

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. УСАНОВИЧ

О СОЛЯХ

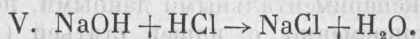
(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 7 VI 1940)

В развиваемых нами представлениях о кислотах и основаниях (1) большое значение придается солеобразованию как весьма важному, хотя и не необходимому, признаку кислотно-основного взаимодействия. Мы не предлагаем нового определения понятия «соль», считая солью соединение, электролитически проводящее ток в индивидуальном жидком состоянии (расплаве) и при кристаллизации образующее гетерополярную решетку. Однако наши взгляды на соли отличаются одной существенной чертой от общепринятых в настоящее время: мы считаем, что каждая соль непосредственно состоит из кислоты (катиона) и основания (аниона). С этой точки зрения обычные определения солей, содержащих общий анион (соответственно катион), как солей определенной кислоты (соответственно основания) неверны или, во всяком случае, не являются общими определениями. Поясним это примером. С нашей точки зрения хлориды — соли одного основания (хлор-ион), а не соли одной кислоты (соляной). В самом деле, что дает нам право считать хлористый натрий солью соляной кислоты и в каком смысле мы это говорим? Называя хлористый натрий солью соляной кислоты, мы, во-первых, определяем систематическое положение данной соли как производного соляной кислоты, во-вторых, указываем этим самым на возможность получения хлористого натрия из соляной кислоты и обратно.

Не останавливаясь на систематической стороне разбираемого определения, мы хотим здесь подчеркнуть, что получение хлористого натрия из соляной кислоты и едкого натра является лишь одним из множества возможных способов получения этой соли при кислотно-основном взаимодействии. Действительно, разберем, например, следующие реакции:

- I. $C_2H_5ONa + C_2H_5Cl \rightarrow NaCl + (C_2H_5)_2O$,
- II. $C_2H_5ONa + CH_3COCl \rightarrow NaCl + CH_3COOC_2H_5$,
- III. $CH_3COONa + CH_3COCl \rightarrow NaCl + (CH_3CO)_2O$,
- IV. $Na_2SO_3 + SOCl_2 \rightarrow 2NaCl + 2SO_2$.

Во всех этих случаях мы имеем дело с кислотно-основным взаимодействием, приводящим к образованию одной и той же соли; приведенные нами реакции ничем, на наш взгляд, принципиально не отличаются от реакции



Следовательно, мы можем с таким же правом считать, что NaCl является солью, например, основания CH_3COONa и кислоты CH_3COCl , как и солью основания NaOH и кислоты HCl.

Если исходить из того, какое основание и какая кислота могут быть получены из данной соли, то мы сталкиваемся с тою же неопределенностью; решение вопроса получается лишь тогда, когда мы вводим в рассмотрение среду (растворитель), в которой происходят реакции. Хлористый натрий действительно является (в этом смысле) солью соляной кислоты и едкого натра, когда речь идет о водных растворах, так как в этой среде он получается из этой кислоты и этого основания и может быть превращен обратно в соляную кислоту и едкий натр при обязательном участии воды.

Отсюда вытекает, что обычное представление о солях сильных (соответственно слабых) кислот или оснований не является универсальным, а относится только лишь к водным растворам. Когда, например, говорят, что хлористый натрий не подвергается гидролизу, так как это—соль сильной кислоты и сильного основания или что фенолят натрия как соль сильного основания и слабой кислоты гидролизуется, то в сущности имеют в виду силу кислот и оснований—продуктов гидролиза. А так как в более общем случае сольволиза мы будем получать из данной соли различные кислоты и основания, причем сила их будет зависеть и от природы растворителя, то мы приходим к следующему выводу: сольволиз определяется относительной силой кислоты и основания—продуктов сольволиза—по отношению к данному растворителю; поэтому сольволиз данной соли может и даже должен проявляться в различных полярных растворителях в различной степени. Хлористый натрий, являющийся типичным примером «соли сильной кислоты и сильного основания» водной химии и не гидролизующийся, в других растворителях может вести себя по иному и в большей или меньшей степени подвергаться сольволизу.

Для проверки правильности этого вывода из развиваемых нами взглядов на кислоты и основания нами, совместно с К. Б. Яцимирским, изучено поведение многих солей в уксусном ангидриде. Действительно, оказалось, что большинство испытанных солей подвергается сольволизу; это в полной мере относится к солям, не гидролизующимся. Так, например, хлористый натрий дает в уксусном ангидриде щелочную реакцию, вследствие того, что образующаяся в результате сольволиза кислота (хлористый ацетил) слабее по отношению к $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, чем образующееся при сольволизе основание (ацетат натрия).

Из наших представлений вытекает также, что понятие «соль» не следует противопоставлять понятиям «кислота» и «основание», так как соли обычно проявляют кислотные и основные свойства. Если в водной химии типичными основными соединениями являются окислы, т. е. соли, которым корреспондирует кислота H_2O , то в нашей обобщенной системе эти соединения («солеобразные окислы» Менделеева) не занимают исключительного положения и принципиально не отличаются от хлоридов и т. д. С этой точки зрения нам представляется совершенно естественным, что например сульфат алюминия (соединение типа M_2X_3) в геохимических реакциях проявляет, как это отмечает В. И. Вернадский⁽²⁾, кислотные свойства. С нашей точки зрения, кислотные свойства таких солей определяются тем, что трехвалентные Al и Fe являются более сильными кислотами, чем SO_4^{2-} —основанием; AlCl_3 —более сильная кислота, чем $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Убеждение в правильности нашей точки зрения укрепляется не только полученными нами экспериментальными данными, но и работами других авторов. Почти одновременно с нашей статьей⁽¹⁾ появилась работа

Г. Н. Льюиса (3), в которой развиваются взгляды, сходные с нашими, особенно в негативной части (возражения против «культа протона»); за этой работой последовали еще две статьи того же автора (4) об апротонных кислотах. Вскоре после опубликования нашей статьи появилась работа Г. Люкса (5), посвященная экспериментальному изучению кислотно-основного равновесия в кислород-содержащих расплавах. Этот автор дал определения понятий кислота и основание, представляющие частный случай наших определений и изучил реакцию $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}\cdot + \text{SO}_4^-$, разобранную в нашей статье в качестве примера.

Лаборатория физической химии
Среднеазиатского государственного университета.
Лаборатория общей химии
Узбекистанского филиала Академии Наук СССР

Поступило
7 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Усанович. Журн. общ. хим., 9, 182 (1939). ² В. И. Вернадский, ДАН, XVIII, 287 (1938). ³ G. N. Lewis, Journ. Frankl. Inst. Sept., 293 (1938). ⁴ G. N. Lewis a. G. T. Seaborg, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1886, 1894 (1939). ⁵ H. Lux, ZS. Elektrochem., 45, 303 (1939).