

HSAB-Prinzip

Säuren und Basen

-Das Konzept der elektrolytischen Dissoziation -



Svante Arrhenius (1859 - 1927)

Säuren dissoziieren in Wasser in Wasserstoff-Kationen und Säurerest-Anionen

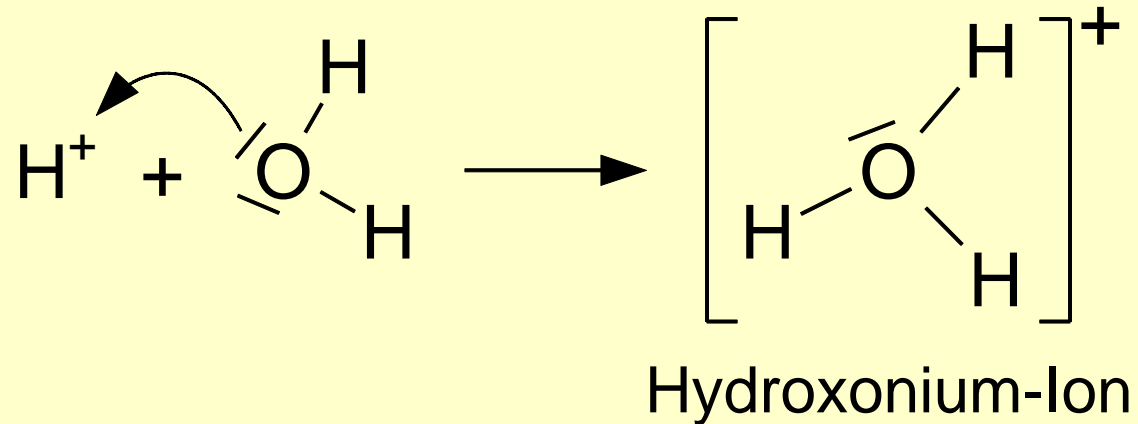
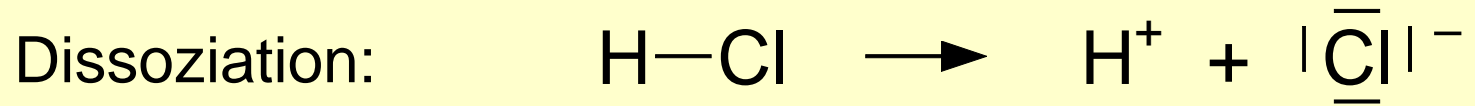
Die Wasserstoff-Kationen sind entscheidend für die Säuremerkmale.

Basen sind Verbindungen, die in Wasser Hydroxid-Anionen und Metall-Kationen bilden.

Die Hydroxid-Anionen sind entscheidend für den Basencharakter.

Säuren und Basen

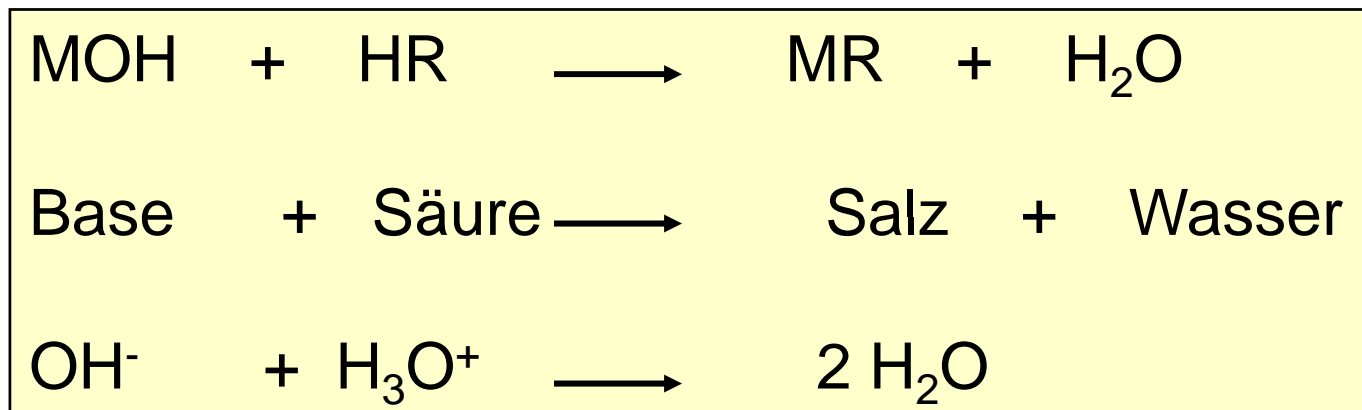
-Welche Ionen bilden sich beim Lösen einer Säure -



Neutralisation -Begriffsbildung -

Neutralisation:

Vereinigung von Wasserstoffionen einer Säure mit den Hydroxidionen einer Base zu Wasser



Hydrolyse:

Umkehrung der Neutralisation

Reaktion eines Salzes mit Wasser unter Bildung einer Säure und einer Base

Säuren und Basen

-Nachteile der Arrhenius-Theorie -

- Theorie ist auf wässrige Lösungen beschränkt
- Basisches Verhalten von Verbindungen, welche keine OH-Gruppen enthalten (z.B. NH_3) kann nicht erklärt werden.
- Es müssen Verbindungen postuliert werden (z.B. NH_4OH), welche nicht existent sind.

Säuren und Basen

-Das Protonen-Donator-Akzeptor-Konzept -



*Johannes Nicolaus
Brønsted (1879 - 1947)*



*Thomas Martin Lowry
(1874 - 1936)*

Säuren sind Teilchen, die Protonen abgeben (Protonendonatoren)

Basen sind Teilchen, die Protonen aufnehmen (Protonenakzeptoren)

---> keine Abspaltung von OH^-

Säuren und Basen

-Kennzeichen von sauren und basischen Lösungen -

Alle **sauren** Lösungen enthalten einen Überschuss an **Hydroxonium-Ionen**

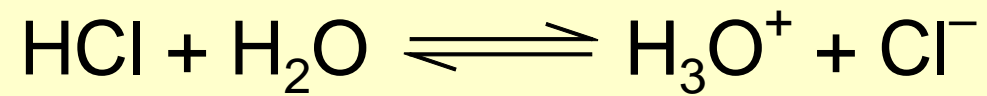
Moleküle, die bei einer Reaktion Protonen an andere Teilchen abgeben, werden als Protonendonatoren bezeichnet. (*lat. donare* = spenden)

Alle **alkalischen** Lösungen enthalten einen Überschuss an **Hydroxid-Ionen**.

Moleküle, die bei einer Reaktion Protonen von anderen Teilchen aufnehmen, werden als Protonenakzeptoren bezeichnet. (*lat. accipere* = aufnehmen)

Säuren und Basen - Brønsted Säuren und Basen -

Jedes Teilchen, das als Brønsted-Säure wirken möchte, benötigt die Anwesenheit einer Brønsted-Base.



Säure Base

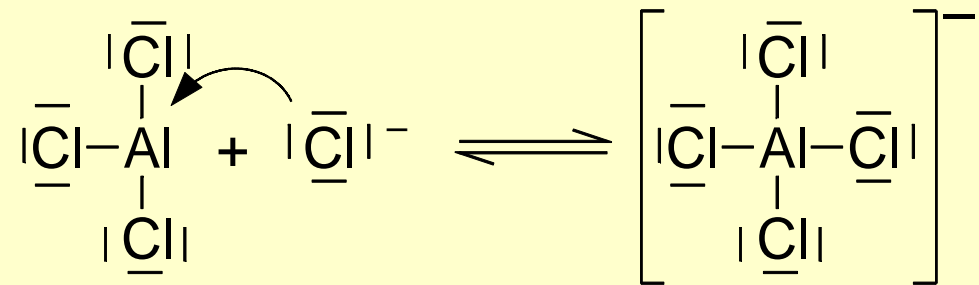
Säuren und Basen

- Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-Konzept -



Säuren sind Elektronenpaar-Akzeptoren.

Basen sind Elektronenpaar-Donatoren.

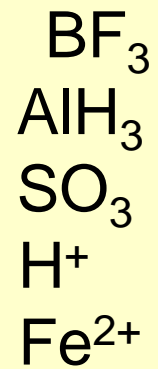


Lewis-Säure Lewis-Base

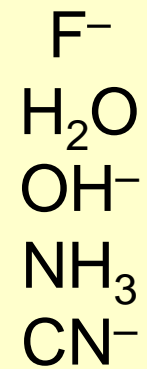
Gilbert Newton Lewis (1875 - 1946)

Lewis-Säuren und Basen - Beispiele -

Lewis-Säuren
(Elektronenpaar-Akzeptoren)



Lewis-Basen
(Elektronenpaar-Donatoren)



Lewis-Säuren und Basen - Lewis-Säure-Base-Komplexe -



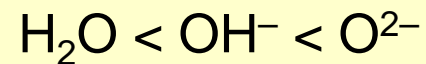
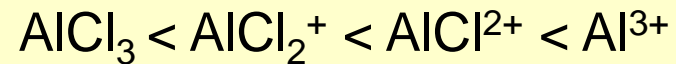
Säure-Base-Komplex = Säure-Base-Addukt = Koordinationsverbindung = Elektronenpaar-Akzeptor-Donator-Komplex

Lewis-Säure-Base-Komplex	Lewis-Säure	Lewis-Base
NaCl	Na ⁺	Cl ⁻
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Fe ²⁺	CN ⁻
[Ag(OH) ₂] ⁻	Ag ⁺	OH ⁻
H ₂ SO ₄	SO ₃	H ₂ O

Stärke von Lewis-Säuren und Basen

Elemente sind umso saurer, je positiver und je kleiner sie sind

Elemente sind umso basischer, je negativer und je größer sie sind



Säurestärke



Basenstärke



Lewis-Säuren und Basen

- Stärke von Lewis-Säuren und Basen -

Können Lewis-Säuren und Basen gemäß ihrer Stärke in eine Aciditätsreihe oder Basizitätsreihe eingeordnet werden?



Lewis-Säure-Base Komplex ist umso stabiler, je acider die Lewis-Säure S und je basischer die Lewis-Base :B ist????

$(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{BF}_3$ ist stabiler als $(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{BF}_3$ *Widerspruch!*
schwach stark stark stark

$(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{BH}_3$ ist stabiler als $(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{BH}_3$



Einteilung ist nicht möglich

Lewis-Säuren und Basen

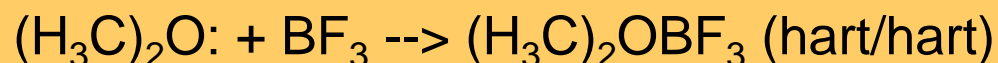
- HSAB-Konzept von R. G. Pearson -

“Harte“ Lewis-Säuren und Basen
Schwer polarisierbar
Bindung hat mehr
ionischen Charakter (CaF_2)

“Weiche“ Lewis-Säuren und Basen
Leicht polarisierbar
Bindung hat mehr
kovalenten Charakter (HgI_2)

Stabile Lewis-Säure-Base-Komplexe:

Harte Lewis-Säure + harte Lewis-Base



Weiche Lewis-Säure + weiche Lewis-Base



Weniger stabile Lewis-Säure-Base-Komplexe:

Harte Lewis-Säure + weiche Lewis-Base

Weiche Lewis-Säure + harte Lewis-Base

HSAB-Prinzip: principle of **h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases

Lewis-Säuren und Basen

- Eigenschaften von Lewis-Säuren -

Eigenschaften:

Akzeptoratom der harten Säuren

kleine räumliche Ausdehnung

hohe positive Ladung

keine nichtbindenden Valenzelektronen

(Kationen mit abgeschlossener s^2p^6 -Edelgasschale)

Akzeptoratom der weichen Säure

große räumliche Ausdehnung

kleine positive Ladung

freie Valenzelektronen

(Kationen ohne Edelgas-konfiguration, bevorzugt d^{10})

harte Lewis-Säuren

H^+

Li^+ Be^{2+} B^{3+} C^{4+}

Na^+ Mg^{2+} Al^{3+} Si^{4+}

K^+ Ca^{2+} Sc^{3+} Ti^{4+}

weiche Lewis-Säuren

Ni^{2+} Cu^+ Zn^{2+} Ga^{3+} Ge^{2+}

Pd^{2+} Ag^+ Cd^{2+} In^{3+} Sn^{2+}

Pt^{2+} Au^+ Hg^{2+} Tl^{3+} Pb^{2+}

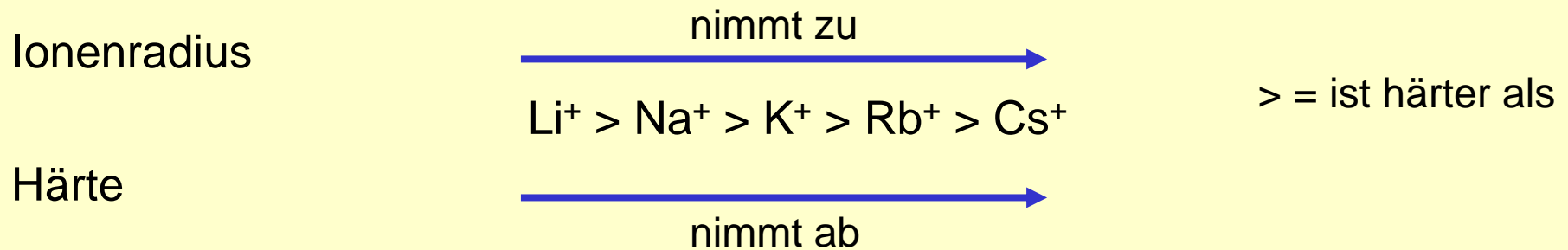
auch hart: Lanthanoiden, Actinoiden (obwohl f-Elektronen in der äußeren Schale)

auch hart: kleine Metallkationen, mit hoher Ladung und weniger als d^{10} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}

Lewis-Säuren und Basen - Ionenradius -

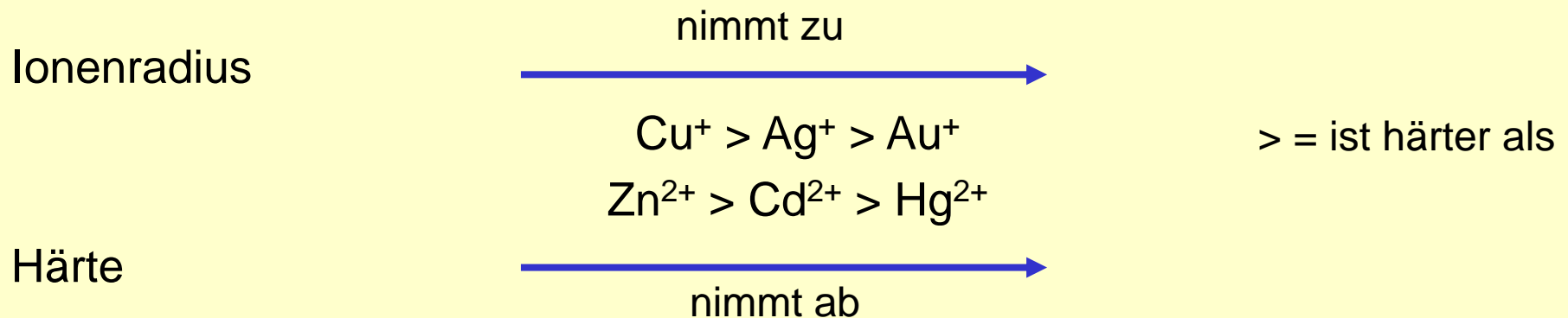
harte Säuren

Bei steigendem Ionenradius nimmt die Härte ab, die Weichheit zu:



weiche Säuren

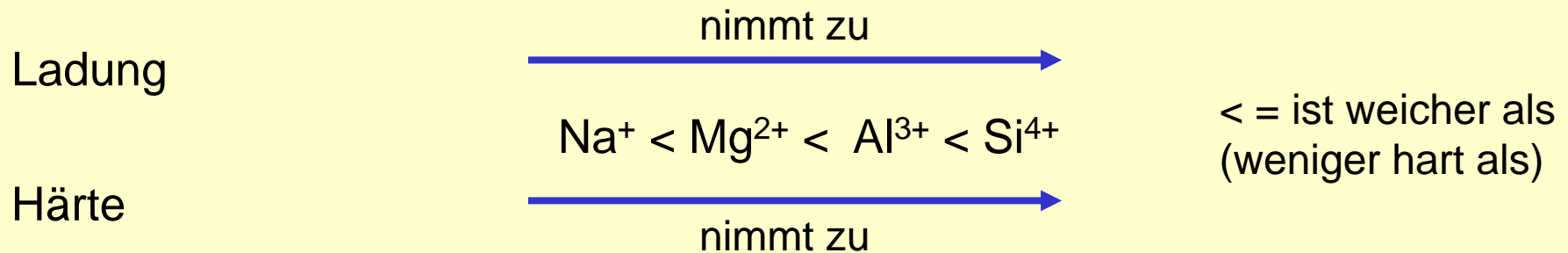
Bei steigendem Ionenradius nimmt die Weichheit zu, die Härte ab:



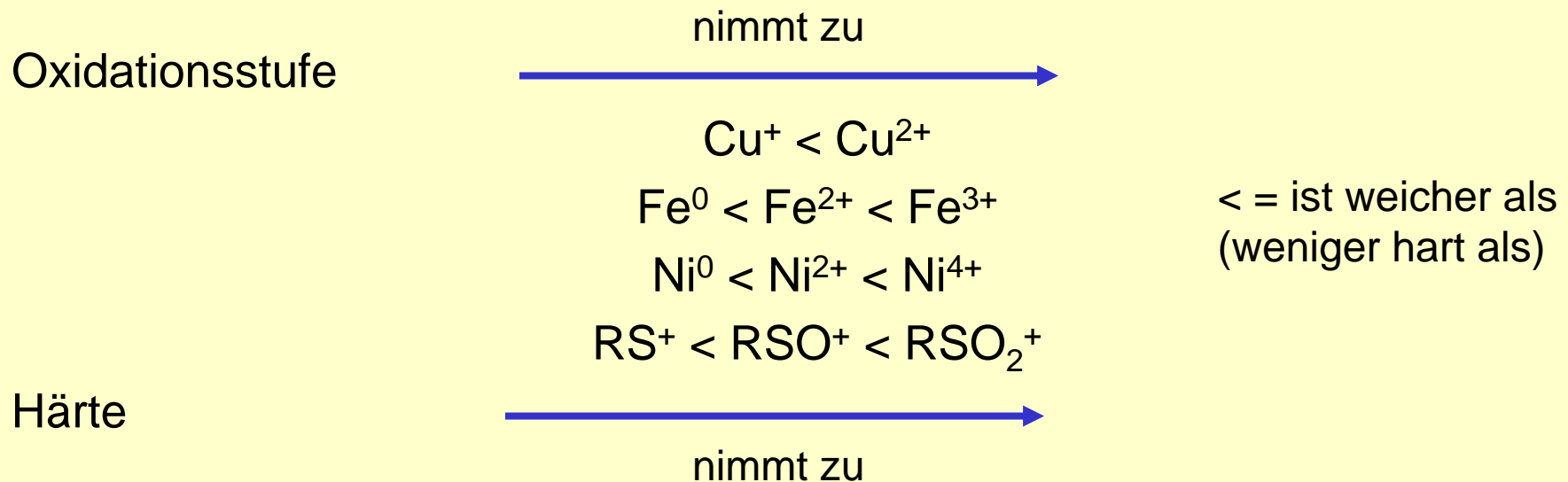
Lewis-Säuren und Basen

- Ladung und Oxidationsgrad -

Mit steigender Ladung nimmt die Härte zu:

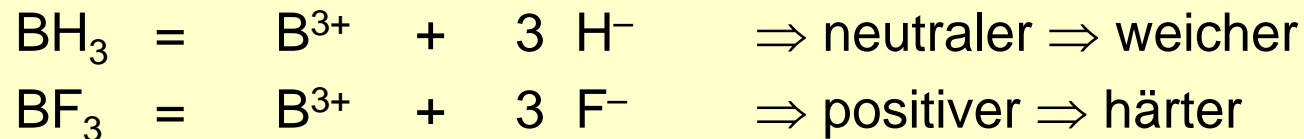


Je niedriger die Oxidationsstufe, desto weicher:



Lewis-Säuren und Basen - Einfluss von Liganden -

Je mehr Ladung der Ligand auf das Akzeptoratom überträgt,
desto kleiner wird dessen positive Ladung,
desto weicher wird die Lewis-Säure.



BF_3 = harte Lewis-Säure (F = stark elektronegativer Ligand, zieht die Elektronen an sich, nimmt dem Zentrum also Elektronendichte weg)
 BH_3 = weiche Lewis-Säure (H überträgt negative Ladung auf Zentralatom, führt also zu einer höheren Elektronendichte am Zentrum)

Lewis-Säuren und Basen

- Eigenschaften von Lewis-Basen -

Donoratome der Lewis-Basen sind umso härter,

je kleiner der Radius ($S^{2-} > I^-$) (Schwefeldianion ist kleiner als Iodidanion),
je elektronegativer ($Cl^- > S^{2-}$) (Chlor ist elektronegativer als Schwefel),
je höher die Oxidationsstufe ($SO_3 > S^{2-}$) (im Schwefeltrioxid OZ +VI, im Sulfididion OZ -II)

> = ist härter als

Donoratome in Lewis-Basen:

hart

weich

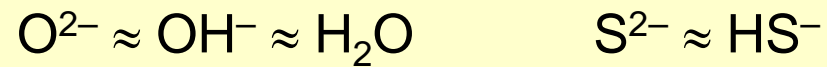


F > O > N, Cl > Br, H > S, C > I, Se > P, Te > As > Sb

Lewis-Säuren und Basen

- Eigenschaften von Lewis-Basen -

Die Ladung besitzt weniger Einfluss auf die Härte oder Weichheit einer Base:



Auch der Einfluss von Liganden ist gering:



Lewis-Säuren und Basen

- Stabilität von Komplexen -

Beispiel 1:

Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} bilden in der Natur überwiegend Oxide, Carbonate, Sulfate (hart / hart)

Cu^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} bilden in der Natur überwiegend Sulfide (weich / weich)

Beispiel 2:

Hohe Oxidationsstufen von Metallkationen nur in Fluor- und Sauerstoffderivaten: SF_6 , IF_7 , PtF_6 , CuF_4^- , ClO_4^- , XeO_6^{4-} , MnO_4^- , OsO_4^- (hart / hart)

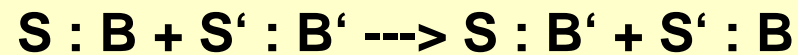
Beispiel 3:

Stabile Komplexe der weichen Übergangsmetallkationen in niedrigen Oxidationsstufen nur mit weichen Basen wie CO , CN^- , PR_3

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$ (weich / weich)

Lewis-Säuren und Basen - Stabilität von Komplexen -

Vorhersage der ablaufenden Reaktionen bei doppelten Lewis-Säure-Base-Umsetzungen:



Beispiele:

Aqua-Komplexe der harten Säuren Li^+ oder Ca^{2+} bilden mit der harten Lewis-Base F^- schwerlösliche Fluoride

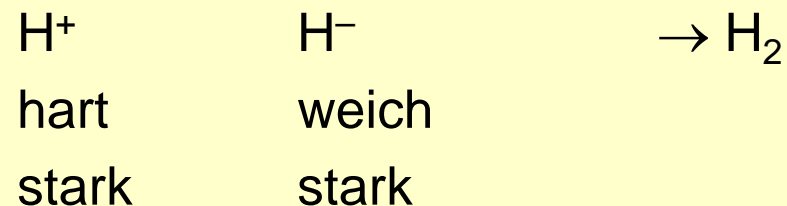
Weiche Base NH_3 verdrängt die harte Base H_2O in Komplexliganden mit weichen Metallkationen wie $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$

Aluminium fällt nicht als Sulfid, sondern bildet das Hydroxid!

Lewis-Säuren und Basen

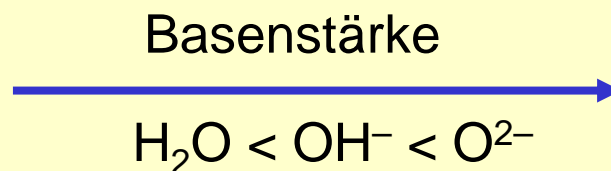
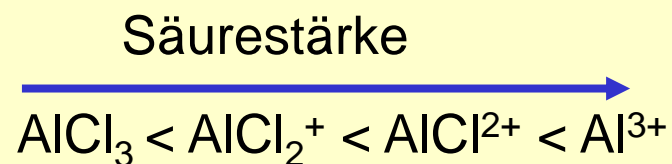
- starke Säuren und starke Basen -

Neben der Härte und Weichheit muss natürlich auch die Stärke der Säuren und Basen berücksichtigt werden:



Elemente sind umso saurer, je positiver und je kleiner sie sind

Elemente sind umso basischer, je negativer und je größer sie sind



HSAB-Prinzip

HSAB-Prinzip gilt besonders bei schwachen Säuren und Basen

Hydrate, Ammoniakate

Starke Säure und starke Base geben immer einen stabilen Komplex

Schwache Säure und schwache Base: stabiler Komplex nur bei

weich / weich und hart / hart

