

ВОПРОСЫ
СОВРЕМЕННОЙ
ХИМИИ



Ю. Я. Фиалков

НЕ ТОЛЬКО В ВОДЕ

Издание второе,
переработанное и дополненное



ЛЕНИНГРАД
«ХИМИЯ»
Ленинградское
отделение
1989

ББК 541
Ф481
УДК 541.8:532.77

Рецензент чл.-корр. АН СССР Г. А. Крестов

Фиалков Ю. Я.

Ф481 Не только в воде. 2-е изд., перераб. и доп. (Вопросы современной химии). — Л.: Химия, 1989.—88 с.: ил.

ISBN 5—7245—0351—4

Огромное большинство химических процессов протекает в растворе, причем растворителей очень много, вода — лишь один из них. Растворитель может «превратить» кислоту в основание, ускорить или замедлить реакцию в миллионы раз, резко повысить выход продукта и т. д. В книге описано влияние неводных растворителей на свойства растворенного вещества, на характер протекающих в растворе процессов. Второе издание (1-е изд.— 1976 г.) дополнено главами, посвященными электролитам в неводных растворах и управлению химическими процессами посредством растворителя.

Для широкого круга читателей.

Ф $\frac{1708000000-083}{050(01)-89}$ 83—89

ББК 541

© Издательство «Химия», 1976

ISBN 5—7245—0351—4 © Издательство «Химия», 1989, с изменениями

Эта небольшая книга посвящена влиянию растворителей на свойства растворенных в них веществ и на особенности протекающих в них процессов — тема, как увидит читатель, и актуальная, и важная, и интересная. Впрочем, здесь, во введении, мы не станем выдавать векселя, а сразу, быть может, взяв быка за рога, зададим вопрос: «Что такое H_2SO_4 ?». Вопрос, понятно, задается не ради очевидного ответа, что, дескать, это сильная, очень сильная минеральная кислота. Ответ, разумеется, на 100 % верен. Но на эти же 100 % верны и ответы:

H_2SO_4 — слабая кислота;

H_2SO_4 — слабое основание (основание!);

H_2SO_4 — вообще не кислота и не основание.

400 % верных ответов? Не много ли? В других случаях, быть может, и многовато, а здесь — в самый раз. Потому что каждое из этих утверждений относится к соединению H_2SO_4 , растворенному всякий раз в другом растворителе.

Другой пример. Лет двадцать назад в продаже встречался порошок, чайная ложка которого, будучи всыпана в стакан воды, давала газированный напиток, по вкусу, право, не уступающий бутылочному «Буратино» и уж точно превосходящий приторный «Пепси». Состав порошка был нехитрым: немного соды, немного лимонной кислоты и сахар. При растворении в воде кислота и сода реагируют друг с другом, выделяя углекислый газ, который и делал раствор «газированным». Все просто и понятно, за исключением того, почему ингредиенты не взаимодействовали друг с другом в сухом состоянии? Ведь в реакции между ними (напишем ее, обозначив кислоту как H_3A) $\text{H}_3\text{A} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaH}_2\text{A} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ вода в числе веществ, вступающих в реакцию, не усматривается, а вот без нее процесс не идет.

Так уж получилось, что рассказ о «неводной» химии мы начали с примеров, относящихся к свойствам кислот и оснований. Хотя, почему — «получилось»? Нет, такое начало вовсе не случайно, потому что из всех типов химических превращений растворитель наиболее сильное влияние оказывает именно на кислотно-основные реакции, на свойства кислот и оснований. И поэтому книга начинается с ответа на вопрос

ЧТО ТАКОЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ?

Очевидное — неочевидное

Автор отнюдь не собирается пересказывать общеизвестные истины, приведенные в учебниках и пособиях, где утверждается, что кислотами называют вещества, которые при растворении в воде отщепляют катионы водорода, а основания — это вещества, которые при растворении в воде отщепляют анионы гидроксидов. Это определение фундаментальных химических понятий «кислота» и «основание» несомненно, и справедливость его подтверждается всем опытом химии, в прочности которого сомневаться не приходится. Хотя... В науке, истинной науке, сомневаться необходимо, иначе наука превращается в веру. И поэтому представим себе химика, получившего в результате некоторых манипуляций какую-то бесцветную жидкость с довольно высокой плотностью. Проведя кропотливые исследования, химик устанавливает следующее: а) жидкость на воздухе сильно дымит, выделяя пары едкого кислого запаха; б) при вливании в воду происходит сильнейшее разогревание; в) образовавшийся при этом раствор имеет сильноокислую реакцию (окрашивает лакмус в красный цвет); г) сама жидкость реагирует со щелочами почти взрывообразно, продукт взаимодействия представляет собою кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; д) с сильными кислотами жидкость не реагирует, но слабые кислоты из солей вытесняет (например, из уксуснокислого аммония вытесняет уксусную кислоту).

Ознакомившись еще только с пунктами «а», «б», и «в», читатель уже уверился, что речь, безусловно, идет о какой-то сильной кислоте. Пункты же «г» и «д» только укрепили эту убежденность. Итак, исследуемая жидкость — кислота.

И все же речь идет о четыреххлористом олове SnCl_4 * — соединении, которое, как нетрудно заметить, никак не подходит под приведенное выше определение понятия «кислота». Не подходит хотя бы потому, что не содержит в своем составе водород и, стало быть, отщеплять катион H^+ никак не может.

Итак, полдюжина различных признаков единодушно свидетельствует о том, что SnCl_4 — кислота, а определение, строгое и верное определение этого понятия, приведенное в апробированных учебниках, с этим согласиться не может.

Прежде, чем объяснить это, несомненно, кажущееся противоречие, проведем один химико-психологический эксперимент. Итак, что вы представляете, когда я произношу следующую фразу: «Соляная кислота реагирует с едким натром, образуя хлористый натрий по реакции $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ». Не сомневаюсь,

* Пример с SnCl_4 принадлежит М. И. Усановичу, о работах которого в области теории кислот и оснований речь будет идти далее.

что перед взором каждого возник химик, сливающий растворы кислоты и щелочи, в результате чего образуется раствор поваренной соли. Но ведь я не произносил слово «растворы» и тем более не приводил уточнения «водные».

— Ну и что, — возразите вы, — разве это и так не очевидно?

В том-то и дело, что очевидно. Очевидно, потому что многие понятия, которыми мы пользуемся в химии, в явной, а чаще в неявной форме, предполагают, что они относятся к водным растворам. Поэтому вы были правы, привычно решив, что речь идет о растворах, хотя NaOH — это кристаллическое вещество, а HCl — и вовсе газ.

Кислота — еще одно определение

Логика рассуждений читателя была тем более безупречной, что известные ему и приведенные выше определения подчеркивают: понятия «кислота» и «основание» относят, во-первых, к раствору и, во-вторых, к раствору именно водному.

Но кто сказал, что реакции могут протекать только в водном растворе? Почему кислота должна отщеплять катион H^+ только в воде? Что мешает и кто запрещает растворить H_2SO_4 , например, в бутиловом спирте? Разве от этого серная кислота перестанет быть кислотой?

Конечно, не перестанет.

Вот разве только концентрация ионов водорода в бутаноловом растворе серной кислоты намного меньше, чем в воде. В воде H_2SO_4 , как уже подчеркивалось, сильная и, стало быть, полностью диссоциированная на ионы кислота, т. е. степень диссоциации ее равна 1. В бутаноле же степень диссоциации серной кислоты совсем мала — 0,06 (для раствора концентрацией 0,1 моль/л). Но ведь практически такой же степенью диссоциации в воде характеризуется муравьиная кислота, которую мы совершенно справедливо считаем слабой кислотой. Выходит, H_2SO_4 , растворенная в бутаноле (да и в большинстве других растворителей), тоже слабая кислота и, следовательно, второе из утверждений относительно H_2SO_4 , с которого начался рассказ о «неводной» химии, справедливо.

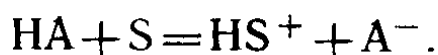
Но, не только в этом, в силе электролита, состоит различие между поведением кислоты в водном и спиртовом растворах. В воде нет «голового» иона водорода H^+ , а есть ион гидроксония H_3O^+ — соединения H^+ с молекулой воды. Ион гидроксония образуется при химическом взаимодействии кислоты с водой:



Но по аналогичной схеме взаимодействует кислота и со спиртом:



Вот почему напрашивается уточненное определение понятия «кислота» в рамках теории электролитической диссоциации: «Кислота — это электролит, который в данном растворителе отщепляет катион, представляющий собой продукт присоединения катиона водорода H^+ (протона) к молекуле растворителя». Определение во всем (за исключением разве пространности, но это, как мы увидим далее, дело поправимое) лучше традиционного. Лучше хотя бы потому, что, во-первых, позволяет числить свойства кислот и за неводными растворами, во-вторых, в основе проявления веществом кислотных свойств лежит химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем:



Здесь и далее S — символ растворителя.

Итак, кислота потому и выступает в роли кислоты, что произошло химическое взаимодействие ее с растворителем, т. е. взаимодействие, в результате которого и появилась визитная карточка кислоты — ионы HS^+ . Теперь понятно, почему сухая смесь лимонной кислоты и соды может храниться без изменений сколь угодно долго и почему взаимодействие между ними начинается в тот миг, когда появляется растворитель.

Можно нафантазировать гипотетический растворитель, который не станет взаимодействовать с растворенной в ней H_2SO_4 . Слово «гипотетический» здесь употреблено потому, что для такого реакционноспособного вещества как H_2SO_4 попросту невозможно подобрать партнера, который не вступал бы с ним во взаимодействие, т. е. невозможно подобрать индифферентный растворитель. Но вообразить можно. Не взаимодействуя с растворителем, H_2SO_4 не сможет отщепить катион HS^* и следовательно, не будет проявлять свойства кислоты.

Хотя зачем прибегать к воображаемому растворителю. Возьмем 100 %-ю («абсолютную») H_2SO_4 и... не будем ее ни в чем растворять. Нет растворителя — нет взаимодействия. Нет взаимодействия — нет кислоты. И поэтому утверждение о том, что H_2SO_4 — не кислота и не основание, оказывается верным. А H_2SO_4 в данном случае есть только «аш два эс о четыре». И не более того.

Без растворителя

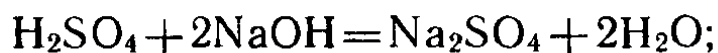
Заклучив себя в рамки «водной» химии, нелегко избавиться от воды даже там, где ее вроде бы и нет. Вспомним, что кислоту можно рассматривать как продукт взаимодействия кислотного

* Совпадение химического символа элемента серы S и примененного символа растворителя S (по английски — solvent) случайное, поэтому NS^+ это не непонятное соединение серы с водородом, а продукт взаимодействия катиона H^+ с растворителем HS^+ .

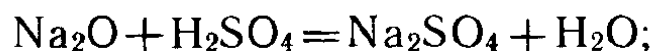
оксида с водой $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$. Основание же — продукт взаимодействия с водой основного оксида $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$. Запомнив это, попытаемся действительно обойтись без воды.

Путем, ведущим к этой цели, будет сопоставление нескольких реакций:

- 1) смешаем растворы кислоты и щелочи



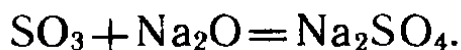
- 2) внесем оксид натрия в абсолютную серную кислоту



- 3) смешаем серный ангидрид и едкий натр



- 4) сплавим серный ангидрид и оксид натрия



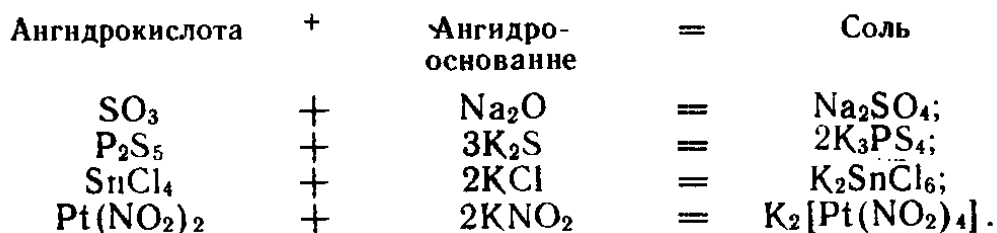
Заметить сходство этих четырех реакций труда не составляет: во всех случаях образуется один и тот же продукт — сернокислый натрий. Но если первую из реакций, безусловно, относят к классу кислотно-основных (реакций нейтрализации), то справедливо ли остальным трем отказывать в принадлежности к этому типу? Ведь в последней из этих реакций вода не присутствует ни в явной, ни в скрытой формах. И несмотря на это имеются все основания назвать SO_3 кислотой, а Na_2O — основанием, хотя бы потому, что при взаимодействии этих соединений образовалась соль — необходимый продукт кислотно-основного взаимодействия.

Итак, подобная терминология не противоречит духу химии. Но она не расходится и с ее буквой. Ведь мы часто называем CO_2 углекислотой, а оксиды щелочноземельных металлов (например, CaO) — щелочами, что отражает в известной степени ситуацию примерно полуторавековой давности, когда химики не проводили сколь-нибудь резкой границы между оксидами и отвечающими им щелочами либо кислотами.

Все эти соображения позволили крупнейшему швейцарскому химику А. Вернеру в начале нашего века выдвинуть *теорию ангидрокислот и ангидрооснований*, которая описывает случаи кислотно-основного взаимодействия, протекающие в отсутствие растворителя. Этимология этих названий (от греческих $\text{an} + \text{hydricis}$, т. е. безводный), достаточно выразительна, чтобы ее следовало комментировать.

По теории Вернера единственным классификационным признаком реакций кислотно-основного взаимодействия является образование соли. Поэтому здесь к типу кислот либо оснований

нередко относят соединения, которые с позиций «водной» химии выглядят столь же непривычно, как, скажем, выглядела бы очередная экранизация «Золушки» с В. Гафтом в заглавной роли. Действительно,



Сочетания для традиционной химии и впрямь неожиданные. Но логичные.

Отступление (нелирическое)

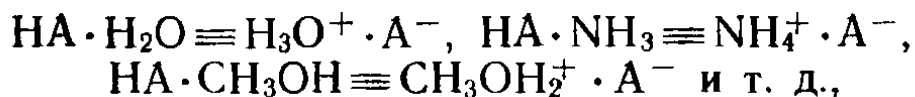
Заметим прежде всего, что все системы классификации ввел человек для своего удобства. Каждое явление, каждый предмет характеризуются бесконечным набором признаков, свойств. Для классифицирования же выбирают лишь ограниченное число признаков. Классификация, согласно которой предметы подразделяют на сладкие, кислые и горькие, никак не противоречит да и не стыкуется с классификацией, которая предусматривает деление тех же предметов на красные, оранжевые и т. д. Поэтому различные системы классификации не должны противопоставляться друг другу.

Если в качестве признака основания выбрать обязательное наличие отщепляющегося иона OH^- (классическая теория), то, разумеется, называть в рамках этой теории КСІ основанием означало бы навлечь на себя справедливый гнев собеседника, находящегося в плену образов теории Аррениуса. Но коль скоро вы рассматриваете взаимодействие в отсутствие воды, да и любого растворителя и, следовательно, можете обратиться к теории Вернера, согласно которой любое вещество, взаимодействующее с ангидрокислотой, есть основание, то причисление КСІ к этому типу химических соединений выглядит более чем естественным.

«Ониевые соли»

Исторически теория ангидрокислот и ангидрооснований сыграла очень важную роль. Она показала, что понятия «кислота» и «основание» вовсе не обязательно связывать с водными растворами, да и растворами вообще, и уж наверное не обязательно привязывать их к ионам H^+ и OH^- . Идеи, заложенные в теории Вернера, получили развитие в исследованиях его соотечественника А. Ганча, который сформулировал положения *химической теории кислотно-основного взаимодействия*. Главным признаком кислотно-основного взаимодействия эта теория также выдвигает солеобразование, но солью считается любой продукт

присоединения кислоты к основанию. $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4^{2-}$, сернокислый аммоний, типичную соль и в «водной» химии, можно представить как соединение $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Но ведь существует и продукт присоединения воды к серной кислоте $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который логично представить по аналогии с аммиачным соединением как $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$. Таким образом, имеются все основания считать гидрат серной кислоты солью. Термин «ониевая соль», введенный Ганчем для соединений, образованных кислотой и растворителем



бытует в химии и поныне.

Но главное в теории Ганча — это положение об амфотерности как общем свойстве химических соединений, кислотно-основная функция которых зависит от вступающего с ним во взаимодействие партнера, т. е. от растворителя.

Самый привычный амфотерный агент — это, конечно, вода, которая по отношению, например, к HCl выступает в роли основания: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl} = \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Cl}^-$, но зато по отношению к обладающему основными свойствами пиридину $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (будем далее обозначать это соединение символом Py) проявляет свойства кислоты: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Py} = \text{HPy}^+ \cdot \text{OH}^-$.

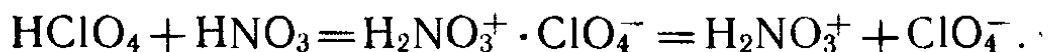
Сущность теории Ганча наглядно иллюстрируется цепочкой химических реакций, каждый из участников которых выступает по отношению к воде в роли кислоты, как например, уксусная кислота:



Как видим, ионы в растворе появились при распаде продукта кислотно-основного взаимодействия ацетата гидроксония, образовавшегося при взаимодействии кислоты CH_3COOH с основанием H_2O .

Но если растворить CH_3COOH в абсолютной азотной кислоте, то... Обращаю внимание на известную стилистическую несимметричность последней фразы. Одного из партнеров я обозначил словами, другого — химической формулой. А что остается делать, если вещество CH_3COOH , образующее с азотной кислотой нитрат ацилония $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \cdot \text{NO}_3^- = \text{CH}_3\text{COOH}_2 \cdot \text{NO}_3^-$, на этот раз выступает в роли основания? Называть его «уксусным основанием»?

Однако HNO_3 по отношению к хлорной кислоте выступает в роли основания, образуя с этим кислотным агентом перхлорат нитрония:



Не правда ли впечатляющая цепочка превращений, побуждающих вспомнить молодца, проявляющего свое молодечество против овец...

Отступление (нелирическое)

Приведенные реакции и многие подобные им были изучены самим Ганчем. Однако сколько он ни бился, обнаружить основные свойства у серной и хлорной кислот не смог. Точно также не удалось ему осуществить и химические реакции, в которых едкий натр или едкое кали выступали в роли кислот. Это побудило Ганча выдвинуть тезис об «абсолютных» кислотах и основаниях — соединениях, которые ни при каких условиях не могут стать амфотерными.

Либо Ганч не был знаком с положениями материалистической диалектики, либо не принял их во внимание. Иначе он должен был бы учесть, что к числу абсолютных категорий относится только пространство и время. Но, конечно же, не кислоты и основания.

С «абсолютными» основаниями Ганч допустил очевидный промах, потому что в его времена хорошо был известен способ получения оксидов щелочных металлов путем сплавления металла и едкой щелочи, например, $K + KOH = K_2O + 0,5H_2$. Но если металл вытесняет из какого-либо вещества водород, то это вещество, безусловно, является кислотой.

Что же касается «абсолютных» кислот, то через несколько десятков лет уже после того, как Ганчем были сформулированы основы химической теории кислот и оснований, автору этой книги совместно с В. И. Лигусом удалось установить, что при растворении трифторметансерной кислоты CF_3SO_3H в безводной серной кислоте протекает реакция $CF_3SO_3H + H_2SO_4 = H_2SO_4^+ \cdot CF_3SO_3^- = H_3SO_4^+ + CF_3SO_3^-$, в которой H_2SO_4 , как видим, выступает в роли основания.

Правы были наши предки, сказав: «Не сотвори себе кумира»...

Сольвосистемы

Теория ангидрокислот и ангидрооснований, а также теория Ганча базировались на совершенно иных предпосылках, чем классическая теория кислотно-основного взаимодействия, сформулированная Аррениусом и Оствальдом. Представления же классической теории были столь просты и наглядны (не случайно именно эти представления и поныне излагаются в школьных и вузовских учебниках), что отказываться от них химикам очень уж не хотелось. Поэтому появилось искушение распространить эти положения на любой растворитель. Для реализации этого намерения имелись достаточно серьезные основания. Речь идет о процессе *автоионизации* (*автопротолизе*) растворителя.

Как известно, вода самопроизвольно, впрочем, в очень малой степени подвергается распаду на ионы: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Внесем существенное исправление. Приведенное уравнение неточно передает процесс автоионизации воды. Дело в том, что

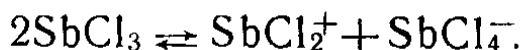
катион водорода H^+ , т. е. протон, не может существовать в растворе в свободном состоянии. Обладая из-за крайне малого радиуса (в 10^5 раз меньшего, чем радиус иона любого другого химического элемента) электростатическим полем огромной напряженности, он притягивает к себе молекулу воды, образуя катион гидроксония: $H^+ + H_2O = H_3O^+$ *. Поэтому процесс автоионизации воды следует передать уравнением: $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$. Вот почему процесс электролитической диссоциации ранее был представлен схемой, которую ввиду ее значимости приведем еще раз: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$.

Последнее уравнение позволяет предложить интересную формулировку понятий «кислота» и «основание» применительно к водным растворам: кислотой называют химическое соединение, отщепляющее при растворении в воде тот же катион, который образуется при автоионизации воды; основанием называют химическое соединение, отщепляющее при растворении в воде тот же анион, который образуется при автоионизации воды.

Формулировка ясная и, можно сказать, прочная (правда, немного пространная). Впрочем, самое главное ее достоинство — возможность распространения положений теории электролитической диссоциации на неводные растворители. Ведь способностью к автоионизации обладает не только вода, но и многие другие растворители **. Жидкий аммиак, к примеру, распадается на ионы по уравнению:



а жидкая треххлористая сурьма — по уравнению:



Это позволяет предложить общую формулировку понятий «кислота» и «основание» применительно к неводным растворителям: кислота — соединение, отщепляющее в данном растворителе катион, одноименный с катионом растворителя; основание — соединение, отщепляющее в данном растворителе анион, одноименный с анионом растворителя. Как видим, формулировка и более общая, и более краткая.

Если же воспользоваться терминологией, предложенной выдающимся советским химиком Н. А. Измайловым, о вкладе кото-

* В действительности в разбавленных растворах кислот и тем более в индивидуальной воде протон присоединяет две молекулы воды, но для наших последующих рассуждений это обстоятельство существенного значения не имеет.

** Строго говоря, способность к автоионизации — общее свойство всех жидкостей. Как не бывает абсолютно нерастворимых соединений, так не встречаются и неавтоионизирующиеся растворители. Различие в этом плане между жидкостями заключается в том, что одни из них, например, серная кислота, относительно хорошо распадаются на ионы, а другие, например, гексан, очень плохо.

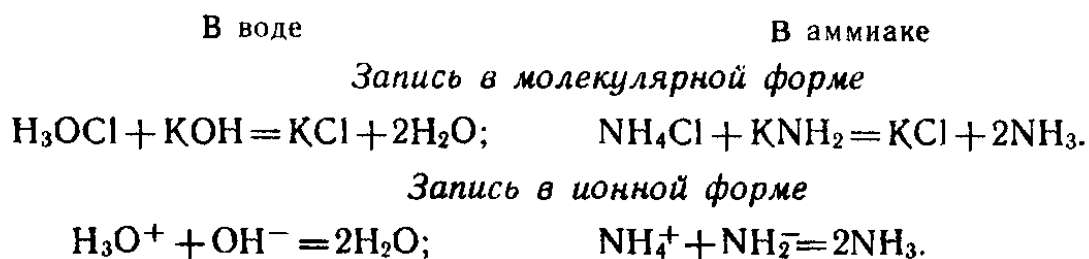
рого в учение о растворах мы будем говорить в последующих разделах, и называть катион, образующийся при автоионизации растворителя (т. е. H_3O^+ , NH_4^+ , SbCl_2^+), *ионом лиония*, а анион, образующийся при автоионизации растворителя (т. е. OH^- , NH_2^- , SbCl_4^-), *ионом лиата*, то появляется еще одна формулировка наших основных понятий, формулировка, краткость которой гармонирует с изяществом: кислота — соединение, отщепляющее в растворе ион лиония, основание — соединение, отщепляющее в растворе ион лиата.

Итак, в каждом из растворителей своя система кислот и оснований, своя *сольвосистема*, как называли эту теорию ее основоположники Г. Кэди, Э. Франклин и Э. Элсей, сформулировавшие ее положения еще на заре нашего века.

Попробуем войти в круг представлений теории сольвосистем, взяв в качестве примера уже упоминавшийся растворитель — жидкий аммиак, у которого ион лиония NH_4^+ , а ион лиата — NH_2^- . Таким образом, соединением, которое могло бы в этом растворителе стать кислотой, является любое вещество, молекулы которого содержат в своем составе катион NH_4^+ (например, хлористый аммоний NH_4Cl). Хлористый аммоний — кислота? С непривычки, конечно, режет слух, но вспомнив о хлористом калии — основании в теории ангидрокислот и ангидрооснований, диссонансом это сочетание мы уже считать не станем.

Аналогично, основанием в жидком аммиаке будет амид калия KNH_2 , который может отщеплять ион лиата NH_2^- .

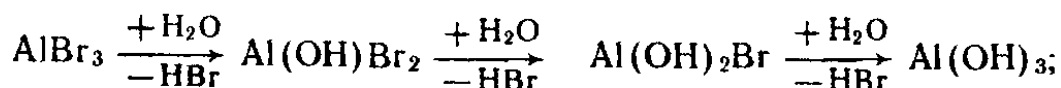
Внутренняя гармония теории сольвосистем начинает раскрываться при сопоставлении реакций нейтрализации в привычной воде и каком-либо неводном растворителе, хотя бы в том же жидком аммиаке:

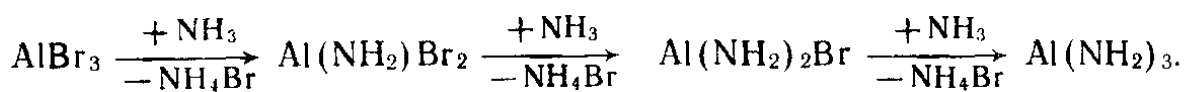


Как видим, все получается и строго, и логично: в обоих случаях процесс нейтрализации сводится к взаимодействию ионов лиония и лиата, и в обоих случаях образуется один и тот же продукт нейтрализации — KCl , растворенный в «своем» растворителе.

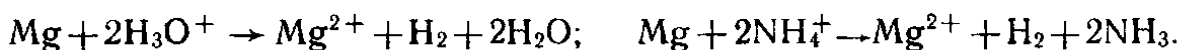
Аналогия между растворами в этих двух растворителях может быть очень далекой. Сопоставим пары реакций без каких-либо комментариев:

Сольволиз (соответственно, гидролиз и аммонолиз)

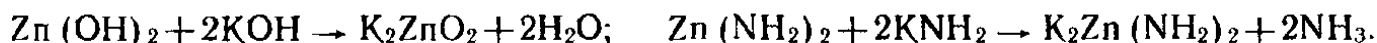




Вытеснение металлами водорода из растворов кислот



Реакции амфотерных сольвооксидов (соответственно, гидроксидов и амидов)



Отступление очередное, почти лирическое

Установив аналогию между сольвосистемами воды и аммиака, мы можем с должной критичностью отнестись к описанию 25-го путешествия бесстрашного космопроходца Ийона Тихого (публикация С. Лема). Если вы помните, в этом путешествии мужественный капитан посетил планету Огненную, реки, моря и океаны которой заполнены жидким аммиаком. И жизнь на этой планете построена на органических соединениях в сольвосистеме аммиака.

Так вот, И. Тихий рассказал о том, как жители Огненной обсуждали виды на урожай нашатыря (т. е. хлористого аммония). Полагаю, что капитана подвел переводчик. В сольвосистеме аммиака нашатырь соответствует соляной кислоте в водной системе. По-видимому, космопроходец попал на совещание, где речь шла не об урожае, а о выполнении плана производства HCl.

Зато полного доверия заслуживает информация И. Тихого о том, что на Огненной преступников казнят, обливая водой. Согласно теории сольвосистем, соединение, образованное «чужими» для данного растворителя ионами (т. е. не ионами лиата либо лиония), в этом растворителе будет проявлять свойства соли. Стало быть, в сольвосистеме аммиака H₂O — соль, подобная, скажем, хлористому калию в водной системе, тому самому хлористому калию, который плавится без малого при 800 °С. Ох, и жестоки законы на планете Огненной!

КОН + HCl = ?

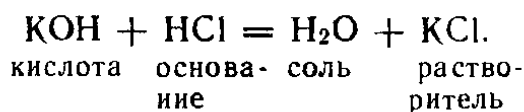
Разнообразие различных сольвосистем и, следовательно, кислотно-основных процессов в соответствующих растворителях достаточно наглядно иллюстрирует табл. 1.

Просьба обратить внимание на последнюю строку таблицы, в которой приведены данные по расплавленному KCl, применяемому в качестве растворителя. Ионом лиония для этого растворителя является катион K⁺ и, следовательно, кислотой — любое соединение, молекула которого содержит в своем составе ион K⁺, например, КОН. А кислотой для растворителя KCl будет любое соединение, которое содержит ион лиата, например,

Т а б л и ц а 1. Сольвосистемы растворителей

Растворитель	Катион растворителя (ион лиония)	Анион растворителя (ион лиата)	Кислота	Основание	Продукт нейтрализации (соль)
H ₂ SO ₄	H ₃ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	H ₃ SO ₄ ⁺ CF ₃ HSO ₃ ⁻	NaHSO ₄	NaCF ₃ SO ₂
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻	CH ₃ COONa	NaHSO ₄
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	H ₃ O ⁺ Cl ⁻	NaOH	NaCl
C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	C ₂ H ₅ O ⁻	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺ Cl ⁻	NaOC ₂ H ₅	NaCl
NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	NH ₄ Cl	NaNH ₂	NaCl
SO ₂	SO ²⁺	SO ₃ ⁻	SOCl ₂	Na ₂ SO ₃	NaCl
I ₂	I ⁺	I ⁻	ICl	NaI	NaCl
SbCl ₅	SbCl ₄ ⁺	SbCl ₆ ⁻	SbCl ₄ F	NaSbCl ₆	NaF
KCl	K ⁺	Cl ⁻	KOH	HCl	H ₂ O

HCl. Вот почему реакцию, обычную реакцию нейтрализации между кислотой и основанием, записывают для данного случая в виде:



Пример достаточно впечатляющий для подтверждения сразу двух тезисов: и об относительности систем классификации, и о решающей роли растворителя в реакциях кислотно-основного взаимодействия.

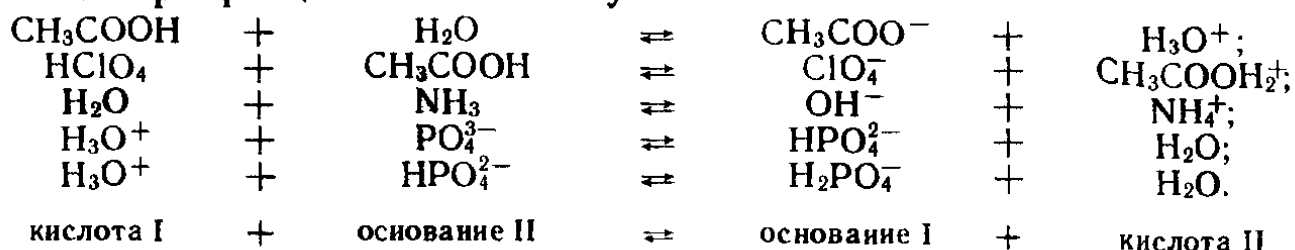
Сановный протон

И все же наиболее часто приходится иметь дело с обычными кислотами, проявляющими свои кислотные свойства, благодаря наличию у них подвижного водорода. Именно для описания кислотно-основных процессов, связанных с передачей катиона водорода от кислоты к основанию, была разработана теория *протолитического равновесия*, у истоков которой стоял шведский химик Й. Брёнстед.

Если в предыдущих теориях основным признаком кислотно-основного взаимодействия считалось образование соли, т. е. этот тип взаимодействия классифицировался, обособлялся по *продукту реакции*, то в основе теории протолитического равновесия лежит поведение *веществ, вступающих в реакцию*. При этом к кислотам относят любые частицы, отдающие в результате реакции

катион водорода — протон, а к основаниям — любые частицы, принимающие протон. Слово «частица» вместо, казалось бы, более уместных и точных в данном случае слов «молекула» или «соединение» появляется здесь потому, что как кислотами, так и основаниями в рамках теории протолитического равновесия могут быть не только нейтральные молекулы, но и ионы.

Более того, теория Брэнстеда считает, что в результате кислотно-основного взаимодействия образуются новое основание и новая кислота. При этом вступающая в реакцию кислота I превращается в основание I, а вступающее в реакцию основание II превращается в кислоту II:



Ряд определений теории Брэнстеда поначалу кажется непривычным. Так, в диковинку считать кислотами либо основаниями ионы. Но если ион H_3O^+ отдает протон, а ион PO_4^{3-} его принимает, то зачем обособлять этот процесс от взаимодействия между нейтральными кислотой и основанием, скажем, кислотой CH_3COOH и основанием H_2O ?

Особенно в новинку то, что любой анион, поскольку он притягивает к себе протон, считается в рамках этой теории основанием. Однако логика, причем логика безупречно строгая, в этом определении есть. Вспомним, что по классической теории электролитической диссоциации кислотно-основное взаимодействие сводится к реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ (точнее, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$). Анион OH^- притягивает катион H^+ главным образом в силу того, что он, анион гидроксила, заряжен отрицательно. Но тогда логично считать кислотно-основным взаимодействием протона с любой другой отрицательной частицей.

Более того, можно без труда расположить анионы-кислоты «по ранжиру». Чем меньше размер аниона, тем при прочих равных условиях (при одинаковом заряде) он более энергично будет притягивать протон и, следовательно, будет более сильным основанием. Вот почему сила анионов-оснований падает в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. И вот почему достаточно объемный анион ClO_4^- будет заведомо более слабым основанием, чем любой из анионов галогенов.

Кислоты, основания, заряды...

Несколько ранее мы подчеркнули, что в теории протолитического равновесия особенно привлекает изящная логика, согласно которой к основаниям причисляют все анионы, поскольку

они являются акцепторами * протона. Но еще в 30-х годах известный советский химик М. И. Усанович задался вопросом, почему из всех катионов, какие могут притягиваться к анионам-основаниям, свойства кислоты числятся лишь за протоном? Ведь, помимо протона, любой другой катион, поскольку он заряжен положительно, будет взаимодействовать с анионом и, следовательно, должен считаться кислотой. Если мы признаем справедливость теории Брэнстеда, то следует согласиться и с тем, что справедлив тезис, гласящий: любые катионы являются кислотами.

Но если следовать логике (а в научном исследовании логика — один из самых верных компасов), то... Впрочем, приведем вначале описание совсем незамысловатого эксперимента. В водный раствор серной кислоты было внесено одно вещество, которое прореагировало с кислотой, в результате чего образовалась соль — сульфат. К какому классу следует отнести это вещество? Читатель уверенно ответит, что если это «что-то» прореагировало с кислотой, образуя соль, т. е. прошла реакция нейтрализации, то «его», безусловно, следует отнести к разряду оснований. Не согласиться с этим мнением нельзя. Но дело в том, что в серную кислоту был внесен... металлический цинк: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$.

Не противоречить элементарной логике здесь будет только один вывод: в этой реакции цинк выступает в роли основания и он действительно является им, если реакцию рассматривать с позиции *теории кислот и оснований Усановича*, согласно которой частица, отщепляющая катион (включая протон), либо присоединяющая анион (включая электрон) есть кислота, а основание — частица, присоединяющая катион (включая протон), либо отдающая анион (включая электрон).

Впервые в рассказе о теориях кислот и оснований появляется электрон. Но ведь переход электрона от одной частицы к другой — это процесс окисления-восстановления?! При чем же здесь кислотно-основное взаимодействие?

Противопоставление неправомерное. Существуют ведь системы классификации, которые предметы, явления группируют по принципу «или — или», но столь же равноправны и классификационные системы, основанные на принципе «и — и». Так, к примеру, катионы в одной системе классификации могут быть противопоставлены анионам, но по другой системе они как заряженные частицы могут находиться в одной компании и на этот раз противопоставляться им будут уже нейтральные молекулы.

В теории Усановича «обычные» процессы кислотно-основного взаимодействия и окислительно-восстановительные реакции рассматривают совокупно, поскольку все они сопровождаются ми-

* Хорошего синонима этому емкому и распространенному в химии термину в русском языке не сыскать. Ближе всего передают его смысл слова «присоединитель», «притягиватель», которые рядом с «акцептором» смотрятся (слушаются) столь же невыразительно, как «мокроступы» рядом с «галошами».

грацией зарядов. А что до того, что носителем заряда в одном из случаев выступает электрон, то, право, в данном случае нет нужды наделять его какой-то исключительностью и изымать из ряда других отрицательных частиц-анионов. И именно в соответствии с этой строгой логикой окислительно-восстановительные процессы теорией Усановича включаются в круг кислотно-основных равновесий.

Можно было бы бросить теории Усановича упрек в том, что ею стирается грань между обычными кислотно-основными реакциями и процессами окисления-восстановления. И, кстати, подобные нарекания нередко адресовались да и адресуются этой теории. Но вряд ли критика такого рода будет справедливой. Потому что системы классификации, предусматривающие, например, деление солей на средние, кислые и основные, либо подразделение аминов на первичные, вторичные и третичные, не исключают систему классификации, предусматривающую деление химических веществ на неорганические и органические. Вот почему по теории Усановича кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции — это «и — и», но не «или — или».

Да, в традиционной системе классификации химических процессов реакцию $2K + Cl_2 = 2KCl$ относят к числу окислительно-восстановительных. В рамках же теории Усановича — это кислотно-основное взаимодействие, в котором молекулярный хлор, присоединяя отрицательную частицу электрон, является кислотой, а калий, поставляющий кислоте отрицательный заряд, выступает в роли основания.

Подобно тому, как в теории протолитического равновесия сопоставлялась сила анионов-оснований, считая, по Усановичу, каждый катион кислотой, можно составить и для этого типа кислот таблицу о рангах. Так, в ряду катионов щелочных металлов от лития к цезию сила кислот падает, так как с увеличением ионного радиуса уменьшается напряженность электростатического поля, создаваемого ионом, и, следовательно, ослабляется его стремление вступать во взаимодействие. Из двух катионов с одинаковым строением внешней электронной оболочки, например, K^+ и Ca^{2+} , последний более сильная кислота, чем ион калия, так как благодаря большему заряду иона, он будет обладать большей энергией взаимодействия с одними и теми же кислотами.

Теория ЖМКО

Под этой, быть может, не очень грациозной и не очень удачной аббревиатурой скрывается *теория жестких и мягких кислот и оснований*, сформулированная в 60-х годах Р. Пирсоном и являющаяся своеобразным развитием теории Усановича. Но прежде чем изложить основные положения этой теории, следует познакомиться с таким важным свойством нейтральных и заря-

женных частиц, как поляризуемость. Каждый атом, молекула или ион окружены электронным облаком — пространством, в котором движутся по орбиталям электроны. Под влиянием внешнего поля форма этого облака может изменяться. Это свойство называют *поляризуемостью*. Так вот, у различных частиц способность к поляризуемости неодинакова. Атомы (например, аргона или неона) или ионы (например, фтора или калия), обладающие завершённой электронной оболочкой, которая к тому же недалеко расположена от ядра и поэтому достаточно сильно притягивается к нему, обладают низкой поляризуемостью. Атомы же или ионы с незавершённой электронной оболочкой, либо частицы, у которых внешняя орбиталь далека от ядра, достаточно легко изменяют форму электронного облака и поэтому обладают высокой поляризуемостью.

Теория ЖМКО делит, как это уже следует из названия, все кислоты и основания на жесткие и мягкие. Согласно определениям теории ЖМКО, к жестким основаниям относят доионные частицы (т. е. частицы, которые могут делиться с другими частицами своими электронами либо даже полностью отдавать их), обладающие высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью и трудно окисляющиеся. Многие анионы могут служить примером жестких оснований: OH^- , F^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- ; жесткими основаниями могут быть и нейтральные молекулы, например NH_3 , CH_3NH_2 .

Донорные частицы с низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью составляют класс мягких оснований. Как правило, эти частицы сравнительно легко окисляются. В качестве примера здесь могут быть названы I^- , SCN^- , $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, C_6H_6 .

Жесткие кислоты, по Пирсону, это акцепторные (т. е. обладающие склонностью к электрону) частицы с низкой поляризуемостью. К ним относят, например, H^+ , Li^+ , Na^+ , BF_3 . Наконец, тип мягких кислот составляют акцепторные частицы с высокой поляризуемостью. Это Ag^+ , GaCl_3 , I_2 и др.

Суть теории ЖМКО состоит в том, что жесткие кислоты преимущественно реагируют с жесткими же основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Этот стержневой принцип не свободен от ряда исключений, но тем не менее является достаточно общим, в чем читатель может убедиться, составляя соответствующие сочетания.

Последовательно применяя принцип теории ЖМКО ко всем возможным частицам, можно прийти к заключению, что наиболее жесткая кислота — это позитрон, а наиболее жесткое основание — электрон.

Как видим, знаменитую реакцию аннигиляции $e^+ + e^- = 2h\nu$ можно рассматривать, причем логично и обоснованно, как реакцию нейтрализации — вывод, по-моему, не только интересный, но и изящный.

Начну с нелирического отступления, провозгласив тезис: кислота и основание — понятия не статические, а динамические. Это утверждение означает, что свойство химического соединения выступать в роли кислоты либо основания проявляется только во взаимодействии, в динамике.

В самом деле, индивидуальное химическое соединение, например, вода, не является, да и не может являться ни кислотой, ни основанием. Потому что кислотой вода станет лишь в тот миг, когда ее смешают, скажем, с пиридином ($\text{H}_2\text{O} + \text{Py} = \text{HPy}^+ + \text{OH}^-$), но если воду смешать с муравьиной кислотой, то вода становится основанием ($\text{H}_2\text{O} + \text{HCOOH} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$). Вспомним, что несколькими страницами ранее было сказано об индивидуальном химическом соединении H_2SO_4 , которое не было и не могло быть ни кислотой, ни основанием. Точно так же не может быть ни кислотой, ни основанием любое другое индивидуальное химическое соединение.

Итак, только химическая динамика, только химическое взаимодействие делает вещество кислотой либо основанием*.

Вторым тезисом, который хотелось бы здесь обосновать и который (при желании) может быть определен по ведомству лирических, является утверждение: нет и не может быть плохих либо хороших теорий кислот и оснований, а могут быть лишь правильные и неправильные. Этот тезис необходим хотя бы потому, что химическая литература изобилует примерами нервных (чтобы не сказать жестоких) дискуссий по проблемам теорий кислот и оснований. Большею частью эти дискуссии посвящены сопоставлению различных теорий. При этом в спорах наметился, можно сказать, традиционный шаблон: автор либо поклонник какой-либо концепции обосновывает ее достоинства и укрепляет ее позиции в основном тем, что критикует положения другой теории.

По шаблону, большей частью, и завершаются эти дискуссии: проходит несколько десятилетий и выясняется, что в общем каждый из дискуссантов был... прав. И все же необходимо остановиться на некоторых аргументах препирающихся сторон. Хотя бы для того, чтобы извлечь из этих споров мораль, которая может оказаться полезной и сегодня, причем в дискуссиях, касающихся не только проблем кислот и оснований.

Учтем, что каждая обоснованная теория, каждое научное положение претендуют на описание строго определенного, строго

* Для тех, кто пожелает располагать более весомым обоснованием этого утверждения, замечу, что понятия «кислота» и «основание» относят к числу так называемых дуальных, т. е. таких, существование которых возможно лишь при наличии второго. Не может быть северного полюса без южного, отрицательного заряда без положительного и т. д.

очерченного круга явлений, процессов, событий. И уже хотя бы поэтому никакая теория не может описывать все, никакая система классификации не может охватывать всего.

Учтем и то, что к настоящему периоду развития химии накопилось столько теорий кислот и оснований, что их многообразие уже само нуждается в классификации. В основу этого классифицирования можно положить признаки, на которых базируется каждая из теорий:

по химической природе компонентов системы, в которой протекает кислотно-основное взаимодействие (например, теория ЖМКО);

по природе ионов, образующихся при автоионизации растворителя (классическая теория Аррениуса, теория сольвосистем и др.);

по продуктам, образующимся в результате кислотно-основного взаимодействия (теория ангидрокислот и ангидрооснований, химическая теория кислот Ганча и др.);

по механизму кислотно-основного взаимодействия (теории Брэнстеда и Усановича).

Теории, основанные на различных классификационных признаках, можно сопоставлять, но никак не противопоставлять. И сколько бы ни ломали копыя в стычках сторонники различных теорий, ничего кроме кучи поломанных древок из этой дискуссии они не вынесут. Потому что каждая из теорий учитывает совершенно различные стороны химических процессов. И даже к кислотно-основным относит совершенно различные и не сопоставимые по условиям осуществления химические реакции.

Во многих вузовских учебниках по общей либо физической химии можно встретить суровые, граничащие с осуждением, слова в адрес классической теории электролитической диссоциации Аррениуса — Оствальда — Вант-Гоффа. Один из наиболее разящих упреков касается того, что определение понятия «кислотно-основное взаимодействие» в рамках этой теории пригодно только и только к водным растворам.

Но ведь теория Аррениуса и была разработана применительно только к водным растворам. Водным и никаким иным.

Излюбленное критическое замечание по отношению к теории сольвосистем заключалось в том, что она не может описывать кислотно-основные реакции не в «своем растворителе». Так, реакция нейтрализации между хлористым аммонием и амидом натрия в жидком аммиаке $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNH}_2 = \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$ в воде попросту невозможна, хотя бы потому, что в водном растворе амид натрия нацело подвергается гидролизу $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NH}_3$. С другой стороны, реакция между хлористым аммонием и амидом натрия, которая в каком-либо апротонном растворителе, например, пропиленкарбонате, пойдет так же, как и в жидком аммиаке, не может быть отнесена, согласно теории сольвосистем, к кислотно-основной.

Критика, на первый взгляд, серьезная и могла бы сильно скомпрометировать теорию сольвосистем. Но все дело в том, что эта теория никогда — ни ее авторами, ни ее апологетами — не предназначалась для описания процессов кислотно-основного взаимодействия не в «своих» растворителях, для чего разработаны иные теории, к примеру, теория протолитического равновесия.

Впрочем, замахивались критической дубиной и на теорию Брэнстеда. Писали, что кислотно-основные реакции с участием апротонных кислот (например, SnCl_4 и т. д.) не попадают под юрисдикцию этой теории. И впрямь не попадают. Такие процессы и не должны описываться теорией, содержанием которой является переход протона. Не укоряют же автоконструктора за то, что его автомобиль не может летать.

Нетрудно установить, как соотносятся друг с другом теории, входящие в одну классификационную группу. Каждая последующая (по времени появления) теория является более общей по отношению к предыдущей, включая ее как частный случай. Так, теория сольвосистем, распространяющаяся на все многообразие растворителей, более общая по отношению к теории Аррениуса, которая описывает лишь водные растворы. По отношению к теории Усановича, причисляющей кислотные свойства любому катиону, является частной теория Брэнстеда, считающая кислотой только донор одного единственного катиона — протона.

Итак, тезис о том, что нет плохих и хороших теорий, а есть теории с различными областями юрисдикции, подтвержден достаточно обстоятельно.

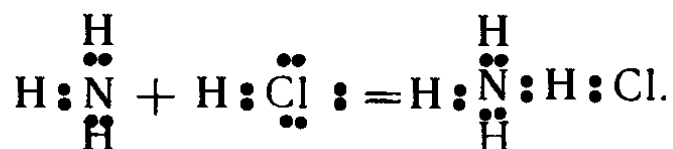
Но неужели нет теорий поплоче, а то и вовсе плохих? Есть, конечно. Это теории неправильные. Но о них вести речь не имеет смысла, во всяком случае, в книге такого плана, как эта. Хотя, нет. Об одной такой теории кислот и оснований поговорить надо. Надо потому, что доверчивые авторы все еще цитируют, и, случается, прибегают к ее образам и положениям.

Речь идет о так называемой электронной теории кислот и оснований, предложенной в 20-х годах Дж. Льюисом. Согласно этой теории, к основаниям относят химические соединения, молекулы которых обладают свободной электронной парой, а к кислотам — соединения, молекулы которых характеризуются дефицитом электронной пары и поэтому могут присоединять электронную пару основания. Так, по Льюису, аммиак — это

основание, имеющее электронное строение $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}:\text{H}$. Хлористый водород — кислота, так как атом водорода в этом соединении, отдав свой электрон хлору, характеризуется дефицитом электрона

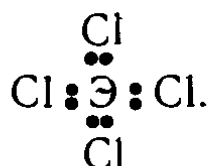
$$\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:.$$

Взаимодействие между этими соединениями, по Льюису протекает по схеме:



Здесь многое, чтобы не сказать — все, нехорошо. Прежде всего то, что определения понятий «кислота» и «основание» априорные, т. е. относящиеся к индивидуальному химическому соединению, хотя, как мы видели, такого рода определения методологически неверны. Плохо и то, что водород в приведенной несколькими строками выше схеме двухвалентен в соединении $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. И, наконец, ориентируясь лишь на электронное строение, можно не учесть многого, а нередко дать и вовсе ошибочный прогноз.

Сопоставим хлориды двух элементов, относящихся к одной и той же подгруппе периодической системы, углерода и олова, CCl_4 и SnCl_4 . Эти соединения формально характеризуются одинаковым электронным строением (речь идет, конечно, о внешних электронных оболочках атомов):



Согласно Льюису, соединения, молекулы которых имеют такую электронную оболочку, не могут быть ни кислотой, ни основанием. И CCl_4 действительно подтверждает этот вывод. Но ведь SnCl_4 (вспомните пример, приводившийся в начале этого раздела) — апротонная кислота, причем кислота сильная.

Вот почему с теорией Льюиса чаще приходится сталкиваться на страницах вузовских учебников, чем в практической деятельности.

Как видим, теории кислот и оснований сами по себе позволили почувствовать своеобразие неводных растворов. Но самое главное их назначение в этой книге — возможность обратиться к природе взаимодействий между компонентами раствора и представить в единой схеме ту совокупность явлений, которая называется

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

В этом разделе будут рассмотрены самые общие признаки химических процессов, которыми сопровождается образование раствора и которые могут протекать в растворах. Но прежде всего надо остановиться на особенностях протекания этих процессов и разобраться в вопросе — а есть ли вообще какие-либо особые черты химических реакций в растворах? И отличаются ли они чем-либо от реакций, скажем, в газовой фазе?

Предупреждаю: любители 100 %-й категоричности разочаруются в своих надеждах ознакомиться с окончательным определением понятия «процесс в растворах». Впрочем, только ли в приложении к растворам свойственна известная неопределенность понятия «химическое взаимодействие»? Ведь одно из наиболее естественных и логичных определений этого понятия — взаимодействие электронных облаков реагирующих атомов либо молекул. Определение и впрямь не очень конкретное.

Неопределенность эта вытекает уже хотя бы из того, что плотность вероятности электронного облака в атоме ни в одной точке, даже значительно отдаленной от ядра, не равна нулю. Действительно, по мере отдаления от центра атома электронная плотность асимптотически приближается к нулю, но, строго говоря, нулевого значения не достигает никогда. А это означает, что, опять-таки строго говоря (точнее, даже не строго, а сурово), электронные орбитали молекулы бензола, хранящегося в колбе, которая стоит на вашем лабораторном столе, взаимодействуют с электронными орбиталями молекул метана в атмосфере Юпитера.

Я нарочно привел такой экстравагантный пример, стремясь показать, что каждое определение при желании можно довести до абсурда. Разумеется, говорить о подобном «межпланетном» химическом взаимодействии не приходится хотя бы потому, что взаимодействие это будет характеризоваться такой малой энергией, для которой вряд ли когда-нибудь сыщется мера. Но ведь в приведенном выше определении понятия «химическое взаимодействие» не сказано, о каких энергетических эффектах взаимодействия электронных орбиталей идет речь.

Итак, необходимо установить, какой нижний предел величины энергии следует считать энергией химического взаимодействия в растворах: 20 кДж на моль образующегося соединения? 10 кДж? а может быть, 0,1 кДж? Обращаться за ответом на этот вопрос к эксперименту, к природе бессмысленно. Природа ответа на этот вопрос не дает и дать не может.

Хотя термины «физическое» и «химическое» отражают действительно существующие в природе ступени развития материи, тем не менее резкой границы здесь провести нельзя. В природе такой границы нет, и поэтому во многих случаях имеет смысл просто договориться, приняв условно какую-то величину за предел, отделяющий химические явления от физических.

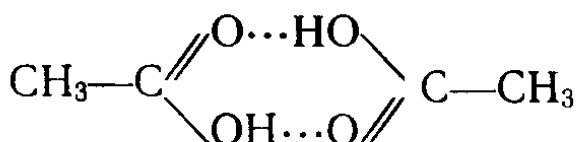
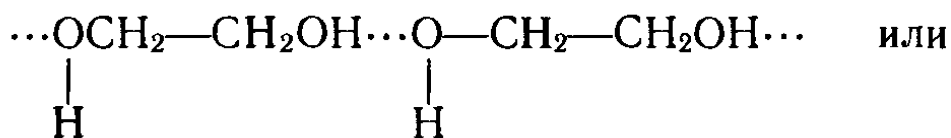
Так или иначе, физики и химики, исследующие жидкое состояние и, в частности, растворы, договорились (будем откровенны, не очень-то прочно) считать химическим такое взаимодействие, энергия которого не ниже 5 кДж/моль. Этот нижний предел выбран не случайно: примерно такой энергией характеризуется тепловое движение молекул жидкости. Впрочем, нет никаких оснований считать, что физика и химия жидкого со-

стояния всегда будут отделены друг от друга именно этим уровнем энергетических эффектов. Усовершенствование экспериментальных и теоретических методов исследования растворов, несомненно, приведет, как уже не раз бывало, к расширению энергетических характеристик понятия «химическое взаимодействие в растворах».

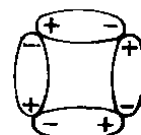
Исследуя химические реакции в растворах, химики столкнулись с громадным разнообразием различных процессов. Должно было пройти немало времени, прежде чем стало очевидным, что это пестрое изобилие химических реакций может быть сведено к сравнительно небольшому числу основных типов процессов в растворах, рассмотрение которых и составит предмет этой главы.

Распад и объединение молекул

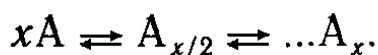
Очень часто молекулы растворенных в каком-либо растворителе химических соединений находятся в растворе не в виде одиночек, а собираются в агрегаты, образуя дуэты (димеры), трио (тримеры), квартеты (тетрамеры) и т. д. Образование этих агрегатов, называемых ассоциатами, обусловлено возникновением химических связей между растворенными молекулами. Часто эти связи относят к типу водородных, т. е. таких, где водород может проявлять побочную валентность, как например, в ассоциатах:



Нередко причиной образования ассоциатов является также электростатическое взаимодействие дипольных (т. е. обладающих дипольным моментом) молекул:



Таким образом, в растворах может существовать равновесие между одиночными (мономерными) молекулами и их ассоциатами: $2A \rightleftharpoons A_2$, или $3A \rightleftharpoons A_3$, или $A_2 + A \rightleftharpoons A_3$, или

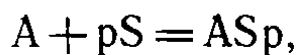


Молекулярная форма растворенного соединения определяет многое, и прежде всего свойства самого раствора и химическую активность растворенного вещества. Поэтому химик всегда заинтересован в том, чтобы знать, протекают ли в растворе молекулярные ассоциативно-диссоциативные процессы, и если протекают, то в какой степени.

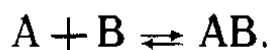
Рассматриваемую форму взаимодействий в растворах часто называют гомомолекулярной ассоциацией, т. е. соединением одинаковых молекул. Процесс гомомолекулярной ассоциации относят к числу основных причин, обуславливающих неидеальность раствора, т. е. отступление от законов, которыми описываются «идеальные» растворы, образованные не взаимодействующими друг с другом и к тому же неассоциированными компонентами. Не приходится говорить, что «идеальный раствор» — всего лишь модель, которая позволяет рассматривать свойства раствора в первом приближении.

Продукты присоединения

Коль скоро в растворах взаимодействуют однородные молекулы, то тем больше причин взаимодействовать молекулам разнородным. Это взаимодействие может протекать как между растворенным веществом А и растворителем S:



так и между двумя растворенными в этом растворителе веществами А и В:



Соединение разнородных молекул в растворах называют гетеромолекулярной ассоциацией. И разговор о гетеромолекулярных ассоциатах, продуктах присоединения, позволяет рассмотреть явление сольватации, пожалуй, самое важное из всех, которыми сопровождается образование раствора.

Теория Менделеева, согласно которой компоненты раствора всегда образуют химические соединения определенного состава (стехиометрические соединения), внедрялась в мировоззрение химиков далеко не просто и далеко не триумфально. На сотни примеров бесспорного взаимодействия растворенного вещества с растворителем (вспомним столь любимый в школе и вузах демонстрационный эксперимент: почти белый обезвоженный сульфат меди с водой образует раствор цвета безоблачного мартовского неба) оппоненты приводили десятки столь же бесспорных примеров растворов, компоненты которых во взаимодействие вступать никак не могут. Действительно, трудно представить себе, чтобы, например, гексан и циклогексан в совместном растворе образовывали гетеромолекулярный ассоциат.

Представить это, безусловно, трудно, не совершив диверсии против основ органической химии. Но с другой стороны, химическая термодинамика, которая утверждает, что при образовании гомогенной смеси гексана и циклогексана энергия каждого из них изменяется по сравнению с энергией этих веществ в индивидуальном состоянии, тоже бесспорно права. Так, что же означает изменение энергии компонентов раствора и с чем оно связано?

В подавляющем большинстве случаев энергия любой химической связи состоит из двух составляющих — ковалентной и электростатической*. Запомнив это, обратимся к такому важному свойству жидкости, каким является диэлектрическая проницаемость (ДП) — коэффициент, который показывает, во сколько раз энергия электростатического взаимодействия в данной жидкой среде ослабляется по сравнению с вакуумом. Таким образом, если мы говорим, что какая-то жидкость характеризуется диэлектрической проницаемостью, равной 20,2, это означает, что два каких-то заряженных иона, либо две дипольные молекулы, либо дипольная молекула и ион взаимодействуют друг с другом в этой жидкости с энергией в 20,2 раза меньшей, чем эти объекты взаимодействовали бы друг с другом в вакууме.

Диэлектрическая проницаемость различных жидкостей может изменяться в весьма широких пределах. Так, ДП *n*-гексана равна 1,88, а ДП амида пропионовой кислоты $C_2H_5CONHCH_3$ превышает 170. Именно поэтому энергия электростатических взаимодействий, во-первых, изменяется при растворении вещества в любом растворителе, во-вторых, различна в различных растворителях. Этим и объясняется изменение энергии веществ при растворении.

Если вслед одному из наиболее видных представителей учения о растворах Г. А. Крестову** под сольватацией понимать всю совокупность изменений, происходящих как с молекулами растворяемого вещества, так и с молекулами растворителя при образовании раствора, то следует признать, что процесс сольватации всегда сопровождает образование любого раствора. Чтобы различить (в значительной степени условно) сольватацию, связанную с изменением энергии электростатических взаимодействий в растворе, и сольватацию, связанную с образованием химических соединений, их, соответственно, называют универсальной и специфической сольватацией. Таким образом,

* В этой книге, посвященной растворам, нет возможности останавливаться на проблемах природы химической связи. Этим вопросам в серии «Вопросы современной химии» посвящена книга К. В. Овчинникова и С. А. Шукарева «Электрон в атоме».

** В серии «Вопросы современной химии» вышла книга Г. А. Крестова и В. А. Кобенина «От кристалла к раствору».

энергия взаимодействия растворяемого вещества с растворителем (энергия сольватации) состоит из двух составляющих:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \Delta G_{\text{унив}} + \Delta G_{\text{спец}},$$

где $\Delta G_{\text{унив}}$ — энергия универсальной сольватации; $\Delta G_{\text{спец}}$ — энергия специфической сольватации.

Поскольку ДП растворителя всегда отличается от ДП вакуума (у которого эта величина, по определению, равна 1), процесс сольватации всегда (всегда!) сопровождает образование раствора и, можно сказать, является синонимом этого процесса.

Как видим, в споре представителей химической теории растворов Менделеева и физической теории растворов, предложенной Аррениусом, Оствальдом и Вант-Гоффом, правы были обе стороны. Действительно, взаимодействие между компонентами раствора, сольватация, протекает всегда, однако не всегда это взаимодействие сопряжено с образованием стехиометрических соединений. Но как бы то ни было, растворенные соединения всегда сольватированы и поэтому взаимодействие в растворе двух соединений А и В точнее следовало бы описать схемой:



После сказанного становится очевидным, каким глубоким смыслом преисполнен этот индекс «сольв». — сольватированный.

«Химические привидения»

К соединениям, образующимся в растворах (сольватам), у химиков долгое время бытовало несколько настороженное отношение, граничащее подчас с неприкрытой иронией. Истоки подобного скепсиса очевидны: эти соединения, так сказать, неосязаемы. В подавляющем большинстве случаев их принципиально невозможно индивидуализировать, т. е. выделить из раствора. И стало быть, невозможно провести весь цикл обязательных манипуляций, который осуществляет каждый химик, выделивший новое соединение — определение элементного состава, температур кипения, плавления, основных физических свойств и т. д. Вот почему многие сомневались, а стоит ли называть эти «невидимки» соединениями?

В проблеме уравнивания «в гражданских правах» сольватов и продуктов присоединения, образующихся в растворах, значительную роль сыграл физико-химический анализ — метод, основы которого были заложены Д. И. Менделеевым и который получил великолепное теоретическое и экспериментальное развитие в исследованиях выдающегося советского академика Н. С. Курнакова и его учеников. В основе физико-химического анализа лежит построение и анализ зависимостей различных свойств химической системы — плотности, вязкости, электропроводности и т. д. — от

состава. Подобный подход позволяет устанавливать образование в системе различных стехиометрических соединений.

С помощью физико-химического анализа и иных методов исследования жидких систем и растворов был открыт громадный по числу представителей и разнообразию форм мир химических соединений, существующих только в растворах. Сегодня сольваты — такие же равноправные химические соединения, как и те, которые химики осаждают, перекристаллизовывают, перегоняют и экстрагируют. А что до того, что их нельзя «подержать в руках», то не отрицаем же мы существование далекого Плутона только потому, что пока никому из землян не удалось «оставить следы на его пыльных тропинках».

Существенный сдвиг в подходе химиков к сольватам произошел в последние годы. Сегодня мало кто из химиков сомневается, что сольват $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ — такое же «равноправное» комплексное соединение, как, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.^{*} Знаменательно, что конференции специалистов в области растворов, регулярно проводимые Институтом химии неводных растворов АН СССР, называются «Комплексообразование и сольватация в растворах».

Дискуссии, споры...

Тут автору хочется предпринять небольшой экскурс в историю учения о растворах, вернее, в тот его раздел, который посвящен дискуссии между сторонниками физической и химической теории растворов. В учебниках пишут, что дискуссия эта была продолжительна и весьма оживленна. Что ж, в учебнике большего и не скажешь. А между тем, в истории науки немного можно отыскать научных споров такой продолжительности и, главное, такого эмоционального накала.

Вряд ли стоит смаковать сейчас ошибки и заблуждения представителей каждого из направлений, тем более, что все они были по-своему правы. Но как здесь не вспомнить видного немецкого физико-химика, представителя физического направления в теории растворов, который, прежде чем принять приехавшего на стажировку в его лабораторию русского доцента, выслал камердинера, дабы тот осведомился у приезжего, какую теорию растворов — физическую или химическую — он исповедует. Но, с другой стороны, достаточно колоритным можно считать поведение солидного русского профессора, который едва ли не каждую лекцию по своему предмету начинал с заявления: «В то, что пророк Иона три дня и три ночи провел во чреве кита, в это я, господа, быть может, еще и поверю, но в то, что соли

^{*} О химической символике квадратных скобок, отражающих факт образования комплексных (координационных) соединений, рассказывает книга Ю. А. Макашева и В. М. Заметкина «Соединения в квадратных скобках», вышедшая, как и эта книга, в серии «Вопросы современной химии».

при растворении в воде распадаются на эти, как их... ионы, в это меня поверить никто не заставит!»

Немного теорий в истории химии завладело умами современников с такой быстротой, как теория электролитической диссоциации, возникновение и утверждение которой связано с именами Аррениуса, Вант-Гоффа и Оствальда. Одно из самых загадочных явлений — способность растворов электролитов проводить электрический ток — не только получило естественное и наглядное объяснение, но и (как раз это, пожалуй, впечатляло более всего) было объяснено количественно. Был предложен ряд хорошо согласующихся друг с другом методов определения степени и констант электролитической диссоциации (кондуктометрический, криоскопический, эбуллиоскопический)*. В частности, криоскопический метод позволил исследовать такие свойства растворов, о которых до его создания даже не предполагали. Недаром на рубеже XIX и XX веков Аррениус, имея в виду всеобщее увлечение химиков измерениями температур замерзания, с нескрываемым удовлетворением шутил: «В Европе снова наступил ледниковый период».

Теория электролитической диссоциации опиралась на предположение об отсутствии взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. Представляя растворитель как совершенно индифферентную среду, эта теория рассматривала растворенное вещество как своеобразный газ, свойства которого описываются основными газовыми законами. Пока рассматривались очень разбавленные растворы, в которых молекулы отстоят друг от друга настолько далеко, что, как и в случае идеального газа, можно было пренебречь их взаимодействием, эта теория добивалась немалых успехов. Но стоило экспериментаторам обратиться к более или менее концентрированным растворам, как теория начинала «буксовать». Вот почему пришлось вводить в такие поначалу простые и убедительные уравнения разные поправочные коэффициенты, а в саму теорию — ряд более или менее произвольных утверждений. И все равно, успехи теории электролитической диссоциации были весьма впечатляющими. Наиболее веские аргументы против упрощенного, чисто физического понимания растворов выдвигались русскими химиками, которые настойчиво проповедовали необходимость химического подхода к процессам растворения.

В таком «географическом» разделении сфер влияния физической и химической теории растворов, несомненно, сказалось воздействие могучей личности Менделеева, который, как известно,

* Кондуктометрический метод основан на измерении электропроводности растворов, эбуллиоскопический — на сравнении температур кипения раствора и чистого растворителя, криоскопический — на сравнительном изучении температур замерзания раствора и чистого растворителя (относительное понижение температур замерзания, согласно теории разбавленных растворов, связано с молекулярной массой растворенного вещества).

был одним из наиболее активных отрицателей теории электролитической диссоциации и вместе с тем последователем и во многом основоположником химической теории растворов, в соответствии с которой растворенное вещество и растворитель обязательно вступают в химическое взаимодействие.

Даже в серьезных биографических книгах многие авторы пытаются представить неприятие Менделеевым теории электролитической диссоциации как заблуждение ученого или, в лучшем случае, как чудачество. Полагаю, что это совершенно неверная оценка его позиции.

Посолить суп...

Попробуем возражения Менделеева по поводу физической теории электролитической диссоциации изложить с использованием современных данных об энергии взаимодействия веществ в растворах. Поступить так тем более уместно, что в начале нашего века энергетические представления в химии были развиты уже достаточно глубоко. Величины энергии кристаллической решетки различных солей уже могли быть использованы для обоснования позиции Менделеева.

Для того, чтобы разорвать связь между катионами и анионами в 1 моле, например, NaCl, надо затратить 800 кДж. Откуда же берутся эти 800 кДж при растворении 1 моля NaCl, скажем, в литре воды? Поскольку в начале нашего века сомневаться в справедливости и непреложности закона сохранения энергии уже не приходилось, оставалось предположить лишь одно: энергия, необходимая на разрыв связи, черпается из энергии теплового движения молекул воды. Образно говоря, молекулы NaCl отбирают необходимые им 800 кДж у молекул воды. Но это неизбежно должно привести к уменьшению энергии (скорости движения) молекул воды, т. е. к понижению температуры раствора по сравнению с температурой исходного растворителя.

Пусть для приготовления раствора взята вода с температурой 20 °С. Потеря литром воды каждых 4 кДж ведет к понижению температуры приблизительно на один градус. Таким образом, если учесть, что в 1 М растворе* NaCl молекулы полностью распадаются на ионы (а теория электролитической диссоциации утверждает, что это именно так), то нетрудно подсчитать, что температура образовавшегося раствора должна быть равной...— 180 °С.

Каждый, кому приходилось готовить водный раствор любого электролита, замечал, что при образовании раствора температура изменялась. Но, во-первых, это изменение редко превышает несколько градусов, а во-вторых, и это самое главное, вовсе не обязательно, чтобы температура понижалась. Очень

* Т. е. в таком, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества.

часто (например, при растворении сильных кислот или едких щелочей) происходит разогревание, что, согласитесь, с точки зрения физической теории растворов вовсе непонятно.

Менделеев, его сторонники и последователи утверждали, что разрыв связей в молекулах электролитов при их растворении происходит за счет химического взаимодействия между компонентами раствора.

В спорах между представителями физической и химической теорий растворов случалось всякое. Бывало, в полемическом задоре «физики» награждали своих оппонентов эпитетами, не совсем пригодными для научной полемики, но и «химики» не оставались в долгу, а некоторые в пылу спора, случалось, отрицали и сам факт электролитической диссоциации. Следует, впрочем, отметить, что ученые, которые возглавляли эти научные направления, не доходили до подобных крайностей: Аррениус, Вант-Гофф, Оствальд и Менделеев были и большими учеными, и большими людьми, а это сочетание исключает привлечение в дискуссиях какой-либо аргументации, кроме научной.

Как это часто бывает в спорах (и не только научных), истина лежала посредине. А если говорить точнее, правы и «физики», и «химики». Теория электролитической диссоциации была, несомненно, права, утверждая сам факт распада электролитов на ионы. Химическая же теория растворов справедливо отстаивала тезис о химическом взаимодействии между растворенным веществом и растворителем.

Попробуем снова обратиться к сегодняшней терминологии. Теплота гидратации иона Na^+ равна приблизительно 425 кДж/моль, а иона Cl^- — приблизительно 350 кДж/моль. В сумме это составляет 775 кДж/моль — немногим меньше энергии кристаллической решетки NaCl (800 кДж/моль). Поэтому при растворении хлористого натрия в воде происходит охлаждение по сравнению с температурой исходной воды на 5—6 градусов.

Как известно, растворение хлористого водорода в воде сопровождается довольно сильным разогреванием образующегося раствора. Действительно, энергия связи водорода и хлора в молекуле HCl равна 1360 кДж/моль. Теплота гидратации протона равна 1100 кДж/моль, что в сумме с уже приводившейся теплотой сольватации иона Cl^- дает общую теплоту гидратации HCl 1450 кДж/моль, а это заметно больше энергии связи H—Cl . Вот почему при образовании раствора соляной кислоты и происходит довольно сильное разогревание.

Откуда берутся ионы!

Итак, химическое взаимодействие между растворенным соединением и растворителем, и только оно, является главным, необходимым условием электролитической диссоциации. Необходимым, но достаточным ли?

Пример с NaCl не позволяет категорично ответить на этот вопрос, потому что в исходном кристалле поваренной соли уже присутствовали готовые ионы: катионы Na^+ и анионы Cl^- , и роль растворителя в данном случае сводилась лишь к тому, чтобы, провзаимодействовав с этими ионами, доставить энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки. Но ведь далеко не всегда в компонентах, из которых образовался электролитный раствор, содержатся ионы в готовом виде.

Для уяснения смысла этого утверждения обратимся к конкретному примеру, к жидкой системе, образованной уксусной кислотой (HAc) и пиридином (Py). Смесь этих веществ отлично проводит электрический ток, что бесспорно свидетельствует о существовании в растворе ионов. Однако все связи в молекулах и кислоты, и пиридина преимущественно ковалентны и никаких ионов в этих молекулах не усматривается. Впрочем, внимательный читатель вспомнит, что несколькими страницами ранее утверждалось: все жидкости подвержены автоионизации и, следовательно, ионы, обуславливающие электропроводность раствора, содержатся в компонентах уже в исходном состоянии. Действительно, содержатся, но в такой ничтожной концентрации ($3 \cdot 10^{-8}$ в кислоте и 10^{-17} моль л^{-1} в пиридине), что если бы ионы в смеси этих компонентов были обязаны своим происхождением автоионизации, то раствор по способности проводить электрический ток относился бы к типичным диэлектрикам.

За счет чего же возрастает ионная концентрация при образовании смеси HAc и Py? Вспомним, что кислота и пиридин взаимодействуют друг с другом, образуя продукт присоединения (гетеромолекулярный ассоциат): $\text{HAc} + \text{Py} \rightleftharpoons \text{HAc} \cdot \text{Py}$. Но ведь в этом продукте присоединения ионов еще нет. Они появляются только в результате процесса ионизации, внутримолекулярной перегруппировки атомов и связей. В данном случае ионизация заключается в том, что в молекуле продукта присоединения протон от кислоты переходит на основание: $\text{HAc} \cdot \text{Py} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{HPy}^+ \text{Ac}^-$. Впрочем, образующийся при этом ионный ассоциат, или ионная пара не может стать причиной высокой электропроводности раствора, так как свободных ионов здесь еще нет.

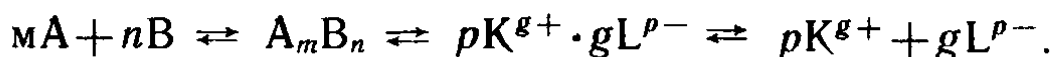
Только распад ионной пары на ионы: $\text{HPy}^+ \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{HPy}^+ + \text{Ac}^-$ — сообщает раствору способность проводить электрический ток.

Общая схема равновесий в растворах

... Вот почему и процессы, протекающие при смешивании уксусной кислоты и пиридина, можно представить общей схемой (в которой для упрощения опущены стехиометрические коэффициенты):



Распространяя эту схему на любую химическую систему, запишем ее в виде совокупности последовательно протекающих процессов, которые сопровождают образование электролитного раствора:



Эта схема, справедливость которой подтверждена множеством примеров, была впервые предложена Н. А. Измайловым и названа его именем.

Химические реакции, сведенные в схему равновесий в растворах, могут, но вовсе не должны протекать в каждом растворе. Схема может обрываться на каждой из стадий. Но совершенно очевидно, что коль скоро при смешении компонентов образовался раствор электролита, система должна пройти всю приведенную последовательность превращений, не пропуская ни одной ступени.

Природа превращений растворенного вещества в растворе, как видно теперь, самым тесным образом зависит от химических свойств растворенного вещества и растворителя. Неудивительно, что растворитель, принимая непосредственное участие в химических превращениях растворенного вещества, оказывает сильнейшее влияние на механизм и глубину превращения последнего.

Вот почему своевременно и интересно рассмотреть

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОТДЕЛЬНЫЕ СТАДИИ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

В первом приближении

Эти три слова часто встречаются в научной литературе. Надобно признать, что это выражение служит одним из самых мощных источников, питающих реки научного фольклора. Но, право, иногда при рассмотрении проблемы в широком плане, первое, т. е. самое грубое, приближение оказывается весьма полезным.

Так вот, в первом приближении будем считать, что энергию любого взаимодействия в растворах определяют две составляющие — ковалентная и электростатическая:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{ков}} + \Delta G_{\text{эл. = ст.}}$$

Разновидности электростатических взаимодействий в растворах, определяющие величину энергии электростатических взаимодействий, уже, правда, мимоходом, перечислялись. Это прежде всего взаимодействие между двумя ионами, ион-ионное взаимодействие, энергию которого согласно закону Кулона опи-

сывают выражением:

$$\Delta G_{i-i} = - \frac{z_1 z_2 e^2 N}{r_{i-i}} \cdot \frac{1}{\epsilon},$$

где z — заряд иона; N — число Авогадро, следовательно, это уравнение передает энергию взаимодействия одного грамм-иона катионов с одним грамм-ионом анионов и, таким образом, относится к одному молю вещества; r_{i-i} — расстояние между ионами в ионном ассоциате, или сумма радиусов двух ионов; ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Знак «минус» в приведенном уравнении, появившийся потому, что z_1 и z_2 — заряды катиона и аниона разнозначны, указывает также и на то, что процесс взаимодействия двух разноименных зарядов энергетически выгоден, самопроизволен, так как любой самопроизвольный процесс ведет к уменьшению потенциальной энергии системы.

Все величины в уравнении для энергии ион-ионного взаимодействия, за исключением ϵ и r_{i-i} постоянны, поэтому его можно переписать в форме:

$$\Delta G_{i-i} = - \alpha_{i-i} \frac{1}{\epsilon r_{i-i}}.$$

Энергию ион-дипольного взаимодействия, например, сольватации иона калия молекулой метанола: $K^+ + CH_3OH = [K(CH_3OH)]^+$ описывают уравнением:

$$\Delta G_{i-d} = - \frac{z e \mu N}{\epsilon r_{i-d}^2},$$

где μ — дипольный момент молекулы; r_{i-d} — расстояние между центрами иона и дипольной молекулы.

Так же, как и в случае предыдущего типа электростатического взаимодействия, постоянство ряда входящих в уравнение для ион-дипольного взаимодействия параметров позволяет представить его в форме:

$$\Delta G_{i-d} = - \alpha_{i-d} \frac{1}{\epsilon r_{i-d}^2}.$$

Наконец, энергию взаимодействия двух дипольных молекул, например, уксусной кислоты и пиридина, описывают уравнением:

$$\Delta G_{d-d} = - \frac{\mu_1 \mu_2 N}{\epsilon r_{d-d}^3} = - \alpha_{d-d} \frac{1}{\epsilon r_{d-d}^3}.$$

Общим для всех разновидностей электростатического взаимодействия является обратно пропорциональная зависимость от диэлектрической проницаемости. Если считать, что в первом приближении при каждом конкретном взаимодействии расстояния между взаимодействующими частицами в растворе постоянны, то энергия химической реакции в растворе в соответ-

ствии со сказанным будет представлять собою сумму:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{ков}} + \frac{\text{const}}{\epsilon}.$$

Подчеркнем, что это уравнение справедливо лишь для случая, когда $\Delta G_{\text{ков}}$ — постоянно, а const действительно константа, что возможно лишь в тех случаях, когда изменение диэлектрической проницаемости (а изменяться она может лишь с переменной растворителя) не приводит к изменению ковалентной составляющей $\Delta G_{\text{ков}}$ и не сказывается сколь-нибудь существенно на расстояниях, в пределах которых осуществляется взаимодействие. А это возможно лишь при...

Еще одно отступление

В химической литературе часто можно встретить слова «индифферентный растворитель». Смысл, который вкладывается в этот термин, очевиден: растворитель, не взаимодействующий с растворенным веществом. Но ведь таких растворов, как мы видели, не бывает и быть не может. Выходит, химики, прибегающие к этой терминологии, не знают основополагающих положений современного учения о растворах?

Уже подчеркивалось, что в основе любого классификационного определения лежит договоренность, и классификационные понятия уже хотя бы поэтому относительны.

Да, компоненты любого раствора взаимодействуют. Но если энергия специфической сольватации намного меньше энергии универсальной сольватации, а следовательно, можно считать, что $\Delta G_{\text{ков}} \ll \Delta G_{\text{эл.-ст}}$, то такой растворитель в первом приближении и определяют как химически индифферентный. Тогда переход от одного растворителя к другому не ведет к изменению ковалентной составляющей, т. е. $\Delta G_{\text{ков}} = \text{const}$ и его называют условно-индифферентным (условно-универсальным).

Химические процессы именно в таких индифферентных либо условно-индифферентных растворителях описывают приведенным уравнением, выводы из которого сколь важны, столь и категоричны.

Константы равновесия

Энергия (точнее, свободная энергия) химического процесса в соответствии с одним из фундаментальнейших уравнений химической термодинамики связана с константой равновесия этого процесса простым, но многозначительным равенством: $\Delta G = -RT \ln K$. Это позволяет переписать уравнение для энергии процесса в индифферентном либо условно-индифферентном растворителе в форме:

$$\ln K = \text{const}_1 + \frac{\text{const}_2}{\epsilon},$$

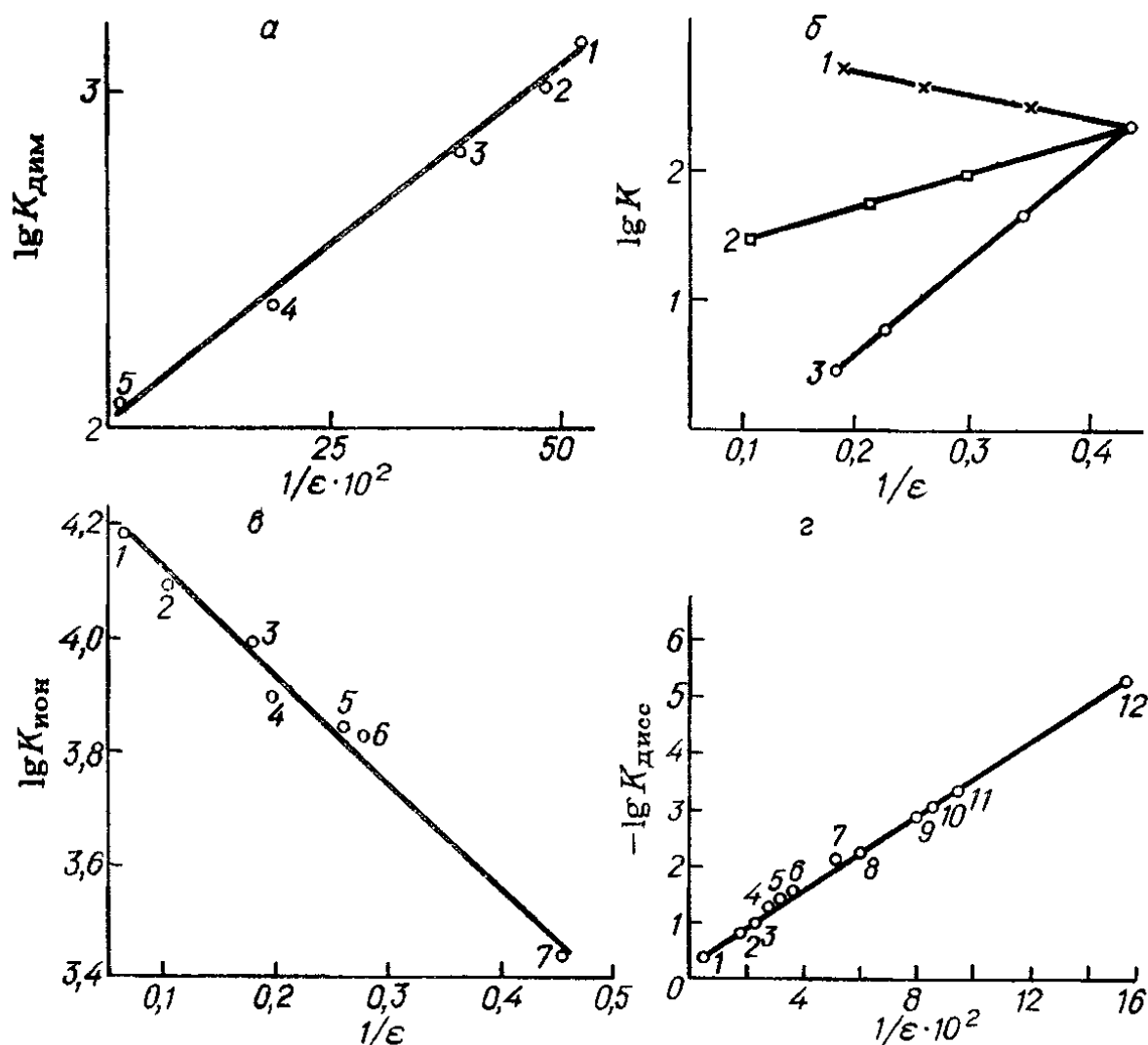


Рис. 1. Зависимость константы равновесия химических процессов от обратной диэлектрической проницаемости растворителя:

a — процесс гомомолекулярной ассоциации уксусной кислоты в растворителях: *n*-гексан (1), четыреххлористый углерод (2), сероуглерод (3), хлорбензол (4), нитробензол (5);
б — процесс образования продукта присоединения *o*-крезола к ДМСО в смешанных растворителях, образованных четыреххлористым углеродом с хлористым гептиллом (1), нитрометаном (2), диоксаном (3);

в — процесс ионизации продукта присоединения пикриновой кислоты к диоксану в растворителях: бензол + нитрометан (1), *o*-дихлорбензол (2), бромбензол (3), хлорбензол (4), 1,2,4-трихлорбензол (5), бензол + дихлорбензол (6), бензол (7);

г — электролитическая диссоциация триоктилметиламмонийметилсульфата в растворителях: метилцетамид (1), пропиленкарбонат (2), диметилсульфоксид (3), деметилформамид (4), нитробензол (5), пиридин + диметилформамид (6), пиридин + ацетонитрил (7), пиридин + пропиленкарбонат (8), пиридин (9), нитробензол + уксусная кислота (10), пропиленкарбонат + уксусная кислота (11), уксусная кислота (12).

из которой следует, что в таких средах логарифм константы равновесия любого химического процесса должен быть прямой линейной функцией от обратной диэлектрической проницаемости.

Соблюдение этой закономерности иллюстрирует рис. 1, на котором изображены зависимости $\ln K$ от $1/\epsilon$ для основных типов химических процессов в растворах, рассмотренных ранее. Если же добавить к этому, что в таких процессах принимают участие разнообразные химические соединения, а сами реакции протекают в разнообразных растворителях, то выведенная закономерность, устанавливающая зависимость глубины протекания процессов от диэлектрической проницаемости растворителя, приобретает фундаментальную общность.

Таким образом, изменение растворителя ведет прежде всего к изменению константы равновесия процессов, протекающих в растворе.

Все сказанное о процессах в растворах приводит к несомненному выводу, который в дальнейшем станет и вовсе очевидным: ход этих процессов в сильнейшей степени зависит от химических и физических свойств растворителя. Многообразие же этих свойств в сочетании с внушительным перечнем жидкостей, выступающих в роли растворителя, делает желательным, даже необходимым рассмотрение проблемы, название которой

КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

— звучит суховато, но без нее, как без компаса, легко заблудиться в лесу растворителей, тем более, что «сосен» там куда больше трех.

Систем классифицирования растворителей существует много, очень много, и ни одна из них не лишняя. Сопоставляют растворители по летучести и вязкости, по температуре замерзания и по цвету, по электропроводности и по запаху, по растворяющей способности и по цене... Но нас, химиков, в первую очередь интересует расстановка растворителей...

...По химическому ранжиру

Внимание, которое на предыдущих страницах было уделено кислотам и основаниям, побуждает в основу первого признака классификации положить кислотно-основные свойства растворителя. Признак убедительный и простой. Чего уж проще: кислоты следует отнести к кислотным растворителям, а основания — к основным.

«Проще»... К сожалению (а, быть может, к счастью) в науке никогда не бывает «проще», но всегда — «сложнее».

Разумеется, не вызывает сомнений, что абсолютные (безводные) серная, уксусная и все иные водородные кислоты должны быть отнесены к классу кислотных растворителей. Прочтя вступительную главу о кислотах и основаниях, каждый согласится с тем, что к кислотным растворителям должны быть отнесены и жидкие либо легкоплавкие апротонные кислоты, например, четыреххлористое олово или трехбромистая сурьма. Но этими представителями типичных кислот класс кислотных растворителей не исчерпывается.

Водород может проявлять кислотную функцию (например, замещаться на металл, вступать в реакцию с ионом гидроксидов и т. д.) не только у типичных кислот и их собратьев (сестер?). В этом плане, например, фенол C_6H_5OH или его родственник крезол $CH_3C_6H_4OH$ — такие же равноправные кислоты, как H_2SO_4

или CH_3COOH . Растворы фенолов в воде дают отчетливую кислую реакцию, водород в группе $-\text{OH}$ может замещаться на металл (образуя, например, фенолят натрия). Впрочем, удивляться этому не приходится. В конце-концов, протон, который в растворах отщепляет традиционные водородные кислоты, также происходит из групп $-\text{OH}$, что легко увидеть из простейших структурных формул этих кислот. Однако кислотами, водородными кислотами, могут быть и соединения, в молекулах которых группа $-\text{OH}$ безусловно и категорически отсутствует.

Безусловно и категорически отсутствует эта группа, к примеру, в пентахлорэтаноле C_2HCl_5 . Однако, если прилить к этому соединению какое-либо сильное основание, скажем, пиридин, то почти сразу образуется солянокислый пиридин $\text{Py} \cdot \text{HCl}$ (или PyH^+Cl^-). Здесь протекает реакция $\text{C}_2\text{HCl}_5 + \text{Py} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Py} \cdot \text{HCl}$. Проще говоря, пиридин «вытягивает» хлористый водород из пентахлорэтанола, и таким образом, последний по отношению к основанию-пиридину выступает в роли водородной кислоты.

Ничего необычного в поведении пентахлорэтанола нет. Столь внушительное число атомов хлора в этом соединении, оттягивающих на себя электроны, приводит к тому, что единственный атом водорода становится таким же подвижным, как водород в «типичных» водородных кислотах. И, следовательно, имеются веские причины отнести пентахлорэтанол к кислотам.

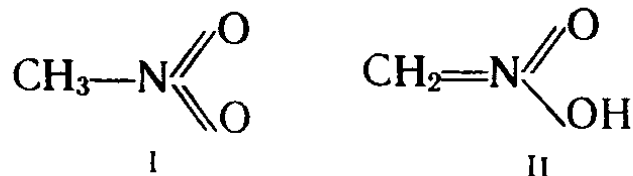
Приливая пиридин к хлорэтанолю $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, содержащему лишь один атом хлора в молекуле, мы не обнаружим ни видимых изменений, ни образования даже следов солянокислого пиридина. Однако, исследуя этот раствор различными физико-химическими методами, мы без труда установим, что ингредиенты раствора вступили в химическое взаимодействие, образуя гетеромолекулярный ассоциат $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{Py}$. Ионы при этом не образуются и, следовательно, общая схема равновесий в растворах (см. с. 32) обрывается на первой стадии. Но компоненты раствора-то провзаимодействовали, и это в данном случае самое главное.

Конечно, один-единственный атом хлора сделать подвижными все пять атомов водорода в хлорэтаноле не может, но характер электронного окружения атомов водорода по сравнению с этаном изменяет. И этого искажения достаточно, чтобы атомы водорода в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ могли проявлять способность к химическому взаимодействию, точнее, к образованию водородной связи*. Именно поэтому имеются основания относить галоидные производные алифатических углеводородов — особенно в тех случаях, когда речь идет о растворах в них сильных оснований, — к кислотным растворителям.

Все, что было сказано о галоидных соединениях предельных углеводородов (галоидалканах), с полным основанием может

* О природе и особенностях водородной связи можно прочитать в брошюре Р. В. Богданова «От молекулы к кристаллу», вышедшей в той же серии, что и эта книга.

быть перенесено и на нитроалканы, например, нитрометан CH_3NO_2 . Нитрогруппа, как и атомы галогенов, оттягивает на себя электроны, и поэтому нитроалканы могут быть отнесены к кислотным растворителям, для чего имеются причины, даже более весомые, чем в случае галоидных производных углеводов. Нитроалканы могут существовать в двух таутомерных формах, строение которых (в первом приближении) может быть представлено структурными формулами:



Как видим, форма II имеет все основания претендовать на роль водородной кислоты.

Итак, можно заключить, что наличие в молекуле растворителя атома или группы атомов, притягивающих к себе электроны, позволяет отнести такой растворитель к кислотным. Для усиления этой логики упомянем еще об одной группе апротонных кислот-растворителей, о которых не было повода поговорить в разделе, посвященном кислотам и основаниям.

В многообразии химических соединений встречается немало таких, которые содержат в своем составе водород, но тем не менее их относят к апротонным веществам. Иными словами, индивидуальность водорода в этих соединениях не проявляется. Действительно, изучая свойства, например, уксусной кислоты CH_3COOH , можно поначалу прийти к выводу, что в ее составе — только один атом водорода — тот самый, что входит в состав гидроксильной группы — OH. Группировка же CH_3 — выступает как одно целое.

Вот почему такие растворители, содержащие водород, как например, хлористый ацетил CH_3COCl или уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, называют апротонными. Кислотными же они являются потому что содержат электроноакцепторные группировки — атом хлора у хлористого ацетила и атомы кислорода в карбоксильной группе $-\text{C}=\text{O}$ у уксусного ангидрида. Причем кислотность этих соединений обусловлена участием в реакциях электроноакцепторных групп, но не водорода, как у «типичных» кислот.

Все сказанное предопределяет отбор тех признаков, по которым классифицируют кислотные растворители: протолитические и апротонные.

К протолитическим относят те растворители, кислотные свойства которых обусловлены участием в реакциях с основаниями атома водорода, входящего в состав молекулы растворителя. Это прежде всего жидкие кислоты, определяемые этим термином в традиционной химической номенклатуре: H_2SO_4 , HClO_4 , CH_3COOH и т. д. По праву в это подразделение включают и

жидкие фенолы, принадлежность которых к кислотным растворителям обосновывалась ранее.

На первый взгляд, быть может, неожиданно, что в подраздел протолитических кислотных растворителей входят спирты. Но неожиданного здесь ничего нет. Встречаются реакции, в которых спирты ведут себя как самые что ни на есть типичные водородные кислоты. Так, щелочные или щелочноземельные металлы вытесняют из спиртов водород, образуя соли, называемые алкоколятами, например: $K + C_2H_5OH = KOC_2H_5 + 0,5H_2$.

Апротонные кислотные растворители подразделяют на подгруппы, каждая из которых объединяет жидкости, достаточно сильно различающиеся по отношению к растворенным в них веществам.

В первой подгруппе весьма распространены растворители, которые, вступая с растворенным основанием (еще раз напоминаем, что коль скоро растворитель кислотный, то все, что в нем растворено — по необходимости основание) в кислотно-основное взаимодействие, отдают ему протон лишь в частичное владение. При этом образуется гетеромолекулярный ассоциат, партнеры в котором соединены друг с другом через водородную связь, не переходящую однако в ионную. При таком делении в группу апротонных растворителей попадает хлористый этилен (вспомним раствор пиридина в этом растворителе), хлороформ, который, к примеру, с ацетоном образует гетеромолекулярный ассоциат $CHCl_3 \cdot (CH_3)_2CO$ и т. д.

Вторую подгруппу апротонных растворителей составляют жидкости, кислотно-основное взаимодействие которых с растворенным соединением происходит не вследствие «дележа» протона с основанием, а в результате притягивания электронной пары от основания электроноакцепторными атомами или группами в молекулах растворителя. Здесь мы встречаем уксусный ангидрид $(CH_3CO)_2O$ и хлористый ацетил CH_3COCl , кислотная природа которых обосновывалась выше. В эту подгруппу входят разнообразные нитросоединения, среди которых главный — нитрометан — один из самых распространенных в исследовательской и технологической практике растворителей.

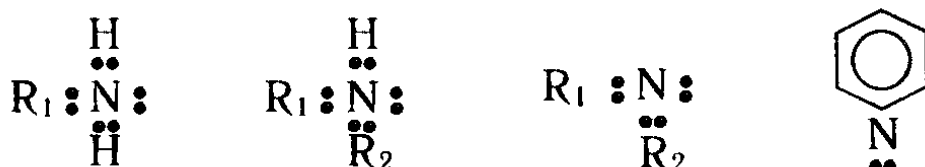
Третья подгруппа апротонных кислотных растворителей включает жидкие либо легкоплавкие галогениды элементов III—V групп периодической системы Д. И. Менделеева — бора, алюминия, галлия, германия, олова, сурьмы и некоторых других. Об этих апротонных соединениях уже говорилось достаточно много, чтобы безоговорочно признать за ними право входить в класс кислот и, следовательно, кислотных растворителей.

Расставив по группам кислотные растворители, займемся основными растворителями. Способность химического соединения выступать в роли основания определяют его стремлением передавать партнеру — кислотному соединению в полное либо частичное владение электронную пару. Вот почему

вместо термина «основный растворитель» часто применяют понятный синоним «донорный».

Разнообразие основных растворителей определяется относительно большим числом элементов, атомы которых могут выступать в роли доноров электронов. Поэтому целесообразнее всего в основу классификации донорных растворителей положить привычную номенклатуру органических соединений*. Вот почему подразделения основных растворителей будут обозначаться знаковыми терминами: «амины», «эферы» и т. д.

Самым характерным электронодонором является, пожалуй, атом азота в аминах: первичных R_1NH_2 , вторичных R_1R_2NH , третичных $R_1R_2R_3N$ (R — углеводородные группы, часто называемые по старинке радикалами), а также в гетероциклических, например, пиридине. Схематически электронное строение молекул аминов может быть изображено следующим образом:



Силу донорных растворителей определяют энергией, с которой их молекулы взаимодействуют с электроноакцептором-кислотой. Чаще всего в роли последнего выступает, разумеется, протон, так как водородные кислоты, заметим это еще раз, все же — самые распространенные представители этого класса.

Сила растворителей-аминов зависит от числа и природы заместителей у атома азота. Если эти заместители алифатические (предельные, насыщенные) группы, то в общем случае сила аминов растет от первичных к третичным аминам. Поэтому, например, этиламин $C_2H_5NH_2$ уступает по силе диэтиламину $(C_2H_5)_2NH$, а оба они пасуют перед триэтиламином $(C_2H_5)_3N$. Однако поскольку фенильная группировка C_6H_5 —, будучи электроноакцептором, сама не прочь полакомиться электронами, то, оттягивая на себя электронную пару, она ослабляет плотность электронов на атоме азота и поэтому анилин $C_6H_5NH_2$ как основание уступает по силе этиламину. Если же с атомом азота соединены сразу два фенильных радикала, то сила амина как основания падает настолько, что такой вторичный амин, как например, дифениламин, может по отношению к достаточно высокодонорному партнеру, скажем, триэтиламину, выступать в роли... кислоты. Действительно, растворяя дифениламин в этом растворителе, можно установить образование соединения $(C_6H_5)_2NH \cdot (C_2H_5)_3N$, которое пусть и не распадается на ионы, но в котором атом водорода, принадлежавший дифениламину, в значительной степени отошел от своего прежнего владельца, а правами

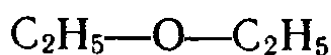
* Подавляющее большинство растворителей — органические соединения.

на него почти полностью завладел триэтиламин. Функции партнеров — кислотная у дифениламина и основная у триэтиламина — здесь очевидны. А приведенный пример дает еще один и отнюдь нелишний повод вспомнить об амфотерности как общем свойстве химических соединений.

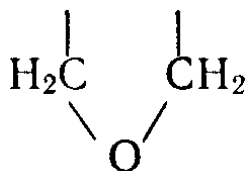
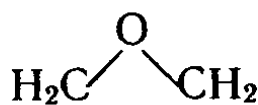
В семейство азотсодержащих основных растворителей входят нитрилы — соединения, содержащие группировку $\text{—C}\equiv\text{N}$. Представители нитрилов — ацетонитрил $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ и бензонитрил $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$ — одни из любимых растворителей в лабораторной и технологической практике.

Вторая подгруппа донорных растворителей объединяет жидкости, основность которых обусловлена атомом кислорода. Впрочем, далеко не каждый атом кислорода, входящий в молекулу органического соединения, может проявлять электронодонорные свойства. Все зависит от того, в какой химической связи находится этот элемент.

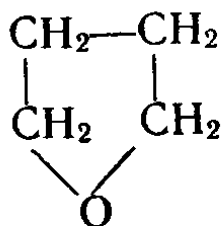
Самый основной кислород — эфирный, т. е. кислород, находящийся в химической связи —C—O—C . Эту группировку содержат прежде всего разнообразные простые эфиры. А многообразие их и впрямь велико. Здесь и диалкильные эфиры R_1OR_2 , например, хорошо знакомый каждому диэтиловый эфир. Здесь и диоксан, высокая основность которого обусловлена присутствием в его молекуле сразу двух эфирных атомов кислорода. И гетероциклический эфир тетрагидрофуран, и пропиленкарбонат — едва ли не самый популярный растворитель 70—80-х гг. (и среди растворителей бывают «звезды!»):



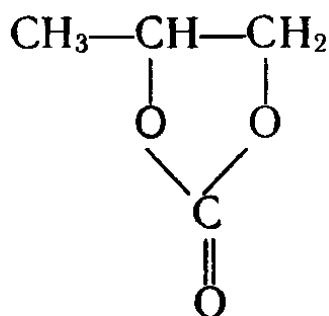
диэтиловый
эфир



диоксан



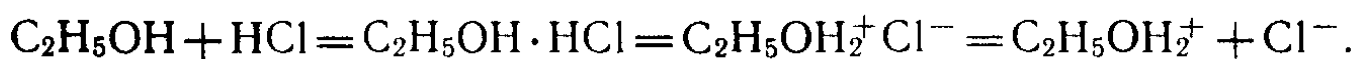
тетрагидрофуран



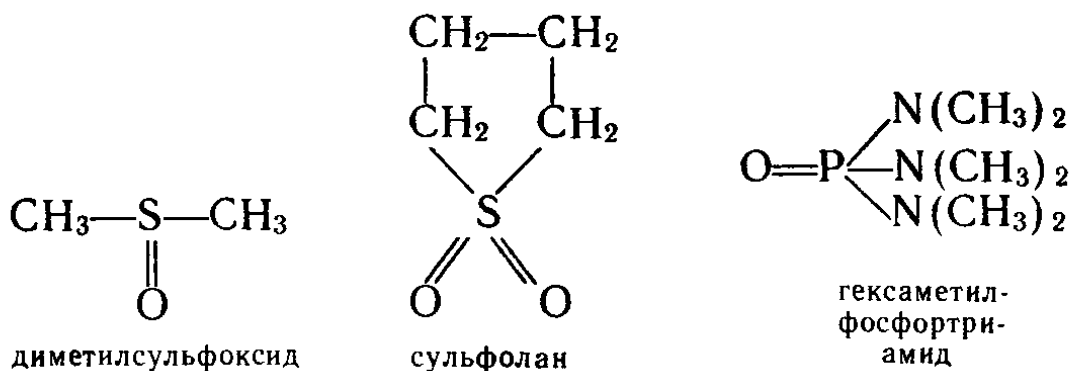
пропиленкарбонат

Электронодонорным может быть и карбонильный кислород — атом кислорода в кетонах либо альдегидах. Поэтому молекулы этих соединений обнаруживают тенденцию, подчас достаточно четкую, к взаимодействию с кислотами.

Встретив в перечне основных растворителей спирты, которые страницей ранее размещались среди кислотных растворителей, читатель, вспомнив неоднократные призывы не забывать об амфотерности, уже не удивится. Действительно, спирты по отношению к растворенным в них кислотам проявляют свойства оснований, что связано именно с электронодонорностью кислорода. Так, например, при растворении HCl в этаноле вначале образуется водородная связь между атомом кислорода в спирте и атомом водорода в HCl; энергия взаимодействия между компонентами этого раствора столь значительна, что в результате взаимодействия образуются ионы:



Электронодонорной может быть и сера. Об этом необходимо упомянуть хотя бы потому, что серусодержащим является один из самых распространенных растворителей диметилсульфоксид:



Очень широкое распространение диметилсульфоксида в химии и химической промышленности обусловлено его высокой донорностью, растворяющей способностью и нетоксичностью.

К серусодержащим относят и сульфолан, который по растворяющей способности, пожалуй, не уступает диметилсульфоксиду, но существенно менее основен.

Наконец, упомянем один фосфорсодержащий растворитель — гексаметилфосфортриамид, или гексаметанол.

Характеризуя силу растворителей как кислот либо оснований, мы неоднократно прибегали к определениям «больше — меньше» или «выше — ниже». Не приходится говорить, что в данном случае эти почти лирические понятия желательно заменить прозаическими числами, которые характеризовали бы меру кислотности либо основности жидкостей. Но прежде, чем перейти к числам, автор, рискуя заработать обвинение в редкой непоследовательности, должен сделать

Почти лирическое отступление

Собственно, отступлений будет два. Первое из них — замешанные на досаде, обиде и признании (весьма относительном) собственной вины сетование химиков относительно трудностей созда-

ния шкал кислотности либо основности растворителей. Признавая всю эмоциональную несокрушимость закона «оправдывающийся всегда неправ», попытаюсь тем не менее выстроить цепочку проблем, которые необходимо решить для того, чтобы найти подходящую меру кислотности либо основности растворителей.

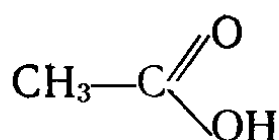
Существует немало количественных характеристик, указывающих на степень кислотности или основности молекулы. Одна из самых распространенных — энергия сродства к протону, т. е. та энергия, которая выделяется при присоединении в газовой фазе одного грамм-атома несольватированных протонов к одной грамм-молекуле растворителя. Эта выражаемая в джоулях либо в электрон-вольтах величина могла бы служить превосходной мерой основности, если бы все это относилось не к газовой фазе, а к жидкости, где протон, конечно же, сольватирован, и уже хотя бы поэтому реальная энергия его взаимодействия с растворителем будет иной, чем в газе. Но это далеко не самое главное.

Самое же главное то, что каждая жидкость характеризуется более или менее значительной величиной диэлектрической проницаемости — свойства, которому на предыдущих страницах было отведено достаточно много внимания, в то время как газ (если он только не находится под высоким давлением), подобно вакууму, имеет ДП, равную всего единице. Вот почему электростатические взаимодействия в жидком растворителе протекают совсем по-иному, чем в газовой фазе. А поскольку вклад электростатических взаимодействий в общую энергетику процесса в растворе может быть значительным, нередко преобладающим, то суждения об основности молекул растворителя, установленные в газовой фазе, оказываются непригодными для жидкого растворителя.

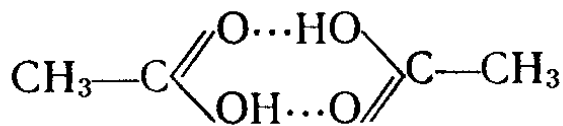
Все сказанное об энергии сродства к протону как не очень удачной мере основности растворителя в полном объеме относится и к энергии сродства молекулы растворителя к электрону как мере кислотности. Сопоставляя значение энергии, с какой электрон присоединяется к молекулам различных растворителей в газовой фазе, мы можем переносить сделанные при этом заключения об относительной кислотности растворителей на жидкую фазу лишь с величайшей осторожностью и с длинным рядом оговорок. Настолько длинным, что нередко прогноз о кислотности жидкого растворителя, выданный на основании значения энергии сродства к электрону, оказывается обескураживающе неверным.

Имеется еще одна причина, которая не позволяет переносить суждения о реакционной способности, установленные для отдельной молекулы, на поведение этих молекул в жидкости. Очень часто молекулы различных индивидуальных растворителей находятся в ассоциированном состоянии, образуя гомомолекулярные ассоциаты, о которых рассказывалось на с. 25. Химические же свойства молекул в ассоциатах отличаются, и нередко очень сильно, от свойств мономерных молекул.

Для подтверждения справедливости этого тезиса сопоставим формулы уксусной кислоты в мономерной и димерной формах:



мономер



димер

Отчетливо видно, что гидроксильные протоны в димере уже вступили в химическое взаимодействие с донорными атомами кислорода партнера. Вот почему их стремление вступить во взаимодействие с «посторонними» основаниями в значительной степени уменьшено.

Можно утверждать, что если бы произошло нечто такое (что именно не могу и придумать), что заставило бы ассоциированные молекулы уксусной кислоты находиться в жидкой фазе в мономерном состоянии, то это соединение по силе сравнилось бы с серной либо хлорной кислотами, а то и превзошло бы их.

Все сказанное призвано подвести читателя к выводу о том, что создание рациональных шкал кислотности либо основности, шкал, в которых растворители были бы выстроены по ранжиру в строгом и бесспорном порядке, дело сложное. Настолько сложное, что удовлетворительных решений нет и поныне. Но это не означает, что их нет вообще.

Донорные и акцепторные числа растворителей

Терминология по форме — понятная. Очевидно, что донорное число — это величина, характеризующая степень, меру основности растворителя, а акцепторное число — величина, определяющая меру кислотности растворителя.

После долгих поисков и далеко не безмятежно протекавших дискуссий в качестве меры основности, донорного числа (д. ч.) выбрали теплоту, выделяющуюся при смешивании моля растворителя с молем довольно сильной апротонной кислоты — пятихлористой сурьмы SbCl_5 .

Характеристика в общем-то понятная: чем основнее растворитель и, следовательно, чем энергичнее взаимодействует он с кислотой, тем более экзотермичной будет реакция между ними (иными словами — тем больше теплоты выделяется при смешивании растворителя и пятихлористой сурьмы).

Сложнее обстоит дело с акцепторными числами. Даже приблизительное объяснение физико-химического содержания принятой нынче шкалы кислотности потребовало бы столь пространного отступления и столь далекого экскурса в разделы химии, напрямую никак не связанных с темой этой книги, что мы ограничимся лишь самым определением, не давая никаких комментариев. В конце-концов можно отлично пользоваться телевизором, не вникая в смысл и хитросплетения начинки деревянного ящика. Итак,

Таблица 2. Донорные и акцепторные числа растворителей

Растворитель	д.ч.	а.ч.	Растворитель	д.ч.	а.ч.
Ацетон (АЦ)	17,0	12,5	Метанол	19,0	41,3
Ацетонитрил (АН)	14,1	18,9	Нитробензол (НБ)	4,4	14,8
Бензол (Б)	0,1	8,2	Нитрометан (НМ)	2,7	20,5
Вода	18,0	54,8	Пиридин (Пу)	33,0	14,2
Гидразин	44,0	—	Пропиленкарбонат (ПК)	15,1	18,3
Диметилсульфоксид (ДМСО)	29,8	19,3	Тетрагидрофуран (ТГФ)	20,0	8,0
Диметилформамид (ДМФ)	26,6	16,0	Уксусная кислота (НАс)	—	52,9
Диоксан (Д)	14,8	10,8	Этанол	19,2	37,1
Диэтиловый эфир	19,2	3,9			

акцепторное число (а. ч.) — химический сдвиг сигнала ^{31}P (фосфора) в ЯМР-спектрах растворов оксида триэтилфосфина в данном растворителе.

Значения д. ч. и а. ч. некоторых наиболее распространенных растворителей приведены в табл. 2, ознакомившись с которой, мы увидим, что ДМСО * существенно основнее (донорнее) диоксана, но уступает по этому показателю гидразину. Аналогично, ПК несколько более кислый, чем НБ, но этанол как кислота намного превосходит по силе оба этих растворителя, в то время как все они, и это понятно, уступают НАс.

И еще одно важное обстоятельство. Шкалы донорных и акцепторных чисел основаны на совершенно различных признаках и поэтому не сопоставимы. Вот почему, почерпнув из табл. 2 сведения, что у славящейся своей амфотерностью воды д. ч. = 18, а а. ч. = 54,8, не следует думать, что вода существенно более охотно проявляет кислотные свойства, нежели основные. И не стоит считать, что достаточно высокоосновный диоксан одинаково охотно выступает в роли как основания, так и кислоты, поскольку донорное и акцепторное числа у него различаются не очень сильно (соответственно, 14,8 и 10,8).

Управлять растворителем...

Одной из важнейших, если не самой важной проблемой современной химии, является разработка теории, приемов и методов управления химическим процессом. Вот почему следующая глава посвящена этой проблеме. Но...

Кто-то из мудрых — не то эллинский ученый, не то фарси-станский поэт, не то современный сатирик-малоформист — заметил: «Прежде, чем возьмешься управлять людьми, научись управлять собой». Если транспонировать этот афоризм на проблематику

* В таблице приведены также общепринятые сокращения названий растворителей.

книги, то она превратится в следующий достаточно высокой категоричности вывод: «Прежде, чем с помощью растворителя управлять химическим процессом, научись управлять самим растворителем».

Дело серьезное. В предыдущей главе много говорилось о том, что влияние растворителя на протекание химического процесса определяется прежде всего двумя его характеристиками: донорно-ацепторными (кислотно-основными) свойствами и диэлектрической проницаемостью. Однако мы не вольны, работая с индивидуальными растворителями, выбирать оба свойства сразу.

Предположим, химику по каким-то, конечно же, веским причинам желательно взять растворитель как можно более основной, но обладающий диэлектрической проницаемостью в интервале (т. е. не ниже, но и не выше) 20—25. Раскрыв таблицу физико-химических свойств растворителей, он останавливается на подходящих по основности растворителях. Так, для жидкого аммиака д. ч. = 59, но ДП маловато — всего 17. У гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) д. ч. = 39, но ДП великовато — около 30. У пиридина д. ч. — 33,1, подходяще, но ДП и вовсе мало, примерно 12.

С другой стороны, можно подобрать пару десятков растворителей, ДП которых лежит в необходимом интервале. Здесь и ацетон, этиловый и пропиловый спирты, бензонитрил и т. д. Но ни у одного из них донорное число не является достаточно большим. Положение, близкое к тому, какое описывается украинской поговоркой: «Народу много, а людей нет».

Показав свою эрудицию по части фольклора, автор может сказать, что все же это не так. Народу действительно много, но есть и люди.

В данном случае выходом из положения служит остроумный прием, к которому прибегают химики в подобной ситуации — применение смешанных растворителей. Возьмем растворитель подходящей донорности, хотя бы ГМФТА, и смешаем его с каким-либо индифферентным растворителем с низкой ДП, например, с циклогексаном (ДП = 2) в таком соотношении, чтобы диэлектрическая проницаемость образовавшегося смешанного растворителя была равна требуемому значению — 20—25.

Все химические события в таком растворителе будут протекать с участием ГМФТА, который называется в данном случае сольва-тоактивным компонентом, а роль циклогексана сводится лишь к снижению ДП. Вот и получилось, что и д. ч. цело — сохранено в неизменности, и химики довольны, получив растворитель с требуемыми физико-химическими параметрами.

Обращение к смешанным растворителям позволяет управлять не только донорностью и полярностью растворителей, но и любыми другими свойствами — вязкостью, летучестью, электропроводностью, температурами кипения и замерзания и т. д. Вот почему, учитывая разнообразие находящихся в распоряжении сегодняшней экспериментальной химии и химической технологии раствори-

телей, химик без особого труда может получить именно такую среду для осуществления процесса, какая ему необходима.

Это оптимистическое заключение позволяет перейти к той проблеме, ради которой и велся разговор о классификации растворителей. Уже само название проблемы

РАСТВОРИТЕЛЬ КАК СРЕДСТВО УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

достаточно внушительно, чтобы следовало обосновывать ее актуальность и важность. Разве что потребуются некоторые комментарии.

Управлять процессом

Это значит:

заставлять реакцию идти в нужном направлении;

проводить реакцию таким образом, чтобы был обеспечен максимальный выход продуктов реакции;

обеспечить протекание реакции с необходимой скоростью.

Как видим, требований к управлению химическим процессом выдвигается немного. Но в это «немногое» вложено очень многое.

Не только у школьника-старшеклассника, не только у студента, но нередко и у химика со стажем стереотипно укореняется мнение, что миллионы и миллионы известных в настоящее время химических соединений получены с помощью едва ли обозримого числа методов воздействия на химическую систему. Однако, пожелав составить перечень этих методов и приготовившись к долгой и кропотливой работе, химик убеждается, что число их удивительно мало.

Прежде всего это, конечно, нагревание. С повышением температуры вещества возрастает энергия составляющих его молекул, что облегчает преодоление энергетического барьера, который всегда (точнее, почти всегда) разделяет вещества, вступающие во взаимодействие друг с другом. Именно поэтому нагревание — самый распространенный способ возбудить либо ускорить химическую реакцию.

В ряде случаев преодолеть энергетический барьер помогает изменение давления. Особенно эффективен этот способ, когда вещества, вступающие в химическую реакцию, либо образующиеся в результате нее, — газы.

Для систем, проводящих электрический ток (например, для растворов электролитов), методом, который позволяет осуществить химическое превращение, служит пропускание постоянного электрического тока — электролиз. В ряде случаев помогает радиационно-химическое воздействие на систему — облучение рентгеновскими либо радиоактивными лучами.

Итак, основные методы воздействия на систему перечислены. Именно так. Разнообразие и многообразие соединений, получен-

ных химиками, обязано применению перечисленного арсенала методов воздействия на систему, арсенала, назвать который скудный язык не поворачивается, но ведь и другого определения не подберешь...

Но, может быть, большего и не нужно? Может быть, все зависит не от числа способов воздействия на химическую систему, а от того, кто осуществляет химический процесс? Одними и теми же семью нотами написан и «Вальс-фантазия» Глинки и популярный среди некоторой части населения «Собачий вальс».

Впрочем, о семи нотах здесь говорить, увы, не приходится. Нет семи способов управления химическим процессом у химиков. Нет хотя бы потому, что все методы воздействия на систему, которые были перечислены, это еще не управление. Ибо управление — это в данном случае возможность **направленно** распоряжаться всеми теми характеристиками реакций, с перечисления которых начиналась эта глава. Направленно изменять скорость. Направленно изменять выход продуктов, направленно сдвигать равновесие.

Самый точный способ направленного изменения выхода продукта реакции, т. е. направленного изменения константы равновесия химической реакции — температура. Общий подход понятен: для реакций экзотермических (протекающих с выделением теплоты) нагревание уменьшает константу равновесия и, напротив, для процессов эндотермических (идущих с поглощением теплоты) нагревание повышает константу равновесия. Большей частью (однако далеко не всегда) химики заинтересованы в том, чтобы константа равновесия и, следовательно, выход продуктов химической реакции были максимальны. Вот почему они могут увеличивать константу равновесия реакции, повышая температуру реакционной смеси в тех случаях, когда реакция эндотермична, и понижая температуру, когда реакция экзотермична.

Сдвиг равновесия (но не изменение константы равновесия!) по желанию химика, осуществляющего процесс, может быть достигнут увеличением концентрации веществ, вступающих в реакцию, либо понижением концентрации продуктов реакции. Та же цель может быть достигнута изменением давления, впрочем, действенным этот способ будет лишь в тех случаях, когда протекание реакции сопряжено с достаточно существенным изменением объема реакционной смеси.

Итак, и впрямь нет в распоряжении химиков, стремящихся управлять химическим процессом, семи нот. А две-три ноты — это такая музыкальная диета, которая показалась бы чрезмерной разве только дятлу.

Вот почему добавление к этому скудному перечню способов управления хотя бы еще одного — для химии задача и важная, и актуальная. Тем более важная и тем более актуальная, что на перечисленных апробированных способах управления, как на Солнце, имеются пятна.

Изменять температуру реакционной среды беспредельно невозможно — сверху этот предел ограничен термической устойчивостью молекул, которая у органических соединений, как правило, весьма невысока, снизу — температурой замерзания (кристаллизации). Наконец, создание высокой температуры или глубокого холода — это всегда затраты энергии.

Повышать выход продуктов реакции, увеличивая концентрацию веществ, вступающих во взаимодействие, — метод, конечно, хороший, а уравнение изотермы химической реакции (с которым читатель может, если пожелает, ознакомиться в любом элементарном курсе химической термодинамики или в учебнике физической химии) — превосходные наезженные рельсы, по которым можно катить состав химической реакции, управляемый изменением концентрации. Но это уравнение производит куда большее впечатление на химиков, чем на экономистов. Потому что, как показывает анализ уравнения изотермы, сколь-нибудь существенное повышение выхода продуктов реакции достигается ценой очень уж значительного повышения концентрации веществ, входящих в реакцию.

Интенсивное развитие химии неводных растворов за последние десятилетия позволило предложить растворитель как очень эффективный и действенный способ управления химическим процессом. Возможности этого способа демонстрируются далее на примерах всех основных типов химических процессов в растворах.

Управление молекулярным состоянием веществ в растворах

Даже в химически индифферентных средах, где изменение константы равновесия обусловлено лишь влиянием диэлектрической проницаемости, растворитель может служить эффективным средством управления химическим равновесием. Сопоставляя константы равновесия процесса димеризации уксусной кислоты $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COOH})_2$, зависимость которых от обратной ДП приведена на рис. 1, а, можно рассчитать, что в 0,1 М растворе уксусной кислоты в *n*-гексане в димерной форме будет находиться примерно половина растворенной кислоты, в то время как в нитробензольном растворе лишь около трети кислоты.

Таким образом, растворяя уксусную кислоту в смешанном растворителе, образованном при смешивании в различных соотношениях гексана и нитробензола, можно получить растворы, в которых уксусная кислота будет димеризована в любой заданной степени в пределах от 50 до 30 %.

Впрочем, в данном случае в распоряжении химиков имеется более сильный «аргумент», чем диэлектрическая проницаемость растворителя.

Сопоставим константы равновесия процесса димеризации уксусной кислоты в трех растворителях, характеризующихся практи-

чески одинаковой величиной ДП — в гексане, бензоле и диоксане (ДП всех этих жидкостей примерно равны 2) : 1500, 100 и 1. Таким образом, относительное содержание димеров в бензоле существенно меньше, чем в гексане; в диоксане же димеров намного меньше, чем в бензоле.

Причину этого различия установить нетрудно — химическое взаимодействие, специфическая сольватация. Гексан можно считать индифферентным растворителем, в бензоле же и диоксане молекулы уксусной кислоты химически связаны с растворителем, причем с диоксаном связь существенно прочнее, чем с бензолом. Понятно, что прежде чем молекулы НАс смогут объединиться друг с другом, образуя димер $(\text{НАс})_2$, необходимо, чтобы разорвалась связь между кислотой и растворителем, т. е. речь идет в действительности о процессе $2\text{НАс} \cdot \text{S} \rightleftharpoons (\text{НАс})_2 + 2\text{S}$. Чем прочнее связь в сольвате, тем труднее протекает этот процесс и тем меньшей будет константа равновесия этого процесса.

Итак, химик может управлять степенью гомомолекулярной ассоциации веществ в растворах, прибегая к растворителям с различной диэлектрической проницаемостью и различной химической активностью по отношению к растворенному веществу. Уксусная кислота, как следует из сказанного, более всего будет ассоциирована в химически индифферентных растворителях с возможно более низкой ДП. И напротив, в химически активных по отношению к кислоте растворителях с высокой ДП НАс будет димеризована в минимальной степени. Так, в воде (ДП-78) константа димеризации НАс составляет всего 0,05.

Прибегая же к смешанным растворителям, можно изменять степень димеризации уксусной кислоты в очень широких пределах. Так, варьируя состав смешанного растворителя *n*-гексан — диоксан, можно изменять относительное содержание димера (0,1 М раствора НАс) от 50 % (в гексане) до 7 % (в диоксане). В смешанном же растворителе диоксан — вода можно варьировать относительное содержание димера от 7 до 0,5 %.

И, наконец, все, что здесь было сказано об уксусной кислоте, распространяется на любое другое химическое соединение, способное к гомомолекулярной ассоциации, с тем возможным различием, что для соединений основного характера (например, аминов) растворителем, снижающим степень процесса димеризации, будут жидкости, обладающие кислотными свойствами.

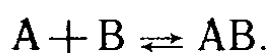
Управление гетеромолекулярной ассоциацией

Влияние ДП индифферентного растворителя на константу равновесия и, следовательно, на выход продуктов присоединения в растворах иллюстрировалось рис. 1, б. Анализируя данные, приведенные на этом рисунке, можно установить, что выход продукта взаимодействия *o*-крезола с диметилсульфоксидом (ДМСО) в че-

тыреххлористом углероде составляет (в растворе с исходными концентрациями компонентов 0,1 М) 75 %, а в хлористом гептиле 86 %. Увеличение, быть может, и не такое уж впечатляющее, но ведь оно достигается «бесплатно», только за счет выбора соответствующего растворителя.

В специфических растворителях характеристики процесса образования продуктов присоединения существенно изменяются. Истоки этого изменения лежат, разумеется, в сольватации участников процесса. Рассмотрим схему этого процесса подробнее.

Пусть первый из участников процесса гетеромолекулярной ассоциации компонент А обладает кислотной природой (например, какая-либо карбоновая кислота или фенол), а компонент В — основной природой (например, какой-либо амин или, как в приведенном только что примере, (диметилсульфоксид). В индифферентных растворителях взаимодействие между А и В описывают простой схемой:



В специфических, химически активных растворителях процесс образования гетеромолекулярного ассоциата передается схемой *:



Впрочем, если растворителем служит жидкость кислотной природы, то специфически сольватируется лишь компонент В и поэтому образование продукта присоединения представлено схемой:



Аналогично в основном (донорном) растворителе процесс гетеромолекулярной ассоциации будет протекать по схеме:



Понятно, что процессы образования АВ в специфических растворителях любой природы затруднены по сравнению с универсальными (индифферентными) растворителями.

Действительно, выход продукта реакции между крезолом и ДМСО в обладающем кислотной природой и, следовательно, сольватирующем ДМСО растворителе нитрометане, составляет уже только 30 %. А в основном растворителе — уксусноэтиловом эфире, сольватирующем крезол, выход продукта реакции падает и вовсе до 14 %.

Итак, прибегая к смешанным растворителям, например, к смесям хлористого гептила и уксусноэтилового эфира, взятым в различных соотношениях, можно по своему желанию изменять выход продукта упомянутой реакции в пределах примерно от 15 до 90 %.

* Как правило, сольватацией продукта присоединения АВ по сравнению с сольватацией исходных компонентов можно пренебречь, так как валентные вакансии А и В в соединении АВ уже заняты.

Конечно, можно было бы изменить выход продукта реакции в этих пределах и не прибегая к влиянию растворителя, а лишь изменяя температуру проведения реакции. Но для того, чтобы повысить выход продукта в этилацетате с 15 до 90 %, следовало бы понизить температуру градусов примерно на... 600. Согласитесь, что охлаждение чрезмерное, а, главное, невозможное.

И активисты, и лентяи

Если задать вопрос: как изменяется сила кислот в ряду $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$, то каждый из химиков сочтет это излишней тратой места в книге — кому не известно, что по мере увеличения числа атомов хлора сила хлоруксусных кислот существенно повышается, и трихлоруксусная кислота лишь немногим уступает таким признанным «силачам», как HCl , HNO_3 и даже H_2SO_4 . Что же касается уксусной кислоты, то общеизвестно, что ее относят к числу слабейших.

И все же уксусная кислота по силе намного превосходит трихлоруксусную кислоту... Можно было бы достаточно долго обыгрывать это противоречие, удивляясь непоследовательности высказанных в последних фразах утверждений. Но удивление это было бы наигранным, потому что читатель, конечно же, догадался, что речь идет об изменении свойств веществ под действием растворителя.

Для водных растворов утверждение о повышении силы кислот от уксусной к трихлоруксусной сколь верно столь и незыблемо. Но в неводных... Например, в диметиланилине — сильноосновном растворителе, который для краткости обозначим символом S . Мерой силы кислоты выберем константу равновесия процесса взаимодействия этой кислоты с каким-либо основанием, например, пиридином (Py). Из сказанного ранее вытекает, что процесс взаимодействия кислоты (HA) с пиридином запишется в виде схемы $\text{HA} \cdot S + \text{Py} = \text{HA} \cdot \text{Py} + S$. Как видим, изучаемая реакция сводится к конкурентной борьбе за кислоту между пиридином и растворителем. Чем сильнее кислота, тем она сильнее держится за основной растворитель, за молекулу S . И, следовательно, труднее всего будет пиридину отвоевать кислоту в случае раствора CCl_3COOH . Вот почему константа равновесия реакции кислот с пиридином в диметиланилиновых растворах будет наибольшей в случае уксусной кислоты и наименьшей в случае трихлоруксусной кислоты, то есть действительно по силе CH_3COOH будет намного превосходить CCl_3COOH . Таким образом, сила кислот в основном растворителе, каким является диметиланилин, обращается. И, следовательно, здесь в отличие от воды, наиболее реакционноспособной кислотой является именно уксусная, а наименее реакционноспособной — трихлоруксусная, потому что молекулы ее в сильноосновном растворителе заблокированы сильнее всего.

Управление ионизацией

Этот процесс, рассмотренный ранее на с. 32, также зависит от растворителя (рис. 1, в). На этом рисунке приведена зависимость константы ионизации продукта присоединения пикриновой кислоты (HPi) к пиридину от диэлектрической проницаемости растворителя. Речь идет о равновесии процесса $\text{HPi} \cdot \text{Py} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{HPy}^+ \cdot \text{Pi}^-$.

Увеличивая ДП растворителя всего от 2,3 (бензол) до ~ 10 (дихлорбензол), можно, как это видно из рис. 1, в, повысить константу ионизации почти вдесятеро. Изменение константы равновесия, быть может, и не такое выразительное, как, к примеру, в процессе гетеромолекулярной ассоциации, но следует учесть, что ионизация в данном случае сводится к внутримолекулярному переходу протона от «кислотной» части продукта присоединения к «основной». А внутримолекулярные переходы от ДП растворителя зависят, разумеется, в меньшей степени, чем иные стадии равновесий в растворах.

Управление электролитической диссоциацией

Воздействовать на этот процесс важно по многим причинам. Регулируя концентрацию ионов в растворе, можно направленно влиять на кислотность раствора, его электропроводность, окраску (в случаях, когда ионы окрашены), можно управлять скоростью протекающих в растворе химических реакций.

Выразительной иллюстрацией влияния растворителя на силу электролита может служить рис. 1, г, на котором изображена зависимость константы диссоциации от ДП растворителя. Отметим прежде всего, что прямолинейность зависимости логарифма константы равновесия от обратной диэлектрической проницаемости соблюдается в исключительно широком интервале значений ДП — от 6 до 187 (187 — это диэлектрическая проницаемость одного из «чемпионов» по значению этого свойства — метилацетамида). Но в данном случае не это самое примечательное. Знакомясь с экспликацией к рис. 1, г с перечнем растворителей, обращаем внимание на их чрезвычайно сильное химическое разнообразие. В самом деле, на одной прямой мирно «уживаются» высокоосновные растворители (например, пиридин) с сильнокислотными (уксусная кислота); слабоактивный пропиленкарбонат соседствует с химически активным диметилсульфоксидом и т. д.

Все объясняется природой электролита. А электролит и в самом деле необычный — триоктилметиламмонийметилсульфат $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]^+ \text{SO}_3\text{CH}_3^-$. Выбран он не случайно. Громадный катион и немногим меньший анион создают электростатическое поле настолько низкой напряженности, что молекулы растворителей, безразлично основных или кислотных, эти ионы не соль-

ватируют. Вот почему на энергию притяжения катиона к аниону оказывает влияние только ДП растворителя, что и отражается на рис. 1, 2.

Этот рисунок иллюстрирует и возможности управления с помощью растворителя процессом электролитической диссоциации. Как видим, только за счет изменения ДП растворителя можно на 5 порядков изменить величину константы диссоциации. Эти 5 порядков означают, что в данном случае, подбирая соответствующий растворитель, можно изменять концентрацию ионов от 0,3 до 80 % (по отношению к количеству растворенного электролита), т. е. чрезвычайно слабый электролит превращать в весьма сильный.

Рассказ о влиянии растворителя на силу электролита до сих пор носил, так сказать, полукачественный характер. Рассмотрение же количественных аспектов этой проблемы настолько важно и интересно, что имеет смысл выделить их в отдельный раздел, который будет называться

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ И НИВЕЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СИЛУ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Совсем немного геометрии

Уравнение для константы равновесия любого равновесного процесса в растворе, приведенное на с. 35, перепишем, во-первых, для случая процесса электролитической диссоциации, а во-вторых, для диссоциации какого-либо одного электролита в двух разных растворителях S_1 и S_2 :

$$\ln K_{\text{дисс}}^{S_1} = \text{const}_1^{S_1} + \frac{\text{const}_2}{\epsilon_1}; \quad \ln K_{\text{дисс}}^{S_2} = \text{const}_1^{S_2} + \frac{\text{const}_2}{\epsilon_2},$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости растворителей S_1 и S_2 .

Вычтем второе уравнение из первого:

$$\ln K_{\text{дисс}}^{S_1} - \ln K_{\text{дисс}}^{S_2} = (\text{const}_1^{S_1} - \text{const}_1^{S_2}) + \text{const}_2 \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) = \text{const.}$$

Нетрудно убедиться, что правая часть полученного уравнения представляет собою какую-то новую константу. Действительно, разность const_1 — постоянная величина; разность же $\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}$ для каждой пары растворителей также постоянная величина и, следовательно, $\ln K_{\text{дисс}}^{S_1} = \ln K_{\text{дисс}}^{S_2} + \text{const.}$

Из этого уравнения следует, что зависимость силы электролитов в одном растворителе S_1 от силы электролитов в другом раство-

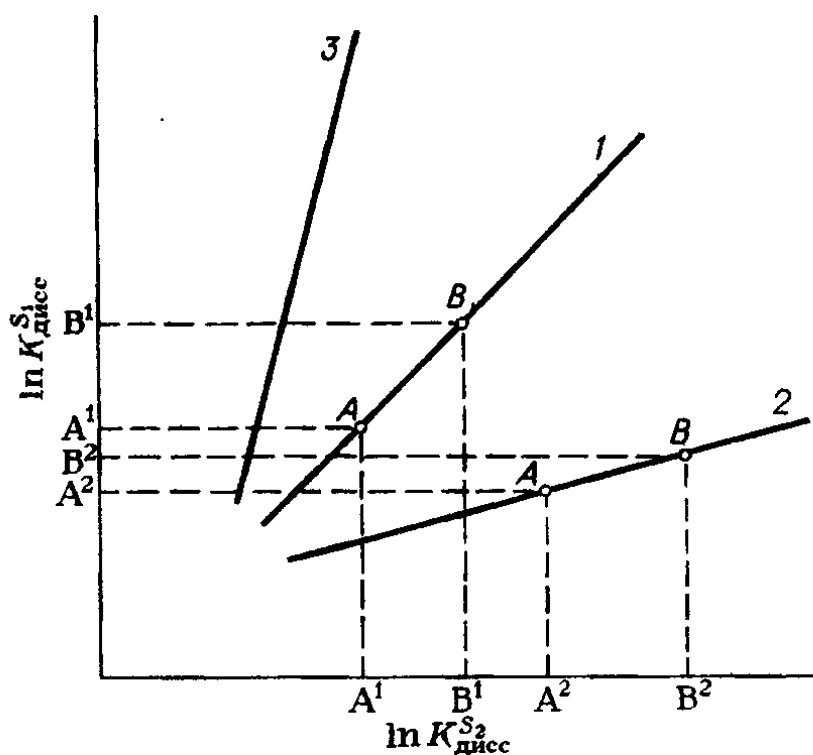


Рис. 2. Нивелирование и дифференцирование силы электролитов в различных растворителях (пояснение в тексте).

рителе S_2 всегда будет описываться уравнением прямой. Действительно, если на графике, в котором ось ординат означает величины $\ln K_{\text{дисс}}^{S_1}$ в одном растворителе, а по оси абсцисс — величины $\ln K_{\text{дисс}}^{S_2}$ в другом растворителе — отложить экспериментальные точки и затем соединить их, то всегда получается какая-либо из прямых линий, изображенных на рис. 2.

Геометрически различие между этими линиями заключается в том, что угол наклона линии I составляет 45° , линии II — меньше 45° , линии III — больше 45° . Ничего примечательного для геометрии в этих различиях нет. А вот для химии...

Рассмотрим на прямой I две точки A и B, отвечающие электролитам A и B. Из рисунка следует, что отрезки, заключенные между проекциями этих точек на оси диаграммы, равны. Т. е. различие между константами диссоциации обоих электролитов в двух растворителях одинаково.

Иные соотношения между силой электролитов A и B будут наблюдаться для растворителей, которые приводят к прямой 2. Из рисунка видно, что в растворителе S_1 электролиты по силе различаются меньше, чем в растворителе S_2 . Напротив, для случая, описываемого прямой 3, сила электролитов в растворителе S_1 будет различаться гораздо больше, чем в растворителе S_2 .

Дифференцирующее и нивелирующее

Если в каком-либо растворителе S_1 электролиты различаются по силе в большей степени, чем в растворителе S_2 , принятом в качестве стандартного либо взятом для сравнения, то раствори-

тель S_1 по отношению к S_2 называют дифференцирующим. Нивелирующие же растворители уменьшают различие в силе электролитов по сравнению со стандартным.

Смысл и назначение этой терминологии уясняются из следующих примеров. Сопоставим силу некоторых минеральных кислот в воде и в безводной уксусной кислоте:

	$K_{дисс}$	
	в воде	в уксусной кислоте
$HClO_4$	∞	$2 \cdot 10^{-3}$
H_2SO_4	∞	$5 \cdot 10^{-5}$
HNO_3	∞	$8 \cdot 10^{-6}$

Все эти кислоты в воде — сильные электролиты и, следовательно, константа диссоциации каждой из них в водном растворе стремится к бесконечности. Вода — в данном случае нивелирующий силу кислот растворитель, уравнивающий их по силе. Иная картина в дифференцирующем силу кислот растворителе HAc . Серная кислота в этом растворителе в 40 раз слабее хлорной, а азотная кислота уступает хлорной в 250 раз.

Причина дифференцирующего и нивелирующего действия растворителей на силу электролитов может быть уяснена из общей схемы равновесий в растворах.

Два электролита K_1A_1 и K_2A_2 , как правило, различают по химической активности по отношению к растворителю, а следовательно, разнятся константы равновесия процесса образования сольватов (гетеромолекулярных ассоциатов) $K_1A_1 \cdot S$ и $K_2A_2 \cdot S$. Если растворитель S , в котором происходят описываемые события, обладает высокой диэлектрической проницаемостью и, следовательно, существенно ослабляет связь между ионами в ионном ассоциате KS^+A^- , то равновесие процесса распада ионного ассоциата на ионы сильно сдвигается вправо, а это, в свою очередь, влечет за собой сдвиг вправо равновесия процесса образования продукта присоединения KAS . Все это обуславливает сходство в поведении электролитов, т. е. способствует нивелированию силы электролитов.

В растворителях с низкой ДП на первый план выступает именно различие в химических свойствах K_1A_1 и K_2A_2 . Неодинаковая степень взаимодействия этих соединений с растворителем обуславливает различную концентрацию сольватов KAS . Последнее обстоятельство приводит к различию концентраций ионных пар KS^+A^- и, стало быть, концентраций свободных ионов KS^+ и A^- , т. е. к различию в силе электролитов, к их дифференцированию.

Вот почему не только ДП растворителя, но и его химические особенности играют роль, почти всегда центральную, в определении дифференцирующих либо нивелирующих свойств растворителя.

Здесь уместно вспомнить положения некоторых из теорий кислот и оснований. Прежде всего из любой теории вытекает, что соединение кислотного характера гораздо охотнее сольватируется основными растворителями, а соединение основной природы энергичнее взаимодействует с кислотными растворителями.

Из теории Усановича следует, что сила кислот-катионов убывает в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Таким образом, в кислотном растворителе эти катионы вообще будут сольватированы весьма в малой степени и их размеры (радиусы) будут изменяться в соответствии с их кристаллографическими радиусами, т. е. увеличиваться от Li^+ к K^+ . И, следовательно, в соответствии с законом Кулона, энергия притяжения катиона к аниону будет уменьшаться (при одинаковом анионе) от соли лития к соли калия. Прогноз, основанный на этих рассуждениях, однозначен: в кислотных растворителях сила электролитов с разными катионами и общим анионом должна увеличиваться с ростом ионного радиуса катиона.

Эксперимент полностью подтверждает это предсказание с категоричностью, которой могла бы позавидовать служба прогноза погоды. Константы диссоциации ацетатов щелочных металлов в безводной уксусной кислоте (напоминаем, что эти соли в уксусной кислоте, согласно теории сольвосистем, являются основаниями) равны для солей лития $3,9 \cdot 10^{-6}$, натрия $9,5 \cdot 10^{-6}$ и калия $3,2 \cdot 10^{-5}$.

Теперь сопоставим силу солей, образованных разными катионами с одним и тем же анионом, в основных (донорных) растворителях. Здесь с увеличением собственного ионного радиуса катиона, то есть с уменьшением их кислотности, степень сольватации будет уменьшаться. Вот почему реальный радиус сольватированного иона (эффективный ионный радиус) в ряду $\text{Li}^+ — \text{Cs}^+$ будет падать и, следовательно, в соответствии с законом Кулона энергия притяжения катиона к аниону будет увеличиваться. Прогноз: сила электролитов в ряду $\text{LiA} — \text{CsA}$ в основных растворителях должна падать. Эксперимент: в тетрагидрофуране (основной растворитель) константы диссоциации фторидов лития, натрия и цезия равны, соответственно, $4 \cdot 10^{-6}$, $6,4 \cdot 10^{-7}$ и $1,4 \cdot 10^{-8}$.

И физика, и химия

Учет характера кислотно-основных взаимодействий помогает вывести четкие закономерности влияния растворителей на силу кислот и оснований.

Первое положение, можно сказать, напрашивается само собой: кислотные растворители должны понижать силу кислот, но повышать силу оснований; основные растворители должны повышать силу кислот и понижать силу оснований. Слово «должны»

здесь не случайно. Дело в том, что здесь заявляет о своих правах ДП, диэлектрическая проницаемость.

Впрочем, разговор о соотносительном влиянии химических свойств растворителя и его ДП на силу кислот и оснований должен быть предметным. Поэтому рассмотрим поведение электролитов в различных группах растворителей.

Небольшое отступление, или как следует сравнивать силу электролитов

Из приведенных примеров видно, что константы диссоциации электролитов в растворах различаются в чрезвычайно широких пределах. Для сопоставления силы электролитов был предложен прием, позволяющий оперировать не с многоцифровыми числами констант диссоциации, а с их логарифмами, т. е. рассматривать не сами $K_{\text{дисс}}$, а $\lg K_{\text{дисс}}$.

И еще одна важная рационализация. Поскольку в подавляющем большинстве случаев константы диссоциации в неводных растворах — весьма малые величины, во всяком случае меньше 1, то для того, чтобы, манипулируя логарифмами, не писать всякий раз знак «минус» пользуются отрицательным значением логарифма константы диссоциации, или

$$pK_{\text{дисс}} = -\lg K_{\text{дисс}}$$

Понятно, чем больше величина pK , тем меньше константа диссоциации, тем слабее электролит в данном растворителе.

Кислотные растворители

Значения $pK_{\text{дисс}}$ электролитов в некоторых кислых растворителях приведены в табл. 3. Полагаем, что читателя не смутит то обстоятельство, что в графе «Электролит» среди прочих помещены соединения, которые, на первый взгляд, к электролитам

Таблица 3. Сила электролитов в кислых растворителях

Электролит	$pK_{\text{дисс}}$			
	H ₂ O ДП=78	CH ₃ COOH ДП=6,2	CH ₂ ClCOOH ДП=21	HCOOH ДП=56
HClO ₄	—	2,70	1,10	0,56
CF ₃ SO ₃ H	—	3,3	2,4	—
H ₂ S ₂ O ₇	—	3,8	1,6	—
H ₂ SO ₄	—	4,30	1,94	0,94
Пиперидин	2,80	4,35	—	—
Диэтиламин	2,90	4,33	—	0,58
Пиридин	8,69	4,45	—	0,27
Анилин	9,40	—	—	0,28

отношения не имеют — например, пиридин. Достаточно сослаться на схему взаимодействий растворенного вещества с растворителем (см. с. 33), чтобы стало очевидным, что под константой диссоциации оснований В в кислых растворителях понимают константу равновесия реакции $B + HA \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons BH^+ + A^-$.

В табл. 3 представлены также сведения о силе электролитов в воде. Во-первых, вода такой же равноправный растворитель, как любой иной, неводный. А во-вторых, и это самое главное, сопоставление силы электролитов в различных растворителях с водой — излюбленный прием в химии неводных и растворов, поскольку водные растворы были и продолжают (пока) оставаться наиболее обстоятельно изученными и (пока) наиболее распространенными в практической деятельности.

Значения $pK_{\text{дисс}}$, приведенные в таблице, подтверждают многое из того, о чем шла речь выше. Сила кислот в кислотных растворителях действительно меньше, чем в воде. Это обстоятельство позволяет уверенно связать ослабление кислот с химическими свойствами растворителей, поскольку даже в муравьиной кислоте, характеризующейся диэлектрической проницаемостью ($DП = 56$), не намного уступающей воде ($DП = 78$), те из кислот, которые в воде являются сильными, переходят в разряд слабых. Так, $K_{\text{дисс}} H_2SO_4$ равна $\sim 0,1$.

В уксусной кислоте, кислотном растворителе с весьма малой диэлектрической проницаемостью ($DП = 6,2$), сила кислот по сравнению с водой уже значительно уменьшена (см. с. 57) и в полном соответствии с приведенным выше прогнозом существенно дифференцирована.

Соотносительное влияние энергии химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем и $DП$ последнего на силу электролитов иллюстрируют данные по константам диссоциации $pK_{\text{дисс}}$ оснований (аминов). Оба кислотных растворителя — и муравьиная, и уксусная кислоты — нивелируют силу аминов, так как степень их взаимодействия с растворителем весьма высока. Но в то же время в растворителе с высокой $DП$, в муравьиной кислоте амины почти в десять тысяч раз более сильные электролиты, чем в уксусной кислоте.

Завершающим штрихом в вопросе о соотносительном влиянии химического и физического факторов на силу электролитов может служить сопоставление силы аминов в воде с силой электролитов в низкополярном (уксусная кислота) и высокополярном (муравьиная кислота) кислотных растворителях. Хотя по отношению к аминам вода — намного более слабая кислота, чем перечисленные неводные растворители, но благодаря ее высокой $DП$, амины в воде более сильные электролиты, чем в уксусной кислоте. Но в муравьиной кислоте действие $DП$ преобладает: в этом растворителе амины намного более сильные основания, чем в воде.

Основные растворители

Анализ значений констант диссоциации $pK_{\text{дисс}}$ электролитов в основных растворителях (табл. 4) проливает дополнительный свет на роль физико-химических свойств растворителя в определении силы электролитов.

Т а б л и ц а 4. Сила электролитов в основных растворителях

Электролит	$pK_{\text{дисс}}$				
	H_2O ДП = 78	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ДП = 5,2	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ДП = 12	NH_3 ДП = 17	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \backslash \\ \text{NHCH}_3 \end{array}$ ДП = 187
HClO_4	—	—	2,23	2,27	—
HBr	—	—	4,0	2,62	—
HNO_3	—	—	4,3	2,37	—
HCl	—	—	5,4	2,89	—
CF_3COOH	0,23	2,56	—	—	1,52
CHCl_2COOH	1,25	3,12	—	—	2,88
CH_2ClCOOH	2,84	3,82	—	—	4,88
CH_3COOH	4,75	4,8	—	—	7,16

Отметим прежде всего, что здесь «правит бал» химия — химические особенности растворителя. Действительно, в основных растворителях — и в низкополярном диэтиланилине (ДП = 5,2) и в рекордно высокополярном метилацетамиде (ДП = 187) — кислоты существенно более слабые электролиты, чем в воде.

Рис. 3 иллюстрирует высказанное ранее положение, согласно которому понижение ДП способствует дифференцированию силы электролитов. На оси абсцисс диаграммы отложены значения $pK_{\text{дисс}}$ кислот в пиридине (ДП = 12), на оси ординат — значения $pK_{\text{дисс}}$ в жидком аммиаке (ДП = 17). Рисунок отчетливо показывает, что пиридин по отношению к аммиаку является дифференцирующим растворителем. Разность значений $pK_{\text{дисс}}$ соляной и хлорной кислот в пиридине составляет (см. табл. 4) $5,4 - 2,2 = 3,2$. Различие значений $pK_{\text{дисс}}$ этих же кислот в жидком аммиаке составляет $2,89 - 2,27 = 0,62$.

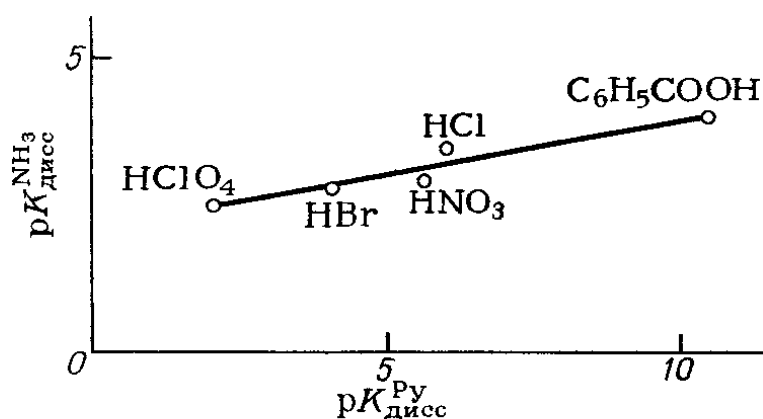


Рис. 3. Связь между константами диссоциации кислот в аммиаке и пиридине.

Амфотерные растворители

Речь пойдет о силе электролитов в растворителях, которые в зависимости от растворенного вещества одинаково охотно проявляют либо кислотную, либо основную функции.

Классический пример амфотерного растворителя — вода. Но поскольку еще будет повод поговорить об амфотерности воды, а также потому, что книга эта все же посвящена неводным растворителям, в качестве примера амфотерных растворителей назовем спирты. Известно, что, замещая атом водорода в гидроксильной группе на металл, например, на натрий, спирты проявляют свойства кислот. Основные же свойства спиртов выражаются в том, что они взаимодействуют с кислотами, образуя сложные эфиры.

И кислоты, и основания в амфотерных растворителях заметно более слабые электролиты по сравнению с водными растворами. Так, трихлоруксусная кислота, совсем неплохо диссоциирующая в воде ($K_{\text{дисс}} = 0,2$), в этиловом спирте — совсем слабый электролит ($K_{\text{дисс}} = 2 \cdot 10^{-6}$). Вспомним также и один из тех примеров, с которых начиналась книга: сопоставление силы серной кислоты в воде и бутиловом спирте.

Причину понижения силы электролитов в амфотерных растворителях по сравнению с водой можно назвать уверенно: более низкая, чем в воде, диэлектрическая проницаемость. Тяга к протону, т. е. степень основности, у большинства амфотерных растворителей выражена более отчетливо, чем у воды. Так, энергия сродства к протону у воды равна 707, а у метанола 753 кДж/моль*. Но поскольку ДП метанола почти в 2,5 раза меньше, чем у воды, кислоты в нем существенно ослаблены по сравнению с водой.

Отступление о достоинствах и недостатках объемного анализа

Объемный анализ, или титрование одного раствора другим, как известно, относят к самым экономичным (в смысле затраты времени и труда) и наиболее точным методам количественного анализа. Именно поэтому аналитики ревностно стремятся свести методики к варианту объемного анализа. Но, увы, далеко не всегда анализ данного конкретного объекта может быть представлен в классическом объемно-аналитическом варианте. Причин тому много.

Прежде всего, с помощью кислотно-основного титрования надежно определяются лишь достаточно сильные кислоты и основания. Каждый химик скажет, что оттитровать азотную кислоту гораздо проще и, главное, надежнее, чем пропионовую.

* Различие существенное: оно приводит к тому, что в газовой фазе константа равновесия процесса присоединения протона метанолом в 10^8 раз больше, чем водой.

Но иногда титрование в водных растворах вообще не может быть выполнено. Это бывает, в частности, когда анализируемый объект — смесь нескольких либо очень сильных, либо очень слабых кислот или оснований. Попробуйте, например, даже самой сильной кислотой оттитровать водный раствор, скажем, ацетамида. Попробуйте разделить («раститровать») смесь хлорной и соляной или салициловой и уксусной кислот. Ничего не выйдет!

Титрование в неводных растворителях

Да, ничего не выйдет, если пытаться определить концентрацию каждой из кислот в водном растворе. Но достаточно взять растворитель, дифференцирующий кислоты, и тогда... Впрочем, лучше слов преимущества титрования в целесообразно подобранных неводных растворителях проиллюстрирует рис. 4, на котором приведена кривая потенциометрического титрования* смеси пяти (пяти!) кислот в амфотерном растворителе метилизобутилкетоне раствором достаточно сильного основания — гидроксида тетраметиламмония. Как видно из рисунка, каждой из кислот отвечает точно фиксируемый перегиб на кривой титрования. И нетрудно понять, что произошло бы, пожелай химик «раститровать» эту смесь в водном растворе. В лучшем случае аналитику удалось бы определить отдельно сумму хлорной и соляной кислот, а также сумму салициловой и уксусной кислот. С фенолом же в воде вооб-

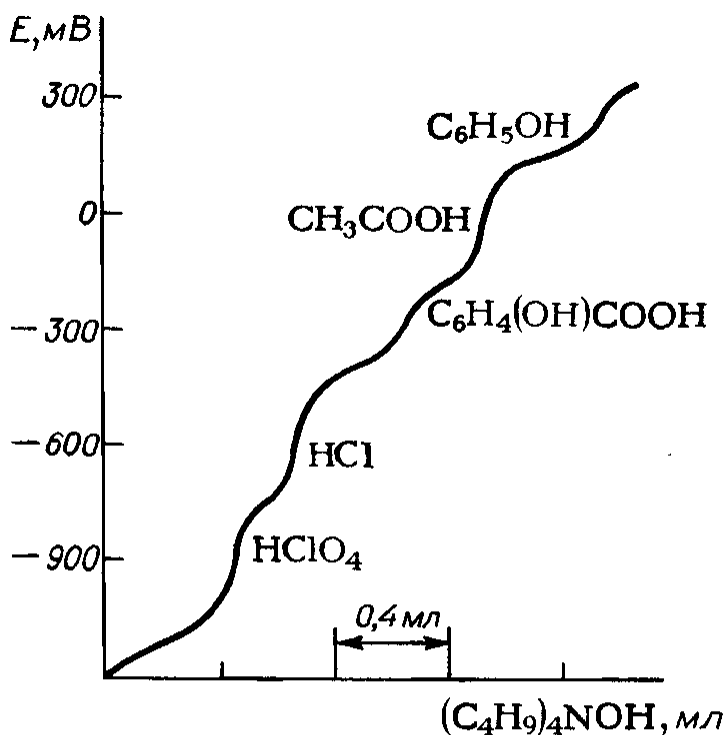


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования смеси кислот в метилизобутилкетоне.

* *Кривыми титрования* называют графические зависимости, выражающие связь между каким-либо свойством раствора (в нашем примере — напряжением, возникающим в гальваническом элементе, один из электродов которого является исследуемый раствор, а вторым — какой-либо стандартный электрод) и объемом прибавленного раствора титранта. На такой кривой хорошо видна точка нейтрализации, отвечающая резкому изменению (подъему) кривизны линии.

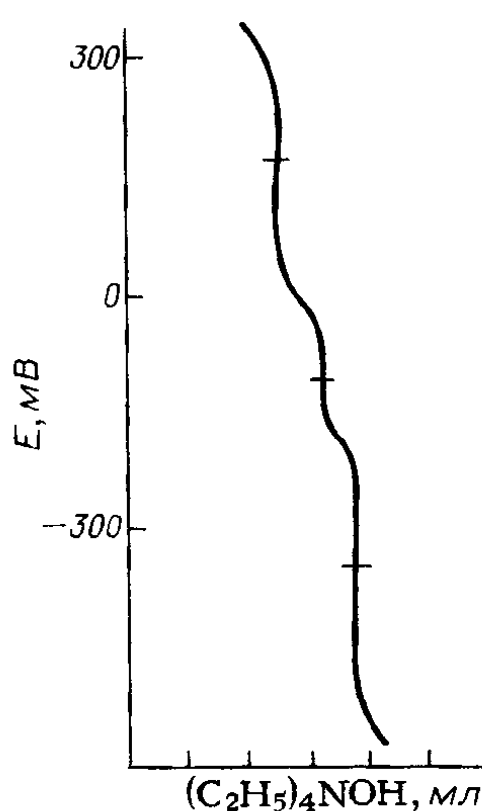
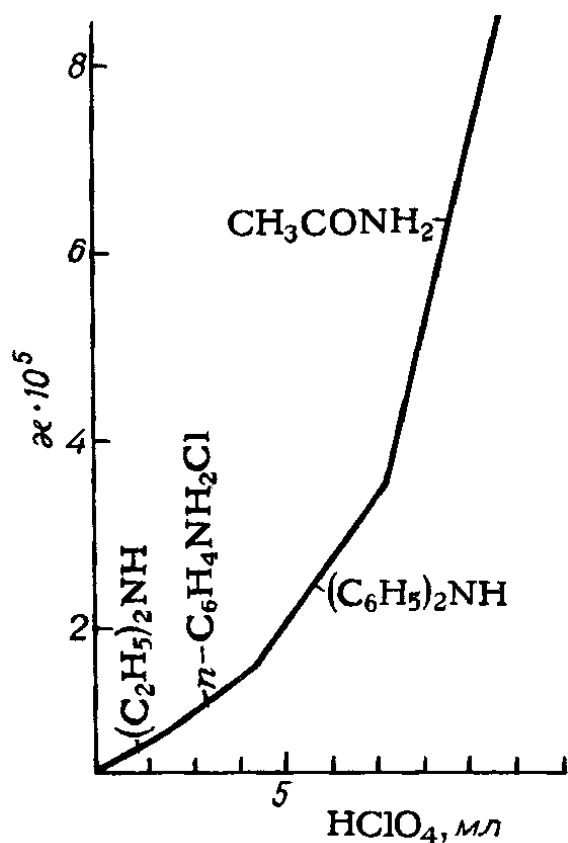


Рис. 5. Диаграмма кондуктометрического титрования смеси аминов в уксусной кислоте.

Рис. 6. Кривая потенциметрического титрования трехкомпонентной смеси: азотная кислота + нитрат диспрозия + нитрат лантана — в смешанном растворителе метиловый спирт + ацетон (1 : 4).

ще ничего не получилось бы, так как он там настолько слабая кислота ($K_{\text{дисс}} = 10^{-10}$), что никаким титрантом его не определить.

Не менее выразительно неводное титрование и смеси оснований. На рис. 5 изображена кривая кондуктометрического титрования, заключающегося в измерении электропроводности растворов, четырехкомпонентной смеси диэтиламин + *n*-хлоранилин + дифениламин + ацетамид. Титровался в данном случае, разумеется, не водный раствор. В воде провести титрование подобной смеси было бы делом совершенно безнадежным, так как все ее компоненты в этом растворителе — очень слабые основания. В уксусной же кислоте сила этих оснований существенно возрастает по сравнению с водой. Для мочевины, например, этот рост составляет 7 (!) порядков. Низкая же ДП уксусной кислоты обеспечивает дифференцирование силы оснований, позволяющее уверенно определить содержание каждого из них в смеси.

Разговор о неводном титровании дает основание привести еще один пример применения этого действенного аналитического метода, причем пример во всех отношениях примечательный.

На рис. 6 изображена кривая потенциметрического титрования трехкомпонентной смеси азотная кислота + нитрат диспрозия + нитрат лантана. То обстоятельство, что протонная кислота находится в одной компании с солями, которые в данном случае проявляют свойства кислот (апротонных), удивить уже не может — о различных классификационных системах кислот и основа-

ний говорилось в этой книге уже неоднократно. Удивляет другое. Мы видим, что соли двух редкоземельных элементов в выбранном для титрования растворителе четко различаются по силе. А ведь подобие свойств всех лантаноидов и их соединений, которое подчас хочется назвать тождеством, общеизвестно и служит едва ли не визитной карточкой этого семейства элементов периодической системы.

Оказывается, дифференцирование силы электролитов с помощью растворителя может быть настолько сильным, что разводит даже два лантаноида, по отношению к которым сравнение «как две капли воды» является лишь слабым отражением их схожести.

Лишь теперь, ознакомившись с основными типами химических процессов в растворах, с влиянием растворителя на эти процессы и на многие свойства растворенного вещества, можно обратиться к проблеме, с которой, на первый взгляд, следовало бы начинать эту книгу о растворах, к проблеме растворимости. Но это лишь на первый взгляд, потому что растворимость вообще и

РАСТВОРИМОСТЬ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В частности, относят к числу наиболее крепких орешков в химии. Да и то сказать — какой из химиков не испытывает чувства, близкого к смущению, когда ему задают вопрос, почему, например, сернокислый магний отлично растворяется в воде, а его близкий аналог, сернокислый барий — крайне плохо. Даже ознакомившись с дюжиной более или менее вероятных теорий растворимости и, быть может, добавив к ней свою, тринадцатую, химик не обретает душевного комфорта, потому что старое и доброе алхимическое правило «*similia similibus solventur*» доньше остается едва ли не самым надежным физико-химическим обобщением по связи химической природы компонентов раствора с растворимостью.

Впрочем, несмотря на убедительную афористичность, алхимическое правило содержит лишь качественное предсказание растворимости. С теориями же, которые позволяли бы количественно предсказывать величину растворимости данного вещества в данном растворителе, дело обстоит плохо. Можно лишь говорить о некоторых более или менее общих закономерностях.

Растворимость и взаимодействие

Прежде всего, следует отметить четко проявляющуюся связь между химическим взаимодействием растворенного вещества с растворителем и растворимостью. Естественно, что растворимость тем выше, чем сильнее взаимодействие между компонентами раствора. Вот почему кислые растворители лучше растворяют вещества основной природы, а основные — вещества кислотного характера. Здесь нет противоречия с только что приведенным и,

несомненно, верным правилом алхимиков. Ведь в данном случае мы говорим о таких процессах растворения, которые сопровождаются одновременным химическим изменением растворяемого вещества. Так вот, сильноосновный гидразин практически не растворяет едкий натр, но зато неплохо растворяет кислый серноокислый калий KHSO_4 , кислотная природа которого очевидна. Муравьиная же кислота отлично растворяет едкий натр, но кислые сульфаты, можно сказать, не растворяет вовсе.

Связь между сольватацией и растворимостью наиболее прямо усматривается в случае растворов электролитов. Поучительно было бы сопоставить растворимость солей щелочных металлов, у которых, как мы видели (см. раздел о кислотах и основаниях), при переходе от катиона Li^+ к катиону Cs^+ существенно ослабевают кислотные свойства. В соответствии с этим в растворителе, обладающем достаточно четко выраженными основными свойствами, — диметилформамиде (ДМФА) при переходе от LiCl к NaCl растворимость падает чуть ли не в 1000 раз; растворимость же еще более слабой «кислоты» (по отношению к основанию ДМФА) KCl в свою очередь хуже, чем у NaCl .

Если же учесть, что энергия кристаллической решетки (а растворение ионного кристалла — это прежде всего разрушение кристаллической ионной решетки) в ряду солей с общим анионом увеличивается от цезия к литию, то роль химических, кислотно-основных взаимодействий, определяющих растворимость солей-«кислот» в растворителе-«основании», становится очевидной.

В ряду солей с общим катионом $\text{LiF} — \text{LiCl} — \text{LiI} — \text{LiClO}_4$ сила оснований (анионов) падает от фторида к перхлорату, соответственно в этом ряду растет кислотность, а следовательно, в основных растворителях в том же направлении растет энергия сольватации. Вот почему растворимость LiCl в основном растворителе диметилсульфоксиде почти в 300 раз выше растворимости LiF ; LiI же и LiClO_4 растворяются еще лучше.

Связь растворимости с химическим взаимодействием особенно четко проявляется в системах с комплексообразованием. Здесь можно напомнить широко известный факт резкого повышения растворимости молекулярного иода в воде в присутствии иодистого калия вследствие образования полииодида: $\text{I}_2 + \text{KI} = \text{KI}_3$. Хлористый натрий, например, практически нерастворим в нитробензоле, но в присутствии хлористого алюминия растворимость его резко повышается вследствие образования комплексной соли NaAlCl_4 , которая отлично растворяется в том растворителе.

Комплексообразование как метод, позволяющий повышать растворимость или, точнее, переводить в раствор различные соли, широко используют в химии неводных растворов. Особенно часто прибегают к этому приему, когда необходимо повысить концентрацию соли в растворе для проведения реакций синтеза или для электролиза (чем выше концентрация электролита, тем выше электропроводность и тем эффективнее идет электролиз).

Было бы, конечно, неверным считать, что золотой век теории растворимости пришелся на период алхимии. Некоторые количественные зависимости растворимости от свойств растворителя вскрыты, и их достаточно широко используют.

Прежде всего существует несомненная зависимость растворимости от ДП растворителя, обусловленная рядом факторов.

В общем случае, чем больше дипольные моменты молекул растворителя, тем выше его ДП и тем больше энергия ион-дипольного взаимодействия молекул растворителя с ионами, образующими кристалл соли. Разрушение же кристалла — необходимое условие и первая стадия процесса растворимости. Итак, чем выше ДП растворителя, тем растворимость ионного кристалла должна быть больше.

Однако этим влияние диэлектрической проницаемости на растворимость не ограничивается. Уже отмечалось (см. с. 000), что в неводных растворителях электролиты часто находятся в форме ионных пар. Собственный дипольный момент ионных пар, как правило, очень велик, соответственно, велика и энергия диполь-дипольного взаимодействия между молекулами ионных пар, заставляющая их собираться в агрегаты, размеры и сложность которых увеличиваются с ростом этой энергии, т. е. с понижением ДП растворителя. Степень агрегации при этом нередко становится столь внушительной, что в растворе образуются микрокристаллы, которые, объединяясь в макрокристалл, выделяются в отдельную твердую фазу, выпадая из раствора *. Вот почему повышение ДП и здесь увеличивает растворимость.

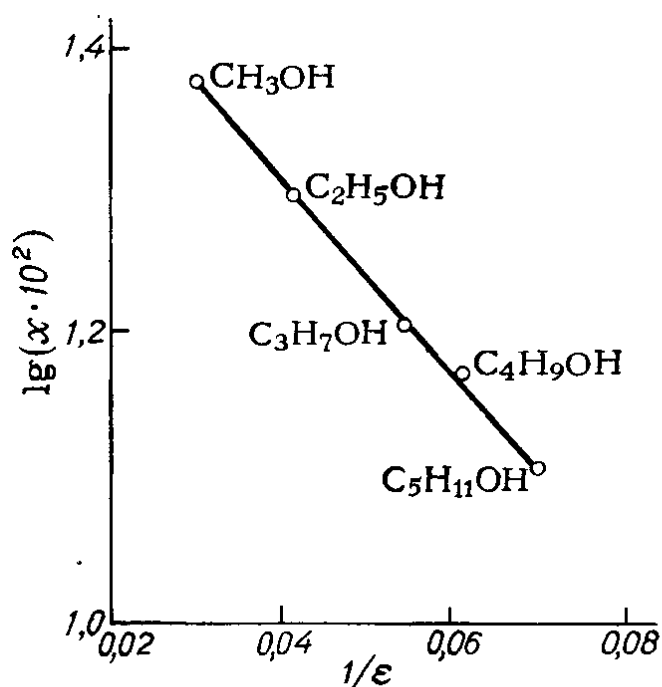
На рис. 7 изображена зависимость растворимости выраженной в мольных долях **, от обратной величины ДП растворителя. Из рисунка видно, что в растворителях одинаковой химической природы — алифатических спиртах — зависимость логарифма мольной доли от обратной ДП прямолинейна. Растворители же иной химической природы — диметилформамид и ацетон — выпадают из этой закономерности, иллюстрируя тем самым влияние химических свойств растворителя на растворимость ионного кристалла.

Весь предыдущий материал о свойствах неводных растворов и о влиянии растворителя на протекание химических процессов позволяет обратиться к теме, сама постановка которой кажется неожиданной для этой книги. Но, во-первых, речь пойдет о проблеме, крайне важной для формирования материалистического мировоз-

* Одна из причин, обуславливающих эту закономерность, связана с тем, что ионные пары в низкополярных растворителях обычно сильно ассоциированы, т. е. находятся в форме $(K^+A^-)_n$, где n — достаточно велико.

** В данном случае мольная доля растворенного вещества равна отношению количества его молей в каком-либо объеме раствора к сумме молей растворенного вещества и растворителя.

Рис. 7. Зависимость растворимости хлористого лития от обратной диэлектрической проницаемости растворителя (25 °С).



зрения, во-вторых, проблема эта служит выразительной иллюстрацией того, насколько глубоко проникают нынче друг в друга еще недавно, казалось бы, никак не соприкасавшиеся области естествознания, и в-третьих, проблема эта просто интересна. Речь идет

О ХИМИЧЕСКИХ ФОРМАХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА ВО ВСЕЛЕННОЙ

Отступление о научной фантастике и научной реальности

Еще несколько лет назад вопрос о возможных формах существования жизни во Вселенной проходил по ведомству научной фантастики. При этом у фантастов сложились две, можно сказать, взаимно исключающие тенденции. Одни, опираясь на исходное положение о тождественности путей развития материи во Вселенной, населяли далекие миры обитателями, ничем не отличающимися от жителей Земли. Отступления допускались лишь в степени, близкой к вариациям летней и осенней моды этого года. Зато другая группа фантастов населяла страницы своих произведений такими созданиями, что читатели, обладающие достаточно развитым воображением, старались не читать эти сочинения на ночь.

Интересно, что при этом фантазия авторов большей частью обращалась к формам жизни, построенным на различных неводных растворителях: жидком аммиаке (С. Лем), жидком фтористом водороде (И. Ефремов) и т. д. И уже это одно дает основания вспомнить об этой пышной ветви научной фантастики на страницах книги, посвященной неводным растворам.

Впрочем, сегодня вопрос о возможных формах, уточним, химических формах, существования живого вещества во Вселенной со страниц научной фантастики перешел на страницы научных журналов и монографий и, более того, стал одним из центральных в дискуссии о внеземных формах жизни. Во всяком случае, ныне ни одна из книг, посвященных происхождению жизни, не пройдет мимо обсуждения проблемы: является ли вода обязательным условием самопроизвольного синтеза живого вещества, либо возможно допустить существование форм жизни, построенных на иных, неводных растворителях?

Эта проблема, как очевидно, имеет множество аспектов, начиная от астрономических и кончая философскими. Мы же, понятно, затронем лишь один из них — химический. И менее того — лишь ту часть, которая касается физико-химических условий протекания реакций, предшествовавших самопроизвольному синтезу живого вещества.

Известно, что каждый живой (добавим — земной) организм с достаточно высокой степенью справедливости и строгости может рассматриваться как водный раствор. Именно отсюда проистекают различного калибра остроумия шутки, что если человек чем-либо и отличается от огурца, то лишь несколько меньшим содержанием воды. Но факт остается фактом: практически все химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность любого живого организма от амебы до слона — это процессы в водных растворах. Отсюда следует как логичное, так и бесспорное заключение о том, что и те химические реакции, предшествующие возникновению живого вещества, также протекали в воде.

Эта недлинная цепочка рассуждений сразу вызывает вопрос: следует ли считать наличие воды общим и категорически необходимым условием возникновения и развития живого вещества? Ведь химические процессы протекают и в неводных растворах. И в конце концов вода — лишь одна из внушительного числа жидкостей, которые могут заполнять моря и океаны далеких планет.

Таковы исходные предпосылки, от которых отталкиваются специалисты, обсуждающие проблемы внеземных форм жизни и допускающие (уже не на научно-фантастическом, а просто на научном уровне обсуждения проблемы) существование аммиачных, фторидных и т. д. форм жизни. Итак, предстоит выяснить, насколько существенны опасения, что от инопланетянина, которого, возможно, когда-нибудь повстречают земляне, будет нести густым запахом нашатырного спирта или, что было бы уже совсем неприятно, плавиковой кислоты.

Несколько истин, достаточно общеизвестных

Истина первая. О каких бы формах жизни не шла речь, живое вещество должно быть совокупностью сложных молекул. Отважиться на «оживление» кристалла NaCl не решаются даже

те из отчаянных авторов-фантастов, у которых от знакомства со школьными курсами физики, химии и биологии осталось непроходящее чувство тоски и страха. Действительно, только сложная молекула способна сохранять информацию — память о взаимодействии с внешней средой. И только сложная молекула способна при этом самопроизвольно удалять накапливающуюся при этом избыточную энтропию *. Но сложные молекулы могут образовываться только из простых в результате ряда последовательных реакций.

Для решения вопроса об условиях образования живого вещества в общем-то несущественно, образовалось ли оно на нашей планете или было занесено извне. Так или иначе, живое вещество хотя бы однажды должно было возникнуть во Вселенной.

Истина вторая. Сколь-нибудь сложные реакции, приводящие к образованию сложных соединений, могут протекать только в растворах, или в жидкой фазе. Реакции между твердыми фазами, во-первых, весьма немногочисленны по сравнению с жидкофазными и уже хотя бы поэтому не могут быть настолько разнообразны, чтобы привести к возникновению живого вещества, а во-вторых, и это самое главное, протекают в сотни, в тысячи раз медленнее, чем реакции жидкофазные.

Но ведь возможны еще реакции в газовой фазе. Увы, в данном случае невозможны, потому что...

Истина третья. ...потому что сколь-нибудь сложные соединения принципиально не могут существовать в газообразном состоянии. Причина нестабильности сложных соединений сурова и драматична: чем сложнее молекула органического соединения, тем меньше величина энергии, приходящаяся в среднем на одну химическую связь. С другой стороны, чем сложнее молекула, тем больше энергии надо ей придать, чтобы перевести в газовую фазу. И наступает предел, за которым попытка перевода сложного органического соединения в пар приводит к разрушению его молекул.

Без труда можно перевести в пар «простенькую» молекулу уксусной кислоты. Намного труднее превратить в пар глюкозу. Но вот испарить таракана, чтобы он при этом остался тараканом, не удалось еще никому, и, не боясь прослыть ретроградом, можно утверждать с предельной категоричностью, что никому и не удастся.

Истина четвертая. Для того, чтобы реакция могла протекать в жидкой фазе, необходим подходящий растворитель.

* Накопление информации, обмен информацией неизбежно связаны с повышением энтропии системы, которое ведет к нарушению упорядоченности системы. Живое же вещество для того, чтобы существовать какое-либо конечное время, должно характеризоваться определенной структурой. Поэтому удаление избыточной энтропии — необходимое условие существования живого организма.

С первых страниц этой книги проводится мысль о том, что в принципе любой химический процесс в растворах может быть описан с позиций кислотно-основного взаимодействия, протекание которого зависит от растворителя не в меньшей степени, чем от растворенных соединений.

В растворителе, обладающем сильно выраженными основными свойствами, например, в жидком аммиаке, который активно притягивает к себе протон, заставляя многие растворенные в нем соединения выступать в роли кислот, число оснований будет относительно невелико. Аналогично, в сильно кислотном растворителе, например, в жидком фтористом водороде, который навязывает протон растворенным соединениям, заставляя их проявлять свойства оснований, число кислот намного уступает числу оснований.

Если читатель, заинтересовавшийся свойствами растворов в сильноокислых либо сильноосновных растворителях, пожелает прочитать посвященные этому вопросу книги или статьи в журналах, он прежде всего обратит внимание на то, что при рассмотрении свойств соединений в кислотных растворителях речь преимущественно будет идти об основаниях. В обзорах же, посвященных основным растворителям будут описываться кислоты, об основаниях авторы вспомнят, можно сказать, мимоходом.

Очевидно, что в сильноокислых либо сильноосновных растворителях не может осуществиться то разнообразие химических процессов, какое необходимо для самопроизвольного возникновения живого вещества. Итак, важнейшее условие, которому должен удовлетворять «жизненный» растворитель, ставший средой для процессов, приводящих к синтезу живого вещества, — это «демократичность». Слово в данном контексте неожиданное но, по-видимому, верное. Обеспечить разнообразие кислотно-основных процессов может только такой растворитель, число кислот в котором соизмеримо с числом оснований. Такой растворитель, с одной стороны, должен реагировать химически с растворенными веществами, ибо без сольватации нет кислот и оснований. С другой стороны, это взаимодействие не должно быть слишком уж «навязчивым» и не должно диктаторски превращать растворенные соединения только в кислоты, либо только в основания.

Существует хорошее и уже вспоминавшееся на страницах этой книги определение такой особенности «жизненного» растворителя — амфотерность. Требование амфотерности сильно сужает круг возможных претендентов на должность «жизненного» растворителя. Настолько сильно, что приводившееся выше оптимистическое определение «множество» сводится к минорному — «немного».

Ничуть не упреждая последующих выводов, отметим, что условию амфотерности лучше всего отвечает самый «демократич-

ный» растворитель — вода. Конечно, вода не единственный из амфотерных растворителей. Амфотерны, скажем, и спирты. Но представить себе планету, моря которой заполнены, например, этанолом, было бы, во-первых, диверсией против вводных положений химической термодинамики, а во-вторых, вторжением в те области литературных приемов, которые давно закреплены за незыскательной юмористикой.

Не приходится сомневаться, что «жизненный» растворитель должен растворять самые разнообразные соединения: и неорганические, и органические. Можно сказать, что по растворяющей способности он должен быть близок к тому идеальному растворителю, который так истово искали еще алхимики. Как известно, перепробовав множество комбинаций, начиная от смеси всех жидкостей, которые могут быть извлечены из человеческого организма, до коктейлей из вин самых разнообразных сортов и возрастов, алхимики в конце концов набрали на «царскую водку» (смесь HNO_3 и HCl). Но очевидно также и то, что подобная адская смесь, конечно же, не может быть «жизненным» растворителем.

Читателю, уже усвоившему, что растворяющая способность растворителя в достаточно явной форме связана с его диэлектрической проницаемостью, ясно: «жизненный» растворитель, помимо амфотерности, должен обладать еще и достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. Последнее условие становится тем более настоятельным, если учесть, что механизм передачи раздражений в живом организме, — электрохимический, связанный с переносом ионов через биологические мембраны. Для того же, чтобы ионная концентрация была достаточно большой, высокая диэлектрическая проницаемость является, как мы видели, условием совершенно необходимым. (Можно, конечно, представить себе и иные механизмы передачи раздражений, например, механический или с помощью радиоволн, но каждый биолог, обладающий даже весьма широкими взглядами на возможную организацию живого вещества, предложит длинный перечень аргументов, которые докажут неосновательность таких предположений).

Читатель, разумеется, уже сам «вычислил», и достаточно определенно, что всем перечисленным условиям удовлетворяет лишь один растворитель — вода. Да, анализ закономерностей, найденных при изучении неводных растворителей, приводит к тому, что наиболее вероятным, если не единственным, «жизненным» растворителем может быть только вода. Если же добавить сюда и множество нехимических аргументов в пользу воды, среди которых важнейшим является заключение о том, что из всех возможных жидкостей на остывающей планете наиболее вероятно образование именно воды, потому что водород — самый распространенный элемент Вселенной, а при формировании вещества планеты из плазменного вещества звезды преимущественно (наряду с желе-

зом) образуется кислород, ядро которого характеризуется исключительно высокой стабильностью, то вывод о том, что жизнь возможна только в присутствии воды, становится более чем обоснованным.

Сколько бы ни были интересны «космические» приложения химии неводных растворов, но ее практические приложения не менее важны. Поэтому спланируем на Землю и рассмотрим некоторые технологические приложения неводной химии, в частности,

ЭЛЕКТРОЛИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева насчитывает более восьмидесяти металлов. Известно, как удобно выделять металлы электролизом растворов их солей. При этом, как правило, образуются электролитные осадки высокой степени чистоты; самому осадку можно придать заранее заданные физико-механические свойства: степень дисперсности (плотные осадки, порошки), пластичность и т. д. Но дело в том, что...

Отступление: еще раз о воде

Только около трех десятков металлов могут быть выделены электролизом из водных растворов — ртуть, серебро, медь, свинец, цинк и др., но не алюминий, не магний, и уж, конечно, не щелочные или щелочноземельные металлы. Связано это с тем, что вода и здесь, при электролизе растворов на ее основе, проявляет незаурядность характера, необычность поведения по сравнению со всеми остальными жидкостями.

Общеизвестно, что вода по большинству своих свойств занимает среди иных жидкостей совершенно обособленное положение. У абсолютно подавляющего большинства жидкостей с повышением давления температура замерзания повышается, но только не у воды. Вода кипит и замерзает при температуре, намного более высокой, чем та, какую можно было бы ожидать, исходя из закономерностей изменения свойств в ряду соединений элементов IV группы с водородом. Вода обладает рекордно высокой теплоемкостью, теплотами испарения и замерзания, поверхностным натяжением, диэлектрической проницаемостью и т. д. и т. п. Словом, куда не посмотри — всюду вода чемпион.

Экстремальна и величина электрохимической устойчивости воды, но этот термин требует пояснения.

Как известно, при электролизе на катоде идет химический процесс восстановления, на аноде — окисления. В этих процессах могут участвовать не только ионы растворенных веществ, но и ионы, образующиеся вследствие процессов автоионизации растворителя (см. с. 11). Так, если в воде растворен, например, хлористый цинк, то на катоде протекает процесс $Zn^{2+} + 2e = Zn$,

а на аноде процесс $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$. Однако одновременно может разлагаться и растворитель: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ (на катоде) и $2\text{OH}^- - 2e = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$ (на аноде).

Большинство неводных растворителей при пропускании тока через растворы на их основе восстанавливаются на катоде и окисляются на аноде с трудом (при значительной разности потенциалов). Особенно устойчивы в этом плане апротонные растворители — углеводороды, галоидуглеводороды, ацетонитрил, пропиленкарбонат и др. Экстремальность электрохимической устойчивости воды проявляется в данном случае в том, что она практически... замыкает шеренгу жидкостей, расположенных по убыванию величины этой характеристики растворителей. Иными словами, при электролизе водных растворов в процессы окисления и восстановления часто, гораздо чаще, чем этого хотелось бы химикам, вовлекается растворитель.

Известно, что электровосстановление ионов металлов протекает «спокойно», без разложения воды, только у так называемых электроположительных металлов, т. е. тех, у которых величина электродного потенциала превышает величину стандартного электродного потенциала водорода, принятой равной нулю. Так, безмятежно, без вмешательства растворителя, восстанавливается при электролизе серебро $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$. Несколько электроотрицательных металлов благодаря явлению перенапряжения водорода * все же может выделяться при электролизе на катоде. Правда, при этом почти всегда на катоде одновременно восстанавливаются и катионы водорода из воды. Примером может служить реакция электровосстановления цинка.

Но, как уже отмечалось, ионы большинства металлов при пропускании постоянного электрического тока через водные растворы не восстанавливаются до металла; восстанавливается на катоде только водород по уже приводившейся реакции $\text{H}^+ + e = 0,5\text{H}_2$ (точнее, $\text{H}_3\text{O}^+ + e = 0,5\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Это обстоятельство мешает исследователям и производственникам распространить электролиз — наиболее удобный и технологичный метод разделения и очистки металлов — на все элементы периодической системы. Но то, что мешает электролизу водных растворов, для неводных — не помеха!

Впрочем, путь от идеи до ее воплощения, как известно, нередко сложен и извилист. Кроме того, прежде чем перейти к рассказу о возможностях и достижениях неводного электролиза, необходимо остановиться на стандартных электродных потенциалах ** металлов в неводных растворах.

* *Перенапряжение водорода* — кинетическая затрудненность выделения водорода на катоде.

** *Стандартным (нормальным) электродным потенциалом* называют потенциал, возникающий на границе раздела металл — раствор при погружении металла в раствор соли этого металла с активностью катионов, равной 1.

Ряды напряжений в неводных растворах

Вначале приведем одну простенькую реакцию $\text{Cu} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$, которая, разумеется, вызовет протест у каждого, кто знаком хотя бы поверхностно с основами химии (в объеме примерно 9-го класса общеобразовательной школы). Как известно, медь менее химически активна, чем водород, и поэтому никак не может вытеснять водород из растворов кислот. Утверждение, справедливое на 99,5 %. Справедливым на 100 % оно станет в том случае, если слово «раствор» предворить эпитетом «водный». Да, в водном растворе стандартный электродный потенциал меди превышает потенциал водорода. А приведенная реакция взаимодействия меди с HCl идет в ацетонитриле, в растворах которого стандартный электродный потенциал меди равен — 0,28 по отношению к водороду.

Уже этот пример показывает, что растворитель самым решительным образом влияет на относительную активность металлов.

Причины этого влияния заключаются прежде всего в сольватации ионов. Учтем, что в действительности процесс электровосстановления металла, частные случаи которого приводились выше, в общем виде можно записать как $(\text{MeS}_m)^{z+} + ze = \text{Me} + m\text{S}$ (напоминаем, что S — это молекула растворителя). Тогда становится очевидным, что электровосстановление иона какого-либо металла в разных растворителях каждый раз сводится к восстановлению разных частиц, в которых центральный ион металла с различной прочностью связан с молекулой растворителя.

Вот почему ряды напряжений металлов в неводных растворителях нередко выглядят совсем по иному, чем в «привычной» воде. Растворитель может сжимать либо растягивать шкалы стандартных электродных потенциалов, может сдвигать их в ту или иную сторону. Так, кислотный растворитель, муравьиная кислота, сдвигает величины потенциалов в отрицательную область; основные растворители, гидразин или аммиак, сдвигают шкалу в положительную сторону.

Более того, растворитель может изменять привычный для водных растворов порядок расположения металлов в электрохимическом ряду напряжений. Медь, вытесняющая водород из кислот в ацетонитриловом растворе, — красноречивый тому пример.

Только не из воды

Интересно привести примеры, иллюстрирующие возможности неводного электролиза. Известно, что наиболее химически активные щелочные металлы не могут быть выделены электролизом из водного раствора*: их электродные потенциалы намного меньше,

* Исключение составляет натрий, который из-за высокой величины перенапряжения водорода на ртути, а также из-за сравнительно неплохой растворимости натрия в ртути (образование амальгамы) может быть выделен электролизом из водного раствора в том случае, если катодом служит ртуть.

чем у водорода, и поэтому при электролизе солей этих металлов на катоде выделяется водород. Вот почему обычно технология получения этих металлов (за исключением, повторяем, натрия) сводится к методу, восходящему к Г. Дэви, который еще в начале прошлого века предложил выделять щелочные металлы, проводя электролиз расплавов солей металлов. Понятно, что вести электролиз при температуре в несколько сотен градусов — занятие и затруднительное, и технологически невыгодное хотя бы потому, что требует больших затрат энергии на поддержание соли в расплавленном состоянии.

Для электроосаждения щелочных металлов из неводных растворов предложено множество композиций, основанных на неводных растворителях: нитробензоле, пропиленкарбонате, ацетонитриле, диметилсульфоксиде и т. д. Из этих растворителей выделяются даже такие «чемпионы» химической активности как литий и цезий. Последний, как известно, справедливо считают самым активным из всех металлов периодической системы элементов. При этом электролиз ведут при комнатной температуре, а выход по току нередко близок к 100 %.

Из неводных растворов с помощью электролиза выделяется магний — металл, получение которого в промышленности сопряжено с необходимостью вести электролиз высокотемпературных расплавов. При электролизе неводных растворов солей магния одновременно с солями других металлов можно получать магниевые сплавы, применение которых в технике столь полезно и столь разнообразно.

Но наиболее впечатляющий пример неводного электролиза — это, конечно, электроосаждение алюминия, одного из важнейших металлов современной техники, доньше получаемого путем электролиза фторидных расплавов — процесс, протекающий при температуре около 1000 °С и экологически далеко не благополучный. Разработано достаточно много композиций различных соединений алюминия и неводных растворителей, позволяющих с помощью электролиза выделять металлический алюминий. Так, совместный раствор гидридов лития и алюминия (или, что одно и то же — литийалюминийгидрида LiAlH_4) в диэтиловом эфире, либо раствор галогенида алюминия и амина в том же растворителе широко используют для получения алюминиевых покрытий, которые, кстати, обладают благородным блеском и весьма декоративны.

Сегодня неводные растворы солей алюминия еще не могут конкурировать по экономичности с традиционной, расплавной, технологией электровыделения этого металла. Но вся практика развития науки и техники показывает, что в случае необходимости — а потребности промышленности в разработке экологического метода получения алюминия очень большие — ученые достаточно быстро находят пути повышения экономичности процесса. Примеров, подтверждающих этот тезис, можно назвать много, но выберем лишь один, связанный с алюминием. Вспомним, что всего

век с небольшим назад мажордом последнего из Бонапартов в случае ординарных дворцовых приемов сервировал стол обычными золотыми и серебряными приборами, но в особенно торжественных случаях выкладывались ложки и вилки из алюминия, который в то совсем недалекое от нас время был куда дороже золота.

До сих пор мы не касались проблемы влияния растворителя на скорость химических реакций, протекающих в растворе. Хотя

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

относится к числу наиболее актуальных и наиболее изученных и в то же время практически весьма важных разделов химии неводных растворов.

Молекулы в «клетке»

Легко представить себе, да в общем и нетрудно провести такой эксперимент: изучить скорость, с какой протекает реакция между двумя веществами в газовой фазе и в растворе. Например, скорость реакции между $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и HCl . В подавляющем большинстве случаев оказывается, что перенос газов в растворитель приводит к весьма существенному повышению скорости реакции. Однако это обстоятельство, на первый взгляд, вступает в противоречие с вводными положениями химической кинетики.

В самом деле, если учесть, что скорость химической реакции определяется частотой, с какой сталкиваются молекулы, то перенос участников реакции из газовой фазы в растворитель должен сдерживать развитие реакции, так как молекулы растворителя будут препятствовать столкновениям молекул реагирующих веществ.

Однако молекулы реагирующих веществ в растворителе движутся далеко не так хаотично, как в газовой фазе. Во всяком случае, на расстояниях, соизмеримых с диаметром молекул («ближний порядок»), эта упорядоченность проявляется весьма отчетливо даже в тех жидкостях, молекулы которых неассоциированы.

Каждый элемент структуры жидкости называют «клеткой». Попадая в такую «клетку», молекулы реагирующих веществ могут вырваться из нее, лишь затратив определенную энергию. Поэтому время пребывания друг около друга молекул реагирующих веществ в такой «клетке» больше, чем в случае реакций в газовой фазе. А раз больше время пребывания, то выше и вероятность столкновения, а следовательно, и скорость реакции. Подобное явление получило название «клеточного эффекта» и объясняет многие закономерности кинетики химических реакций в растворах.

Как это бывает почти всегда, проблема влияния растворителя на скорость химической реакции была исследована вначале качественно, а затем уже установленные закономерности получили количественную интерпретацию. Здесь прежде всего следует вспомнить классические исследования Н. А. Меншуткина о влиянии растворителя на скорость реакций кватернизации триалкиламинов галогеналкилами $R_3N + RX \rightleftharpoons R_4NX$. Еще в 1890 г. Меншуткин изучил скорость образования иодистого тетраэтиламмония в 22 различных растворителях и установил, что скорость может различаться почти в 750 раз. Описание этих исследований и поныне приводится, пожалуй, во всех учебниках физической химии.

Век, который отделяет нас от экспериментов Меншуткина, приводит еще более выразительные примеры влияния растворителя на скорость химических реакций. Упомянем лишь один из многих: реакция превращения йодистого метила в хлористый метил $CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$ в диметилацетамиде протекает в семь с половиной миллионов раз быстрее чем в метаноле!

Следующий этап в познании закономерностей влияния растворителей на скорость химических реакций связан с учетом процессов сольватации реагентов.

При объяснении закономерностей влияния растворителя на скорость реакций нуклеофильного замещения * Хьюз и Инголд исходили из элементарных представлений об электростатическом взаимодействии между ионом и полярной молекулой растворителя (см. с. 34). Несмотря на первую степень приближенности, им удалось достичь хорошей предсказательности, а это, как известно, является отличительным признаком плодотворной теории.

Для реакций нуклеофильного замещения, механизм которых связан с распределением зарядов в реагирующей молекуле в момент активации, скорость реакции повышается с ростом диэлектрической проницаемости растворителя, что способствует ионизации связи. Так, в реакциях сольволиза *трет*-бутилхлорида $(CH_3)_3CCl$, являющегося излюбленным объектом в исследованиях влияния среды на кинетику химических процессов, протекание процесса связано с промежуточным образованием ионной пары $(CH_3)_3C^+Cl^-$, вследствие чего в ряду растворителей этиловый спирт (ДП=24,3) — метиловый спирт (ДП=32,6) — формамид (ДП=109,5) соотношение скорости реакций равно 1 : 9 : 430. Интересно, что в воде, которая из-за своей исключительно высокой сольватирующей способности обеспечивает ионизацию, скорость реакции в 335 000 раз выше, чем в этаноле.

В уже упоминавшихся реакциях кватернизации (реакции Меншуткина), также приводящих к образованию ионной пары

* *Нуклеофильным замещением* называют такие реакции, при которых реагент непосредственно подходит к s -электронам атома углерода и доставляет электроны, необходимые для образования новой связи.

$R_4N^+X^-$, повышение диэлектрической проницаемости растворителя ведет к существенному повышению скорости реакции. Так, скорость реакции алкилирования α -пиколина бромацетофеноном при переходе от толуола (ДП=2,3) к нитробензолу (ДП=34,8) увеличивается в 25 раз.

Напротив, реакции, при которых происходит распределение (уничтожение) заряда, уменьшают свою скорость при повышении диэлектрической проницаемости растворителя. Так, реакция распада триэтилсульфонийбромида $(C_2H_5)_3S^+Br^- \rightleftharpoons (C_2H_5)_2S + C_2H_5Br$ в хлороформе (ДП=4,7) проходит в 230 раз быстрее, чем в бензиловом спирте (ДП=13,1).

Естественно, что нейтрализация зарядов при реакции нуклеофильного замещения также ведет к тому, что повышение диэлектрической проницаемости растворителя понижает скорость процесса. Так, скорость гидролиза солей триметилсульфония $(CH_3)_3S^+ + OH^- \rightleftharpoons CH_3OH + (CH_3)_2S$ при переходе от этилового спирта к воде уменьшается в 20 000 раз.

Типы взаимодействий и их скорость в растворе

Количественные обобщения и влияние растворителя на скорость химических реакций распространяются прежде всего на те три основных типа взаимодействий в растворах, которые перечислялись на с. 33—34. Поскольку энергия всех этих взаимодействий в первом приближении обусловлена электростатическими взаимодействиями, то разумеется, и здесь влияние диэлектрической проницаемости выступает на первый план.

Все уравнения этого типа связывают константу скорости реакции с диэлектрической проницаемостью. Так, уравнение скорости

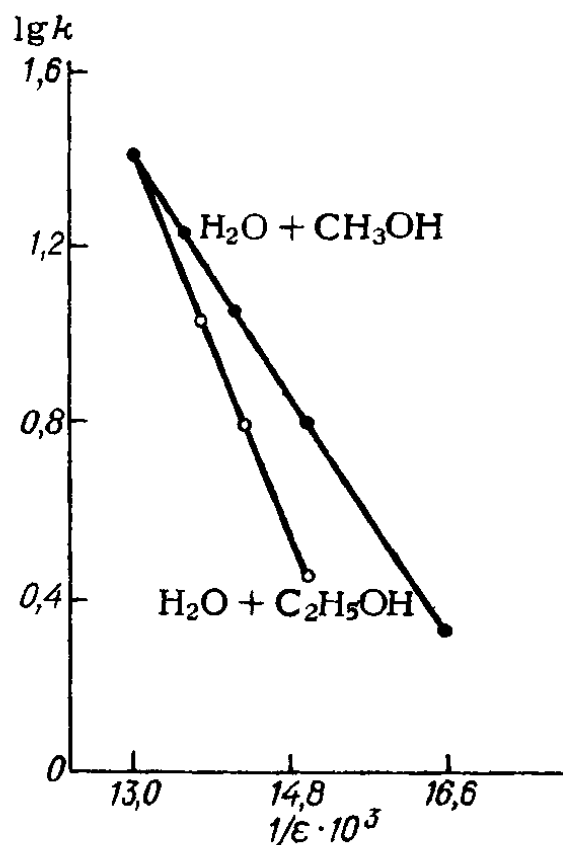


Рис. 8. Зависимость констант скорости реакции ионов тетрабромфенолсульффталиена с ионами гидроксила в смешанных растворителях от диэлектрической проницаемости.

для ион-дипольного взаимодействия имеет вид:

$$\ln k = \text{const}_1 + \frac{\text{const}_2}{\epsilon}.$$

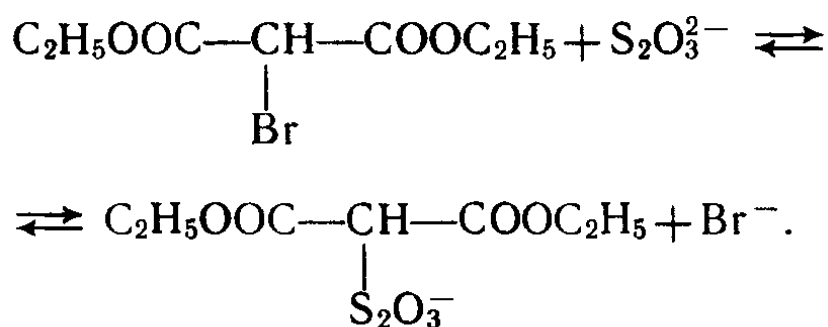
И здесь диэлектрическая проницаемость диктует свои законы скорости протекания реакции. Применимость этого уравнения иллюстрирует рис. 8, из которого видно, что в обоих смешанных растворителях достаточно хорошо соблюдается прямолинейная зависимость $\ln k$ от $1/\epsilon$.

Влияние растворителя на константу скорости реакции между ионом и дипольной молекулой выражается уравнением:

$$\ln k = \text{const}_1 + \frac{z e \mu \text{const}_2}{\epsilon}.$$

где ze — заряд иона; μ — дипольный момент нейтральной молекулы.

Прямолинейная зависимость $\ln k$ от $1/\epsilon$ для реакций этого типа представлена на рис. 9, который изображает изменение константы скорости в зависимости от растворителя для реакций между этилброммалонатом и тиосульфат-ионом:



Наконец, приведем уравнение для кинетики взаимодействия двух полярных молекул, обладающих дипольными моментами μ_1 и μ_2 :

$$\ln k = \text{const}_1 + \frac{\text{const}_2 \mu_1 \mu_2}{\epsilon^*}.$$

Применимость этого уравнения подтверждает рис. 10, на котором приведена зависимость от $1/\epsilon$ логарифма константы скорости реакции гидролиза *трет*-бутилхлорида: $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{OH} + \text{HCl}$.

* В литературе часто можно встретить уравнения, связывающие $\lg k$ не с $1/\epsilon$, а с $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon-1}$, однако последнее выражение раскладывается в многочлен $\frac{1}{2} - \frac{3}{4} + \frac{3}{8\epsilon^2} - \frac{3}{16\epsilon^3} \dots$, причем при $\epsilon > 8$ ошибка при пренебрежении членами с ϵ^2 и более высокими степенями составляет менее 1%. Поэтому в растворителях с не очень низкой ДП геометрия зависимостей $\ln k = f\left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}\right)$ и $\lg k = f\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ одинакова.

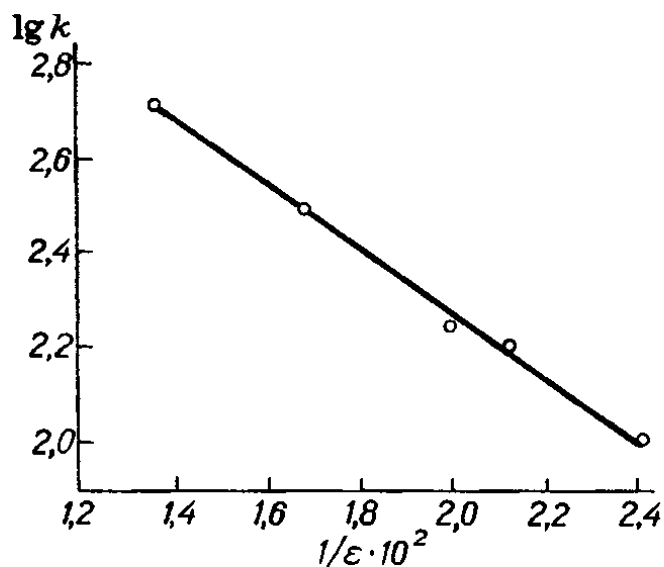


Рис. 9. Зависимость константы скорости реакции этилброммалоната с тиосульфатом от диэлектрической проницаемости растворителя (25 °С).

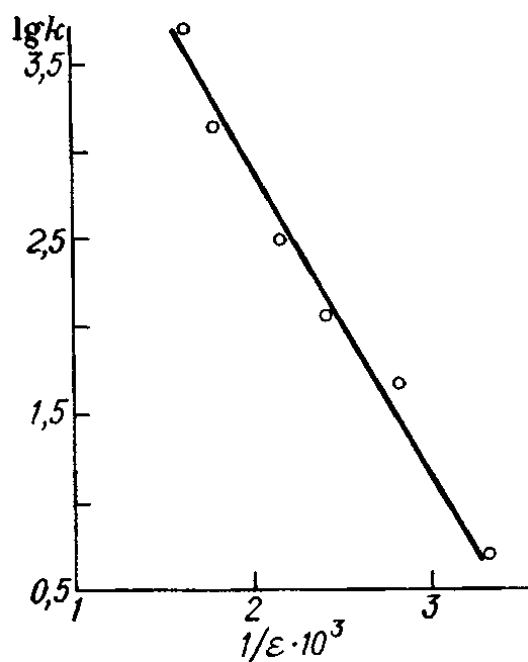
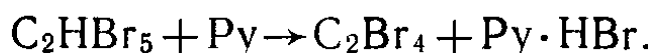


Рис. 10. Зависимость константы скорости реакции гидролиза трет-бутилхлорида от диэлектрической проницаемости смешанного растворителя вода + этанол различного состава (25 °С).

Так же как и при рассмотрении равновесных процессов, при выводе уравнений, связывающих скорость процесса с диэлектрической проницаемостью, предполагалось, что растворитель — химически индифферентная среда. Однако химические (специфические) взаимодействия растворенного вещества с растворителем оказывают громадное влияние на скорость химической реакции. Влияние это часто бывает настолько велико, что диэлектрическая проницаемость растворителя отходит на второй план, а то и вовсе не сказывается. Здесь для иллюстрации этого положения можно обойтись одним, зато достаточно выразительным, примером. Реакция дегидробромирования пентабромэтана пиридином



в смеси уксусной кислоты с нитробензолом протекает в 1 000 раз медленнее, чем в таком же по диэлектрической проницаемости смешанном растворителе метиловый спирт + бензол. В свою очередь, в трифторуксусной кислоте эта реакция протекает на четыре порядка медленнее, чем в уксусной кислоте и, следовательно, в миллион раз медленнее, чем в метанол-бензоловом растворе. Тут все понятно: протон кислоты соединяется с пиридином, затрудняя его взаимодействие с пентабромэтаном (как видно из уравнения реакции, это взаимодействие сводится к «вытягиванию» бромистого водорода из пентабромэтана пиридином).

Проблема влияния растворителя на скорость химических процессов далеко не исчерпывается затронутыми вопросами. Но предпринять более углубленное рассмотрение этой проблемы означало бы нарушить уговор о том, что все вопросы в этой книге будут.

рассматриваться лишь в «первом приближении» — все-таки читателю предлагается научно-популярное издание, а не исчерпывающая проблему монография. И, следовательно, нет оснований ставить химическую кинетику в привилегированное положение по отношению к иным разделам химии неводных растворов. Это было бы тем более несправедливо, что повествование идет к концу, а предстоит еще рассмотреть

СИНТЕЗЫ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Отступление: к вопросу о парадоксах

В копилку любителей парадоксов может быть опущен еще один химический: «Подавляющее большинство сведений о химических свойствах веществ дает нам одностороннее представление о последних». Звучит вызывающе, но содержит долю достоверности, ничуть не меньшую, чем у любого иного солидного парадокса.

И то сказать, ведь никому не удавалось осуществить реакцию $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$. Если мне возразят, сказав, что для этого всего только и потребуется прилить к пробирке с раствором нитрата серебра несколько капель раствора хлорида натрия, я отвечу, что в этом эксперименте протекает реакция $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + [\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^- = \text{AgCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. А ту реакцию, о которой шла речь, удастся провести лишь, возогнав соль серебра и какой-либо хлорид в газовую фазу и обеспечив условия, при которых они в газовой фазе распадутся на ионы.

Становится понятным, что взаимодействие между Ag^+ и Cl^- в разных растворителях есть всякий раз взаимодействие между разными реагентами. Так, в жидком аммиаке взаимодействовать друг с другом будут ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ и $[\text{Cl}(\text{NH}_3)]^-$. Естественно, что энергетические (термодинамические) характеристики этих процессов также будут совершенно различными.

Итак, в водных и неводных растворах одних и тех же исходных соединений взаимодействуют различные вещества, дающие продукты реакции с различными свойствами. Более того, исключительное своеобразие физико-химических свойств воды обуславливает и своеобразие химических свойств растворенных в ней соединений. Куда уж больше: оказывается, что реакция между Ag^+ и Cl^- в воде приводит к образованию — подумать только! — нерастворимого соединения AgCl . И что уж совсем удивительно: хлористый натрий, поваренная соль, в воде превосходно растворима!

Удивление это можно было бы счесть показным, если бы в большинстве неводных растворителей не реализовывалась обратная ситуация. Так, в жидком аммиаке AgCl превосходно растворим, в то время как NaCl растворим очень плохо. Читатели могут

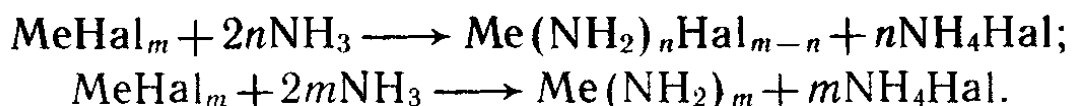
убедиться в этом, сравнив Гиббсовы энергии образования AgCl и NaCl в жидком аммиаке (для чего можно воспользоваться хотя бы распространенным «Кратким справочником физико-химических величин» Л.: Химия, 1983, в котором приведены термодинамические характеристики ионов в жидком аммиаке). Проведя несложный расчет, убеждаемся, что ΔG_{298}° образования AgCl из сольватированных ионов в жидком аммиаке равна $+1,4$ кДж/моль (в воде $-55,4$ кДж/моль), т. е. осадок образовываться не может; в то же время ΔG_{298}° образования NaCl в жидком аммиаке равна $-70,4$ кДж/моль.

Когда неводный растворитель лучше...

Неводный растворитель нередко оказывается намного более подходящей средой для осуществления реакций синтеза, чем вода. А можно назвать случаи, и таких немало, когда в воде вообще невозможно синтезировать то или иное соединение. Известно, что многие вещества подвергаются реакции гидролиза. К таким прежде всего относят галогениды большинства элементов III—VI групп периодической системы. Можно составить длинный перечень органических соединений, несовместимых с водой: алкоголяты, амиды металлов, ангидриды кислот и т. д.

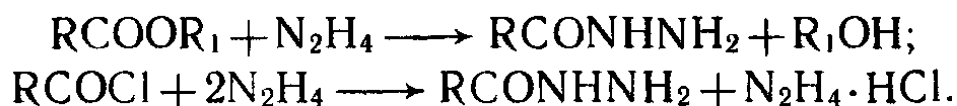
Недостатки воды как среды для осуществления реакций синтеза особенно хорошо известны органикам. Действительно, большинство органических соединений очень плохо, а нередко и пренебрежимо мало растворимы в воде. У некоторых типов процессов существенное повышение выхода продукта реакции достигается лишь при низкой диэлектрической проницаемости. И тут уж, независимо от растворимости, приходится выбирать какой-либо органический растворитель с низкой ДП.

Наконец, известен обширный круг реакций, в которых неводный растворитель принимает участие как химический агент. Так, синтез амидов многих металлов может быть осуществлен лишь в жидком аммиаке. Почти все галогениды металлов при соответствующих условиях дают амиды или амидогалогениды:

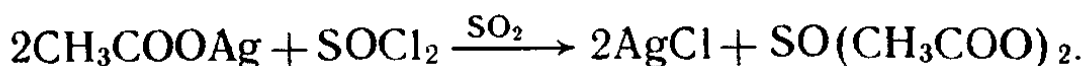
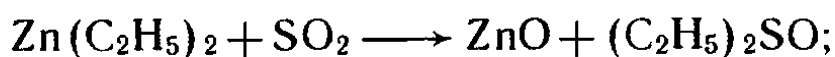


По этим схемам удастся заставить реагировать даже такой инертный галогенид, как четыреххлористый углерод, с образованием довольно экзотического соединения $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$.

Проведение реакций в гидразине позволяет получить многие производные этого сильного основания:



Трудно синтезируемые другими способами производные сернистого ангидрида легко получают при проведении реакций в жидком SO_2 :



Многообразие и значение процессов синтеза в неводных средах настолько велики, что последнее десятилетие в нашей стране регулярно созываются всесоюзные конференции «Синтез и свойства неорганических соединений в неводных растворах».

Растворы электронов

Русской химической терминологии, которая, как и иные проявления русского языка, разнообразна и ярка, по крайней мере, в одном случае не повезло. Щедрая, обычно, на синонимы, терминология словом «растворение» обозначает, по сути, два совершенно различных процесса. Образование раствора поваренной соли или сахара — это растворение. Но растворение — это и взаимодействие цинка с раствором серной кислоты. Если при выпаривании растворителя соль и сахар могут быть получены в неизменном виде, то во втором случае раствор образован совсем не теми компонентами, какие были взяты для его приготовления. Обстоятельство, впрочем, слишком понятное, чтобы на нем имело смысл останавливаться подробнее.

Так или иначе, употребляя термин «растворение металла», мы понимаем, что речь идет о химическом процессе окисления металла за счет восстановления определенной части растворителя. Но, оказывается, существуют растворители, которые могут растворять щелочные и щелочноземельные металлы так, как вода растворяет сахар: при выпаривании растворителя из таких растворов выпадает не соединение металла, а сам исходный металл в первоначальной нулевой степени окисления.

Все эти растворители — жидкий аммиак, гидразин, гексаметиленфосфортриамид и др. — относят к числу сильных оснований. Это обстоятельство лучше всего проясняется с позиций рассматривавшейся в первом разделе теории кислот и оснований Усановича. Окисление металла при взаимодействии его с растворителем, по Усановичу, является кислотно-основным взаимодействием, в котором металл-основание выступает донором отрицательного заряда — электрона, а кислота-растворитель является акцептором электрона. Отсюда с непреложностью вытекает, что чем более кислотным является растворитель, тем интенсивнее идет процесс кислотно-основного взаимодействия металла-основания с растворителем. И, естественно, чем сильнее выражены у растворителя основные свойства, тем меньше он будет стремиться к взаимодействию с металлом. Вот почему активные металлы

растворяются в наиболее основных растворителях, не вступая с ними в окислительно-восстановительное (кислотно-основное, по Усановичу) взаимодействие.

Интересно, что все эти растворы отлично проводят электрический ток, не хуже, чем имеющие репутацию превосходных проводников — металлические медь или серебро. Связано это с тем, что щелочные металлы, растворяясь в основных растворителях, подвергаются электролитической диссоциации по схеме, незамысловатость которой в полной мере отвечает ее неожиданности и экстравагантности: $Me = Me^+ + e$. Итак, металл диссоциирует как соль, образуя при этом катион металла, ну, а анионом выступает... электрон. Именно этому аниону обязаны такие растворы своей высокой электропроводностью.

Конечно, электрон в растворе сольватирован. Такая ничтожная по размерам частица, как протон, создает электростатическое поле исключительно высокой напряженности, поле, в котором будут ориентированы и притянуты электроном полярные молекулы растворителя. Итак, растворы щелочных и щелочноземельных металлов в высокоосновных растворителях — это, по сути, растворы сольватированных электронов. Но ведь электроны — это те самые заряженные частицы, благодаря которым и протекают реакции восстановления. Вот почему такие растворы являются исключительно сильными восстановителями, и это обстоятельство широко используется в синтезе.

К примеру, бензол в таких растворах с легкостью восстанавливается до 1,4-дигидробензола. При взаимодействии галогеналкилов с сольватированными электронами образуются амины:



Кислоты легко восстанавливаются до альдегидов, а альдегиды — до спиртов.

При взаимодействии различных элементов с «электронным раствором» образуются соответствующие бинарные соединения щелочного металла. Так, свинец в таком растворе образует своеобразную соль — плюмбид, например плюмбид натрия Na_2Pb , в котором свинец находится в форме аниона. Да что там свинец! В таких растворах образуются соединения, в которых в анионной форме находится щелочной металл! Да, оказывается, возможна и такая соль, как, к примеру, Cs^+Na^- .

С помощью растворов щелочных металлов в основных растворителях можно достаточно просто синтезировать ряд соединений, которые иным путем получаются с трудом. Это, например, оксиды и сульфиды щелочных металлов (при непосредственном взаимодействии щелочных металлов с кислородом и серой образуются, соответственно, пероксиды и полисульфиды).

Более века химия неводных растворов считалась экзотической областью химической науки. За событиями в ней большин-

ство специалистов следило с нескрываемым интересом, но путешествовать туда соглашались немногие: вода, она всегда к нашим услугам, а растворители надо очищать, обезвоживать, да и ведут себя вещества в неводных растворителях как-то чудно...

Лишь за последние два-три десятилетия неводные растворы стали полноправным и самостоятельным разделом химии. Все большее число исследователей стало понимать преимущества и выгоды осуществления реакций в неводных средах и посвящать «неводной» химии свои исследования. Выразительным свидетельством признания актуальности исследований в этой области может служить организация в системе Академии наук СССР Института химии неводных растворов — первого в мире специализированного научного учреждения по «неводной» химии.

Имеются все основания ожидать, что в будущем, ближайшем и отдаленном, в химии неводных растворов грядут события — важные, интересные, неожиданные. Как и в любой другой науке — современной и нужной.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕКОМЕНДАТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
2. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
3. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов, М.: Мир, 1979. 712 с.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах. М.: Мир, 1971. 320 с.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 575 с.
6. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
7. Крестов Г. А., Кобенин В. А. От кристалла к раствору. Л.: Химия, 1977. 110 с.
8. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974. 479 с.
9. Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Мир, 1975. 470 с.
10. Мискиджьян С. П., Гарновский А. Д. Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев: Вища школа, 1979, 152 с.
11. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
12. Неводные растворители/Под. ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 376 с.
13. Одрит Л., Клейнберг Я. Неводные растворители. М.: ИЛ, 1955. 320 с.
14. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.
15. Райхард Т. Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973, 150 с.
16. Современные проблемы химии растворов/Под ред. Б. Д. Березина. М.: Наука, 1986. 262 с.
17. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М.: Изд.-во АН СССР, 1959. 430 с.
18. Титриметрические методы анализа неводных растворов/Под ред. В. Д. Безуглого. М.: Химия, 1986, 383 с.
19. Усанович М. И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Изд.-во Наука АН КазССР, 1970. 362 с.
20. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 375 с.
21. Фиалков Ю. Я., Грищенко В. Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова думка, 1985. 239 с.

22. Шатенштейн А. И. Теория кислот и оснований. М.: Госхимиздат, 1949. 315 с.
23. Шапаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
24. Электрохимия металлов в неводных растворах/Под ред. Я. М. Колотыркин М.: Мир, 1974. 440 с.
25. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе, М.: Химия, 1973. 416 с.
26. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. № 5. С. 119.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Автоионизация — самопроизвольный процесс, при котором две молекулы растворителя образуют катион и анион (см. лиата-ион и лиония-ион).

Автопротолиз — частный случай автоионизации (см.), при котором образование ионов происходит вследствие перехода протона от одной молекулы растворителя к другой.

Ассоциация гетеромолекулярная — образование химического соединения из разнородных молекул.

Ассоциация гомомолекулярная — образование химического соединения из одинаковых молекул.

Ассоциация ионная — образование нейтрального или заряженного соединения при взаимодействии двух или большего числа ионов.

Взаимодействие диполь-дипольное — взаимодействие двух или большего числа молекул, обладающих дипольными моментами.

Взаимодействие ион-дипольное — взаимодействие нейтральной молекулы, обладающей дипольным моментом, с ионом.

Взаимодействие ион-ионное — взаимодействие двух или большего числа ионов.

Димер — химическое соединение из двух одинаковых молекул.

Диэлектрическая проницаемость — коэффициент, показывающий, во сколько раз энергия электростатического взаимодействия в данной среде уменьшается в сравнении с вакуумом.

Ионизация — процесс, при котором в результате внутримолекулярного перехода заряженной частицы от одной молекулы к другой образуется ассоциат.

Кислоты апротонные — соединения, молекулы которых при кислотно-основном взаимодействии присоединяют анион, отщепляющийся от молекул основания.

Кислоты протонные — соединения, молекулы которых при кислотно-основном взаимодействии отдают протон молекулам основания.

Лиата-ион — анион, образующийся при автоионизации растворителя.

Лиония-ион — катион, образующийся при автоионизации растворителя.

Продукт присоединения — химическое соединение, образующееся в результате процесса гетеромолекулярной ассоциации (см.).

Растворители амфотерные — растворители, которые в зависимости от химических свойств растворенного вещества могут с одинаковой легкостью проявлять как свойства кислоты, так и основания.

Растворители дифференцирующие — растворители, увеличивающие разность между константами равновесия процесса электролитической диссоциации по сравнению со стандартным растворителем (обычно это вода).

Растворители индифферентные — растворители, энергия взаимодействия молекул которых с растворенным веществом не менее, чем на порядок меньше энергии сольватации универсальной.

Растворители кислотные (акцепторные) — растворители, по отношению к которым растворенные вещества выступают в роли оснований.

Растворители нивелирующие — растворители, уменьшающие разность между константами равновесия процесса электролитической диссоциации.

Сольватация — процесс взаимодействия молекул растворителя с растворенным веществом, не приводящий к разрыву связей в молекулах последнего.

Сольволиз — процесс взаимодействия молекул растворителя с растворенным веществом, приводящий к разрыву связей в молекулах последнего.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Что такое кислоты и основания?	4
Равновесия в растворах	22
Влияние растворителя на отдельные стадии равновесий в растворах	33
Классификация растворителей	37
Растворитель как средство управления химическим процессом	48
Дифференцирующее и нивелирующее действия растворителей на силу электролитов	55
Растворимость в неводных растворителях	65
О химических формах существования живого вещества во Вселенной	68
Электролиз неводных растворов	73
Кинетика реакций в неводных растворителях	77
Синтезы в неводных растворах	82
Библиографический список рекомендательной литературы	86
Словарь терминов	87

Научно-популярное издание

Фиалков Юрий Яковлевич

НЕ ТОЛЬКО В ВОДЕ

Редактор *И. П. Шубная*

Техн. редактор *Л. Ю. Линева*

Корректор *Л. С. Александрова*

ИБ № 2386

Сдано в набор 6.06.88. Подписано в печать 27.04.89. Формат бумаги 60×88¹/₁₆. Бумага офсетная № 1. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 5,39. Усл. кр.-отт. 5,63. Уч.-изд. л. 5,83. Тираж 73 000 экз. Заказ 1262. Цена 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское отделение. 191186. г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Отпечатано в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

С диапозитивов Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.