

PHYSIKALISCHE CHEMIE

ÜBER SALZE

Von M. USSANOWITSCH

(Vorgelegt von V. G. Khlopin, Mitglied der Akademie, den 7. VI. 1940)

In den von uns entwickelten Vorstellungen betreffend Säuren und Basen⁽¹⁾ kommt grosse Bedeutung der Salzbildung zu, welche als obwohl wichtiges, doch nicht unentbehrbares Kennzeichen der Säuren-Basen-Wechselwirkung erscheint. Wir schlagen keine neue Definition des Begriffes «Salz» vor, indem wir als Salz eine im individuellen flüssigen Zustand (Schmelze) den Strom elektrolytisch leitende und bei Kristallisation ein heteropolares Gitter bildende Verbindung bezeichnen. Dennoch unterscheiden sich unsere die Salze betreffenden Vorstellungen von den zur Zeit allgemeingültigen durch einen bedeutenden Punkt: wir glauben nämlich, dass jedes Salz unmittelbar aus Säure (Kation) und Base (Anion) besteht.

Von diesem Standpunkt aus sind die üblichen Definitionen der ein gemeinsames Anion (bzw. Kation) enthaltenden Salze, als Salze einer bestimmten Säure (bzw. Base) unrichtig, oder sind es aber jedenfalls keine allgemeingültigen Definitionen. Dies mag an folgendem Beispiel erklärt werden. Von unserem Standpunkt aus sind Chloride Salze einer Base (Chlorion), aber nicht Salze einer Säure (Salzsäure). Was gibt uns tatsächlich das Recht, NaCl als Salz der Salzsäure zu betrachten, und welcher Inhalt kommt dieser Betrachtung zu? Wenn wir NaCl als Salz der Salzsäure bezeichnen, so bestimmen wir dadurch einerseits die systematische Lage des betreffenden Salzes als Derivates der Salzsäure und andererseits weisen wir auf die Möglichkeit der Gewinnung von NaCl aus HCl und umgekehrt hin.

Abgesehen von der systematischen Seite der in Frage stehenden Definition, wollen wir an dieser Stelle betonen, dass die Gewinnung von NaCl aus HCl and NaOH nur als eines von zahlreichen Verfahren zur Herstellung dieses Salzes durch Wechselwirkung von Säuren und Basen vorstellt. Wollen wir, z. B., die folgenden Reaktionen betrachten:

- 1) $C_2H_5ONa + C_2H_5 - Cl \rightarrow NaCl + (C_2H_5)_2O$
- 2) $C_2H_5ONa + CH_3COCl \rightarrow NaCl + CH_3COOC_2H_5$
- 3) $CH_3COONa + CH_3COCl \rightarrow NaCl + (CH_3CO)_2O$
- 4) $Na_2SO_3 + SOCl_2 \rightarrow 2NaCl + 2SO_2$

In allen obigen Fällen handelt es sich um Säure-Basen-Zusammenwirkung, welche zur Bildung desselben Salzes führt; die angeführten Reaktionen unterscheiden sich, unseres Erachtens, prinzipiell in nichts von der Reaktion

- 5) $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

Wir können somit mit gleichem Recht behaupten, dass NaCl das Salz, z. B., der Base CH_3COONa und der Säure CH_3COOCl , ebenso wie das Salz der Base NaOH und der Säure HCl darstellt.

Falls wir von der Frage ausgehen, welche Base und welche Säure aus dem betreffenden Salz erhalten werden können, so stossen wir auf dieselbe Unbestimmtheit an; die Lösung der Frage wird erst dann erhalten, falls wir in Betracht das Milieu (Lösungsmittel), in welchem die Reaktionen vor sich gehen, ziehen. Natriumchlorid ist tatsächlich (in diesem Sinne) das Salz der Salzsäure und Ätznatron, sobald es sich um wässrige Lösungen handelt, da NaCl in H_2O eben aus dieser Säure und dieser Base erhalten wird und in HCl und NaOH unter obligatorischer Anteilnahme von Wasser wieder umgewandelt werden kann.

Es folgt hieraus, dass den üblichen Vorstellungen über Salze von starken (resp. von schwachen) Säuren und Basen keine allgemeine Gültigkeit zukommt, und dass dieselben sich nur auf wässrige Lösungen beziehen.

Behauptet man, z. B., dass NaCl nicht hydrolysiert, weil es ein Salz von starker Säure und starker Base ist, oder aber, dass Na-Phenolat als ein Salz von starker Base und schwacher Säure hydrolysiert, so handelt es sich eigentlich um die Stärke der als Hydrolyseprodukte entstehenden Säuren und Basen.

Da wir aber im verallgemeinerten Fall der Solvolyse aus demselben Salze verschiedene Säuren und Basen erhalten werden, wobei ihre Stärke von der Natur des Lösungsmittels abhängig sein wird, so gelangen wir zum folgenden Schluss: die Solvolyse wird durch die relative Stärke der als Solvolyseprodukte entstehenden Säure und Base in bezug auf das betreffende Lösungsmittel bestimmt; hieraus folgt, dass die Solvolyse des betreffenden Salzes in verschiedenen polaren Lösungsmitteln in verschiedenem Masse sich kundgeben kann und sogar muss.

Natriumchlorid, welches in der Chemie der wässrigen Lösungen als typisches Beispiel eines Salzes von starker Säure und starker Base gelten kann und keine hydrolytische Spaltung erleidet, wird sich in anderen Lösungsmitteln anders verhalten und mehr oder minder solvolysiert werden.

Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung aus den in bezug auf Säuren und Basen entwickelten Anschauungen nachzuprüfen, haben wir, in Gemeinschaft mit Stud. K. B. Jazimirski das Verhalten von verschiedenen Salzen in Essiganhydrid untersucht. Es hat sich tatsächlich ergeben, dass die Mehrzahl der untersuchten Salze solvolytisch gespalten werden; dies bezieht sich in vollem Masse auf nicht hydrolysierbare Salze. So lässt, z. B., NaCl in Essiganhydrid alkalische Reaktion erkennen, und zwar deswegen, dass die infolge Solvolyse entstehende Säure (Azetylchlorid) in bezug auf $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ schwächer ist, als die bei der Solvolyse entstehende Base (Natriumazetat).

Aus unseren Vorstellungen geht ebenfalls hervor, dass der Begriff «Salz» den Begriffen «Säure» und «Base» nicht gegenübergestellt werden muss, da ja Salze gewöhnlich Säuren- und Baseneigenschaften erkennen lassen. Falls in der Chemie der wässrigen Lösungen als typische basische Verbindungen die Oxyde erscheinen, d. h. Salze, welchen die Säure H_2O korrespondiert, so nehmen diese Verbindungen («salzartige Oxyde» von Mendelejev) keine exceptionelle Stellung in unserem verallgemeinerten System ein und unterscheiden sich prinzipiell von Chloriden und dergleichen nicht.

Von diesem Standpunkt aus scheint es uns vollkommen natürlich, dass $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ z. B. (Verbindung von Typus M_2X_3) in geochemischen Reaktionen Säurencharakter erkennen lässt, worauf namentlich W. I. Vernadsky (2) hinweist.

Von unserem Standpunkt aus rühren die Säureeigenschaften derartiger Salze davon her, dass die dreiwertigen Al und Fe als Säuren stärker sind

im Vergleich zu SO_3 als Base; AlCl_3 ist eine stärkere Säure, als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Die Richtigkeit unserer Auffassung wird nicht allein durch die von uns erhaltenen experimentellen Ergebnisse, sondern auch durch diejenigen von anderen Autoren bestätigt. Fast gleichzeitig mit unserem Artikel ⁽¹⁾ ist die Arbeit von Lewis ⁽³⁾ erschienen, in welcher uns nahestehende Gedanken, insbesondere im negativen Teile (Einwürfe gegen den «Protonkultus»), entwickelt werden; es folgen ferner noch zwei Artikel desselben Verfassers ⁽⁴⁾ über Aprotensäuren.

Kurz nach Veröffentlichung unseres Artikels folgte die Arbeit von Lux ⁽⁵⁾, betreffend das Säure-Basen Gleichgewicht in saurestoffhaltigen Schmelzen. Dieser Autor hat Definitionen der Begriffe Säure und Base gegeben, die einen Spezialfall unserer Definition darstellen, und hat die Reaktion $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na} + \text{SO}_4^-$ untersucht, welche in unserem Artikel als Beispiel erörtert wurde.

Laboratorium für Physikalische Chemie
der Universität von Mittelasien und
Laboratorium für Allgemeine Chemie
der Usbekistan-Phyliale der Akademie
der Wissenschaften.

Eingegangen
den 7.VI.1940.

ZITIERTE LITERATUR

- ¹ М. У с а н о в и ч, Журн. общ. хим., 9, 182 (1939). ² W. I. V e r n a d s k y, C. R. Acad. Sci. URSS, XVIII, 287 (1938). ³ G. N. L e w i s, Journ. Frankl. Inst., 293 (1928). ⁴ G. N. L e w i s and G. T. S w e a b o r g, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1886, 1894 (1939). ⁵ H. L u x, ZS. Elektrochem., 45, 303 (1939).