

УДК 541.6

О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Павлова

О СТЕХИОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКСИДАХ ТИТАНА, СООТНОШЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТ СВЯЗИ Ti–O И РАЗЛИЧИЯХ В ИХ СТРУКТУРЕ

Ключевые слова: химическое соединение, состав, стехиометрия, координационное число, тип химической связи, электроотрицательность, химические компоненты связи, структура.

На примере различных оксидов титана, обобщены данные о взаимосвязи между стехиометрией, электроотрицательностью, соотношением степеней ковалентности, металличности, ионности и структурой бинарных соединений.

Key words: chemical bonding, structure, stoichiometry, and coordination number, type of chemical bonds, electronegativity, chemical communication components, structure.

For example, various titanium oxides, summarized data on the relationship between stoichiometry, electronegativity, the ratio of the degrees of covalently, metallicness, ianotti and structure of binary compounds.

Электроотрицательность (ЭО) это способность различных атомов или химических элементов в большей или меньшей степени оттягивать на себя электроны или электронную плотность (ЭП) при ван-дер-ваальсовом или водородном физическом или химическом их взаимодействии. Хотя существуют и такие характеристики элементов, как сродство к электрону и потенциал ионизации, характеризующие эту способность в противоположных направлениях (к присоединению и отдаче). Известно более 20 вариантов различных шкал ЭО, характеризующих как потенциальные свойства индивидуальных атомов (абсолютные шкалы ЭО атомов Малликена, Верещагина и др.), так и свойства химически связанных элементов к присоединению или отдаче электронов (относительные шкалы ЭО элементов Полинга и др.) [1-3]. Со временем появились также методы расчета групповой ЭО [4]. Авторы настоящей работы также разработали уточненную шкалу ЭО [5], которая в отличие от шкалы Полинга и др. характеризуется отсутствием повторяющихся значений ЭО у разных элементов. Отметим, что не смотря на достаточное количество способов вычисления значений ЭО и шкал ЭО, их результаты и значения ЭО удовлетворительно согласуются между собой и сама концепция ЭО является востребованной и достаточно широко используется для описания специфики химического строения и свойств различных классов химических соединений элементов [6-16]. Например, авторы настоящей работы впервые показали эффективность использования ЭО элементов для количественной оценки степеней металличности (C_M) и ковалентности (C_K) гомоядерных связей, характеризующих уровень и характер локализации-делокализации ЭП обобществленных электронов (ОЭ), осуществляющих химическое взаимодействие между элементами [13-15]. А далее эти характеристики позволили впервые оценить влияние C_K и C_M на длину и энергию гомоядерных связей элементов Периодической системы (ПС) Д.И. Менделеева, на постепенность трансформации химической структуры и свойств гомоядерных соединений, уточнить границу между металлическими и неметаллическими ковалентными (моно-, олиго-,

высокомолекулярными соединениями и полимерными телами) гомосоединениями и т.д.

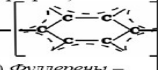
Отметим, что значения ЭО элементов зависят не только от электронного строения самого атома, но и от валентности или уровня и характера распределения ЭП химически связанного элемента, определяемых через значения степеней ковалентности, металличности и ионности (C_I). Например, в гомоядерных соединениях углерода Бацановым показано, что в ряду алмаз, графен (графит), карбин –карбен ЭО углерода уменьшается, соответственно с 2,55 до 2,37 и 2,14, что очевидно определяет изменение соотношения ковалентной и металлической компонент связи C–C, структуру и свойства образующихся гомоядерных соединений и веществ на их основе (табл.1).

Целью настоящей работы является попытка установления взаимосвязи между стехиометрией, ЭО, соотношением C_K , C_M и C_I и структурой гетероядерных бинарных соединений.

В качестве объекта исследования взяты гетероядерные бинарные соединения оксидов со связями Ti–O.

Однако для сравнения вначале целесообразно проанализировать взаимосвязь вышеперечисленных характеристик на примере гомоядерных соединений углерода. Отметим, что в гомоядерных соединениях углерода (табл.1) оценка стехиометрических характеристик теряет смысл, так как соотношение масс или объемов элементов постоянно, ввиду того, что вещество построено из 1 элемента. И поэтому здесь особое значение приобретает такой параметр как координационное число (К.Ч.), характеризующий число ближайших к данному элементу соседних элементов, связанных соответствующим типом химического взаимодействия. Данные табл.1 свидетельствуют, что в гомоядерных аллотропных модификациях углерода в ряду алмаз — фуллерен — карбин (карбен) с уменьшением ЭО углерода, растет металличность связи C–C, уменьшается число элементов, с которыми образует химическую связь каждый атомный остов углерода, или К.Ч. углерода, (4 — 3 — 2, соответственно) и увеличивается кратность связи (1 — 1,5 — 2, соответственно).

Таблица 1 – Влияние ЭО и C_K и C_M на К.Ч., количество ковалентных σ -связей и π -связей, химическую структуру и свойства соединений и веществ на их основе

Гибридизация углерода и тип структуры его гомополимеров	X атома углерода	C_K (C_M) связи C–C, %	Энергия связи C–C, кДж/моль	Характерные свойства
1. sp^3 , трехмерная а) Алмаз - [C–] n - б) Лонсдейлит (структура вюрцита)	2,60 (2,55)	65(35)	330	а) 1. Беспр., прозр. в-во. 2. $\rho = 3,0-3,5$ г/см ³ . 3. Диэлектрик. 4. Химически неактивен
2. sp^2 , Двумерная, слоистая или объемная а) Графен (сграфит)  б) Фуллерены – шарообразные молекулы C ₆₀ , C ₇₀ и др., построены из 5- и 6-членных углеродных циклов	2,37	59(41)	564	а) 1. Черное или с металлическим блеском непрозрачное вещество. 2. Плотность 2,1–2,5 г/см ³ . 3. Металлическая проводимость. 4. Химически активнее алмаза
3. sp , Одномерная линейная а) -[C≡] n = б) =[C≡] n = Карбен и карбин	2,14	54(46)	750	1. Черное непрозрачное вещество. 2. Плотность 1,9–2,0 г/см ³ (2,68–3,30). 3. Полупроводник (п/п)

Примечание: X – ЭО элемента

Это должно приводить в данном ряду к тому, что электронная плотность каждого атомного остова C в меньшей степени оттягивается другими атомными остовами, а значит каждый атомный остов углерода имеет меньший положительный эффективный заряд. Это, в свою очередь, ведет к тому, что он притягивает обобществленные электроны, образующие связь, с меньшей силой, а, следовательно, атомный остов характеризуется меньшей ЭО. В результате в этом ряду закономерно уменьшается мерность полимерного вещества, и изменяются его свойства (табл.1). Здесь же очевидна и демонстрация специфического влияния уменьшения ковалентной компоненты связи C–C в рассмотренном ряду гомоядерных соединений углерода на ее такое характерное свойство как насыщаемость. В преимущественно ковалентных соединениях одного состава с уменьшением C_K и увеличением C_M связи C–C ввиду появления дополнительных π -связей вначале уменьшается К.Ч. атомного остова углерода в ряду 4-3-2 формально свидетельствуя о росте насыщаемости этой связи. Однако если мы будем сравнивать изменение этой характеристики в ряду гомоядерных соединений элементов любого периода ПС (то есть при изменении элементного состава), то с уменьшением C_K и увеличением C_M закономерно будет уменьшаться насыщаемость гомоядерных связей, определяя рост в них К.Ч. и электропроводящих свойств с уменьшением диэлектрических. В результате в гомосоединениях углерода, несмотря на уменьшение к.ч. в виду роста в их ряду C_M (через уменьшение σ -связей) насыщаемость связи C–C от алмаза к карбену будет все-таки не расти, а падать.

А поэтому от карбена к графену и алмазу по мере раскрытия π -связей насыщаемость связи C–C максимально реализуется симбатно росту к.ч. углерода.

Переходя к решению сформулированной выше цели для гетероядерных соединений элементов, рассмотрим оксиды со связями Ti–O, характеризующиеся следующей стехиометрией и другими характеристиками (см. табл.2).

Таблица 2 – Связь между стехиометрией оксидов титана и их электроотрицательностью титана и кислорода

Оксид	Ti ₆ O	Ti ₃ O	Ti ₂ O ₃	TiO ₂
Соотношение O/Ti	0,16/1	0,33/1	1,5/1	2/1
C_{KPr}	36,9	37,9	54,5	56,6
C_{MPr}	52,9	44,3	24,1	19,6
C_{IPr}	10,2	17,8	21,4	23,8
ЭО _{Ti}	1,22	1,24	2,08	2,22
ЭО _O	2,03	2,41	3,40	3,66
ΔЭО	0,82	1,16	1,33	1,44

Ранее [18] на примере оксидов титана нами было показано, что учет стехиометрии соединения приводит к изменению приведенных степени ковалентности (C_{KPr}), степени металличности (C_{MPr}) и степени ионности (C_{IPr}), а также структуры и свойств оксидов вплоть до их перехода их немолькулярных (типа Ti₆O) модификаций в молекулярные оксиды (TiO₂). В результате следует понимать, что ЭО элементов в этих соединениях должна меняться. Например, Угай А.Я. приводит [6,17] таблицу ЭО связанных элементов, называя ее шкалой относительных электроотрицательностей, в которых ЭО ряда элементов отличается друг от друга, так как они имеют разную валентность в соединении.

Определение взаимосвязи между стехиометрией различных оксидов титана и ЭО элементов (Ti и O), их составляющих представляет определенную сложность. Это связано с тем, что мы располагаем только уточненными значениями относительных ЭО этих элементов в высшей валентности (соответственно, 1,41 и 3,53 [20]), и как они меняются при изменении стехиометрии и валентности определить достаточно непросто.

В статье [5] была приведена методика оценки степеней компонент химической связи Э–О без учета стехиометрии. А затем в статьях [18,19] учитывалась стехиометрия при оценке значений компонент химической связи Э–О в предположении, что все элементы образуют связи со всеми элементами в соответствии с формулой соединения. Таким образом, здесь расчет шел в предположении, что все связи являются немолькулярными. Также в статье [19] был сделан вывод о том, что специфика кристаллической решетки, через ее стехиометрию, обеспечивает последующую (после электронно-ядерной микроструктуры) структурную организацию данных оксидов. Например, если свойства металлов не объясняются существующими значениями компонент химической связи. Так, например, CrO₂ и TiO являются проводниками, хотя металличность их связи

относительно невысока. Здесь особую роль играет стерический (размерный) фактор электронно-ядерной микроструктуры, характер распределения электронной плотности и специфика кристаллической решетки (стехиометрия) оксида. Также здесь могут возникать гомоядерные связи наряду с гетероядерными. В таких случаях в статье [19] предполагалось рассчитывать соотношения компонент химической связи как среднее значение соединений оксида металла (TiO) и металла (Ti) [19]. Поэтому ниже была предпринята попытка вычисления ЭО элементов в связях Э-О в оксидах титана с разным соотношением Ti и O по методологии «обратной» методике оценки основных степеней химической связи Э-О, которая приведена в статье [5]. В этой работе [5] приводится следующая последовательность операций для расчета компонент связей гетероядерных соединений:

$$\text{ЭО}_{\text{ср}} = (\text{ЭО}_O + \text{ЭО}_Э) / 2 \quad (1)$$

$$\Delta\text{ЭО} = (\text{ЭО}_O - \text{ЭО}_Э) \quad (2)$$

$$C_K = 25,3 * \text{ЭО}_{\text{ср}}, \% \quad (3)$$

$$C_M = 100 - C_K, \% \quad (4)$$

$$C_{\text{И}} = 1 - \exp^{-0,18(\Delta\text{ЭО})^2}, \text{ доли} \quad (5)$$

$$C_{\text{Кпр}} = C_K / (1 + C_{\text{И}}), \% \quad (6)$$

$$C_{\text{Мпр}} = C_M / (1 + C_{\text{И}}), \% \quad (7)$$

$$C_{\text{Ипр}} = C_{\text{И}} * 100 / (1 + C_{\text{И}}), \% \quad (8)$$

Далее, зная значения приведенных компонент химической связи для соединений, рассчитанных с учетом стехиометрии, определяем ЭО элементов в соответствии с формулами в табл. 2 (Методика оценки влияния стехиометрии на C_K , C_M и $C_{\text{И}}$ и далее на ЭО заключается в следующем:)

В основе методики нахождения ЭО элемента, образующего связь с кислородом Э-О, лежит следующий алгоритм расчетов:

1. Из формулы для приведенной степени ионности $C_{\text{Ипр}}$ (8) (взятой из методики, приведенной в [5]) находится степень ионности $C_{\text{И}}$ (9) (которая выражается формулой, предложенной Л. Полингом [1]):

$$C_{\text{Ипр}} = (C_{\text{И}} * 100 / (1 + C_{\text{И}})), \% \quad (8)$$

$$C_{\text{И}} = C_{\text{Ипр}} / (100 - C_{\text{Ипр}}), \% \quad (9)$$

2. Аналогично из формулы для приведенной степени ковалентности $C_{\text{Кпр}}$ (6), взятой из методики, описанной в [5], вычисляется C_K (10):

$$C_{\text{Кпр}} = C_K / (1 + C_{\text{И}}), \% \quad (6)$$

$$C_K = C_{\text{Кпр}} * (1 + C_{\text{И}}), \% \quad (10)$$

3. Из формулы той же методики (3):

$$C_K = 25,3 * \text{ЭО}_{\text{ср}}, \% \quad (3)$$

находится среднее значение значений электроотрицательности данного элемента и кислорода $\text{ЭО}_{\text{ср}}$, образующих связь Э-О (11):

$$\text{ЭО}_{\text{ср}} = C_K / 25,3, \% \quad (11)$$

4. Из формулы (5), предложенной Л. Полингом [1,5] для степени ионности связи:

$$C_{\text{И}} = 1 - \exp(-0,18 * \Delta\text{ЭО}^2), \quad (5)$$

находится разность значений электроотрицательностей кислорода и данного элемента $\Delta\text{ЭО}$ (12):

$$\Delta\text{ЭО} = (-(\ln(1 - C_{\text{И}}) / 0,18))^{1/2}, \quad (12)$$

5. Решаем систему уравнений (13)

$$\begin{aligned} (\text{ЭО}_O + \text{ЭО}_Э) / 2 &= \text{ЭО}_{\text{ср}} \\ \text{ЭО}_O - \text{ЭО}_Э &= \Delta\text{ЭО}, \end{aligned} \quad (13)$$

в результате чего находим значения электроотрицательностей данного элемента $\text{ЭО}_Э$ и кислорода ЭО_O по формулам (14) и (15)

$$\text{ЭО}_Э = (2\text{ЭО}_{\text{ср}} - \Delta\text{ЭО}) / 2 \quad (14)$$

$$\text{ЭО}_O = (\Delta\text{ЭО} + 2\text{ЭО}_{\text{ср}}) / 2 \quad (15)$$

Анализируя полученные результаты (табл.2), в сравнении с результатами гомоядерных соединений (табл.1), отметим, что в ряду гетероядерных оксидов титана наблюдается похожая картина. Можно предположить, что ЭО кислорода в ряду Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O_3 , TiO_2 растет. Это связано с полярностью связи Ti-O, которая возникает, потому что ОЭ смещены от менее электроотрицательного атомного остова титана (фактически, донора электронов) к более электроотрицательному атомному остову кислорода (акцептору электронов). В рассматриваемом ряду образованная обобществленными электронами ЭП, которую притягивает к себе каждый атомный остов кислорода, уменьшается вследствие уменьшения доли атомных остовов титана — доноров электронов (то есть изменения стехиометрии). В результате в этом ряду растет эффективный положительный заряд каждого атомного остова кислорода, что приводит к тому, что он сильнее притягивает к себе ОЭ (то есть обладает более высокой электроотрицательностью).

В ряду Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O_3 , TiO_2 электроотрицательность титана растет по схожей причине. Это связано с тем, что на каждый атомный остов титана приходится все больше атомных остовов кислорода, которые характеризуются высокой ЭО. Таким образом, в этом ряду электронная плотность все больше стягивается от титана к кислороду, что увеличивает положительный эффективный заряд первого. И, следовательно, увеличивает и силу, с которой титан притягивает ОЭ, т. е. рост его электроотрицательности.

Такое изменение стехиометрии и ЭО оксидов титана в этом ряду хорошо коррелирует и с изменением химической структуры этих оксидов, в виде перехода немолекулярных модификаций оксидов титана (Ti_6O , Ti_3O) к молекулярным (Ti_2O_3 , TiO_2). При этом происходит соответствующее увеличение $C_{\text{Кпр}}$, $C_{\text{Ипр}}$ и $\Delta\text{ЭО}$, и уменьшение $C_{\text{Мпр}}$ соединения. Это также объясняет и увеличение ЭО_O , $\Delta\text{ЭО}$ и ЭО_{Ti} . Таким образом, рост отношения кислорода к титану в исследуемых оксидах (табл.2) приводит к закономерному увеличению $C_{\text{Кпр}}$ связи Ti-O приводит к увеличению ЭО обоих элементов и в первую очередь кислорода, как наиболее электроотрицательного. Причем изменение ЭО_{Ti} в связи Ti-O лучше коррелирует с изменением $C_{\text{Мпр}}$ (с ее падением растет ЭО_{Ti}), а изменение ЭО_O в этой связи лучше коррелирует с изменением $C_{\text{Кпр}}$ (с ее ростом растет ЭО_O). В свою очередь, изменение $C_{\text{Ипр}}$ очевидно связано с изменением разности электроотрицательностей элементов связи Ti-O ($\Delta\text{ЭО}$) в оксидах титана с различной стехиометрией (табл.2).

Литература

1. Паулинг Л. Природа химической связи. М.-Л.: Гос. науч.-техн. изд. хим. лит.-ры, 1947. 440 с.

2. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
3. Сироткин О.С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки). Казань: Фэн, 2003. 252 с.
4. Зуева Е.М. и др. Концепция групповой электроотрицательности. РЖХ, 1999, т. XLIII, №1, с. 39-49.
5. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубачёва А.М. О необходимости и варианте учета металлической компоненты в гетероядерных связях // Журнал неорганической химии. 2005. т. 50. №1. С. 71-75.
6. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2002. 527 с.
7. Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Химическая связь. Казань: КГЭУ, 2010. 51 с.
8. Сироткин О.С. Основы инновационного материаловедения. М.: ИНФРА-М, 2011. 158с.
9. Сироткин О. С. Основы современного материаловедения. М.: ИНФРА-М, 2015. 364 с.
10. Сироткин О.С., Бунтин А.Е., Сироткин Р.О., Шибяев П.Б. Соотношение компонент связей элемент-кислород (Э-О) как основа прогнозирования их способности к образованию цепей в полимерных оксидах и оценки их некоторых свойств // Вестник Казанского технологического университета. № 13. 2012. С. 31-35.
11. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Бунтин А.Е. Специфика химической структуры неорганических полимерных веществ со связями элемент-кислород, элемент-углерод и углерод-углерод в зависимости от компонент связи цепообразующих элементов // Вестник Казанского технологического университета. № 2. 2013. С. 10-14.
12. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Бунтин А.Е., Шибяев П.Б. Оценка влияния химических компонент связи элементов на локализацию-делокализацию электронной плотности между ними и количество ковалентных связей в их соединениях // Вестник Казанского технологического университета. № 1. 2014. С. 19-23.
13. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Павлов Д.Ю., Трубачёва А.М. Химическая основа деления оксидов на кислотные, основные и амфотерные группы // Вестник Казанского технологического университета. № 6. 2013. С. 50-53.
14. Павлов Д.Ю., Трубачёва А.М., Сироткин О.С., Сироткин Р.О. О возможности оценки влияния химической природы неорганических веществ на их энергетические характеристики // Известия вузов. Проблемы энергетики. № 3-4. 2013. С. 54-60.
15. Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Сироткин Р.О., Павлова А.М. О влиянии химической природы веществ на экзо- и эндотермичность реакций их превращения // Вестник Казанского технологического университета. № 24. 2013. С. 14-16.
16. Sirotkin O.S., Sirotkin R.O., Shibaev P.B. Effect of the character of homo- and heteronuclear chemical bond on the intermolecular interaction energy and properties of halogens and hydrogen // Russian Journal of Inorganic Chemistry. V. 56. № 7. 2011. PP. 1104-1108.
17. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высшая школа, 1989. 288с.
18. Сироткин, Р.О. О фазах в многоуровневой структурной организации материалов и оценке типа взаимодействия элементов тонкой структуры металлических систем // Технология металлов, 2009, №9, с. 14-16.
19. Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачёва А.М. Оценка соотношения компонент химической связи оксидов с учётом их стехиометрии // Технология металлов. 2012, №2, с. 14-19
20. Сироткин, О.С., Сироткин, Р.О., Трубачёва А.М.. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О.С. Сироткин, – Казань: КГЭУ, 2009. – 303 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; **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; **А. М. Павлова**, канд. техн. наук, доц. каф. «Материаловедение и технологии материалов» института электроэнергетики и электроники КГЭУ, lisatrub@mail.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; **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; **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.