

О КИСЛОТАХ И ОСНОВАНИЯХ

М. Усанович

Лаборатория физической химии Среднеазиатского государственного университета и лаборатория общей химии Комитета наук при СНК УзССР

1. Введение

Изучение электропроводности эфирных растворов привело меня¹ еще в 1932 г. к выводу, что в эфире проводят ток лишь те вещества, которые вступают в соединение с эфиром, играя по отношению к последнему роль кислоты. Этот вывод относится не только к эфирным растворам, а имеет общее значение.²

Роль „кислот“ в изученных мною и моими сотрудниками эфирных растворах³ играли такие вещества, как AsCl_3 , AsBr_3 , SbCl_3 , SbBr_3 . При изучении электропроводности системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ я⁴ обратил внимание на сильное сходство кривых молекулярной электропроводности этой системы с кривыми, полученными мною ранее для системы $\text{AsCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Таким образом была обнаружена аналогия между AsCl_3 и другими трехгалогенидными соединениями мышьяка и сурьмы с одной стороны и обычными кислотами (H_2SO_4) с другой. Далее было показано, что AsCl_3 и его аналоги образуют в свою очередь проводящие растворы не только с эфирами, но и с другими веществами основной природы, причем электропроводность этих систем тем больше, чем сильнее основание.⁵ Отсюда мы видим, что вещества типа AsCl_3 ведут себя аналогично кислотам, для которых уже давно Коноваловым⁶ установлено подобное же поведение, подтвержденное недавними работами Пушкина и Тутунджича.⁷ В случае, когда мы имеем сравнительно сильное основание, как в системе $\text{AsCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, мы не только обнаруживаем исключительно высокую для неводных растворов электропроводность⁵ и сильное разогревание при смешении, но получаем кристаллический солевой продукт $\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.⁸

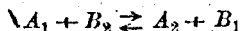
Следовательно, AsCl_3 (и его аналоги) ведет себя по отношению к основаниям, как настоящая кислота. Но AsCl_3 не содержит водорода и поэтому с точки зрения теорий кислот и оснований, господствующих в науке в течение последних ста лет, кислотой не является. Современная теория Бренстеда,⁹ широко раздвинувшая рамки наших представлений о кислотно-основной функции, также не причисляет вещества такого типа, как AsCl_3 , к кислотам. Такое положение вещей привело меня к убеждению в недостаточности существующей теории кислот и оснований и в необходимости ее пересмотра.

2. Недостатки теории Бренстеда

Теория кислот и оснований, предложенная Бренстедом еще в 1923 г.¹⁰ и приобретшая широкую известность с 1928 г., получила полное признание и, насколько мне известно, не встретила никаких возражений, если не считать вышедшей из лаборатории Чаянса работы Клаггеса,¹¹ взгляды которого ничем существенным не отличаются от взглядов Бренстеда и представляют лишь дальнейшее развитие последних. В последние годы теория Бренстеда все больше проникает в учебники, даже элементарные. Преимущества этой теории перед взглядами, которым она пришла на смену, ее более общий характер, ряд важных

следствий, которые из нее вытекают, общеизвестны. Поэтому я, не касаясь положительных сторон теории Бренстеда, вполне мною признаваемых, хочу остановиться на ее недостатках заставивших меня в связи с экспериментальными фактами, частично приведенными в предыдущем параграфе, попытаться обосновать более общую точку зрения на кислоты и основания.

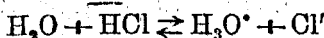
Как известно, Бренстед отделяет кислотно-основную функцию от реакций солеобразования и нейтрализации, причем последнее понятие в теории Бренстеда вовсе теряет смысл,¹¹ так как взаимодействие кислоты и основания по общей схеме Бренстеда



никогда не приводит к нейтрализации, а всегда порождает новую кислоту и новое основание.

В этом отделении кислотно-основной функции от солеобразования и нейтрализации я усматриваю основной недостаток теории Бренстеда; этот недостаток, не внося в теорию каких-либо внутренних формальных противоречий, приводит ее к конфликту с основными химическими представлениями, имеющими за собою не только почтенную историческую давность, но совершенно правильными по существу.

Приведу простейший пример: в водном растворе NaCl мы имеем ионы Na⁺ и Cl⁻; анион хлора является основанием, а в растворе не присутствует (по крайней мере в эквивалентном количестве) какой-либо кислоты; каким же образом этот раствор нейтрален? Иначе говоря, если при растворении HCl в воде происходит реакция:



и кислота HCl превращается в корреспондирующее ей основание Cl⁻, появляющееся одновременно с кислотой H₃O⁺ и в эквивалентном ей количестве, то при химическом взаимодействии такого раствора соляной кислоты с эквивалентным количеством раствора едкой щелочи у нас произойдет реакция



при которой вся кислота H₃O⁺ будет потреблена, и в растворе останется ион Cl⁻; заряд которого будет компенсирован катионом соответствующего щелочного металла, но который, как основание, ничем компенсирован не будет.

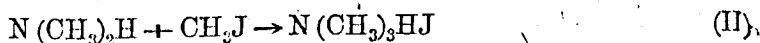
На этом примере ясно видно, к каким затруднениям приводит рассмотрение кислотно-основной функции вне связи ее с понятием нейтрализации.

Интересно отметить, что только-что сделанное замечание не распространяется на нейтрализацию кислот окисными основаниями, например аммиаком, так как анион-основание будет в этих случаях компенсирован катионом-кислотой (в данном случае NH₄⁺). Здесь проявляется принципиальное различие, которое теория Бренстеда проводит между металлическими и комплексными окисными катионами вообще: в то время как последние — кислоты, в первом это понятие неприменимо. К обсуждению этого разграничения, противоречащего той аналогии, на основании которой возникло само понятие аммониевых и других окисных солей, мы вернемся в дальнейшем.

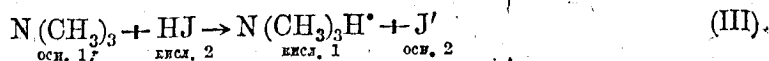
Еще более искусственным является произведенное Бренстедом исключение солеобразования, как характерного признака кислотно-основного взаимодействия. Бренстед руководствуется при этом тем соображением, что реакция солеобразования не всегда представляет собою кислотно-основное взаимодействие и что взаимодействие кислоты с основанием не всегда приводит к солеобразованию. Последнее положение правильно (см. § 3). Он между прочим приводит следующий пример солеобразования без участия кислоты и основания:



Проследим эту мысль дальше. Очевидно, что реакция



также не является, по Бренстеду, кислотно-основным взаимодействием; реакция же



представляет типичный пример общей схемы кислотно-основных реакций.

Сопоставление реакций (I), (II) и (III) между собою ярко демонстрирует, на мой взгляд, слабое место теории Бренстеда. В самом деле: реакции (II) и (III) приводят к образованию одного и того же продукта — иодида триметиламмония, катион которого — кислота, анион — основание.

Таким образом в реакции II основанию (диметиламин), реагируя с веществом, не принадлежащим к числу кислот, дает в результате кислоту и основание: в реакции (I) триметиламин [т. е. то же основание, которое в реакции (III) реагирует с кислотой HJ], взаимодействуя с тем же иодистым метилом [который в реакции (II) дает с диметиламином кислоту и основание], на этот раз приводит к образованию основания (иод-иона) и катиона тетраметиламмония, не являющегося, подобно катионам металлов (и в отличие от аммония, а также одно-, дву- и трехзамещенных аммониев), кислотой.

Едва ли можно признать такое толкование приведенных трех реакций, непосредственно вытекающее из теории Бренстеда, удовлетворительным.

Точно так же чрезвычайно странным кажется вытекающее из теории Бренстеда и подчеркнутое Клагесом¹¹ деление катионов (а с ними и солей) на две принципиально различные группы: 1) ониевые (за исключением полностью замещенных) катионы и 2) катионы металлов и полностью замещенные ониевые катионы. Из чего состоят в таком случае соли? Будем для ясности говорить о солях в индивидуальном состоянии; в узлах кристаллической решетки NH_4Cl расположены попеременно NH_4^+ и Cl^- , т. е. кислота и основание, и таким образом эта соль и ее аналоги состоят из кислот и оснований. Элементами же кристаллической решетки NaCl или KCl служат: 1) то же основание Cl^- и 2) Na^+ или K^+ , не являющийся ни кислотой, ни основанием; эти соли состоят, таким образом, из основания (Cl^-) и чего-то, лежащего вне данной категории веществ. Курьезнее всего то обстоятельство, что четырехзамещенные аммонии и т. п. попадают в одну группу с металлами, выходя таким образом из ряда ониевых катионов.

Следующим существенным возражением против теории Бренстеда является то, что эта теория исключает возможность проявления кислотной функции веществами, не содержащими водорода. Факты, приведенные мною в § 1, показывают обратное; можно привести еще некоторые примеры типичных кислотно-основных взаимодействий, происходящих без участия водородных ионов. Сюда относятся реакции в жидком SO_2 , изученные недавно Яндером;¹² попытка иного истолкования этих реакций, произведенная Шатенштейном,¹³ мне кажется неубедительной, и я полагаю, что сам автор, продолжая свои работы в этой области, вынужден будет изменить свою точку зрения.

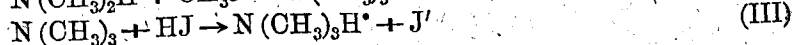
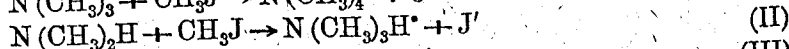
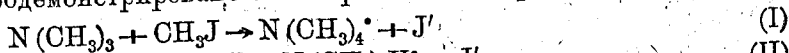
Если задуматься над происхождением тех сторон теории Бренстеда, которые я считаю недостатками ее, то становится ясным, что все они имеют одну общую причину. Бренстед, совершенно правильно подчеркивая ограниченность таких важнейших понятий нашей науки, как кислоты и основания, обусловленную историческим ходом развития этих понятий, построенных на изучении реакций в водных растворах, и желая обобщить „водную“ химию и дать основные определения понятий, приложимые к любой среде, не осуществил этого своего намерения до конца. Он отказался от гидроксильного иона, как универсального носителя основных свойств, но оставил второй ион

воды — ион водорода как частицу, поведение которой определяет не только кислотную, но и основную функцию.

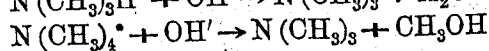
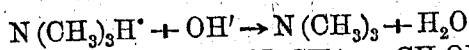
Конечно, такому выделению водородного иона и приписыванию ему исключительных свойств есть свои основания, лежащие в отличии от всех остальных ионов физической природе протона, как это справедливо подчеркивает Бренстед. Тем не менее мы видим, что не только водородсодержащие вещества, например галоидоводородные кислоты, но и их замещенные производные, как AsCl_3 или CH_3J , способны соединяться с основаниями, нейтрализуя их и образуя соли, т. е. они проявляют именно ту функцию, которую теперь, как и прежде, большинство химиков считает важнейшим признаком кислоты. Поэтому я прихожу к выводу, что водородные кислоты представляют лишь частный случай и что кислотно-основная функция не является специфической особенностью протона, как это полагает Бренстед.

3. Определение понятий „кислота“ и „основание“

Исходя из отмеченных недостатков теории Бренстеда и необходимости ее обобщения, я определяю кислоту, как вещество, способное к отдаче не только водородных, но и любых других катионов. Соответственно этому основанием я называю вещество, способное присоединять к себе катионы. С другой стороны, как это будет показано дальше, кислоты способны присоединять к себе анионы, а основания — отдавать эти анионы. Такое определение понятий позволяет охватить единым стройным представлением всю совокупность фактов, причем проявление кислотно-основной функции не приходится отделять от солеобразования. Покажу это прежде всего на том же примере, на котором было продемонстрировано несовершенство теории Бренстеда:



С моей точки зрения все три реакции солеобразования аналогичны и являются кислотно-основными взаимодействиями: амины — основания, иодистый метил так же, как и HJ , — кислота, катионы образующихся солей — кислоты, анион иода — основание. Таким образом мы здесь видим, что иодистый метил, способный отдавать основаниям катион CH_3^+ , этим самым выполняет кислотную функцию; катионы замещенного аммония также становятся равноправными, независимо от того, сколько водородов замещено на органические радикалы. Разница между двумя кислотами $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+]$ и $[\text{N}(\text{CH}_3)_4^+]$ состоит лишь в том, что первая из них — водородная кислота, вторая же не содержит водорода; поэтому $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$, взаимодействуя с основаниями, будет отдавать им H^+ , вторая же — CH_3^+ ; например:



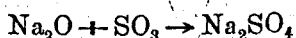
Подобным же образом можно представить себе взаимодействие между AsCl_3 или AsBr_3 и органическими основаниями; эти вещества отдают катионы AsCl_2^+ (AsBr_2^+) или AsCl^+ (AsBr^+), которые, соединяясь с нейтральными молекулами оснований, образуют комплексные катионы-кислоты.

Таким образом понятие кислотно-основной функции приводится в полное соответствие и с обобщениями, сделанными в результате изучения неводных растворов.

Переходя к понятию нейтральной среды и нейтрализации, можно высказать следующее: любое вещество, взятое в отдельности, должно рассматриваться как нейтральная среда, в которой возможно проявление кислотно-основной функции и, следовательно, реакции нейтрализации. Что это так, мне¹⁴ удалось недавно показать на таком крайнем примере, как H_2SO_4 , осуществив в этой нейтральной среде ацидиметрическое и алкалиметрическое титрование.

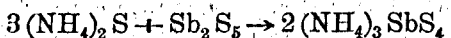
Говоря о том, что все вещества, рассматриваемые в отдельности, нейтральны, мы должны в первую очередь отнести это к солям — веществам, на которых и исторически создано понятие нейтральности (соли в противовес кислотам и основаниям). Между тем мы видели, что по Бренстеду только основные соли (за исключением четвертичных аммониевых и т. п.) состоят из эквивалентных количеств кислоты и основания, а все остальные соли содержат только основание — анион. Для того чтобы соли были нейтральны, необходимо, чтобы все катионы были кислотами, так как все анионы — основания.* Таким образом с моей точки зрения не только катион NH_4^+ и ему подобные, но и все катионы металлов, NH_4^+ и т. д. — кислоты. Это вытекает и из основного определения кислоты, как вещества, способного присоединять к себе анионы. Эту способность мы должны приписать всем катионам, которые, следовательно, являются кислотами. Таким образом все соли состоят из кислоты (катиона) и основания (аниона) и поэтому нейтральны. Вопрос о кислых и основных солях для предлагаемой классификации не имеет специфического значения и решается в связи с понятием амфотерности: одна и та же частица может быть одновременно кислотой и основанием, например HSO_4^- .

Далее из предлагаемого определения понятия „кислота“ следует, что так называемые ангидриды кислот должны не только рассматриваться как вещества, способные превращаться в кислоты, присоединяя к себе воду, но в действительности непосредственно являются настоящими кислотами, так как все они способны к присоединению анионов (O^- и других); например, при реакции



окись натрия (основание) отдает серному ангидриду (кислоте) анион O^- ; при этом SO_3 превращается в сопряженное основание SO_4^{2-} , а Na_2O — в сопряженную кислоту Na^+ . Мне кажется, что такое понимание явлений и такая классификация веществ имеют несомненные преимущества перед принятыми в настоящее время. Во-первых, только таким путем мы действительно освобождаемся от представлений „водной“ химии и даем определение фундаментальных понятий нашей науки, применимые к реакциям в любой среде и не связанные со свойствами одного вещества. Во-вторых, солеобразующая способность кислотных окислов, не дающих определенных гидратов (CrO_3 и др.), получает естественное объяснение: эти окислы, будучи кислотами, способны соединяться с основаниями, образуя соли. В-третьих, гораздо более непринужденное объяснение, чем обычно, получает солеобразующая способность ангидридов, которые непосредственно не соединяются с водой, хотя соответствующие гидраты и могут быть получены косвенным путем, например SiO_2 .**

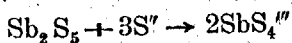
Кроме того, кислоты и основания в таком их понимании могут не содержать ни водорода, ни хлора (AsCl_3) и все кислотно-основные реакции рассматриваются с одной последовательно проводимой точки зрения. Разберем в качестве примера реакции получения тиосолей, применяемые в качественном химическом анализе, например:



* Аспирант Хамдам Усанович обратил мое внимание на то, что по строгому смыслу определения кислот по Бренстеду не все анионы — основания, а только лишь анионы кислот, существующих в свободном виде. Так, например, анион CrO_4^{2-} нельзя считать основанием, так как способность его присоединять к себе протоны не доказана. Это замечание носит, конечно, сугубо формальный характер. Согласно данному мною определению все без исключения анионы действительно — основания, так как способны к присоединению катионов.

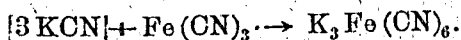
** Можно отметить, что в геологических науках SiO_2 всегда рассматривается как кислота (деление изверженных пород на кислые и основные); было бы действительно странно, если бы вещества, входящие в состав магмы, классифицировались по их отношению к воде. Предлагаемая здесь точка зрения восстанавливает единообразное понимание кислот и оснований в химии и геологических науках, имевшее место в XIX в.

Здесь, мы имеем дело с взаимодействием между кислотными и основными сульфидами, причем кислотная функция Sb_2S_5 состоит в полном соответствии с предлагаемым мною определением кислоты, в присоединении анионов:



Пример реакции образования тиосолей особенно интересен в том отношении, что в этом случае мы всегда имеем дело с тиоангидридами (кислотными и основными) и что эти реакции не идут с соответствующими тиогидратами.

Аналогично получению кислородных солей и тиосолей протекает реакция образования комплексных галонидных, цианистых и других солей; и в этих случаях одно из реагирующих веществ является основанием, другое — кислотой, например:



Таким образом, ставя на прежнее место реакции солеобразования, как характерный признак кислотно-основного взаимодействия, мы получаем стройную и единообразную систему.

Чрезвычайно заманчивым представляется еще следующее обобщение: если мы определим кислоты как вещества, способные отдавать электроположительные частицы и присоединять электроотрицательные, а основания, как вещества, способные, наоборот, отдавать электроотрицательные и присоединять электроположительные частицы, то окислительно-восстановительные процессы становятся частным случаем кислотно-основных реакций.* Например, взаимодействие натрия с хлором, приводящее к образованию соли, с этой точки зрения нужно понимать следующим образом: Na (основание) отдает Cl (кислоте) электрон, в результате чего получается новое основание (Cl') и новая кислота (Na'), соединение которых и представляет соль.

Включение окислительно-восстановительных реакций в число кислотно-основных приводит к следующему выводу: образование соли всегда является, результатом взаимодействия между кислотой и основанием.**

Такая формулировка имеет, помимо всего прочего, и дидактические преимущества, так как все способы получения солей, разбираемые в учебниках, являюся, с этой точки зрения, частными классификационными подразделениями одной по существу реакции — кислотно-основного взаимодействия.

4. Соображения о механизме кислотно-основной функции

В предыдущем параграфе изложены соображения формального характера, отвечающие, как и теории кислот и оснований Аррениуса-Оствальда и Бренстеда, на вопрос, как происходит взаимодействие между кислотой и основанием, но не касающиеся причины этого взаимодействия. Совершенно очевидно, что объяснение кислотно-основной функции можно найти только в строении молекул, от которого зависит функциональные особенности веществ. Идя по этому пути, Коссель¹⁶ в своей известной работе объяснил кислотно-основную функцию в том ее понимании, какое дается теорией электролитической диссоциации. Взгляды Косселя целиком применимы и к теории Бренстеда; эти же идеи могут быть положены и в основу интерпретации более общих взглядов на кислоты и основания, развиваемых в настоящей работе. Если оставить в стороне особый частный случай окислительно-восстановительных реакций, то формальные определения, данные в предыдущем параграфе, сами уже указывают, в чем следует искать причину кислотно-основных функций. Ведь речь идет о том, что частицы насыщенных соединений присоединяют к себе ионы; это может происходить и происходит только за счет координа-

* Глубокая аналогия между кислотно-основными (в смысле теории Бренстеда) и окислительно-восстановительными реакциями была подчеркнута Шварценбахом.¹⁵

** Обратное положение недействительно: не всякое взаимодействие между кислотой и основанием приводит к образованию соли, например: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

ционных связей; причиной образования таких соединений является координационная ненасыщенность, физический смысл который раскрыт Косселем. Поэтому мы можем качественно представить себе кислотную функцию следующим образом: способность присоединения анионов обусловлена наличием в данной частице координационно-ненасыщенных электроположительных атомов: эти же атомы электростатически отталкивают другие положительные частицы, как это разобрано Косселем для частного случая отдачи водородных ионов.

Функция основания обусловлена совершенно аналогичным образом координационной ненасыщенностью электроотрицательных атомов. Такое объяснение основной функции нейтральных молекул дано Гринбергом,¹⁷ как вытекающее из теории Косселя. Основные свойства простых анионов Гринберг объясняет в согласии с Бренстедом наличием отрицательного заряда; основные свойства комплексных ионов — наличием в составе комплекса кислотных остатков.

С моей точки зрения мы во всех случаях имеем дело с координационной ненасыщенностью, определяющей не только основную, но и кислотную функцию.

Так как простые соединения содержат как положительные, так и отрицательные координационно-ненасыщенные атомы (или ионы), то они должны, как правило в той или иной форме обладать свойствами как кислоты, так и основания. Другими словами, амфотерность должна быть общим свойством всех вообще полярных соединений. Проявление кислотной или основной функции определяется как свойствами данного вещества, так и свойствами партнера.

Из этого, однако, не следует, что мы, имея перед собой такое широкое распространение амфотерности, не можем, зная состав и строение данного вещества, сказать заранее, как оно будет реагировать с теми или иными веществами и какие свойства (кислотные или основные) у него преобладают.

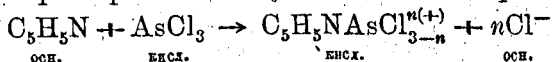
Считая, что кислотные и основные свойства зависят от координационной ненасыщенности, которая, в свою очередь, определяется электростатическими силами, мы этим самым утверждаем, что при прочих равных условиях влияние того или иного атома будет тем сильнее, чем больше его заряд. Следовательно, в каждом соединении преобладание кислотных или основных свойств будет определяться тем из атомов, валентность которого выше. Если этот, характеризующийся высшей в данном соединении валентностью, атом электроположителен, вещество обладает более выраженным кислотным характером; в противном случае, когда атом, обладающий высшей валентностью, электроотрицателен, у соединения преобладают основные свойства. Преобладание кислотной или основной функции у данного соединения не исключает, само собою разумеется, амфотерности, так как последняя состоит только в возможности выполнения данным соединением противоположных химических функций, причем равноправие этих функций не обязательно. В предельных случаях мы получаем соединения, обладающие только одной (кислотной или основной) функцией. Это происходит тогда, когда центральный атом данного соединения координационно насыщен.

Поясним сказанное на нескольких примерах. Такое вещество, как CO_2 — кислота, так как электроположительный атом углерода обладает более высокой валентностью, чем электроотрицательные атомы кислорода. Присоединяя ион кислорода и превращаясь в анион CO_3^{2-} , являющийся сильным основанием, частица вследствие координационной ненасыщенности углерода сохраняет все же и кислотные свойства, выражающиеся в способности переходить в CO_4^{4-} — анион ортоугольной кислоты, в котором кислотные свойства уже отсутствуют, так как углерод координационно насыщен, а основные — выражены очень сильно вследствие высокого заряда. У Al_2O_3 также должны преобладать кислотные свойства (трехвалентный Al и двухвалентный O); однако, по отношению к таким, например, веществам, как SO_3 или SiO_2 , Al_2O_3 будет являться основанием, так как эти вещества, содержа в своем составе положительные атомы более высокой валентности, чем Al (шестивалентную S и четырехвалентный Si), представляют более выраженные и сильные кислоты, чем Al_2O_3 . При переходе от кислородных к галогидным соединениям, мы имеем принципиально ту же, но более резко

выраженную картину, так как, при замене двухвалентного кислорода на одновалентные галогиды, у большинства соединений увеличивается различие в валентности между электроположительными и электроотрицательными атомами.

Поэтому AsCl_3 , AlF_3 и т. д. — вещества с более выраженными кислотными свойствами, чем соответствующие окислы. Галогидные соединения двухвалентных металлов также проявляют кислотные свойства, выражающиеся в способности к образованию комплексных ионов-оснований CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , MgCl_4^{2-} и т. д. Основные свойства при переходе от окислов к галогенидам, наоборот, сильно уменьшаются и даже у галогидных соединений щелочных металлов выражены в несравненно меньшей степени, чем у окислов.

При взаимодействии галогидных соединений As , Al и т. д. с галогенидами щелочных металлов кислотные свойства первых проявляются в присоединении анионов галоида и образовании сопряженных оснований типа RX_6''' . При взаимодействии тех же кислот с органическими основаниями, не могущими отдавать анионы, а способными лишь к присоединению катионов за счет координационно-ненасыщенного электроотрицательного атома, происходит реакция, которую мы разберем на следующем частном примере:



Таким образом кислотные свойства AsCl_3 в данном случае выражаются отдачей катиона. Механизм процесса состоит в том, что дипольная молекула $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ поляризует AsCl_3 и отрывает от этого диполя положительную часть. Суть дела не изменится, если мы представим себе, что происходит образование соединения $\text{C}_5\text{H}_5\text{NAsCl}_3$, в котором трехвалентный электроотрицательный азот отталкивает одновалентный электроотрицательный хлор.

На ряду с кислотами, способными как к отдаче катионов, так и к присоединению анионов, существуют и такие, которые проявляют свою функцию только в одном из этих двух возможных направлений. Кислоты, у которых центральный электроположительный атом координационно насыщен, не способны к присоединению анионов и осуществляют свою функцию только путем отдачи катионов (например H_2PtCl_6). Другие кислоты, как, например, SO_3 или Cl_2O_7 , присоединяют анионы, но не отдают катионов.

Галогидопроизводные углеводородов, обладающие, как мы видели, кислотной функцией, стоят особо, так как углерод в них координационно насыщен, механизм отдачи этими веществами катионов основаниям таков же, как и у AsCl_3 , к присоединению анионов они не способны. Примером оснований, способных только к присоединению катионов, является, как мы уже видели, пиридин, а также другие амины, оксониевые основания и т. п.; окиси, сульфиды и галогениды щелочных металлов, выступая в качестве оснований, отдают анионы.

Водородные кислоты способны, повидимому, не только отдавать протоны, но и присоединять анионы:



Отличительным чертам полярных соединений водорода посвящен параграф

5. Особенности водородных кислот

Кислоты, способные отдавать водородные ионы, т. е. именно те вещества, которые рассматриваются как кислоты в теории электролитической диссоциации и в более общей теории Бренстеда, представляют очень важную группу, особенности которой, зависящие от исключительных свойств протона, заслуживают особого рассмотрения.

Из свойств протона, обуславливающих резко выраженную кислотную природу некоторых водородных соединений, необходимо на первый план поставить его 1) исключительно малые размеры и 2) большую подвижность.

Неспособность протона к самостоятельному существованию в растворах, которая так подчеркнута Бренстедом, а также неспособность его

к самостоятельному существованию в качестве элемента кристаллической решетки, которая, насколько мне известно, отмечается здесь впервые, зависит от первой из указанных причин и не является специфичной в интересующем нас смысле. Реакции между HJ и CH_3J и аминами протекают, например, по одинаковому механизму и CH_3^+ так же неспособен к самостоятельному существованию в растворе, как и H^+ .

Размеры протона и зависящий от них высокий потенциал его приводят к тому, что протон обладает исключительными преимуществами в той борьбе электростатических сил, которая с развиваемой здесь точки зрения представляет сущность кислото-основной функции.

Поэтому соединения водорода представляют единственное исключение из выставленного здесь правила, согласно которому преобладание кислотной и основной функций определяется знаком заряда атома, обладающего высшей валентностью. Именно этим объясняется резко выраженная кислотная функция галоидоводородов; при равенстве зарядов решающая роль принадлежит водороду; точно так же H_2O или H_2S , которые по общему правилу должны были бы быть основаниями, так как более высокой валентностью обладает электроотрицательный атом, в действительности амфотерны, но превращаются в основания при замене водорода другими электроположительными одновалентными атомами или радикалами; даже NH_3 — амфотерное соединение.

Большая подвижность водородного иона отрицается, как мне кажется, главным образом на кинетике кислотно-основных реакций. Реакции солеобразования протекают значительно быстрее при взаимодействии оснований с водородными кислотами, чем с теми кислотами, которые отдают основаниям не водородный ион, а другой катион, например CH_3^+ .

Вследствие этого кислота, могущая отдать основанию либо протон, либо другой катион, отдает обычно протон; например, кислота $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$, реагируя с основанием OH^- , отдает последнему H^+ , а не CH_3^+ .

6. Сила кислот и оснований

Вопрос о силе кислот и оснований должен, повидимому, решаться в том же направлении, как и у Бренстеда. Однако новая точка зрения вносит некоторое довольно существенное усложнение в постановку задачи. Различие состоит в том, что у Бренстеда каждой кислоте соответствует определенное основание и обратно, что дало Клагесу¹¹ возможность сделать ряд интересных сопоставлений, касающихся силы кислот и оснований, сольволиза и т. д. С новой же точки зрения данному основанию может соответствовать какое угодно число кислот и обратно. Это видно на примерах следующих реакций:

- 1) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{HJ} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{J}^-$
- 2) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_5\text{H}_5\text{J} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_5\text{H}_5^+ + \text{J}^-$
- 3) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{AsCl}_3 \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NAsCl}_2^+ + \text{Cl}^-$
- 4) $6\text{NH}_3 + \text{PtCl}_4 \rightarrow \text{Pt}(\text{NH}_3)_6^{4+} + 4\text{Cl}^-$
- 5) $2\text{KCl} + \text{PtCl}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{PtCl}_6^{2-}$

На реакциях 2), 3) и 4) ясно видно, что кислоты-катионы ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_5\text{H}_5^+$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{NAsCl}_2^+$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6^{4+}$) соответствуют не только основаниям, но и кислотам, из которых они образовались.

Ограничиваясь пока этим упоминанием, я хочу сказать несколько слов о том, как располагаются по силе вещества той группы, которая здесь впервые причислена к кислотам, а именно катионы металлов. Если мы включим окислительно-восстановительные реакции в общее число кислотно-основных взаимодействий, то кислотам-катионам будут соответствовать основания — атомы металлов. Основная функция последних состоит в отдаче ими электронов, и, следовательно, сила этих оснований измеряется их ионизационными потенциалами; чем меньше ионизационный потенциал данного атома, тем более сильным основанием он является.

Замечу кстати, что общепринятое деление элементов на кислотные и основные,¹⁸ будучи совершенно правильным по существу, не находилось

в непосредственной связи с тем пониманием кислот и оснований, какое мы имели до сих пор. Непосредственная связь устанавливается лишь новой точкой зрения, рассматривающей атомы как кислоты и основания.

Сила атомов-оснований, таким образом, выражается через хорошо известные величины ионизационных потенциалов. Сила же корреспондирующих им кислот — катионов — величина, находящаяся в обратной зависимости к силе оснований, будет, следовательно, прямо пропорциональна потенциалам ионизации. Вывод не изменится, если мы будем рассматривать в качестве оснований, корреспондирующих кислотам-катионам, окислы металлов. Следовательно, кислоты-катионы металлов располагаются по своей силе в хорошо известные зависимости, определяемые периодическим законом. Катионы двухвалентных металлов более сильные кислоты, чем катионы щелочных металлов, трехвалентные катионы еще сильнее.* Точно также большое сродство галогенов к электрону приводит к тому, что ионы галогенов — слабые основания и т. д. Обратная зависимость между силой кислоты и силой корреспондирующего ей основания распространяется, конечно, не только на простые ионы металлов и неметаллов, но и на кислоты и основания сложного состава. Так, NO_3^- — слабое основание, так как ему корреспондирует сильная кислота HNO_3 , CH_3COO^- — сильное основание, сопряженное со слабой кислотой CH_3COOH .

От соотношения между силой кислоты и основания, входящих в состав данной соли, и силой кислоты и сопряженного с ней основания, образующих данный полярный растворитель, зависит степень сольволиза. Сходное положение формулировал Клягес, развивая теорию Бренстеда; однако новая точка зрения вносит существенные изменения в понимание и этого явления, как это будет сейчас показано на нескольких случаях гидролиза.

Такая соль, как CH_3COONa , подвергается гидролизу потому, что состоит из сильного основания CH_3COO^- и слабой кислоты Na^+ ; FeCl_3 или AlCl_3 также легко гидролизуются, так как состоят из слабого основания Cl^- и сильной кислоты Fe^{3+} или Al^{3+} .

Более всего гидролизуются соли, представляющие соединения сильных кислот с сильными основаниями. Соли слабых кислот и слабых оснований (NaCl) не подвергаются гидролизу.

Приведенные формулировки не являются, как это может показаться с первого взгляда, чисто словесными изменениями. В принятых до сего времени объяснениях гидролиза последний определялся слабостью кислоты или основания, образующих данную соль. Между тем гидролиз состоит во взаимодействии составных частей данной соли с H_3O^+ и OH^- , т. е. является типичной кислотно-основной реакцией. Чем сильнее кислота-катион, тем энергичнее она будет взаимодействовать с OH^- -ионами; чем сильнее основание-анион данной соли, тем сильнее будет происходить реакция с H_3O^+ -ионами. Достаточно, чтобы одна из составных частей соли (кислота или основание) была сильной, чтобы произошел гидролиз (и вообще сольволиз). Таким образом повышенная реакционная способность солей по отношению к растворителям определяется не слабостью, а силой кислот и оснований, образующих соли, что гораздо естественнее.

7. Заключение

В предыдущих параграфах были изложены причины, заставляющие подвергнуть пересмотру существующие теории кислот и оснований, даны новые определения этих понятий, высказаны соображения о механизме кислотно-основного взаимодействия и показаны некоторые следствия, вытекающие из предлагаемых взглядов.

Новая точка зрения является гораздо более общей, чем существовавшие до сих пор. Если теория Аррениуса относится только к водным растворам,

* В такой ряд по силе кислотности располагаются с прежней точки зрения гидратированные или, вообще, сольватированные катионы металлов.^{16, 17}

а более общая теория Бренстеда рассматривает все полярные соединения водорода, то предлагаемая здесь точка зрения применима к любой среде и рассматривает реакции между полярными соединениями любого состава, а также между атомами.

Преимуществом этой точки зрения является то, что она неразрывно связывает кислотно-основную функцию с солеобразованием, т. е. восстанавливает те взаимоотношения между кислотами, основаниями и солями, какие существовали в науке до теории Аррениуса, были ослаблены этой последней и вовсе разорваны теорией Бренстеда.

Далее, устанавливается противоположность между анионами и катионами, как основаниями, и кислотами, в то время, как теория Бренстеда считает все анионы основаниями но только часть катионов кислотами.

Противоположным функциям — кислотной и основной — дано объединяющее их объяснение через координационную ненасыщенность. Кроме того, сделана попытка рассмотрения окислительно-восстановительных процессов, как особого частного случая кислотно-основного взаимодействия. Я не имею возможности останавливаться на истории вопроса, но полагаю, что сходство развиваемых мною представлений со взглядами старых авторов (Лавуазье, особенно Берцелиуса и др.) бросается в глаза. Я полагаю, что это обстоятельство является не недостатком, а достоинством моей точки зрения, которая все же может претендовать на некоторую новизну.

Резюме

1. Кислотно-основные реакции происходят не только между веществами, содержащими протоны; существует и апротонное кислотно-основное равновесие.

2. Кислотами являются вещества, способные отщеплять катионы или присоединять анионы; основаниями — вещества, способные присоединять катионы или отщеплять анионы.

3. Кислотная и основная функции зависят от координационной ненасыщенности атомов (ионов), входящих в состав данного соединения.

4. Вещества, содержащие в своем составе координационно-ненасыщенные электроположительные атомы, — кислоты; наличие координационно-ненасыщенных электроотрицательных атомов сообщает веществу характер основания.

5. Так как в большинстве соединений одновременно содержатся координационно-ненасыщенные атомы обоих знаков, амфотерность является общим свойством полярных соединений. Однако амфотерность не исключает преобладания кислых или основных свойств. Проявление той или иной функции зависит также от природы партнера.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Усанович. Ж. О. Х., 2, 443 (1932). — 2. М. Усанович. Труды VI Менделеевского Съезда. II, вып. 2, 174. — 3. М. Усанович. Z. phys. Ch., 124, 427, (1926) (A) 140, 429 (1929); М. Усанович и Ф. Терпугов. *ibid.*, 165, 39 (1933); М. Усанович и Р. Розентретер, *ibid.*, 165, 49 (1933); М. Усанович и В. Серебряников. Ж. О. Х., 4, 229 (1934) и др. — 4. М. Усанович. Ж. О. Х., 4, 215 (1934). — 5. М. Усанович. Acta Physicochimica, 2, 239 (1935). — 6. Д. П. Коновалов. Ж. Р. Х. О., 25, 211 (1898). — 7. N. Puschin и S. Tutundžić. Z. Elektroch. — 8. Б. Кондратенко. Ж. О. Х., 4, 246 (1934). — 9. I. N. Brønsted. Ber. 61, 2049 (1928). — 10. I. N. Brønsted. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 42, 718 (1923). — 11. F. Klages. Z. Elektroch. 39, 663 (1933). — 12. Z. phys. Ch. (A), 178, 57 (1936); 179, 43, (1937); Ber., 70, 251 (1937); Z. anorg. allg. Ch. 230, 405; 232, 229 (1937). — 13. А. Шатенштейн. Ж. Физ. X, 10, 766 (1937). — 14. М. Усанович. Acta Physicochimica, 7, 467 (1937). — 15. G. Schwarzenbach. Helv. chim. Acta, 13, 896 (1930). — 16. W. Kossel. Ann. d. Physik, (4) 49, 229 (1916). — 17. А. А. Гринберг. Ж. Физ. Хим., 4, 204 (1933). — 18. См., напр., А. Е. Ферсман. Геохимия III, 24 (1937).

Поступило в Редакцию
7 июня 1938 г.