

Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ И СИЛА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
ОКСО-КИСЛОТ**

Ранее было показано (<sup>1</sup>), что кислотно-основные характеристики высших гидроксидов элементов 3 периода (Na — Cl) могут быть довольно четко соотнесены с эффективными зарядами атомов водорода и кислорода в их молекулах. Расчет этот имел разведочный характер, так как проводился с действительным для предельных углеводородов значением показателя подвижности  $\alpha = 2/3$ . Настоящая работа представляет собой попытку на основе той же методики получить более надежные данные по распределению электронной плотности путем выявления и последующего использования значений  $\alpha$ , характерных для неорганических соединений этого типа. Все вычисления ведутся на основе классических структурных формул и целочисленных кратностей связей (для анионов — с переносом заряда и связи на центральный элемент).

Естественными предельными выразителями основных и кислотных свойств являются свободные ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{OH}_2^+$ . В первом из них электросродство кислорода  $E_o = 1,73$  и эффективный заряд водорода  $\delta_H = +0,267$ , во втором —  $E_o = 2,42$  и  $\delta_H = +0,415$ . Значения  $\delta_H$  всех кислородных оснований и кислот должны, следовательно, лежать внутри этих пределов.

Таблица 1

	$\text{HONa}$	$(\text{HO})_2\text{Mg}$	$(\text{HO})_3\text{Al}$	$(\text{HO})_4\text{Si}$	$(\text{HO})_5\text{P}^{\text{O}}$	$(\text{HO})_6\text{S}^{\text{O}_2}$	$\text{HOClO}_4$
$E_o$	0,38	0,56	0,70	0,83	1,17	1,53	1,90
$\delta_H$	+0,286	+0,306	+0,317	+0,329	+0,355	+0,381	+0,405
$\delta_{\text{O}_1}$	-1,021	-0,912	-0,834	-0,764	-0,611	-0,464	-0,344
$\delta_{\text{O}_2}$	—	—	—	—	-0,596	-0,355	-0,122
$\delta_{\text{O}_3}$	+0,735	+1,212	+1,542	+1,740	+1,364	+0,876	+0,305
$\varphi$	0,369	0,499	0,613	0,713	0,893	1,125	1,345

Типичным представителем наиболее сильных оснований можно считать  $\text{CsOH}$ . Для этой гидроксиды ( $E_{\text{Cs}} = 0,29$ ) при обратном распределении с  $\alpha = 2/3, 1/2, 1/3$  для  $\delta_H$  получаем соответственно +0,206, +0,242, +0,275. Внутри намеченного выше интервала лежит только последнее значение. Так как ограничивать подвижность атомных остовов сверх необходимости нет оснований, для гидроксильного кислорода следует принять  $\alpha = 1/3$ .

По-видимому, наиболее сильной оксо-кислотой является  $\text{HClO}_4$ . Расчет этой молекулы по обратному распределению с  $\alpha = 1/3$  для кислорода позволяет использовать обратное распределение с  $\alpha = 1$  для хлора, что дает  $\delta_H = +0,405$ , т. е. значение, лежащее внутри намеченного выше интервала.

Учитывая приближенность расчетов на основе электросродства, можно предположительно принять, что значения  $\alpha = 1/3$  и  $\alpha = 1$  будут действительными и для других гидроксидов. Получаемые таким путем (с  $E_H = 1, E_{\text{O}_1} = 2,04, E_{\text{O}_2} = 2,09$ ) эффективные заряды атомов ( $\delta$ ) в производных ряда Na — Cl сопоставлены в табл. 1, в конце которой приведены значения

функции  $\varphi = -\frac{\delta_H}{\delta_{O_1}}(1 + \delta_s)^{1/2}$ , первый член которой характеризует собственную ионогенность гидроксильной группы, а второй — поляризующее действие центрального элемента, обусловленное его эффективным зарядом. Принятый показатель степени  $1/2$  является некоторой средней величиной.

Так как при электролитической диссоциации большую роль играет не учитываемая расчетом гидратация молекул и ионов, ожидать существования строгой количественной взаимосвязи между значениями  $\varphi$  и силой кислот не приходится. Тем не менее при  $\varphi < 1$ , т. е. для кислот слабых и средней силы, уравнение  $(pK) = 30(1 - \varphi)$  обычно дает значения показателей кислотности, довольно близкие к экспериментальным  $pK$ , как то видно из приводимых примеров (см. табл. 2 и 3).

Таблица 2

	H <sub>2</sub> AlO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
E <sub>0</sub>	0,70	0,83	0,81	1,17	1,13	1,08	1,13	0,08	1,04
δ <sub>H</sub>	+0,317	+0,329	+0,327	+0,355	+0,353	+0,355	+0,353	+0,349	+0,346
δ <sub>O<sub>1</sub></sub>	-0,831	-0,764	-0,774	-0,611	-0,614	-0,646	-0,627	-0,642	-0,653
δ <sub>O<sub>2</sub></sub>	—	—	-0,873	-0,596	-0,621	-0,646	-0,629	-0,648	-0,680
δ <sub>s</sub>	+1,542	+1,740	+1,214	+1,364	+0,764	+0,229	+1,451	+0,882	+0,347
(pK)	11,6	8,6	11,1	3,2	7,1	11,7	3,6	7,6	11,6
pK	12,4	10,0	11,7	2,1	7,2	12,4	2,2	6,7	11,5

Таблица 3

	HOCl	HOBr	HOI	HOClO <sub>2</sub>	HOBrO <sub>2</sub>	HOIO <sub>2</sub>	HSO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
E <sub>0</sub>	1,43	1,28	1,13	1,48	1,25	1,36	1,22	1,26	1,13	
δ <sub>H</sub>	+0,371	+0,361	+0,351	+0,377	+0,363	+0,369	+0,361	+0,363	+0,355	
δ <sub>O<sub>1</sub></sub>	-0,520	-0,571	-0,629	-0,481	-0,559	-0,534	-0,575	-0,569	-0,614	
δ <sub>O<sub>2</sub></sub>	—	—	—	-0,382	-0,526	-0,474	-0,549	-0,534	-0,613	
δ <sub>s</sub>	+0,149	+0,210	+0,278	+0,486	+1,248	+0,804	+0,312	+0,946	+0,485	
(pK)	7,1	9,1	11,1	1,3	0,6	2,1	8,4	3,3	8,9	
pK	7,4	8,7	9,7	2,0	0,7	1,7	7,2	2,7	8,3	

Вообще говоря, для многих кислот в растворе возможно равновесие диссоциирующих форм, но расчет позволяет наметить основную из них (см. табл. 4). Приведенные данные показывают, что во всех четырех случаях диссоциирующей является орто-форма.

Если исходить из азотной кислоты, для которой диссоциирующей формой является H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> с константой диссоциации K = 20 (°), то ориентировочное значение кислотного показателя при  $\varphi > 1$ , т. е. для сильных кислот, может быть найдено по уравнению  $(pK) = 14(1 - \varphi)$ . В табл. 5 приводится сопоставление расчетных данных для ряда таких кислот. Судя по этим данным, хлорная и бромная кислоты гораздо сильнее всех остальных.

Интересно, что два множителя суммарно определяющей силу оксокислоты функции  $\varphi$  — собственная ионогенность гидроксильной группы ( $-\delta_H/\delta_{O_1}$ ) и поляризующее действие центрального элемента  $(1 + \delta_s)^{1/2}$  — в отдельных случаях имеют различное относительное значение. Так, сила HClO<sub>2</sub> зависит главным образом от первого из них (0,873·1,294 = 1,130), а сила, HMnO<sub>3</sub> — от второго (0,696·1,601 = 1,115). Ведущая роль послед-

Таблица 4

	HBO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> BO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SbO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SbO <sub>4</sub>
$E_{\alpha}$	1,14	0,93	1,45	1,19	1,16	0,92	0,75	1,16	1,01
$\delta_{\text{H}}$	+0,357	+0,336	+0,373	+0,355	+0,355	+0,336	+0,322	+0,357	+0,344
$\delta_{\text{O}_1}$	-0,592	-0,716	-0,499	-0,604	-0,608	-0,721	-0,805	-0,602	-0,675
$\delta_{\text{O}_2}$	-0,613	—	-0,416	—	-0,613	-0,787	—	-0,589	-0,715
$\delta_{\alpha}$	+0,848	+1,140	+0,668	+0,996	+0,327	+1,557	+1,932	+1,423	+1,708
(pK)	5,4	9,4	1,0	5,1	9,5	7,6	9,5	2,3	4,8
pK	9,2	9,2	6,4	6,4	10,3	9,4	9,4	4,4	4,4

Таблица 5

	HBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	HMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
$E_{\alpha}$	1,43	1,42	1,76	1,32	1,53	1,58	1,71	1,90
$\delta_{\text{H}}$	+0,375	+0,373	+0,391	+0,370	+0,381	+0,385	+0,394	+0,405
$\delta_{\text{O}_1}$	-0,439	-0,502	-0,407	-0,532	-0,464	-0,441	-0,397	-0,344
$\delta_{\text{O}_2}$	-0,402	-0,423	-0,253	-0,461	-0,355	-0,309	-0,229	-0,122
$\delta_{\alpha}$	+0,918	+1,104	+0,301	+1,563	+0,876	+0,674	+0,690	+0,305
$\Phi$	1,062	1,078	1,096	1,115	1,125	1,130	1,290	1,345
(pK)	-0,9	-1,1	-1,3	-1,6	-1,8	-1,8	-4,1	-4,8

Таблица 6

	HOS(O <sub>2</sub> )F		HOS(O <sub>2</sub> )Cl		(HO) <sub>2</sub> P(O)H		HOP(O)H <sub>2</sub>	
	обратное	прямое	обратное	прямое	обратное	прямое	обратное	прямое
$\delta_{\text{H}}$	+0,335	+0,369	+0,375	+0,377	+0,344	+0,363	+0,331	+0,373
$\delta_{\text{O}_1}$	-0,438	-0,527	-0,498	-0,481	-0,671	-0,559	-0,710	-0,499
$\delta_{\text{O}_2}$	-0,303	-0,316	-0,409	-0,206	-0,706	-0,396	-0,757	-0,247
$\delta_{\text{X}}$	-0,254	-0,160	+0,169	-0,104	+0,353	-0,198	+0,288	-0,124
$\delta_{\alpha}$	+0,913	+0,950	+0,772	+0,620	+1,007	+0,986	+0,560	+0,621
$\Phi$	1,216	0,979	1,003	0,998	0,727	0,915	0,583	0,953
(pK)	-3,0	0,6	0,0	0,1	8,2	2,6	12,5	1,4
pK					2,0	2,0	1,1	1,1

него особенно отчетливо проявляется при последовательной диссоциации, как то видно, например, из данных для фосфорной кислоты.

До сих пор рассматривались оксо-кислоты, в которых к центральному элементу были присоединены только гидроксильные группы и атомы кислорода. Ниже приведены примеры более сложных сочетаний типа (HO)<sub>2</sub>EO<sub>2</sub>X<sub>c</sub>, где X — частично замещающий гидроксил атом F ( $E = 2,32$ ), Cl ( $E = 1,43$ ) или H ( $E = 1$ ). Во всех случаях для гидроксильного кислорода сохраняется обратное распределение с  $\alpha = 1/3$ , а для центрального элемента при  $\alpha = 1$  параллельно используется и обратное и прямое (табл. 6).

Так как фторсульфоновая кислота сильнее серной (<sup>3</sup>), по значению (pK) видно, что для нее действительно обратное распределение. У хлорсульфоновой кислоты оба значения (pK) практически одинаковы, но, судя по характеру ее гидролиза, хлор поляризован отрицательно, т. е. распределение в данном случае должно быть прямым. Более отчетливо — непо-

средственно по значениям ( $rK$ ) — переход на прямое распределение вычислен у фосфористой и фосфорноватистой кислот, с восстановительными свойствами которых хорошо согласуется отрицательная поляризация стоящего при фосфоре водорода. Само по себе изменение типа распределения обусловлено неравенством  $E_F > E_O > E_{Cl} > E_H$  и означает, что основная «атака» центрального элемента во всех рассмотренных случаях направлена на гидроксильный кислород.

Вытекающее из приведенных выше данных общее полуколичественное согласие значений ( $rK$ ) и  $rK$  для кислот разнообразного состава и строения указывает на приближенную правильность использованного расчетного метода и полученных значений эффективных зарядов атомов. Помимо недоучета гидратации, отдельные числовые расхождения могут быть обусловлены избыточной универсальностью принятых обобщений. В этом плане расчет поддается дальнейшим уточнениям, но пока для этого нет достаточных оснований, да и вносимые ими изменения эффективных зарядов были бы, вероятно, невелики.

Поступило  
29 XII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Некрасов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 12, 2643. <sup>2</sup> O. Redlich, R. W. Duerst, A. Merbach, J. Chem. Phys., 49, 2986 (1968). <sup>3</sup> R. J. Gillespie, Accounts Chem. Res., 1, № 7, 202 (1968).