



СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Авторы: Э. Г. Раков

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ (окислительное число), формальный заряд атома в молекуле в предположении, что все электронные пары, осуществляющие химич. связь, полностью смещены в сторону более электроотрицательного элемента. С. о. химич. элементов обозначают рим. или араб. цифрой с предшествующим знаком (в отличие от заряда иона, где знак ставится после числа). С. о. атома в простом веществе равна нулю. Алгебраич. сумма С. о. атомов в молекуле равна нулю. Алгебраич. сумма С. о. атомов в многозарядном ионе равна заряду иона. Значение С. о. обычно является целочисленным и может изменяться от -4 до $+8$.

С. о. водорода в большинстве его соединений (кроме гидридов металлов) принимают равной $+1$, С. о. кислорода в большинстве соединений равной -2 . Исключениями являются пероксиды со связями OO (С. о. равна -1) и OOO (С. о. дробная) и фториды кислорода (OF , O_2F , O_2F_2 , O_3F_2 и др.), у которых С. о. атома O имеет положительные ($+1$, $+2$) или дробные значения.

Наиболее высокие положительные значения С. о. металлов проявляются во фторидах (ReF_7 , OsF_7), оксифторидах ($Os^{+8}O_3F_2$), перманганатах ($KMn^{+7}O_4$), оксидах $Ru^{+8}O_4$, $Os^{+8}O_4$, $Ir^{+8}O_4$, $Hs^{+8}O_4$, $Xe^{+8}O_4$ и некоторых комплексах Pu . Наиболее высокие положительные значения С. о. неметаллов свойственны S , Se , Te и Po (наибольшие значения $+6$), Cl , Br и I в галогенфторидах (ClF_5 , $Br^{+7}O_3F$, $I^{+7}O_2F_3$) и их производных, а также Xe в XeF_6 и его соединениях. Значение С. о. -4 проявляют химич. элементы подгруппы углерода. Дробные значения С. о. имеют металлы в оксидах вида Fe_3O_4 .

С. о. F , Cl , Br и I в ионных веществах равна -1 , однако С. о. Cl , Br и I в некоторых кислотах и солях могут иметь положительные значения: $HCl^{+7}O_4$, $KCl^{+7}O_4$. С. о. щелочных металлов принимают равной $+1$, щёлочноземельных металлов $+2$, металлов 3-й группы (короткой формы периодич. системы) $+3$, высшие С. о. элементов 4-й, 5-й, 6-й и частично 7-й и 8-й групп составляют соответственно $+4$, $+5$, $+6$, $+7$ и $+8$. Графич. зависимость высшей С. о. от порядкового номера химич. элемента имеет поэтому вид нерегулярной пилообразной кривой с максимумами у N ($+5$), Cl ($+7$), Mn ($+7$), Br ($+7$), Ru ($+8$), I ($+7$), Pr ($+5$), Os ($+8$) и минимумами у C , Si и Ge (по -4), а также у Sb (-3). При этом химич. элементы, имеющие высокие С. о., проявляют и более низкие их значения.

Имеются публикации об обнаружении в твёрдом состоянии соединений Ag^{+4} , Ca^{+1} , Mg^{+1} , Al^{+2} , Ga^{+2} , In^{+2} , Tl^{+2} , Dy^{+4} , Tm^{+4} , Fe^{+7} , Fe^{+8} , Rn^{+4} , Rn^{+6} , Pu^{+8} , Am^{+7} , Db^{+5} , Sg^{+7} , Bh^{+7} , Hs^{+8} и др. химич. элементов с необычными значениями С. о. Длительное время публиковавшиеся сообщения о соединении XeF_8 не подтвердились.

В ряде случаев С. о. элемента не совпадает с его *валентностью* даже при совпадении абсолютных значений. Так, для органич. соединений С. о. углерода может составлять -4 (CH_4), -3 (C_2H_6), -2 (CH_3Cl), -1 (C_2H_2), 0 (CH_2Cl_2), $+1$ ($CHCl_2$ $CHCl_2$), $+2$ ($CHCl_3$), $+4$ (CCl_4). У координац. соединений С. о. центр. атома определяется при

условном удалении всех лигандов вместе с электронными парами, связанными с центр. атомом.

Экспериментально определяемые истинные заряды атомов в соединениях отличаются от С. о. этих элементов.

Понятие «С. о.» используется при составлении уравнений [окислительно-восстановительных реакций](#).

Литература

Лит.: Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. 3-е изд. М., 2015. Т. 1.