21,20</u> 78,80	O <sub>2</sub> <u>10,60</u> 89,40	F <sub>2</sub> <u>0</u> 100
Na <sub>M</sub> <u>77,48</u> 22,51	Mg <sub>M</sub> <u>66,74</u> 33,26	☆ - полупроводники										Al <sub>M</sub> <u>55,48</u> 44,52	[Si] <sub>n</sub> <sup>3</sup> <u>49,73</u> ☆ <u>50,27</u>	☆ [P] <sub>n</sub> <sup>2</sup> , P <sub>4</sub> <u>43,38</u> 56,62	☆ S <sub>8</sub> , [S] <sub>n</sub> <sup>1</sup> <u>34,25</u> 65,75	Cl <sub>2</sub> <u>26,21</u> 73,79	
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
K <sub>M</sub> <u>79,33</u> 20,67	Ca <sub>M</sub> <u>73,49</u> 26,51	Sc <sub>M</sub> <u>67,75</u> 32,25	Ti <sub>M</sub> <u>64,38</u> 35,62	V <sub>M</sub> <u>58,84</u> 41,16	Cr <sub>M</sub> <u>56,49</u> 43,51	Mn <sub>M</sub> <u>56,16</u> 43,84	Fe <sub>M</sub> <u>55,98</u> 44,02	Co <sub>M</sub> <u>53,33</u> 46,67	Ni <sub>M</sub> <u>53,20</u> 46,80	Cu <sub>M</sub> <u>50,67</u> 49,33	Zn <sub>M</sub> <u>53,45</u> 46,54	Ga <sub>M</sub> <u>55,76</u> 44,24	[Ge] <sub>n</sub> <sup>3</sup> <u>50,54</u> 49,46	As <sub>M</sub> [As] <sub>n</sub> <sup>2</sup> <u>46,84 46,71</u> ☆ <u>53,16 54,29</u>	[Se] <sub>n</sub> <sup>1</sup> ☆ <u>Se</u> <sub>8</sub> <u>34,79</u> 65,29	Br <sub>2</sub> <u>28,94</u> 71,06	
Rb <sub>M</sub> <u>80,49</u> 19,50	Sr <sub>M</sub> <u>75,69</u> 24,31	Y <sub>M</sub> <u>69,64</u> 30,36	Zr <sub>M</sub> <u>66,86</u> 33,14	Nb <sub>M</sub> <u>63,57</u> 36,43	Mo <sub>M</sub> <u>61,29</u> 38,71	Tc <sub>M</sub> <u>58,46</u> 41,54	Ru <sub>M</sub> <u>58,48</u> 41,51	Rh <sub>M</sub> <u>55,78</u> 44,22	Pd <sub>M</sub> <u>61,35</u> 38,65	Ag <sub>M</sub> <u>60,89</u> 39,11	Cd <sub>M</sub> <u>57,88</u> 42,12	In <sub>M</sub> <u>56,36</u> 43,64	☆ Sn <sub>M</sub> <u>54,38</u> 45,62	Sb <sub>M</sub> [Sb] <sub>n</sub> <sup>2</sup> <u>51,04 49,93</u> 48,96 50,07 ☆	[Te] <sub>n</sub> <sup>1</sup> <u>45,08</u> 54,92 ☆	I <sub>2</sub> <u>40,76</u> 59,24	
													☆ [Sn] <sub>n</sub> <sup>3</sup> <u>52,33</u> 47,67				
Cs <sub>M</sub> <u>81,41</u> 59,24	Ba <sub>M</sub> <u>76,02</u> 23,98	La <sub>M</sub> <u>69,85</u> 30,15	Hf <sub>M</sub> <u>67,29</u> 32,71	Ta <sub>M</sub> <u>64,36</u> 35,64	W <sub>M</sub> <u>61,52</u> 38,48	Re <sub>M</sub> <u>58,82</u> 42,18	Os <sub>M</sub> <u>58,79</u> 41,21	Ir <sub>M</sub> <u>56,31</u> 43,69	Pt <sub>M</sub> <u>61,39</u> 38,60	Au <sub>M</sub> <u>61,39</u> 38,43	Hg <sub>M</sub> <u>58,84</u> 41,13	Tl <sub>M</sub> <u>57,48</u> 42,52	Pb <sub>M</sub> <u>55,02</u> 44,98	Bi <sub>M</sub> <u>52,80</u> 47,20	Po <sub>M</sub> <u>50,62</u> 49,38	At <sub>2</sub> <u>44,31</u> 55,69	

влению. Гомосоединения, лежащие на границе раздела металл-неметалл (см. табл.1) иногда называют «амфотерными» [2], которые видимо, обладают промежуточными свойствами. Таким образом, восстановительные свойства гомоядерных соединений определяются *повышенной степенью металличности, а окислительные - повышенной степенью ковалентности химической связи, предопределяющих и разницу в их металлической и неметаллической структурах.*

При этом отличительной особенностью этих двух классов соединений является образование из них соответствующих характеристических гетероядерных соединений (оксидов и гидроксидов), сопровождающиеся окислительно-восстановительными реакциями или нейтрализацией в широком смысле слова [2]. Хотя традиционно под нейтрализацией понимается взаимодействие кислоты и щелочи [3].

Эффективность развития подобных подходов в оценке влияния соотношения компонент химической связи на структуру и различные свойства веществ и материалов демонстрировались нами и ранее [4,5].

В свою очередь эти характеристические гетероядерные соединения в виде оксидов, галогенидов и гидроксидов необходимо проанализировать на предмет влияния химической гетеросвязи на их кислотно-основные свойства, понимая при этом, что эти свойства у оксидов и галогенидов носят лишь потенциальный характер, определяющий их реальное проявление в гидроксидах основного или кислотного характера.

При этом влияние металлических атомных остовов гомоядерных соединений в ряду хлоридов (табл. 2) на восстановительную активность [6] свидетельствует о ее росте с бериллия к барию, что определяется закономерным ростом в этом ряду  $S_M$  и подтверждается симбатным ростом энергии Гиббса ( $\Delta G_{f,298}^0$ ). В свою очередь, в ряду галогенидов кальция (табл. 3) окислительная способность [4] гомоядерных соединений (галогенов) при переходе от молекул фтора к йоду уменьшается, что связано с уменьшением степени ковалентности и подтверждается симбатным уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G_{f,298}^0$ ).

**Таблица 2 – Компоненты химической связи и восстановительные свойства гомосоединений щелочноземельных элементов.**

Гомоядерные соединения	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Компоненты химической связи $S_M$ ( $S_K$ ), %	39,69 (60,31)	33,26 (66,74)	26,51 (73,49)	24,31 (75,69)	23,98 (76,02)
Гетероядерные соединения	BeCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
$\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	-468	-592	-750	-781	-811

Оценка кислотно-основных свойств оксидов элементов можно оценить на примере оксидов 2-го периода ПС (табл. 4) и оксидов 3-го периода ПС (табл. 5). Переход от сильноосновных оксидов к сильнокислотным [4] определяется тем, что последние характеризуются, прежде всего, повышенным значением  $S_K$  связи Э-О, а первые повышенным значением  $S_M$ . Причем при переходе от сильноосновных оксидов к сильнокислотным падает роль  $S_M$  и  $S_K$  связи, а в амфотерных оксидах сумма  $S_M$  и  $S_K$  превышает  $S_K$ .

Оценка кислотно-основных свойств оксидов 3-го периода ПС (табл. 5) свидетельствует, что в ряду от оксида натрия к оксиду серы закономерно растет  $S_K$  связи Э-О (при падении  $S_M$  и  $S_M$ ), а соответственно и ее энергия, что в итоге определяет проявление кислотных свойств у кремниевой, фосфорной и серной кислот (способность к отделению в воде протона водорода, ввиду его меньшей энергии связи с кислородом и возможностью образования соответствующих солей). При этом при переходе в этом ряду (табл. 5) в обратном

направлении растут основные свойства, определяемые ростом  $C_M$  и  $C_{II}$ , обеспечивая образование при взаимодействии оксидов магния и натрия с водой щелочей (с отщеплением OH- групп, а не катионов водорода). Амфотерный оксид алюминия характеризуется приблизительно равными значениями  $C_K$  и суммы  $C_M$  и  $C_{II}$ . В свою очередь, взаимодействие оснований и кислот приводит к их нейтрализации этих двух классов неорганических веществ с образованием соединений «промежуточного» характера, в виде солей.

**Таблица 3 – Компоненты химической связи и окислительные свойства гомосоединений галогенов**

Гомоядерные соединения	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Компоненты химической связи $C_M$ ( $C_K$ ), %	0 (100)	26,21 (73,79)	28,94 (71,06)	40,76 (59,24)
Гетероядерные соединения	CaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaBr <sub>2</sub>	CaI <sub>2</sub>
$\Delta G^\circ_{f,298}$ , кДж/моль	-1162	-750	-656	-529

**Таблица 4 – Кислотно-основные свойства оксидов 2-го периода**

Гетероядерные соединения	Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Компоненты химической связи Э-О $C_K$ , $C_M$ , $C_{II}$ , %	33,07, 25,55, 41,38	43,0, 23,62, 33,37	52,43, 22,24, 25,33	70,61, 18,91, 10,49	81,56, 15,42, 3,02
Химическая природа оксида	Сильно-основной	Амфотерный	Слабо-кислотный	Средне-кислотный	Сильно-кислотный

**Таблица 5 - Кислотно-основные свойства оксидов 3-го периода**

Оксиды	Na <sub>2</sub> O	Mg <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>
Компоненты химической связи Э-О $C_K$ , $C_M$ , $C_{II}$ , %	32,61, 25,57, 41,72	38,63, 24,35, 37,02	46,75, 23,06, 30,19	51,73, 22,35, 25,93	57,90, 21,41, 20,69	67,71, 19,58, 12,71
Химическая природа оксида	Сильно-основной	Слабо-основной	Амфотерный	Слабо-кислотный	Средне-кислотный	Средне-кислотный
Соответствующие гидроксиды и кислоты	NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Обобщая полученные в статье результаты, сформулируем следующие **выводы**:

1. Восстановительные свойства гомоядерных соединений определяются преобладанием  $C_M$ , а окислительные -  $C_K$  химической связи.
2. При переходе от сильноосновных оксидов к сильнокислотным растет  $C_K$ , падает  $C_M$  и  $C_{II}$  связи, а в амфотерном оксиде сумма  $C_{II}$  и  $C_M$  приблизительно равна или немного превышает  $C_K$ .

## Литература

- 1: *Сироткин, О. С.* Тип химической связи электропроводящие свойства гомо- и гетероядерных (оксидных) неорганических веществ. / О. С. Сироткин, Д. Ю. Павлов, А. М. Трубачева, Р. О. Сироткин // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - №10. - С.22-30.
- 2: *Угай, А. Я.* Общая и неорганическая химия. / А. Я. Угай.– М.: Высш. Шк., 1997. 527 с.
- 3: Химический энциклопедический словарь. – М. Сов. Энциклопедия, 1983. - 700 с.
- 4: *Сироткин, О. С.* Специфика электронной плотности гомоядерных связей элементов, образующих металлы и неметаллы / О. С. Сироткин, А. В. Калашников // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - №7. - С. 35-44.
- 5: *Сироткин, О. С.* К вопросу о влиянии характера химической связи на энергию межмолекулярного взаимодействия и свойства низкомолекулярных соединений на основе галогенов / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, П. Б. Шибяев // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - № 3. - С. 25-30.
- 6: *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., Изд. Центр «Академия», 2001. - 743 с.

---

© **О. С. Сироткин** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ, oleg\_sirotkin@front.ru; **Д. Ю. Павлов** – асп. той же кафедры; **А. М. Трубачева** – канд. техн. наук, ст. препод. той же кафедры, lisatrub@mail.ru; **Р. О. Сироткин** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, r\_sirotkin@mail333.com.