

М. И. УСАНОВИЧ

О ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА*

В последние годы все большее число химиков, преимущественно органиков, ощущая потребность выйти из рамок водородной теории кислот, прибегает для истолкования своих работ к донорно-акцепторной терминологии, или к так называемым обобщенным кислотам Льюиса. Литература, касающаяся теории Льюиса, обширина, но нам нет необходимости останавливаться на отдельных работах, так как разбору их посвящены книга Людера и Цуффанти [1], которая в скором времени выйдет в русском переводе, а также обзорная статья А. И. Шатенштейна [2] и глава в недавно вышедшей монографии того же автора [3].

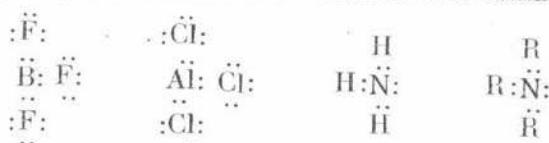
Определения кислот и оснований были впервые предложены Льюисом в монографии «Валентность и структура атомов и молекул», вышедшей в 1923 г. В этой книге Льюис [4] предложил «на выбор» три определения, расположив их по степени общности.

Считая определения классической теории электролитической диссоциации недостаточно общими, Льюис указал, что более общим является определение кислоты как вещества, отдающего протон, и основания — как вещества, присоединяющего протон. Эти определения совпадают с теми, которые были в том же году независимо предложены Лоури [5] и Бренстедом [6] и затем развиты последним в теорию, носящую его имя [7].

В качестве еще более общего определения Льюис предложил определение кислоты как вещества, отщепляющего катионы растворителя или связывающего его анионы, а основания — как вещества, отщепляющего анионы растворителя или связывающего его катиона.

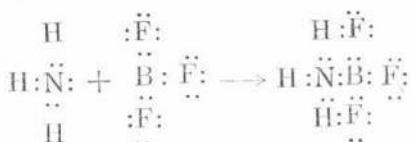
Наконец, наиболее общими определениями являются следующие: кислота есть вещество, способное использовать холостую пару электронов какого-либо атома другой молекулы для образования устойчивой электронной оболочки одного из своих атомов, а основание есть вещество, способное предоставить холостую пару электронов для образования устойчивости электронной оболочки атома другой молекулы. Под устойчивой электронной оболочкой Льюис понимал в первую очередь октет.

Примерами кислот Льюиса являются фтористый бор или хлористый алюминий, а примерами оснований — аммиак или амины



* Эта статья и две следующие являются развитием доклада на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 21—25 апреля 1948 г.

Взаимодействие между кислотой и основанием состоит в образовании координационной ковалентной связи, в которой основание является донором, а кислота — акцептором электронной пары



Эти определения, данные Льюисом в числе других и отмеченные им только как наиболее общие, не обратили на себя особого внимания.* Гораздо более широкий отклик вызвала опубликованная пятнадцать лет спустя статья Льюиса [8], специально посвященная кислотам и основаниям. В ней Льюис, не отказываясь от своих прежних определений, пытается охарактеризовать кислоты и основания независимо от представлений о строении атомов и молекул, в некоторой степени гипотетических. Он перечисляет те феноменологические признаки, по которым определяются кислоты и основания:

- 1) кислоты и основания более или менее быстро взаимодействуют друг с другом;
- 2) кислота (или основание) может вытеснить более слабую кислоту (или более слабое основание) из их соединений;
- 3) кислоты и основания могут быть взаимно оттитрованы с применением цветных индикаторов;
- 4) кислоты и основания выступают в качестве катализаторов.

Эти феноменологические критерии, конечно, не содержат абсолютно ничего принципиально нового и весьма сходны с определениями Бойля.

Работа Льюиса привлекла всеобщее внимание не этим перечислением общеприменимых и бесспорных (если не останавливаешься на некоторых неточностях, о которых будет речь дальше) признаков кислот и оснований. Успех статьи Льюиса был вызван тем, что в ней знаменитый химик поднял протестующий голос против существующего в химии «культа прототипа»: «Сведение группы кислот к веществам, содержащим водород, столь же серьезно препятствует систематическому пониманию химии, как сведение окислителей к веществам, содержащим кислород».

Льюис указывает, на мой взгляд, совершенно справедливо, что кислотно-основное взаимодействие осуществляется и без участия водорода, так как перечисленные им традиционные признаки кислот в полной мере присущи очень большому числу веществ, не содержащих водорода в своем составе. С этой позицией Льюиса полностью совпало высказанное мной [9] независимо и почти одновременно отрицательное отношение к водородной теории кислот и, в частности, к теории Бренстеда.

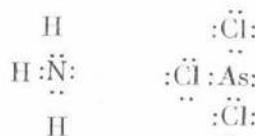
Против ограничения кислот водородсодержащими соединениями говорят множество экспериментальных фактов, в частности, например, кислотно-основные реакции между хлористым мышьяком и пиридином [10] и т. п. Против водородной теории говорят не только экспериментальные данные, накопленные за последние десятилетия, но, что всего любопытнее, факты, издавна известные химикам. Несмотря на господство водородной теории, в химии и смежных с ней науках упорно удерживалось, например, представление о кислотных свойствах окислов. Понятия кислотных, основных и амфотерных окислов не сходили со страниц учебни-

* Мое внимание на определения Льюиса обратил А. А. Гринберг в сентябре 1938 г.

ков химии, что, по мнению приверженцев водородной теории [11], является примером живучести архаизмов в науке, а на мой взгляд демонстрирует торжество здравого смысла над схоластикой. Известно [12], что одним из важных результатов плодотворнейшей научной деятельности В. И. Вернадского [13] было доказательство того, что окись алюминия играет в химии земной коры кислотную роль. Петрологи и металлурги никогда не переставали считать кремнезем кислотой, и т. д. Таким образом, школьная химия все больше отрывалась от реальной действительности во славу теории, возникшей и развивавшейся на основе односторонних лабораторных экспериментов. Поэтому указание Льюиса на тормозящую роль, которую играет в современной химии культ протона, совершенно справедливо.

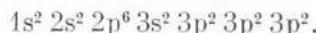
В этом, как мне кажется, и состоит значение статьи Льюиса. Что касается его теории кислот и оснований, то о ней нельзя говорить, оставляя в стороне его акцепторно-донорные определения, так как только эти определения являются в ней оригинальными. Поэтому я остановлюсь на том, действительно ли определения Льюиса универсальны и правильны.

Прежде всего разберем следующий вопрос: дает ли теория Льюиса возможность предсказывать кислотные и основные свойства частиц на основании электронной конфигурации атомов, входящих в их состав? Показательным примером является сопоставление электронных формул аммиака и хлористого мышьяка



Эти вещества, столь различные по своим кислотно-основным свойствам, принципиально не отличаются по своим электронным формулам — оба характеризуются наличием холостой электронной пары. Такое строение дает основание ожидать наличия у обоих веществ основных свойств, которые в действительности у хлористого мышьяка не выражены. Между тем хлористый мышьяк, хлористая сурьма, а также AsBr_3 и SbBr_3 в своих соединениях с бензолом и многими его производными выступают в качестве донора электронных пар. Однако образование соединений между тригалогенидами мышьяка и сурьмы с бензолом не является по феноменологическим признакам кислотно-основным взаимодействием. Эти реакции не сопровождаются изменением окраски индикаторов. При действии оснований (например, пиридина) из соединений вытесняется бензол, в то время как должен был бы вытесняться AsCl_3 (и его аналоги), если бы он играл в этих соединениях роль основания.

Основные недостатки теории Льюиса не менее заметны при рассмотрении свойств простых частиц. Если, например, обратиться к ряду S^- , Cl^- , Ar , K^+ , Ca^{++} , то электронное строение всех этих частиц в нормальном состоянии выражается одной и той же формулой



Как известно [14], мысль о том, что атомы, вступая в соединения, стремятся перейти в состояние, аналогичное газам нулевой группы, впервые была высказана И. А. Морозовым [15]. Эта идея приобрела широкую известность и признание после появления известной работы Косселя [16]. Теория Льюиса не дает никаких оснований предвидеть какие-либо различия в поведении перечисленных частиц, построенных по типу атома

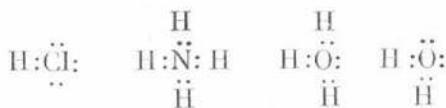
аргона. Однако Льюис и его последователи не отрицают того, что S^{2-} — сильное основание, Cl^- — слабое основание, K^+ — слабая кислота, Ca^{++} — более сильная кислота. Следовательно, мы и здесь сталкиваемся с идентичным электронным строением частиц, резко отличающихся друг от друга по своим химическим свойствам. Таким образом, мы и в этом случае убеждаемся, что теория Льюиса не дает возможности предвидеть химическое поведение частицы.

Дает ли она хотя бы возможность правильного истолкования фактов? На этот вопрос также приходится дать отрицательный ответ.

Классические примеры кислотно-основного взаимодействия наряду с тем что приведенными также не отвечают требованиям теории Льюиса. Рассмотрим для примера следующие реакции:



Ни в одной из частиц, играющих роль кислоты в приведенных равновесиях, нет атомов с недостающей парой электронов



Это относится ко всем водородным кислотам, так как, по точному смыслу определений Льюиса, кислотой является лишь свободный протон, который действительно стремится к образованию ковалентной связи; водород же, входящий в состав какой-либо частицы, не может присоединиться к свободной электронной паре основания, не оторвавшись от того атома, с которым он связан.

Таким образом, наиболее общее определение кислоты, предложенное Льюисом, противоречит другому обобщению, предложенному им независимо от Лоури и Бренстеда. Другими словами, теория Бренстеда не является частным случаем теории Льюиса, вопреки утверждениям приверженцев последней. Формально говоря, определения Льюиса являются одним обобщением теории Аррениуса—Оствальда, теория Бренстеда — другим, а теория сольвосистем — третьим.

Заметим, что и теория сольвосистем не является частным случаем теории Льюиса. Можно ли на основе последней объяснить, например, кислотные свойства $SOCl_2$ в жидкой SO_2 ?

Кроме того, Льюису и его сторонникам для объяснения кислотных свойств так называемых вторичных кислот приходится приписывать их кислотной форме произвольные электронные конфигурации.

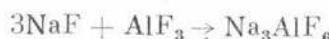
Таким образом, теория Льюиса, которую многие авторы [9, 17] считают общей, в действительности таковой не является, так как не в состоянии удовлетворительно объяснить кислотные свойства всех водородных и огромного большинства аprotонных кислот. В сущности говоря, определениям Льюиса удовлетворяют без натяжек лишь такие кислоты, как BF_3 , $AlCl_3$ и $AlBr_3$.

Нетрудно выяснить, в чем состоят основные недостатки определений Льюиса. Основная концепция кислот и оснований Льюиса с логической неизбежностью приводит к пониманию кислотно-основного взаимодействия как реакции соединения с образованием ковалентной связи. Отсюда следует, во-первых, полное игнорирование электростатических взаимодействий, исключение их из числа кислотно-основных реакций. Вслед-

ствие исключения из рассмотрения химических взаимодействий (в частности, реакций комплексообразования), обусловленных силами электростатического притяжения, теория искусственно разграничивает реакции, по существу вполне аналогичные. Например, реакция



относится, по теории Льюиса, к числу кислотно-основных. Реакция же



не является с этой точки зрения кислотно-основным взаимодействием, так как AlF_3 — ионное соединение; последним обстоятельством объясняется умолчание об AlF_3 в списке таких кислот, как BF_3 , AlCl_3 и т. п.

Исключение электростатики особенно трудно в наше время, когда характер связи между атомами во многих случаях неизвестен, вообще же рассматривается в большинстве случаев как смешанный, что делает невозможным резкое разделение соединений на электроналентные и ковалентные.

Во-вторых, в теории Льюиса кислотно-основное взаимодействие (нейтрализация) всегда состоит в соединении кислоты с основанием. Это, как мы уже видели, приводит к крайнему ограничению теории. Реакция нейтрализации классической теории

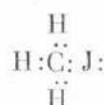


укладывается в рамки теории Льюиса, хотя рассмотрение возникающей между кислородом и водородом связи как координационной по меньшей мере натянуто. Но мы очень хорошо знаем, что эта схема нейтрализации не отвечает действительности. Протон в водных растворах существует, как известно, в виде H_3O^+ , и реакция между кислотой и основанием в воде состоит в перескоке протона от H_3O^+ к OH^- . Эта реакция уже не укладывается в теорию Льюиса. Без диссоциации H_3O^+ реакция невозможна, а этой диссоциации теория Льюиса не рассматривает.

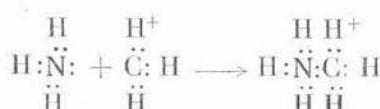
Сказанное относится не только к реакциям с участием водородных кислот. По Льюису [1], галоидные алкилы являются кислотами, и реакция



представляет кислотно-основное взаимодействие. Но почему, например,



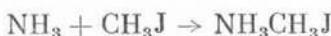
кислота? У всех атомов, входящих в состав CH_3J , электронные конфигурации устойчивы, присоединение к ним дополнительных электронных пар невозможно. Следовательно, молекула CH_3J , подобно молекуле HJ , не должна, по Льюису, обладать кислотными свойствами. Последние должны быть присущи катиону CH_3^+ , так как он способен к присоединению пары электронов



Таким образом, аналогичные реакции

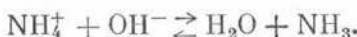


и



в одинаковой степени не получают объяснения в теории Льюиса.

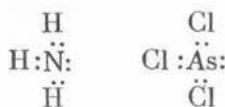
Сторонники теории [1] пытаются выйти из затруднения, говоря в этих случаях о вытеснении более слабого основания более сильным. Здесь, между прочим, содержится упомянутая нами неточность в определениях Льюиса. Она состоит в том, что реакции вытеснения, вообще говоря, обратимы, и поэтому направление их не является в общем случае указанием на относительную силу оснований или кислот. Этот известный с XVIII в. факт можно иллюстрировать следующим поучительным примером:



При рассмотрении этой реакции слева направо мы действительно имеем дело с вытеснением более слабого основания (NH_3) более сильным (OH^-) и в то же время с вытеснением более слабой кислоты (H_2O) более сильной (NH_4^+). Однако обратная реакция представляет вытеснение более сильных кислот и основания более слабыми.

Но не говоря уже об этой неточности, пользование термином «вытеснение» не спасает положения, так как эти реакции вытеснения в теорию Льюиса, как было показано, не укладываются.

Бессилие этой теории в подобного рода случаях объясняется тем, что в ее формальных определениях, а также во всем духе рассуждений не фигурируют полярность молекул и их поляризумость. В этом — второй основной недостаток теории Льюиса. Именно поэтому теория не в состоянии объяснить различие между аммиаком и хлористым мышьяком



Все дело в том, что азот в молекуле аммиака — отрицательный полюс, а мышьяк в хлористом мышьяке — положительный. Очень интересен ряд



(R — алкил, X — галоген).

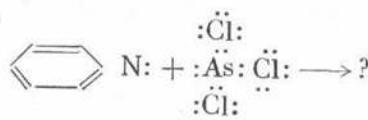
В этом ряду при постоянстве электронной конфигурации слева направо ослабевают основные и усиливаются кислотные свойства [18]. Теория Льюиса не в состоянии объяснить этот ряд. Кислотные свойства трехгалоидных соединений мышьяка не могут, конечно, отрицать и сторонники Льюиса, но им приходится при описании взаимодействия AsCl_3 с основаниями не пользоваться электронной формулой AsCl_3 . Разбирая изученное мной [10] взаимодействие хлористого мышьяка с пиридином, Людер и Цуффанти [1] описывают эту реакцию следующим уравнением:



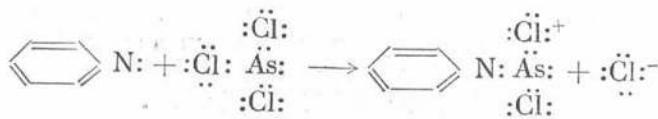
Отказ от развернутых электронных формул, какими Людер и Цуффанти пользуются на протяжении всей своей книги, отнюдь не случаен. Он дает возможность авторам изобразить кислотно-основное взаимодействие между

пиридином и хлористым мышьяком в виде реакции соединения с последующей ионизацией.

Между тем стоит взглянуть на развернутые электронные формулы, чтобы убедиться в невозможности этой схемы реакции:



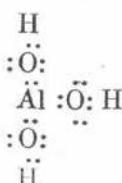
В действительности же получающееся при реакции комплексное соединение представляет не продукт присоединения, а продукт внедрения



Таким образом, рассматриваемая реакция состоит в том, что кислота AsCl_3 отдает основанию $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ катион AsCl_2^+ совершенно так же, как кислота HCl отдает тому же основанию катион H^+ . Кислотно-основное взаимодействие сводится и здесь все к тому же «вытеснению», которым сторонники теории Льюиса пытаются прикрыть ее бессилие.

Можно было бы ограничиться изложенным, но я хотел бы остановиться еще на двух вопросах: на амфотерности и на связи между кислотно-основными и окислительно-восстановительными реакциями.

Наши представления об амфотерности существенно отличаются от тех, которые сложились к концу прошлого столетия и сохраняются в учебниках до настоящего времени. Теперь хорошо известно, что к амфотерным веществам относится не только небольшая переходная группа слабых кислот, а что амфотерность представляет весьма общее свойство полярных соединений. Людер и Цуффанти [1] пытаются показать, что широкое распространение амфотерности согласуется с теорией Льюиса. Нетрудно, однако, убедиться, что это не отвечает действительности. Теория Льюиса непринужденно объясняет амфотерность лишь очень ограниченного числа веществ типа $\text{Al}(\text{OH})_3$. Развернутая электронная формула этого соединения



показывает, что $\text{Al}(\text{OH})_3$ — кислота, так как атом алюминия может присоединить электронную пару, и в то же время — основание, так как атомы кислорода обладают свободными электронными парами. Но даже на этом, благоприятном для теории Льюиса, примере видно, что такая точка зрения не может служить для объяснения амфотерности вообще. Известно, что амфотерность присуща, например, гидроксильным соединениям, так как последние обычно способны как присоединять протон, так и отщеплять его. Но способность к отщеплению протона не рассматривается в теории Льюиса и потому не фигурирует у Людера и Цуффанти [1] при рассмотрении амфотерных свойств $\text{Al}(\text{OH})_3$. Следовательно, даже амфотерность воды не отвечает определениям теории Льюиса, которая требует, чтобы

у какого-либо из атомов кислоты было свободное место для присоединения пары электронов.

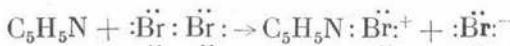
Последний вопрос, на котором я хочу остановиться, это — окисительно-восстановительные реакции. Людер и Цуффанти, с одной стороны, считают моей ошибкой включение окислительно-восстановительных реакций в кислотно-основные в качестве частного случая. С другой стороны, они, повидимому, считают своей большой заслугой классификацию веществ на электрофильные (кислоты и окислители) и электродотные (основания и восстановители).

Теория Льюиса в этом вопросе явно противоречива. Если принять, что кислотой является вещество, способное нейтрализовать едкий натр и другие основания, а основанием — вещество, способное нейтрализовать соляную или другую кислоту, то нетрудно увидеть, что окислители выступают в то же время в роли кислот, а восстановители — в роли оснований.

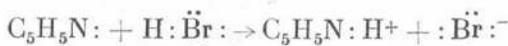
Например:



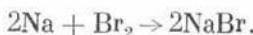
Молекулы галогенов выступают в качестве кислот аналогично галогеноводородам, например:



аналогично



Таким образом, Br_2 является кислотой в том же смысле, что и HBr или CH_3Br , реагируя с основаниями по тому же механизму. Металлический натрий, взаимодействуя с Br_2 , нейтрализует его кислотные свойства и поэтому является основанием



Под нейтрализацией здесь нужно понимать превращение кислоты в соответствующее основание



Основание Na , взаимодействуя с кислотой, превращается в соответствующую кислоту Na^+ .

Людер и Цуффанти [1] указывают сами, что предложенное мной включение окислительно-восстановительных реакций в кислотно-основные имеет больше экспериментальных оснований, чем это может показаться с первого взгляда. Связь между этими двумя видами реакции, по их мнению, не является, однако, столь тесной, как это считаю я. Возражая мне, Людер и Цуффанти приводят пример MnO_4^- , который, будучи сильным окислителем, не является кислотой. Этот пример, действительно, очень интересен в том отношении, что MnO_4^- на самом деле проявляет кислотные свойства одновременно с окислительными.

В общеизвестной реакции



ион MnO_4^- , выступая как окислитель, в то же время подкисляет водный раствор.

Таким образом, мы видим, что даже специально подобранный пример не только не является убедительным доводом в пользу теории Льюиса, но показывает, наоборот, правильность другой точки зрения.

Резюмируя все изложенное, мы приходим к заключению, что предложенная Льюисом теория кислот и оснований, основанная на донорно-акцепторных представлениях, охватывает лишь очень небольшую часть кислотно-основных реакций и поэтому не может быть признана удовлетворительной.

Положительное значение последних работ Льюиса и приверженцев его теории состоит в том, что ими собрано много доказательств необходимости отказа от «культа протона», тормозящего развитие химии.

Поступило в редакцию

10 августа 1949 г.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова, г. Алма-Ата

ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Luder a. S. Zuffanti. Electronic Theory of Acids and Bases. N.-Y., 1947.
2. А. И. Шатеништейн. Успехи химии **14**, 538 (1945).
3. А. И. Шатеништейн. Теория кислот и оснований. Госхимиздат. М.—Л., 1949.
4. G. N. Lewis. Valence and the Structure of Atoms and Molecules. 1923.
5. T. M. Lowry. Chem. a. Ind. **42**, 43 (1923).
6. I. N. Brönsted. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 718 (1923).
7. I. N. Brönsted. Ber. **61**, 2049 (1928).
8. G. N. Lewis. J.—Frankl. Inst. **226**, 292 (1938).
9. М. И. Усанович. ЖХХ **9**, 182 (1939).
10. М. И. Усанович. ЖФХ **6**, 922 (1935).
11. А. И. Шатеништейн. Успехи химии **8**, 813 (1939).
12. К. А. Власов. Владимир Иванович Верниадский. В книге «Люди русской науки», М.—Л., 1948, стр. 475.
13. В. И. Верниадский и С. М. Курбатов. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ГОНТИ, Л.—М., 1937.
14. М. И. Усанович. Успехи химии **16**, 241 (1947).
15. Николай Морозов. Периодические системы строения вещества. М., 1907.
16. W. Kossel. Ann. d. Physik (4), **49**, 229 (1916).
17. Н. Ф. Голл. Успехи химии **10**, 719 (1941).
18. П. Попов. Двойные галогениды мышьяка с солями органических оснований. Докторская диссертация, Томск, 1949.