

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

III. СОЛЬВОЛИЗ СОЛЕЙ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

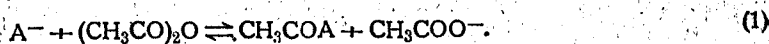
М. Усанович и К. Якимирский

Лаборатория физической химии Среднеазиатского Государственного университета

I. ВВЕДЕНИЕ

Обычные представления о данной соли как соли определенной кислоты и определенного основания построены на поведении данной соли в водном растворе, а поэтому представления об относительной силе кислоты и основания, образующих данную соль, применимы только к водным растворам [1]. Эти представления существенно изменяются при переходе к другим растворителям, и в частности поведение солей в уксусном ангидриде должно существенно отличаться от их поведения в водных растворах.

При сольволизе данной соли в уксусном ангидриде образуются кислота и основание различной относительной силы. Эти продукты сольволиза и обуславливают реакцию данной соли. Мы полагаем, что при взаимодействии аниона соли с молекулой уксусного ангидрида образуется соответствующая недиссоциированная кислота и ацетат-ион:



При взаимодействии катиона соли с уксусным ангидридом образуются, как мы полагаем, недиссоциированные соединения катиона с ацетат-ионами. О природе этих соединений (являются ли они комплексными анионами или недиссоциированными молекулами) нам пока ничего не известно.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сольволиз солей изучался нами при помощи цветных индикаторов. Для этого готовились насыщенные растворы безводных солей в уксусном ангидриде; в эти растворы вносились цветные индикаторы — метилоранж, диметилгельб и тропеолин 00 — и наблюдалась их окраска. В присутствии следов влаги или уксусной кислоты окраски индикаторов существенно отличались от окрасок их в безводных растворах. Результаты опытов приводятся в табл. 1, 2 и 3.

Из рассмотрения табл. 2 видно, что большинство солей в уксусном ангидриде дает щелочную реакцию по индикатору тропеолин 00, показывающему в чистом уксусном ангидриде переходную окраску. Щелочную реакцию по тропеолин 00 показывают даже те соли, которые в водных растворах дают кислые реакции (соли цинка, аммония и т. д.).

Все испытанные ацетаты по индикатору тропеолин 00 дают щелочную реакцию. Следовательно, все они проявляют в уксусном ангидриде основные свойства. У различных ацетатов основные свойства выражены не в одинаковой степени; об этом можно судить по окраскам более щелочных индикаторов (метилоранж, диметилгельб); с помощью этих индикаторов ацетаты удается дифференцировать как основания по их силе.

ТАБЛИЦА 1

Окраска индикатора диметилгельб в растворах солей в уксусном ангидриде

Анион	Окраска				
	Желтая	Оранжево-желтая	Оранжевая	Оранжево-красная	Красная
CH ₃ COO'	K' Na' Ba'' Sr'' Pb''	Li' Ca''	Mg''	Zn''	
CO ₃ '	K' Na' Ba''	Sr'' Li'	Ca''	Mg''	
SO ₄ '	K' Na' Ba''		Sr'' NH ₄ ' Ca'' Y'''	Cu'' Cd'' Mg''	Zn'' Al''' Be''
Cl'	K' Na'	Ba''	Sr''	NH ₄ '	Pb'' Li' Mn'' Ca'' Cu''
NO ₃ '	K' Na'		Ba''	Sr''	Mg'' Al'''
Br'	Rb'		K'		NH ₄ ' Li' Ca'' Cu''
J'		Rb'			Na' Ba''
					K' Na' Li'

ТАБЛИЦА 2

Окраска индикатора тропеолин. 00 в растворах солей в уксусном ангидриде

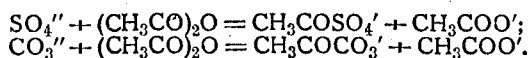
Анион	Окраска			
	Желтая	Оранжевая	Оранжево-красная	Красная
CH ₃ COO'	K' Na' Ba'' Sr'' Pb'' Li' Ca'' Mg'' Zn''			
CO ₃ '	K' Na' Ba'' Sr'' Li' Ca'' Mg''			
SO ₄ '	K' Na' Ba'' Sr'' NH ₄ ' Ca'' Y''' Cu'' Cd'' Mg''	Zn''		Al''' Be''
Cl'	K' Na' Ba'' Sr'' NH ₄ ' Pb''	Li'	Mn'' Ca''	Cu'' Mg'' Al'''
NO ₃ '	K' Na' Ba'' Sr'' NH ₄ '	Li'	Ca''	Cu''
Br'	Rb' K' Na'	Ba''		
J'	Rb'	K'	Na'	Li'

ТАБЛИЦА 3

Окраска индикатора метилоранж в растворах солей в уксусном ангидриде

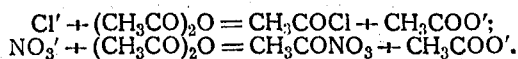
Анион	Окраска				
	Желтая	Оранжево-желтая	Оранжевая	Оранжево-красная	Красная
CH ₃ COO'	K' Na' Ba'' Sr'' Pb'' Li' Ca''	Mg''	Zn''		
CO ₃ '	K' Na' Ba'' Sr'' Li'		Ca''		
SO ₄ '	K' Na' Ba'' Sr''		NH ₄ ' Ca'' Y''' Cd''	Mg''	Al''' Be''
Cl'	K' Na'		Sr''	Cu'' Mg'' Zn''	Li' Ca'' Cu''
NO ₃ '	K' Na'	Ba''	Ba''	NH ₄ '	Li' Ca'' Cu''
Br'	Rb'		K'	Sr' NH ₄ '	Na' Ba''
J'	Rb'			K'	Na' Li'

Согласно вышеприведенной схеме сольволиза (1), в случае сульфатов и карбонатов первой ступенью сольволиза будут являться реакции:



Образующиеся при этих реакциях кислоты $\text{CH}_3\text{COSO}_4'$ и $\text{CH}_3\text{COCO}_3'$ являются слабыми. Это видно из того, что подавляющее большинство сульфатов и карбонатов показывает щелочную реакцию. Сульфаты магния и цинка дают реакцию, близкую к нейтральной, а сульфаты алюминия и бериллия показывают уже кислую реакцию. С помощью индикаторов — метилоранж и диметилгельб — сульфаты и карбонаты можно довольно глубоко дифференцировать и таким образом судить об относительной силе катионов как кислот.

Хлориды и нитраты при сольволизе образуют кислоты — ацетилхлорид и ацетилнитрат:



Ацетилхлорид и ацетилнитрат являются сравнительно слабыми кислотами, но все-таки более сильными, чем кислоты, образующиеся при сольволизе сульфатов и карбонатов. Катионы как кислоты можно дифференцировать по их силе в случае хлоридов и нитратов даже с помощью индикатора тропеолин 00, не говоря уже о более щелочных индикаторах. Для нитратов в таблицах приведены первоначальные окраски; спустя некоторое время окраски азоиндикаторов необратимо исчезают. Это объясняется окисляющим действием ацетилнитрата, образующегося в результате сольволиза. Действительно, растворы нитрата кальция и других нитратов в уксусном ангидриде растворяют металлическую медь и ртуть с выделением окислов азота.

Бромиды и в особенности иодиды образуют при взаимодействии с уксусным ангидридом сравнительно сильные кислоты CH_3COBr и CH_3COI . Даже иодиды натрия и лития показывают кислую реакцию. В случае иодидов и бромидов удается дифференцировать катионы щелочных металлов по силе их как кислот.

Кроме рассмотренных здесь индикаторных реакций наличие сольволиза подтверждается также тем, что при перегонке уксусного ангидрида над сухим NaCl дистиллат дает отчетливую реакцию на хлор-ион.

Явление сольволиза, очевидно, свойственно только растворителям, проявляющим в той или иной степени собственную диссоциацию. В случае такого растворителя, как нитробензол, внесение в него различных солей не вызывает изменения окраски индикаторов.

III. Обсуждение результатов

Приведенные выше данные указывают на происходящий в уксусном ангидриде сольволиз. Поскольку $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ является растворителем более кислым, чем вода, то и взаимодействие его с анионами соли (основаниями) будет более глубоким, и реакции солей будут более щелочными, чем в воде. Нейтральные и даже слабо-кислые в водных растворах соли показывают здесь щелочную (по отношению к уксусному ангидриду) реакцию.

Общеизвестными являются реакции некоторых солей с уксусным ангидридом. Например, хлористый алюминий при взаимодействии с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ дает ацетилхлорид и соль состава $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ [2] или $\text{ClAl}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [3]. HgF_2 при взаимодействии с уксусным ангидридом образует ацетилфторид и ацетат ртути [4]. Эти реакции можно рассматривать как частный случай реакций сольволитического распада, наличие которого констатировано для большого числа солей.

Данные, полученные при изучении сольволиза в уксусном ангидриде, позволяют расположить в ряды по возрастающей или убывающей кислотности — основности как катионы, так и анионы.

Ряд для анионов, расположенных по убывающей основности, почти совпадает с известным лиотропным рядом Гофмейстера: $\text{CH}_3\text{COO}'$, CO_3'' , SO_4'' , CNS' , Cl' , NO_3' , Br' , J' . Катионы по возрастающей кислотности располагаются в следующий ряд: K^+ , Na^+ , Ba^{++} , Sr^{++} , NH_4^+ , Pb^{++} , Li^+ , Mn^{++} , Ca^{++} , Y^{+++} , Cd^{++} , Cu^{++} , Mg^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Be^{++} .

Для благородногазовых ионов это расположение, примерно, соответствует возрастанию величины $\frac{Z}{r^2}$, где Z — заряд иона, а r — его радиус. Катионы побочных групп этой простой закономерности не подчиняются и всегда стоят в ряду правее, чем это вытекает из соотношения $\frac{Z}{r^2}$, т. е. являются более кислыми.

Выводы

1. Установлено, что соли (в том числе и негидролизующиеся в водных растворах NaCl , KCl и т. д.) в уксусном ангидриде подвергаются сольволизу. По реакциям растворов солей можно судить об относительной силе кислот и оснований, образующихся при сольволизе этих солей в уксусном ангидриде. Следовательно, при сольволизе солей, рассматриваемом всегда в неразрывной связи с кислотно-основным взаимодействием, образуются не только водородные, но и апротонные кислоты.

До настоящего времени было известно, что апротонные кислоты обладают рядом свойств, приписывавшихся ранее только протонным соединениям (каталитическое действие, электропроводность при взаимодействии с основаниями, реакции с индикаторами). Здесь приводится новое свойство апротонных кислот (сольволиз), показывающее их полную аналогию с водородными кислотами.

2. Ряд уже известных реакций (взаимодействие уксусного ангидрида с некоторыми солями) можно объяснить с одной общей точки зрения, рассматривая их как сольволитические.

3. Установлены ряды как для катионов, так и для анионов по возрастающим или убывающим кислотно-основным свойствам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. Усанович. ДАН СССР, 28, 437 (1940). — [2] А. Адриановский. Ber., 12, 688, (1879). — [3] J. Böeseken, F. Cluven. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 31, 367 (1912); Zbl., 7913, I, 385. — [4] O. Ruff, G. Bahlau. Ber., 51, 1758 (1918).

Поступило в Редакцию
17 декабря 1940 г.