

УДК 543

В. Ф. Зинченко¹, В. В. Менчук²¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
86 Люстдорфская дорога, г.Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
2, Дворянская ул., г.Одесса, 65082, Украина, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ОСНОВНО-КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Установлен общий характер влияния гидратации основных и кислотных оксидов на соотношение их основно-кислотных свойств по Луксу-Флуду. В качестве параметра, отображающего выраженность кислотных свойств, предложена величина эффективной электроотрицательности оксидов и гидроксидов элементов. Показано преобладание кислотных свойств над основными у воды как амфотерного соединения. Установлен факт постепенного уменьшения электроотрицательности кислотных оксидов и ее увеличение для основных оксидов. Предложено качественное объяснение выравнивающей роли воды по отношению к оксидам.

Ключевые слова: основно-кислотные свойства, электроотрицательность, оксиды и гидроксиды, гидратация.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы основности-кислотности, наряду с такими понятиями, как ионность-ковалентность, окисление-восстановление являются основополагающими в химической науке в целом. Чаще всего в привычном для химиков исследовательском либо лабораторном процессе приходилось иметь дело с основно-кислотными свойствами водных растворов, в частности, с константами основности (pK_o) либо кислотности (pK_k) соответствующих оснований (щелочей), кислот и амфотерных гидроксидов, а также константами гидролиза ионов (катионов или анионов). Однако, с развитием химии солевых расплавов и твердофазных систем довольно длительное время происходит дивергенция принципов и понятий последних, с одной стороны, и водных систем – с другой. Особо чувствительными к такого рода различиям оказались именно понятия основности-кислотности. Так, для водных растворов в основе определения основности-кислотности по Брэнстеру-Лоури лежит способность веществ к передаче (отдаче либо принятию) протона (иона H^+): основность (В) – это способность к принятию H^+ , а кислотность (А) – это способность к отдаче H^+ . Методом спектроскопии ранее получены данные о средстве к протону ряда молекул и ионов в газообразном состоянии [1]. Из них следует, что наибольшим средством к H^+ обладают, ионы N^{3-} , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , OH^- , F^- , в то время как для молекул NF , HCN , NH_3 и CO_2 его величина значительно ниже.

Для конденсированного состояния, в первую очередь, твердофазных реакций с участием оксидов, мерой выраженности основно-кислотных свойств, по определению Лукса-Флуда, является способность к передаче (отдаче либо принятию) иона O^{2-} . При этом основанием считается вещество-донор O^{2-} , а кислотой – акцептор. В этом плане представляются важными разработки, связанные с определени-

ем т.н. «оксокислотности» в солевых расплавах, с использованием электрических цепей с кислородным электродом [2]. Интересным также является т.н. метод «металлоиндикаторов», развитый в работах Даффи [3-5]. Этим методом установлен ряд основности оксидов металлов $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3$.

Определенным мостиком между указанными подходами может служить определение по Льюису, в соответствии с которым основно-кислотные свойства определяются передачей (отдачей либо принятием) электронной пары. При этом основанием считается вещество – донор электронной пары, а кислотой вещество – акцептор электронной пары. В этом аспекте передача иона O^{2-} является, по сути, передачей электронной пары, а ионов H^+ – передачей ее «дефекта».

Впервые универсальный подход к количественному определению параметров основности-кислотности, преимущественно, для оксидов, на основе термодинамических данных (энтальпии образования) предложен в работе авторов [6]. Ими же показаны общие закономерности изменения основности-кислотности в соответствии с периодическим законом, а также сделана попытка объяснить имеющиеся аномалии. В указанной работе также подчеркнута роль воды как универсального растворителя и вещества амфотерной природы. Однако, полностью преодолеть границу раздела между водными системами (растворами) и конденсированными веществами (расплавы, жидкости, твердые фазы) пока не удалось.

Основно-кислотные свойства воды

Общеизвестно, что вода является амфотерным оксидом, т.е. проявляет как основные, так и кислотные свойства. Этот факт подтверждается значением сродства H_2O к протону [1], составляющего 724 кДж/моль и занимающего промежуточное значение между таковыми для типично основного соединения NH_3 (858 кДж/моль) и кислотного – CO_2 (530 кДж/моль).

На микроскопическом уровне амфотерность также проявляется в автопротолизе молекул воды:



т.е. диссоциации с последующей гидратацией образующихся ионов. Однако, доля ионизированных молекул составляет пренебрежительно малую величину, и подавляющая часть воды остается в молекулярном состоянии.

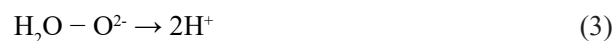
Для оценки выраженности основных либо кислотных свойств воды, а также влияния гидратации на основно-кислотные параметры соединений воспользовались удачным приемом Л.Полинга при разработке т.н. термодинамической шкалы электроотрицательности [7]. Однако, если в случае элементных веществ электроотрицательность отражает выраженность неметаллических свойств, то для соединений соответствующая величина эффективной электроотрицательности (χ) может быть взята для характеристики кислотности. В случае кислотно-основных реакций в оксидных системах роль переносчика играет ион O^{2-} . В качестве реперной точки предложен SO_3 , поскольку термодинамические данные для сульфатов металлов определены весьма надежно и для широкого круга соединений. Значение χ оксидов металлов рассчитано по формуле:

$$\chi = \chi_{\text{SO}_3} - \sqrt{|\Delta H_{\text{обр}, 298}^0|} \quad (2)$$

где $\chi_{\text{SO}_3} = 3.0$, а значение $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$ (эВ/ O^{2-}) = $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$ (Дж/моль O^{2-})/96485.

В нашей книге [6] приведены значения χ для большого числа оксидов металлов и неметаллов (последние получены вторичным расчетом). Выяснилось, что основные оксиды обладают невысокими (от 0.4 до 1.7÷1.8) значениями χ , в то время как для кислотных оксидов они ограничиваются значениями от 2.0 до 3.1. Оказалось, что для последних указанная величина зависит от формы (орто-, мета-, пиро- и др.) соответствующего сложного соединения, а также (для амфотерных соединений) – от катионной (основной) либо анионной (кислотной) функции простого оксида. Не является исключением и H_2O , правда, в этом случае, катионной функции соответствует более высокое значение электроотрицательности ($\chi = 2.04$), чем для анионной ($\chi = 1.77$) функции. Причина этого явления пока остается невыясненной. Возникает резонный вопрос, какие же свойства – основные или кислотные – являются преобладающими у воды.

С позиций оксокислотности Лукса-Флуда суть основных свойств воды заключается в отдаче иона O^{2-} по схеме:



с их последующим присоединением к молекуле А:



Проявление же кислотных свойств, напротив, заключается в присоединении O^{2-} к молекуле воды:



с последующим присоединением к катиону:



Оценим энергетические балансы описанных выше схем основного и кислотного процессов по разностям эффективных электроотрицательностей. Для процессов (3) и (4) получим: $\Delta\chi_1 = \chi_{\text{Cl}_2\text{O}_7} - \chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{к}} = 3.14 - 2.04 = 1.1$, что соответствует энергии 1.20 эВ/ O^{2-} , или ~116 кДж/моль. Для процессов (5) и (6) максимальное значение разности $\Delta\chi_2 = \chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{а}} - \chi_{\text{CS}_2\text{O}} = 1.77 - 0.34 = 1.43$. В пересчёте на энергетические единицы это составляет: $\Delta E_1 = 1.43^2 = 2.03$ эВ/ O^{2-} , или ~196 кДж/моль. Таким образом, с энергетических позиций основные свойства H_2O почти в 1.7 раза уступают кислотным.

Представляет интерес оценить вклады каждого из процессов в общий энергетический баланс. Рассмотрим схему (5) и попытаемся оценить энергию процесса в газообразном состоянии, исходя их энергий средства к протону. Известно, что $-\Delta H$ присоединения H^+ к ионам O^{2-} и OH^- составляют, соответственно, 2548 и 1671 кДж/моль. Запишем схемы процессов:



Как несложно заметить, уравнение (5) легко преобразовать к виду – [(7) + (8)], откуда $\Delta H_1 = -(\Delta H_7 + \Delta H_8) = + 4219$ кДж/моль, т.е. процесс отрыва иона O^{2-} от молекулы H_2O является сильно эндотермическим.

Аналогичным образом, уравнение (3) сводится к следующей комбинации уравнений (7) и (8), т.е. –[(8) - (7)], откуда следует, что $\Delta H_3 = \Delta H_8 - \Delta H_7 = +877$ кДж/моль.

Таким образом, хотя присоединение иона O^{2-} к молекуле H_2O также является эндотермическим процессом, однако, гораздо более выгодным энергетически по сравнению с отрывом иона O^{2-} от молекулы H_2O .

Для нивелирования столь значительных энергетических затрат требуется энергетическая компенсация за счет сопряженных процессов. Как несложно рассчитать, она составляет -4335 и -1073 кДж/моль для процессов (4) и (6), соответственно. Эти значения указывают на значительную перестройку структуры молекул кислотного оксида после взаимодействия с молекулами H_2O . Так, в случае SO_3 имеет место образование фактически новой структуры с «зачатками» ионной, а именно, $2H^+SO_4^{2-}$, что дает значительный энергетический выигрыш. Это проявляется, в частности, в резком увеличении температуры кипения H_2SO_4 по сравнению с SO_3 (от 45 до 280°C). В случае превращения $HClO_4$ из Cl_2O_7 , по сути, эндотермического соединения, происходит заметная стабилизация во вполне устойчивое соединение.

При присоединении O^{2-} к молекуле H_2O и последующего образования гидроксида металла из оксида особого превращения структуры не происходит. Так, например, Na_2O сам по себе, как и продукт его гидратации, $NaOH$ обладают ионной структурой. Поэтому температуры их кипения различаются не столь кардинально (1250 и 1380°C, соответственно).

Дополнительным аргументом в пользу большей выраженности кислотных свойств H_2O по сравнению с основными являются данные об энергиях гидратации ионов металлов и неметаллов. Поскольку катионы M^{Z+} *a priori* являются носителями кислотных свойств, а анионы A^{Z-} – основных, энергии их взаимодействия с молекулами воды (энтальпии гидратации) при сопоставимых ионных радиусах и одинаковых зарядах ионов могут дать качественную оценку соотношения кислотности-основности.

В табл. 1 представлены сравнительные данные для пар типа M^+A^- .

Таблица 1

Значения энтальпии гидратации катионов и анионов с близкими размерами и зарядами

Катион	Ионный радиус, Å	$-\Delta H_{гидр.}^{\circ}$, кДж/моль	Анион	Ионный радиус, Å	$-\Delta H_{гидр.}^{\circ}$, кДж/моль
Na ⁺	1.16	423	F ⁻	1.19	485
Rb ⁺	1.66	314	Cl ⁻	1.67	351
Cs ⁺	1.81	280	Br ⁻	1.82	318

С первого взгляда заметно преобладание $-\Delta H_{гидр.}^{\circ}$ для анионов над таковой величиной для катионов (~на 11-12 %) [8]. Если же учесть несколько большие значения ионных радиусов анионов (на 0.01-0.03Å), то это различие станет еще

больше (если пересчитать на радиус соответствующих катионов). Отсюда следует, что молекулы H_2O сильнее взаимодействуют с анионами (основаниями), чем с катионами (кислотами), т.е. это говорит о заметно более сильной выраженности кислотных свойств по сравнению с основными. По-видимому, это обусловлено особенностями электронного и пространственного строения молекул H_2O , водородных межмолекулярных связей между молекулами, характером ассоциации и др.

Влияние гидратации кислотных и основных оксидов

При взаимодействии основного и кислотного оксида, в целом, можно предположить, что электроотрицательность образующегося сложного соединения будет принимать некоторое промежуточное значение. Это положение должно соблюдаться и для процессов гидратации как частного случая основно-кислотного взаимодействия. Исходя из чисто формальных соображений, при гидратации кислотных оксидов полученный продукт реакции (гидрат любого состава) приобретает значение χ в диапазоне между χ оксида и 2.04 ($\chi_{\text{к}}$ воды). Как следует из табл. 2, рассчитанные значения электроотрицательностей закономерно уменьшаются при повышении гидратного числа, т.е. увеличении соотношения $m_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{MxOy}}$ при переходе от мета- к орто-формам кислот и, далее, к водным растворам наиболее гидратированных форм. Наблюдается корреляция между значениями электроотрицательности исходных кислотных оксидов и соответствующих гидратированных форм. Так, по мере усиления кислотности оксидов слева направо (табл. 2) возрастают значения электроотрицательности соответствующих мета-форм кислот. То же можно сказать об изменении указанного параметра для орто-форм – там, где они имеются ($\text{B(OH)}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$) либо соответствующих им гидратов мета-форм ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Следует отметить, что формулы последних могут быть записаны в виде солей оксония [8]: $\text{B(OH)}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{BO}_2^-$; $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{PO}_3^-$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{HSO}_4^-$; $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$.

Преобразование структуры вещества при гидратации особенно заметно в случае последнего из соединений: так, если HClO_4 является подвижной, легкоплавкой жидкостью ($T_{\text{пл.}} \approx -100^\circ\text{C}$), то ее моногидрат является твердым веществом с $T_{\text{пл.}} \approx 50^\circ\text{C}$. Основу структуры последнего составляет анион ClO_4^- , представляющий собой правильный тетраэдр, что придает ей особую устойчивость.

Повышение устойчивости структур оксидов неметаллов в процессе гидратации, несомненно, ослабляет их способность к дальнейшему принятию анионов O^{2-} , т.е. уменьшают их кислотные свойства и, наоборот, усиливает основные свойства. Что касается водных растворов кислотных гидроксидов, значения их электроотрицательностей уже достаточно близки к таковым для H_2O , особенно для B(OH)_3 и H_3PO_4 (~ 2.1). Аналогичное, только с обратным знаком, влияние гидратации на основно-кислотные свойства наблюдается в случае основных оксидов металлов (щелочных и щелочноземельных). Исходя из предположения (см. выше) о большей выраженности кислотных свойств H_2O по сравнению с основными, следовало бы ожидать более значительного результата процессов гидратации в данном случае. По понятным причинам усреднение значений электроотрицательности основных оксидов и воды должно ожидаемо приводить к ее увеличению до

Таблица 2

Изменение электроотрицательности оксидов элементов при их гидратации

$\chi_{\text{н.о}} = 1.77$					$\chi_{\text{н.о}} = 2.04$		
$\text{Э}_2\text{О}$	ЭО	$\text{Э}_2\text{О}_3$	ЭО_2	$\text{Э}_2\text{О}_5$	ЭО_3	$\text{Э}_2\text{О}_7$	
Li ₂ O 0.97 LiOH 1.43 LiOH ₂ O 1.79 [LiOH] 1.89		B ₂ O ₃ 2.60a(м) 2.29к(о) 2.35a(о) HBO ₂ 2.42 B(OH) ₃ 2.15 [B(OH) ₃] 2.11		N ₂ O ₅ 2.87 HNO ₃ 2.56			
Na ₂ O 0.65 NaOH 1.35 [NaOH] 1.81		Al ₂ O ₃ 1.76к 2.20a Al(OH) ₃ 2.08a 1.88к		P ₂ O ₅ 2.82 HPO ₃ 2.52 H ₃ P ₂ O ₇ 2.47 H ₃ PO ₄ 2.40 [H ₃ PO ₄] 2.10	SO ₃ 3.00 H ₂ S ₂ O ₇ 2.89 H ₂ SO ₄ 2.56 H ₂ SO ₄ ·H ₂ O 2.42 [H ₂ SO ₄] 2.32	Cl ₂ O 3.14 HClO ₄ 3.11 HClO ₄ ·H ₂ O 2.60	
K ₂ O 0.43 KOH 1.25 [KOH] 1.78	CaO 1.07 Ca(OH) ₂ 1.56 [Ca(OH) ₂] 1.88						
	SrO 0.90 Sr(OH) ₂ 1.38 Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O 1.64 [Sr(OH) ₂] 1.69						
			ZrO ₂ 2.16a Zr(OH) ₂ 2.16 ZrO ₂ ·2H ₂ O 2.16±0.21				

Примечание: о – орто-форма, м – мета-форма, (к – в форме катиона, а – в форме аниона); квадратные дужки обозначают водный раствор соединения.

значений, свойственных анионной форме воды, т.е. до ~ 1.8 . Величина же этого эффекта определяется разностью $\chi_{\text{H}_2\text{O},\text{к}} - \chi_{\text{MxOy}}$.

Действительно, изменение χ при превращении оксидов в гидроксиды, как χ самих гидроксидов происходит закономерным образом: величина $\chi_{\text{Me(OH)}_x}$ в целом значительно выше по сравнению с χ оксидов и уменьшается сверху вниз, в то время как $\Delta\chi$ возрастает. Таким образом, с усилением основных свойств оксидов эффект процесса гидратации усиливается, однако, ряд основности (хотя и в не столь выраженном, как для оксидов, виде) в целом, сохраняется. Начиная с Na_2O и, далее, к K_2O , изменение χ превышает его значение для исходных оксидов. Эффект дальнейшей гидратации при переходе к растворам гидроксидов металлов уже не столь значителен, однако, все же больше, чем в случае кислотных оксидов. Возникает резонный вопрос, в чем заключается причина столь драматического влияния H_2O на основно-кислотные свойства основных оксидов.

Дело в том, что, в отличие от взаимодействия кислотных оксидов с водой в случае гидратации основных оксидов в их структуре происходит замена ионов O^{2-} на ионы OH^- , обладающие, в силу меньшего заряда, значительно меньшей основностью и большей кислотностью. В силу большей ионности связей металл-неметалл в гидроксидах щелочных металлов по сравнению с их оксидами энергетический эффект заметнее, чем в гидроксидах щелочноземельных металлов.

Наиболее запутанная картина наблюдается с гидратацией амфотерных оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) из-за неопределённости основно-кислотной функции воды. В итоге, определённых выводов о влиянии гидратации на электроотрицательность сделать весьма затруднительно. Во всяком случае, эффект в этом случае весьма незначителен из-за наложения амфотерности H_2O на аналогичные свойства оксидов.

Следует обратить внимание на еще один аспект, а именно, взаимосвязь электроотрицательности оксидов и гидроксидов, с одной стороны, и параметров основности ($\text{p}K_o$) и кислотности ($\text{p}K_k$) водных растворов гидроксидов [9].

В табл. 3 представлены данные об указанных параметрах основных и кислотных гидроксидах (дополнительно приведены и данные об оксидах).

Из приведенных данных видно, что с увеличением основности гидроксидов металлов симбатно уменьшаются значения $\text{p}K_o = -\lg K_o$, т.е. усиливаются основные свойства водных растворов. Некоторое несоответствие в случае Sr(OH)_2 по-видимому, связано со ступенчатым характером диссоциации этого двухкислотного основания. То же, очевидно, касается и Ca(OH)_2 , обладающего завышенным значением $\text{p}K_o$. При рассмотрении ряда кислотных гидроксидов (кислот) симбатность в изменении χ и $\text{p}K_k$ не вызывает сомнений. Действительно, наиболее сильная из кислородсодержащих кислот, HClO_4 обладает наиболее высокой электроотрицательностью.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены основно-кислотные свойства оксидов элементов с позиций концепции Лукса-Флуда («оксокислотности») и предложен параметр электроотрицательности для их количественной характеристики. Ее значения закономерным образом изменяются в зависимости от положения элемента в периодической си-

Таблица 3

**Взаимосвязь электроотрицательности оксидов / гидроксидов элементов
и основно-кислотных параметров их водных растворов**

Основания			Кислоты		
Соединение	χ	pK_o	Соединение	χ	pK_o
Li_2O	0.97		Cl_2O_7	3.14	
$LiOH$	1.47	0.36	$HClO_4$	3.11	-8.0
Na_2O	0.65		N_2O_5	2.87	
$NaOH$	1.35	-0.18	HNO_3	2.77	-1.43
K_2O	0.43		SO_3	3.00	
KOH	1.25	-0.46	H_2SO_4 (I-II ст.)	2.56	1.95
CaO	1.07		P_2O_5	2.82	
$Ca(OH)_2$	1.56	1.23	H_3PO_4 (I ст.)	2.61	2.14
SrO	0.90				
$Sr(OH)_2$	1.38	0.83			

стеме. Показан факт и установлены причины преобладания кислотных свойств над основными у воды как соединения с амфотерными свойствами. В процессе гидратации в ряду оксид – гидроксид – гидрат гидроксида – водный раствор наблюдается закономерное уменьшение электроотрицательности в случае кислотных оксидов и ее возрастание – в случае основных оксидов, причем, более резкое – для последних. Показана стабилизирующая и выравнивающая основно-кислотные различия роль воды по отношению к оксидам металлов и неметаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huheey J.E.* Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York: Harper & Row, Publishers, 1983. – 889 p.
2. Чергинцев В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. – Харьков: Монокристаллы, 2004. – 437 p.
3. *Duffy J.A., Ingram M.D.* Establishment of optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts and glasses // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1971. – Vol.93, N 24. – P.6448-6454.
4. *Duffy J.A.* Optical basicity: a practical acid-base theory for oxides and oxyanions // *J. Phys. Chem. Education.* – 1996. – Vol. 78, N 12. – P.1138-1142.
5. *Duffy J.A.* Relationship between optical basicity and thermochemistry of silicates // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 7641-7645.
6. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
7. *Pauling L.* The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals—An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca: Cornell University Press, 1960. –655 p.

8. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.1. М.: Химия, 1965. – 519 с.
9. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А Лидин. М.: Химия, 1987. – 320 с.

Стаття надійшла до редакції 21.06.2018

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук²

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Одеський національний університет ім.І.І. Мечникова, 2 Дворянська вул., м. Одеса, 65082, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

**ВПЛИВ ГІДРАТАЦІЇ НА ОСНОВНО-КИСЛОТНІ
ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ**

Розглянуто різні визначення(за Брьонстедом – Лоурі,Луксом – Флудом, Льюїсом) основності –кислотності для систем різного типу. Показано потребу й можливість встановлення загального підходу щодо визначення зазначеного параметру для бінарних сполук типу оксидів та гідроксидів(основ та кислот) елементів. Встановлено загальний характер впливу гідратації оксидів елементів на співвідношення їхніх основно-кислотних властивостей за Луксом-Флудом. Як параметр, що відображає рівень кислотних властивостей, запропоновано застосовувати величину ефективної електронегативності, розраховуваної за методом, аналогічним до методу Л. Полінга щодо елементів. За базову величину прийнято значення електронегативності 3.0 для SO₃, а для решти оксидів її значення було розраховано з термохімічних даних для сульфатів відповідних елементів. Її значення становлять 2.2-3.1 для кислотних оксидів, 0.3-1.6 для основних оксидів та 1.7-2.1 для амфотерних оксидів. Вода є відомою як амфотерний оксид, здатний до взаємодії як з кислотними, так і з основними оксидами. Уперше показано і обґрунтовано деяке переверщення кислотних властивостей води над основними, що викликано різницею енергетичних балансів процесів приєднання до молекул H₂O та відняття від них йонів O²⁻. Встановлено факт поступового зниження електронегативності у ряді кислотний оксид – кислота – гідрат кислоти – водний розчин та її зростання у ряді основний оксид – гідроксид – гідрат гідроксиду – водний розчин у процесі гідратації. Таким чином, вода відіграє вирівнювальну роль щодо основно-кислотних властивостей оксидів елементів. Встановлено наявність кореляції між електронегативністю оксидів і гідроксидів елементів та константами основності і кислотності їхніх водних розчинів.

Ключові слова: основно-кислотні властивості, ефективна електронегативність, оксиди та гідроксиди, гідратація.

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk²

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2 Dvorianska Str., 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

**THE EFFECT OF HYDRATION ON THE BASIC-ACIDIC
PROPERTIES OF OXIDES OF ELEMENTS**

Various definitions (by Brónsted – Lauri , Lux – Flood, Lewis)of the basicity – acidity for the systems of different types have been regarded. The necessity and possibility of the establishment of a general approach to definition of the mentioned parameter for binary

compounds of the types of oxides and hydroxides (bases and acids) of elements are demonstrated. A general character of the effect of hydration of basic and acidic oxides on the interrelation of their basic-acidic properties by Lux – Flood is established. As a parameter which reflects the expression of acidic properties, a value of the effective electronegativity of oxides and hydroxides of elements is proposed. The electronegativity of 3.0 for SO_3 is chosen as principal one and values of other oxides were calculated from thermochemical data for sulfates of appropriate elements in analogous to L. Pauling manner for elements. Its values are 2.2-3.1 for acidic oxides, 0.3-1.6 for basic oxides and 1.7-2.1 for amphoteric oxides. Water is known as amphoteric oxide able to react both with acid and with basic oxides. The prevalence of acidic properties over basic ones for water is shown. It is caused by difference in energetic balance of the processes of accession to and removal from the H_2O molecule of O^{2-} ions. During the processes of hydration in the series oxide – hydroxide – hydroxide hydrate – aqueous solution a decrease of electronegativity in a case of acidic oxides and its increase in a case of basic oxides are observed. It has been shown equalizing (for basic-acidic differences) role of water concerning oxides of elements. A correlation between electronegativity of oxides and hydroxides of elements and basicity and acidity of their aqueous solution is established.

Keywords: basic – acidic properties, effective electronegativity, oxides and hydroxides, hydration.

REFERENCES

1. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, Publishers, 1983, 889 p.
2. Cherginets V.L. *Khimiia oksosoiedineniy v ionnykh rasplavakh* [Chemistry of oxycompounds in ionic melts] Kharkiv, Monokristally, 2004, 437 p. (in Russian).
3. Duffy J.A., Ingram M.D. *Establishment of optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts and glasses*. J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, no 24, pp. 6448-6454.
4. Duffy J.A. *Optical basicity: a practical acid-base theory for oxides and oxyanions*. J. Phys. Chem. Education, 1996, vol.78, no 12, pp. 1138-1142.
5. Duffy J.A. *Relationship between optical basicity and thermochemistry of silicates*. J. Phys. Chem. B, 2004, vol. 108, pp. 7641-7645.
6. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislotno-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soiedineniy : monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I.Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (in Russian).
7. Pauling L. *The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry*. Third edition. New York, Ithaca, Cornell University Press. 1960, 655 p.
8. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchey khimii*. T.1 [Bases of general chemistry.V.1] Moscow, Khimiia, 1967, 519 p. (in Russian).
9. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: Constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia, 1987, 320 p. (in Russian).