

УДК 66.0

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

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ОКСИДОВ, ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ, ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ

*Ключевые слова:* неорганические вещества, оксид, химическая природа, химическая связь, ковалентность, металличность, ионность, периодическая система, материал, металл, неметалл, структура, свойство, технология.

*Приведен обзор данных о влиянии соотношения компонент химических связей Э-О на особенности химической природы оксидов, их структуры и свойств а также на их существование в природе в устойчивом состоянии, включая технологии получения неорганических веществ и материалов на их основе.*

*Keywords:* inorganic substances, oxide, chemical nature, chemical bond, covalent character, metallic character, ionic character, Periodic system, material, metal, nonmetal, structure, property, technology.

*An overview of data on the effect of the ratio of component chemical bonds e-O on the features of the chemical nature of the oxides, their structure and properties and their existence in nature at steady state, including the preparation of inorganic substances and materials based on them.*

Перспективность учета влияния типа химической связи (ХСв) веществ, через соотношение ее компонент на их свойства, области и технологии их практического применения являются новым перспективным научным направлением в современной науке и технике [1-5].

Согласно многоуровневой организации строения материи структура веществ и материалов определяется термодинамическими условиями их получения, а также химической связью, которая задает их свойства на микроуровне [1]. А их конечные свойства определяются совокупным вкладом каждого уровня, начиная от микроструктуры к макроструктуре. Таким образом, атомные остовы и *обобществлённые электроны* (ОЭ) микроструктуры оказывают определяющее влияние на строение и конечные свойства различных материалов [6].

*Целью настоящей работы* является обзор данных по оценке соотношения компонент оксидных связей и выявлению влияния особенностей их химической природы на структуру и свойства неорганических веществ, на их существование в природе в устойчивом состоянии, и, в дальнейшем, на технологии получения новых веществ и материалов на их основе.

В основе электронно-ядерной микроструктуры лежит ХСв атомных остовов. Различают три предельных типа ХСв: ковалентную, металлическую и ионную [1,7,8]. Реальная же ХСв является промежуточной между двумя или тремя вышеперечисленными, поэтому наиболее удобно оценивать ее разновидности через компоненты ХСв – *степени ковалентности* ( $C_K$ ), *металличности* ( $C_M$ ) (для гомо- и гетеросоединений элементов Периодической системы (ПС)) и *ионности* ( $C_I$ ) (для гетеросоединений элементов ПС), оцениваемые в процентах [1,9,10].

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 [2] пре-

вышением ковалентной компоненты связи ( $C_K$ ) над металлической ( $C_M$ ), вторые – наоборот. В результате, их характеристические свойства будут отличаться.

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. При этом отличительной особенностью этих двух классов соединений является образование из них соответствующих гетероядерных соединений (оксидов и гидроксидов), сопровождающиеся окислительно-восстановительными реакциями или нейтрализацией в широком смысле слова [11]. Хотя традиционно под нейтрализацией понимается взаимодействие кислоты и щелочи [12].

Все химические реакции протекают на электронно-ядерном (химическом) микроуровне организации вещества, где при преобразовании одних химических веществ в другие происходит обязательное изменение типа химической связи элементов их составляющих. В результате инициирования происходит разрыв связей в исходных веществах с образованием реакционных радикалов или ионов (остатков исходных веществ), которые в зависимости от их природы обеспечивают получение новых химических веществ с выделением (экзо-) или поглощением (эндо-) энергии при появлении новых химических связей в продуктах реакции [13,14].

В таблице 1 через соотношения компонент связи рассмотрена химическая природа неорганических веществ со связями элемент-кислород (Э-О), особенности их структуры, свойств и областей использования в технологии неорганических веществ. Из нее следует, что тип ХСв влияет на структуру и свойства неорганических веществ, которые в свою очередь влияют на нахождение их в природе в устойчивом состоянии в виде определённого соединения, что далее определяет и технологию получения

из него новых неорганических веществ и материалов на их основе.

Обычно неорганические вещества классифицируют по их свойствам, а не по их структуре. Причем иногда даже пытаются распространить понятие молекулы на вещества, не имеющие молекулярного строения (соли, ряд оксидов и т.д.). Критерием (табл. 1), определяющим вид и разновидность неорганического вещества, его структуру и свойства, находящегося в нормальных условиях (н.у.) в природе, может служить соотношение значений ковалентной, металлической и ионной компонент ХСв. Для образования *химического соединения (ХС)*, устойчивого к *состоянию окружающей среды* (типа оксидов кремния или алюминия) необходимо, чтобы соотношение компонент связи приближалось к равенству ковалентной и суммы металлической и ионной составляющих. В этом случае образуются трехмерные полимерные тела, в которых, несмотря на преобладание ковалентной связи, выделить отдельные молекулы невозможно. Во всех остальных случаях существование устойчивых ХС со связями Э-О не имеет места быть, так как образуются соединения с повышенными значениями  $C_{И}$  ( $Na_2O$ ) или  $C_K$  ( $P_2O_5$  и  $SO_3$ ). В результате, эти вещества характеризуются повышенной *реакционной способностью (РСн)*, которые в н.у. при взаимодействии в водой и другими природными химическими веществами образуют, соответственно, вначале основания и кислоты, а затем и более устойчивые соединения в виде солей.

*Нахождение в природе:* Рассмотрим оксиды на основе элементов третьего периода ПС (табл. 1). В кислородной среде Земли «простые» неорганические вещества (гомоядерные ХС) находятся преимущественно в окисленном состоянии, то есть большая часть этих веществ существуют в виде оксидов. При этом гомоядерные соединения натрия Na, магния Mg, фосфора P, серы S находятся в природе обычно в виде солей. В оксиде натрия  $Na_2O$  преобладает ионная компонента ХСв, а для оксида магния MgO характерно преобладание суммы  $C_M$  и  $C_{И}$  над  $C_K$ . Это преимущественно ионные соединения, где электроны смещены к более электроотрицательному элементу, приводя к повышению их РСп. В результате эти оксиды, в воде диссоциируют на ионы, образуя с водой основания, которые нейтрализуясь, образуют соли и минералы, такие как каменная соль – NaCl, тенардит –  $Na_2SO_4$  и др. [15], большинство солей содержащие магний – силикаты и алюмосиликаты, залежи бишофита, содержащие  $MgCl_2$ , магнезита, содержащие  $MgCO_3$  и т.д. [16].

Оксид  $Al_2O_3$  имеет соотношение компонент связи (табл.1), приближающееся к равенству  $C_K$  и суммы  $C_M$  и  $C_{И}$  с незначительным преобладанием суммы последних компонент. Он имеет промежуточную ионную-ковалентную кристаллическую структуру. А так как доля  $C_K$  (~ 47%), как мера локализация электронной плотности связи Al-O, достаточно велика, то  $Al_2O_3$  можно отнести к полимерному телу с трехмерносшитой преимущественно ковалентными связями структурой. То есть  $Al_2O_3$  имеет мень-

шую РСп, по сравнению с вышерассмотренными оксидами. В результате оксид уже не диссоциирует на ионы в воде, и, следовательно, не растворим. Смешанный металл-ионно-ковалентный тип связи Al-O, является причиной того, что оксид алюминия  $Al_2O_3$  однако характеризуется амфотерными свойствами [17]. В природе он существует в виде гидроксида в бокситах, представляющего собой смесь гидроксидов алюминия – диаспора и бемита  $AlO(OH)$  и гидроксидов алюминия  $Al(OH)_3$ , а также в виде соли в алунитах  $(Na,K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$  или в виде оксида в нефелине  $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и в глинозёме  $Al_2O_3$  [16].

$SiO_2$  имеет соотношение компонент связи (табл.1), приближающееся к приблизительному равенству  $C_K$  и суммы  $C_M$  и  $C_{И}$ . Однако здесь  $C_K$  превышает 50%, что приводит к снижению полярности связи Si – O и, следовательно,  $SiO_2$  является типичным трехмерносшитым полимерным телом. В результате  $SiO_2$  имеет наименьшую РСп, по сравнению даже с оксидом алюминия, а поэтому он не растворим в воде и проявляет слабокислотные свойства [24]. Оксид кремния ( $SiO_2$ ) в свободном виде широко распространён в Земной коре, а также входит в состав различных пород в виде смесей или силикатов [25].

В оксиде фосфора  $C_K$  в еще большей степени (~ 58%) преобладает над другими компонентами ХСв (табл.1). В результате связь P-O еще более локализована, образующая уже типичные низко-, типа  $P_4O_{10}$ , и высокомолекулярные разветвленные - двумерные структуры. Появление молекулярной и особенно низкомолекулярной разновидности вещества ввиду дискретности его структуры резко повышает реакционную способность ХС. В виду высокой РСп взаимодействия с водой  $P_2O_5$  ( $P_4O_{10}$ ) образует кислоту (низкомолекулярное соединение  $H_3PO_4$  или полифосфорные кислоты), которая в природе нейтрализуясь, образует соли. Поэтому в природе  $P_2O_5$  существует обычно в виде фосфатов, например в виде апатита –  $Ca_5[PO_4]_3X_2$ , где X – электроотрицательный элемент [21]. Аналогичные свойства проявляет и  $SO_3$ , но здесь  $C_K$  (~ 70%) ещё больше,  $C_M$  и  $C_{И}$  соответственно меньше. Поэтому локализация связи S-O еще выше, образуется низкомолекулярное соединение  $SO_3$  с еще большей РСп. Триоксид серы обладает кислотными свойствами, с водой образует кислоту [24], а также линейные (одномерные) макромолекулы. В природе встречается в виде сульфатов: барит  $BaSO_4$ , ангидрит  $CaSO_4$ , гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и др. [15]. Встречается и самородная сера [21]. А так как, соотношения компонент ХСв S-S в «простом» веществе (самородной сере) близки к связи O-O, то сера, как преимущественно ковалентное молекулярное вещество при взаимодействии с преимущественно металлическими веществами, является окислителем. Образует, например, в сульфидные минералы: пирит  $FeS_2$ , антимонит  $Sb_2S_3$ , галенит  $PbS$ , сфалерит и вюрцит  $ZnS$ , ковеллин  $CuS$ , халькозин  $Cu_2S$  [15].

**Таблица 1 - Характеристики оксидов элементов 3 периода**

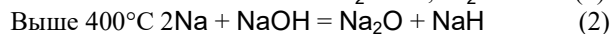
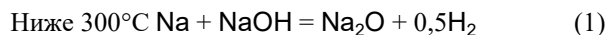
Оксиды	Нахождение в природе	Значение компонент связи, %			Химическая структура	Фазовая структура (агрегат. состояние н.у.)	Свойства К <sub>b</sub> , К <sub>a</sub> [22]	Растворимость в воде
		С <sub>к</sub>	С <sub>м</sub>	С <sub>и</sub>				
Na <sub>2</sub> O (Na-O)	Примесь в Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , образующаяся при горении Na на воздухе. [18], NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [15]	32,6	25,7	41,7	Ионная немоллекулярная	Кристаллическая (твёрдое)	Основание (-0,77)	Образует растворимый NaOH
MgO (Mg-O)	Периклаз [19], бишофит и магнезит [16]	38,6	24,4	37,0	Ионная немоллекулярная	Кристаллическая (твёрдое)	Основание (2,6)	Образует труднорастворимый Mg(OH) <sub>2</sub> [18]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al-O)	Кристаллы - α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд) [4], бокситы, гиббситы, алуни-ты, нефелин, глинозем [17]	46,7	23,1	30,2	Промежуточная ионно-ковалентная (трехмерное полимерное тело)	Кристаллическая и аморфная (твёрдое)	Амфотерный (8,66)	Нерастворим в воде
SiO <sub>2</sub> (Si-O)	кремнезем, кристаллы, аморфное или стеклообразное вещество [18]	51,7	22,4	25,9	Трехмерное полимерное тело	Кристаллическая и аморфная (жидкое - расплав и твёрдое)	Кислотный (9,66)	Нерастворим в воде
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (P-O)	в парах – димер [20], в виде фосфатов (апатиты) [21]	57,9	21,4	20,7	Низко- и разветвленная (двумерная) высокомолекулярная	Аморфная и кристаллическая (газ, жидкое, расплавленное твёрдое)	Кислотный (2,82)	Растворим в воде с образованием кислоты
SO <sub>3</sub> (S-O)	ниже 16,79 °С – кристаллы* [18, 21], сульфаты, сульфиды [15]	67,7	19,6	12,7	Низко-линейная (одномерная) высокомолекулярная	(газ и твердое)	Кислотный (-3)	Растворим в воде с образованием кислоты [23]

Примечание: \* Структура молекулярных кристаллов SO<sub>3</sub> построена из кольцевых молекул (SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, кристаллическая решетка ромбическая [18]

#### Особенности получения и применения оксидов:

Рассчитав значения основных степеней химических связей по методике [5] с учетом стехиометрии, получим следующие значения С<sub>к</sub>, С<sub>м</sub> и С<sub>и</sub>: Na<sub>2</sub>O (29,24; 42,94; 28,81); MgO (38,6; 24,2; 37,0); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (61,54; 22,48; 15,98); SiO<sub>2</sub> (64,29; 18,43; 17,29); P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (72,84; 17,31; 9,85); SO<sub>3</sub> (78, 56; 15,09; 6,36).

Na<sub>2</sub>O в природе не встречается, что можно связать с тем, что учет стехиометрии связи Na-O показывает рост металличности компоненты связи в этом соединении до 42,94%, что и объясняет неустойчивость данного соединения и, видимо, уменьшение энергии этой связи. И именно поэтому Na и NaOH получают из NaCl электролизом. При этом Na<sub>2</sub>O образуется как побочный продукт при электролизе NaOH (реакции 1 и 2), т.к. при растворении натрия в его гидроксиде протекают следующие превращения [25]:



Натрий имеет относительно большую С<sub>м</sub>, по сравнению с другими гомоядерными металлическими соединениями и поэтому имеет более высокое сродство к кислороду. Так как соединения натрия в хлоридах и оксидах обладают высокой С<sub>и</sub> и растворяются в воде, энергетически целесообразно получать гидроксид натрия электролизом водных растворов его солей (NaCl), а не их расплавов. Связь Na---O в оксиде (С<sub>и</sub> = 27,81%), а также в гидроксиде (С<sub>и</sub> = 41,7) более ионная по сравнению со связью кислород-водород (O-H) (С<sub>и</sub> = 23,6%). Следовательно, это определяет большую вероятность диссоциации гидроксидов на их основе с отщеплением от них гидроксид-ионов (OH<sup>-</sup>) [25]. Ионный оксид натрия является важнейшим модифицирующим компонентом стёкол [26], так как позволяет понизить

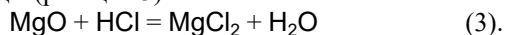
температуру плавления преимущественно ковалентного оксида кремния, «разрыхляя» его трехмерную объемно-сетчатую полимерную структуру. Это происходит в результате деструкции мостиковых связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , сшивающих его силоксановые цепи в трехмерную структуру и образования обрамляющих макромолекулу радикалов, типа  $-\text{O Na}$ .

Рассмотрим особенности процесса взаимодействия некоторых неорганических веществ с водой в зависимости от их химической природы.

Т.к.  $\text{NaCl}$  более ионное и менее металлическое соединение ( $C_K = 31,62\%$ ,  $C_M = 34,05\%$ ,  $C_{II} = 34,33\%$ ), чем  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $C_K = 29,24\%$ ,  $C_M = 42,94\%$ ,  $C_{II} = 27,81\%$ ), при его растворении в воде образование оксида из хлорида не происходит. Это видно из соотношений энергия образования:  $\Delta G(\text{NaCl}) = -384$  кДж/моль  $< \Delta G(\text{Na}_2\text{O}) = -376,1$  кДж/моль. Поэтому электролиз  $\text{NaCl}$  проводят в водном растворе.

$\text{MgCl}_2$  ( $C_K = 50, 64\%$ ,  $C_M = 31,35\%$ ,  $C_{II} = 18,01\%$ ) - менее ионное и более металлическое соединение, чем  $\text{MgO}$  ( $C_K = 38,6\%$ ,  $C_M = 24,4\%$ ,  $C_{II} = 37,0\%$ ), поэтому здесь образуется оксид магния и затем гидроксид, который малорастворим в воде [18]. Поэтому электролиз проводят не в водном растворе гидроксида магния, а в безводном расплаве хлорида магния.

При электролизе хлорида магния в присутствии воды образуется оксид магния, который являясь диэлектриком оседает на катоде и пассивирует его поверхность и изолирует металл от расплава [26]. Чтобы предотвратить образование  $\text{MgO}$  проводят дегидратацию в две стадии. На первой стадии хлорид магния нагревают до температуры не более температуры плавления  $\text{MgCl}_2 = 106^\circ\text{C}$ . На второй стадии ведут плавку в атмосфере паров  $\text{HCl}$ , смещающая равновесие реакции вправо [2], где происходит удаление воды (реакция 3):



Легкие сорта магнезии [к ним относят также  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и основной карбонат ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )] применяют для очистки нефтепродуктов [28], в медицине [28], в качестве наполнителя и усилителя в резиновых смесях и усилителей свойств резины, вулканизирующего агента в резиновой промышленности, для изготовления высококачественных теплоизоляционных материалов [28]. Менее легкие сорта магнезии, например, каустический магнезит, полученный прокаливанием магнезита при  $700-900^\circ\text{C}$ , используют для приготовления магнезиального цемента и строительных материалов на его основе (ксилолита, фибролита и др.) [28], искусственных камней [28]; тяжелые сорта магнезии - в производстве огнеупоров и кирпичей для футеровки печей, а также раствора для их связок [23,28].

Оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет соотношение компонент связи, приближающееся к равенству  $C_K$  и суммы  $C_M$  и  $C_{II}$  с незначительным преобладанием последней (суммы). Оксид не растворяется в воде и проявляет амфотерные свойства. Глинозём  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно извлекать из руд как с помощью щелочей, так с помощью кислот [16,17]. Поэтому способы получения глинозёма используют комплекс указанных мето-

дов: щелочных, кислотных, комбинированных, термических [16].

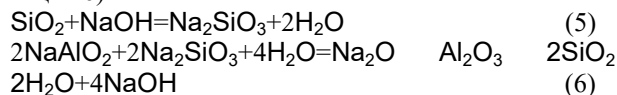
Способ Байера [17], относящийся к щелочным методам, получил наиболее широкое распространение применяющийся для бокситов с относительно низким содержанием кремнезёма. Состав бокситов:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  35-60%,  $\text{SiO}_2$  до 25%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2-40%,  $\text{TiO}_2$  до 11%. Основным примесным оксидом является диоксид кремния.

В основе этого способа лежит реакция выщелачивания (реакция 4), где  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляет кислотные свойства, т.к. его  $C_K$  составляет 61,54%:



Одновременно с природными гидроксидами алюминия со щёлочью взаимодействуют свободный кремнезём и различные алюмосиликаты с образованием силиката натрия.

Диоксид кремния является более ковалентным соединением (таблица 1) и реагирует с  $\text{NaOH}$  (реакция 5) более интенсивно, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это подтверждает его большая концентрация в начале процесса [17]. Затем [16] алюминат натрия реагирует с силикатом натрия и образуется гидроалюмосиликат (реакция 6):



Гидроалюмосиликат не растворим в щелочных растворах. Таким образом, оксид кремния выводится из раствора. Образование большого количества нерастворимого гидроалюмосиликата ведёт к потерям щёлочи и алюминия. Поэтому бокситы с повышенным содержанием кремнезёма перерабатывают способом Байера не целесообразно.

Процесс «декомпозиции» основан на реакции обратной выщелачиванию. Для этого равновесие реакции сдвигают в обратную сторону разбавлением водой. Так как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является более ковалентным и менее ионным по сравнению с малорастворимым  $\text{MgO}$ , то его гидроксид, образованный при взаимодействии с водой, не растворим и выпадает в осадок из гидроксида алюминия при разбавлении. Полученный гидроксид алюминия обезвоживают нагревом, получая не гигроскопичный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В условиях обработки (выщелачивания) исходной руды раствором едкого натра эта реакция идёт вправо, а алюминий переходит в раствор в форме алюмината натрия.

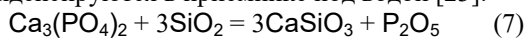
Синтетический  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -промежуточный продукт в производстве алюминия (основная область использования), огнеупорный и абразивный материал. Его применяют также при получении керамических резцов, керамики. Природный корунд - абразивный (корундовые круги, наждак) и огнеупорный материал [17]. Алюмогель,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и его смесь с  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  - адсорбенты для осушки газов и жидкостей; катализаторы; носители для катализаторов [29].

В соотношении компонент связи  $\text{SiO}_2$  имеется приблизительное равенство  $C_K$  и суммы  $C_M$  и  $C_{II}$ , с небольшим преобладанием  $C_K$ , что приводит к трехмерной полимерной структуре с прочной связью Э-О. Поэтому оксид кремния характеризуется слабой реакционной способностью, что обуслови-

вает его нахождение в природе в кристаллическом в свободном виде - песка. В этом виде применяется в строительстве, в производстве стекла, керамики, цемента, абразивов [23]. Специфика преимущественно ковалентной связи Si-O обеспечивает возможность получения на его основе олиго и высокомолекулярных структур которые далее могут быть использованы для производства силикатных связующих - клеев (например жидких натрийсиликатных и др. жидких стёкол), силикагелей и т.д. Получение таких стеклообразных неорганических веществ на основе преимущественно ионных оксидов (Na<sub>2</sub>O и др.) невозможно в силу специфики их ионной связи [25, 30].

При переходе к оксидам фосфора и далее к оксиду серы растёт степень ковалентной связи (в ряду 51,7-57,9-67,7 (данные без учета стехиометрии) и 64,29-72,84-78,56 (данные с учетом стехиометрии)) с одновременным симбатным уменьшением C<sub>M</sub> и особенно C<sub>И</sub>. Это приводит к логичному росту электронной плотности в межъядерном расстоянии, к дополнительному появлению к 4 сигма связям в каждом соединении дополнительно одной ковалентной пи связи у фосфора и двух пи связей у в макромолекулах серы. В результате в отличие от оксида кремния, характеризуемого 4-мя мостиковыми атомными остовами кислорода и образующего трёхмерную ковалентную структуру, в оксидах фосфора и серы число мостиковых элементов кислорода снижается соответственно на 1 и 2 единицы. В результате оксиды фосфора могут образовывать лишь двумерные и разветвлённые макромолекулы или мономер P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, а оксиды серы образуют линейные (одномерные) макромолекулы или мономеры SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>

Фосфор получают восстановлением природных фосфоритов или апатита коксом в присутствии SiO<sub>2</sub>. При высокой температуре диоксид кремния вытесняет фосфорный ангидрид и, соединяясь с оксидом кальция, образует легкоплавкий силикат кальция CaSiO<sub>3</sub> (реакция 7), а фосфорный ангидрид восстанавливается углем до свободного фосфора (реакция 8). Фосфор выделяется в виде паров, которые конденсируются в приемнике под водой [23].



**Таблица 2 - Тип ХСв и термодинамические параметры образования некоторых оксидов**

Соединения	C <sub>K</sub>	C <sub>M</sub>	C <sub>И</sub>	ΔG
СО	70,61	18,91	10,49	-110,598
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	72,84	17,31	9,85	-1531,58
[C] <sub>n</sub> <sup>3</sup>	68,35	31,65		
P <sub>4</sub>	56,62	43,38		

Образовавшийся в реакции (7) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является преимущественно ковалентным соединением с высокой энергией образования связи (табл. 2) ввиду локализации электронов на линии связи, поэтому реакция восстановления протекает при температуре порядка 1500-2000°C. Образующийся в реакции (8) СО имеет чуть большую C<sub>И</sub> чем у P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, следова-

тельно, немного более устойчивее, однако большая C<sub>M</sub> указывает на меньшую устойчивость, что подтверждает меньшая энергия образования (табл.2).

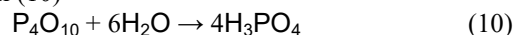
Фосфор и оксид углерода относятся к летучим продуктам реакции и уходят из системы при данной повышенной температуре, смещая тем самым равновесие в сторону дальнейшего образования продуктов реакции. Если бы этого не происходило, выход был бы очень небольшим. Что затрудняло бы эффективность всего технологического процесса.

P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> получают сжиганием фосфора (реакция 9) [32].



Так как C<sub>K</sub> фосфора преобладает над его C<sub>M</sub>, в результате окисления образуется кислотный оксид P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, в котором ковалентность преобладает над другими компонентами ХСв (металличностью и ионностью). Фосфорный ангидрид в более или менее чистом виде получается при высокотемпературных процессах при избытке кислорода.

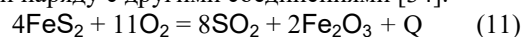
Оксид P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> – осушитель газов и жидкостей, промежуточный продукт в производстве H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по реакции (10)



термическим способом, его используют в органическом синтезе в реакциях дегидратации и конденсации, в производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ), фосфатных стекол и др. неорганических материалов и т.д. [25,33]

Диоксид серы (SO<sub>2</sub>) получают сжиганием серы, сульфидов металлов, сероводорода [15, 34]. Затем его окисляют на катализаторе до SO<sub>3</sub>.

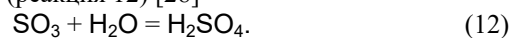
Так как C<sub>K</sub> серы преобладает над ее C<sub>M</sub>, при ее сжигании образуется кислотный оксид SO<sub>2</sub>, в котором C<sub>K</sub> преобладает над другими компонентами ХСв. В сернистом газе SO<sub>3</sub> присутствует в виде примеси наряду с другими соединениями [34].



Приведем значения компонент химических связей, рассчитанных по методике [5] с учетом стехиометрии: FeS<sub>2</sub> (C<sub>K</sub> = 54,46; C<sub>M</sub> = 38,17; C<sub>И</sub> = 7,37); O<sub>2</sub> (C<sub>K</sub> = 89,40; C<sub>M</sub> = 10,60); SO<sub>2</sub> (C<sub>K</sub> = 79,94; C<sub>M</sub> = 16,59; C<sub>И</sub> = 8,47); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>K</sub> = 61,26; C<sub>M</sub> = 22,57; C<sub>И</sub> = 16,17); Q = 3415,7 кДж/моль.

Реакция горения железного колчедана (реакция 11) идет в сторону образования более ионного и менее металлического соединения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Триоксид серы по сравнению с диоксидом и серным колчеданом (пиритом) менее ионное соединение, хотя и менее металлическое (C<sub>K</sub> = 78,56%; C<sub>M</sub> = 15,09%; C<sub>И</sub> = 6,36%). Следовательно, для его образования необходимы другие термодинамические условия, что и обеспечивает необходимость применения в этом случае катализатора.

Триоксид серы применяют для получения серной кислоты (реакция 12) [28]



В зависимости от преобладания C<sub>K</sub> или C<sub>И</sub> ХСв оксиды проявляют кислотные и основные или амфотерные свойства, образуя кислоты или основания. Эти свойства и определяют специфику технологий неорганических веществ.

Далее эти кислотные оксиды используются для получения соответствующих кислот [18, 25, 29, 33, 34, 35], а щелочные оксиды для получения щелочей [16, 26, 29, 36].

Из вышеприведенных данных следует, что химическая природа рассмотренных неорганических веществ определяет специфику технологических приемов их переработки в другие продукты неорганического синтеза. Например, показана большая технологическая целесообразность использования либо растворов, либо расплавов получения или превращения неорганических веществ исходя из специфики их химической природы. Так, в ряду оксидных соединений Na, Mg, Al, Si, P и S в технологиях получения их самих и новых неорганических веществ и материалов на их основе первые и последние два оксида образуют, соответственно щелочные и кислотные растворы, а оксиды Al и Si твердые полимерные тела, что определяет большую роль в технологиях первых растворов, а во вторых технологий с использованием расплавов. То есть в этом ряду в начале высока роль щелочных растворов, затем возрастает роль расплавов, и в конце опять возрастает роль тоже растворов (но кислотных) и газофазных технологий ( $P_4O_{10}$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ) с использованием абсорбционных процессов.

### Литература

- Сироткин, О.С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки) / О.С. Сироткин. – Казань: «ФЭН», 2003. – 300 с.
- Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М., Сироткин Р.О. Тип химической связи и электропроводящие свойства гомо- и гетероядерных (оксидных) неорганических веществ // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 22-29
- Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М., Сироткин Р.О. Природа химической связи гомоядерных (простых веществ) и гетероядерных соединений и их характеристические свойства (кислотно-основные и окислительно-восстановительные) // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 20. С. 27-31
- Д.Ю. Павлов, О.С. Сироткин, Трубачева А.М., Р.О. Сироткин Химическая природа гомоядерных (простых) неорганических веществ, их окислительно-восстановительные свойства и влияние на энергию гиббса образования оксидов // Вестник Казанского технологического университета. 2012 № 9. С. 35-38
- Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М. Оценка соотношения компонент химической связи оксидов с учётом их стехиометрии // Технология металлов 2012. №2 с. 14-19
- Сироткин, Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах) / Р.О. Сироткин. - Казань: Каз. гос. энергет. ун-т, 2007. – 220 с.
- Сироткин, О.С. Система химических соединений (фундаментальные основы современной химии и единой теории строения химических веществ) / О.С. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. 2000. – № 1-2. – С. 190 – 198.
- Сироткин, О.С. Безуглеродные полимерные элемент-оксаны и материалы на их основе (обзор) / О.С. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. 2001. – № 1-2. – С. 234 – 258.
- Сироткин, О.С. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин., А.М. Трубачева. - Казань: КГЭУ, 2009. – 303 с.
- Сироткин, О.С. Анализ соотношения компонент гомоядерной химической связи элементов Периодической системы и разделение соединений на их основе на металлы и неметаллы / О.С.Сироткин, Р.О. Сироткин, С.Н. Иванова, А.М. Трубачева // Технология металлов. 2007. – Вып. 2. – С. 32-37.
- Угай. А.Я. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. Шк., 1997. 527 с.
- Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М. Сов. Энциклопедия, 1983
- Павлов Д.Ю., Трубачева А.М., Сироткин О.С., Сироткин Р.О. О возможности оценки влияния химической природы неорганических веществ на их энергетические характеристики // Известия Вузов. Проблемы энергетики. 2013 № 3-4 (13) с. 54-60.
- Сироткин О.С., Р.О. Сироткин, А.М. Павлова, Павлов Д.Ю. О влиянии химической природы веществ на экзо- и эндотермичность реакций их превращения Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №24. – С. 14-16
- Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 1. Учеб. Пособие /Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.
- Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. Учебник для техникумов. М.: Металлургия, 1985. 440 с.
- А. И. Лайнер Производство глинозёма. Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии. М – 1961.
- Химическая энциклопедия. М.: «Большая российская энциклопедия», 1988. Т.1, 623 с., 1990. Т.2, 671 с., 1995. Т.4, 639 с.
- Энциклопедический словарь по металлургии: Справочное издание. В 2-х т. Т. 1 / Н.П. Лякишев и др. - М.: «Интермет Инжиниринг», 2000.-412 с.
- Химия. Справочник абитуриента Филологическое общество «СЛОВО» АСТ Ключ-С Центр гуманитарных наук при факультете журналистики МГУ им. М.В. Ломоносова Москва 1997.
- Неорганическая химия в 3 т. Под ред. Ю.Д. Третьякова т.2. Химия переходных элементов. М.: АСАДЕМА, 2004
- Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов.СПб.:АНО НПО «Профессионал», 2004 – 998 с.
- Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. Для вузов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., Изд. Центр «Академия», 2001. 743 с.
- Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч.1. – 416 с., ил.
- Стефанюк М.Л. Металлургия магнезия и других легких металлов. Учебник для техникумов. М.: Металлургия, 1985, 200 с.
- Крашенинникова Н.С. Приготовление стекольной шихты: учебное пособие / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, Р.Г. Мелкоян. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 139 с.
- Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч.1., изд. 4-е, испр., Л., Изд-во «Химия», 1974, 792 с.
- Глинка, Н.Л. Общая химия: учебное пособие / Н.Л. Глинка. – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.

29. Строение и свойства абсорбентов и катализаторов. под ред. Б.Г. Линсена пер. с англ. д.х.н. З.З. Высоцкого – М.: Мир, 1973
30. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч.2. – 712 с., ил.
31. Хомченко Г.П. Пособие для поступающих в вузы. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2002. – 480 с
32. Технология фосфора / Белов В.Н., Большакова А.П., Данцис Я.Б. и др. Под ред. проф. В.А. Ершова и канд. Техн. наук В.Н. Белова – Л.: Химия, 1979. – 336 с., ил.
33. Н.Н. Постников. Термическая фосфорная кислота. Химия и технология. М.: Химия, 1970г. 304 с.
34. Амелин А.Г., Яшке Е.В. Производство серной кислоты: Учебник для проф.-техн. учеб.заведений. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1980. – 245 с., ил. (Проф-техобразование. Технология основных химических продуктов).
35. Б.Е. Абалонин, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди Основы химических производств Учеб пособие для вузов М: Химия – 472 стр
36. В.П. Чалый. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев, «Наукова думка» - 1972 г. – 163 с.

---

© **О. С. Сироткин**, д-р техн. наук, проф., академик РАН, зав. каф. «Материаловедение и технологии материалов» института электроэнергетики и электроники КГЭУ, [Sirotkin-49@mail.ru](mailto:Sirotkin-49@mail.ru); **Р. О. Сироткин**, канд. хим. наук, д-р философии (в области науки о полимерах), доц. каф. «Материаловедение и технологии материалов» института электроэнергетики и электроники КГЭУ; доц. каф. «Технология пластических масс» КНИТУ, [rsir@mail.ru](mailto:rsir@mail.ru); **А. М. Павлова**, канд. техн. наук, доц. каф. «Материаловедение и технологии материалов» института электроэнергетики и электроники КГЭУ, [lisatrub@mail.ru](mailto:lisatrub@mail.ru); **Д. Ю. Павлов**, соискатель той же кафедры, [Dmi1549@yandex.ru](mailto:Dmi1549@yandex.ru).

© **O. S. Sirotkin**, doctor of technical Sciences, Professor, academician of RAE, head of the chair "material Science and materials technology" of the Institute of electricity and electronics, Kazan state power engineering University, e-mail: [Sirotkin-49@mail.ru](mailto:Sirotkin-49@mail.ru); **R. O. Sirotkin**, candidate of chemical Sciences, doctor of philosophy (in the field of polymer science), associate Professor of the chair "material Science and materials technology" of the Institute of electricity and electronics, Kazan state power engineering University and associate Professor of the Department "Technology of plastics" Kazan scientific research technological University, e-mail: [rsir@mail.ru](mailto:rsir@mail.ru); **A. M. Pavlova**, candidate of technical Sciences, associate Professor of the chair "material Science and materials technology" of the Institute of electricity and electronics, Kazan state power engineering University, e-mail: [lisatrub@mail.ru](mailto:lisatrub@mail.ru); **D. Yu. Pavlov**, postgraduate of the chair "material Science and materials technology" of the Institute of electricity and electronics, Kazan state power engineering University, e-mail: [Dmi1549@yandex.ru](mailto:Dmi1549@yandex.ru).