

HSAB-Konzept

Kristina Fischer, WS 09/10

Gliederung

1	Überblick über Säure-Base-Konzepte	1
1.1	Definition nach Arrhenius	1
1.2	Definition nach Brönstedt	2
1.3	Definition nach Lewis.....	2
2	Experiment	2
3	Pearsons Säure-Base-Konzept – das HSAB-Konzept	3
3.1	Klassifizierung von Basen und Säuren als „hart“ oder „weich“	3
3.1.1	Klassifizierung einer Base.....	3
3.1.2	Klassifizierung einer Säure	4
3.2	Theoretische Grundlagen	5
3.3	Anwendung und Gültigkeit.....	5

Einstieg: Allgemein bekannt sind die Säure-Base-Konzepte von Arrhenius, Brønsted und Lewis. Diese Konzepte sind allerdings deutlich älter als Pearsons Konzept. Haben diese älteren Säure-Base-Konzepte mit der Entdeckung des HSAB-Konzepts ihre Gültigkeit verloren?

1 Überblick über Säure-Base-Konzepte

1.1 Definition nach Arrhenius

Die erste korrekte und bedeutende Definition von Säuren und Basen formulierte Arrhenius 1887. Er definierte:

Säuren sind Verbindungen, die in Wasser durch Dissoziation Wasserstoff-Ionen bilden. Basen werden als Substanzen beschrieben, die bei ihrer Ionisation in Wasser Hydroxid-Ionen bilden.

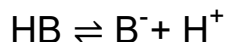
Arrhenius erkannte, dass die sauren Eigenschaften einer Lösung durch H^+ -Ionen, die basischen durch OH^- -Ionen zustande kommen. Vereint man Säure und Base, entsteht eine Lösung, die weder basisch noch sauer reagiert. Es bildet sich eine neutrale Lösung, die sich wie eine entsprechende Salzlösung verhält. Dieser Vorgang wird Neutralisation genannt.

1.2 Definition nach Brønsted

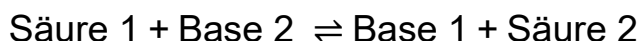
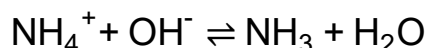
Brønsted (1923) definiert Säuren und Basen folgendermaßen:

Säuren sind Protonen-Donatoren, d. h. sie können Protonen abgeben; Basen sind Protonen-Akzeptoren, d. h. sie können Protonen aufnehmen.

Gibt eine Säure ein Proton ab, so entsteht eine Base (= Säure-Rest). Daher kommt der Begriff korrespondierendes/konjugiertes Säure-Base-Paar.



Eine Säure-Base-Reaktion ist gekennzeichnet durch die Übertragung eines Protons von der Säure auf die Base. Ein Beispiel für eine Säure-Base-Reaktion ist:



Je leichter die Säure ein Proton abgibt, desto stärker ist sie. Je lieber die Base ein Proton aufnimmt, desto stärker ist sie.

1.3 Definition nach Lewis

Lewis' Konzept definiert Säuren und Basen unabhängig von Protonen. Er definiert:

Lewis-Säuren sind Elektronenpaar-Akzeptoren, also elektrophile Teilchen wie Ionen oder Moleküle mit mindestens einer Elektronenpaar-Lücke (leeres Valenz-Orbital), z. B. BF_3 , AlCl_3 . Lewis-Basen sind Elektronenpaar-Donatoren, also nucleophile Teilchen wie Ionen und Moleküle mit mindestens einem freien Elektronenpaar.


2 Experiment


Experiment: Veranschaulichung des HSAB-Konzepts

Material:

- Leuchtkasten
- Reagenzglas-Gestell
- 2 Reagenzgläser, d= 20 mm
- 3 Pasteur-Pipetten, Hütchen

Chemikalien:

- **VE-Wasser**
 - **Kupfer(II)-sulfat** (wasserfrei)
CAS-Nr.: 7758-98-7
- 
- Gefahr
H302, H315, H318, H410
P273, P302+P352, P305+P351+P338

- **Ammoniak-Lösung**
w= 25% (konz.)
CAS-Nr.: 1336-21-6
- 
- Gefahr
H290, H314, H335, H400
P260, P273, P280, P301+P330+P331,
P303+P361+P353, P305+P351+P338

Durchführung:

1. In ein großes Reagenzglas gibt man Kupfersulfat und destilliertes Wasser. Ein kleiner Teil der Lösung wird in ein weiteres Reagenzglas gegeben als Vergleichsprobe.
2. Zu der entstandenen blauen Lösung gibt man mit der Pipette konzentrierten Ammoniak hinzu, bis sich die Lösung tiefblau färbt.

Beobachtung:

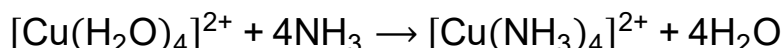
1. Die Lösung färbt sich blau
2. Die Lösung färbt sich tiefblau

Interpretation:

1. Durch Zugabe von Wasser zum Kupfersulfat bildet sich der blaue Kupfertetraqua-Komplex



2. Durch Zugabe von konzentriertem Ammoniak bildet sich der tiefblaue Kupfertetraamin-Komplex



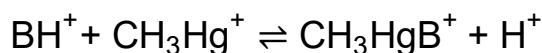
Erklärung über HSAB-Konzept: Kupfer ist eine mittel bis harte Säure. Ammoniak und Wasser sind harte Basen. Da Ammoniak im Vergleich zu Wasser aber weniger hart ist, verbindet sich Kupfer mit Ammoniak, da sich weiche Säuren bevorzugt mit weichen Basen verbinden und harte Säuren bevorzugt mit harten Basen.

3 Pearsons Säure-Base-Konzept – das HSAB-Konzept

3.1 Klassifizierung von Basen und Säuren als „hart“ oder „weich“

3.1.1 Klassifizierung einer Base

Eine Base wird als „hart“ oder „weich“ gekennzeichnet, je nachdem, wie sie sich in folgendem Gleichgewicht verhält:



Das Methylquecksilber-Kation ist eine weiche Säure, das Proton ist eine harte Säure

Eine „harte“ Base verschiebt das Gleichgewicht nach links, da das Produkt aus „harter“ Base und „weicher“ Säure nicht stabil ist. Eine „weiche“ Base verschiebt das Gleichgewicht nach rechts, da sie sich bevorzugt mit der „weichen“ Säure verbindet.

harte Basen	weiche Basen
<ul style="list-style-type: none">• fest gebundene Valenz-Elektronen	<ul style="list-style-type: none">• locker gebundene Valenz-Elektronen
<ul style="list-style-type: none">• geringe Polarisierbarkeit	<ul style="list-style-type: none">• hohe Polarisierbarkeit
<ul style="list-style-type: none">• hohe Elektro-Negativität	<ul style="list-style-type: none">• geringe Elektro-Negativität
<ul style="list-style-type: none">• hohe Ladungsdichte	<ul style="list-style-type: none">• niedrige Ladungsdichte

Tab. 1: Einteilung der Basen nach Pearson

Zwischen „harten“ und „weichen“ Basen gibt es keine klare Trennlinie, so dass es neben „harten“ und „weichen“ Basen auch im Grenzbereich liegende gibt.

harte Basen	weiche Basen
NH_3 , H_2O , ROH, CH_3COO^- , OH^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}	H^- , C_2H_4 , CN^- , CO, I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , C_6H_6 , RSH
im Grenzbereich liegende	
NO_2^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, N_2 , N_3^- , Br^- , SO_3^{2-}	

Tab. 2: Beispiele für „harte“, „weiche“ und im Grenzbereich liegende Basen

3.1.2 Klassifizierung einer Säure

Wie die Basen werden auch die Säuren in „harte“, „weiche“ und im Grenzbereich liegende unterteilt. Bildet eine Säure mit einer „harten“ Base stabilere komplexe als mit einer „weichen“ Base, wird sie als „hart“ bezeichnet. Bildet sie mit einer „weichen“ Base stabilere Komplexe, wird sie als „weich“ bezeichnet.

harte Säuren	weiche Säuren
• hohe Ladungsdichte	• niedrige Ladungsdichte
• schlecht polarisierbar	• leicht polarisierbar
• geringe Elektro-Negativität	• hohe Elektro-Negativität

Tab. 3: Einteilung der Säuren nach Pearson

Beispiele für „harte“, „weiche“ oder im Grenzbereich liegende Säuren sind Folgende:

harte Säuren	weiche Säuren
H^+ , Li^+ , AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , CO_2 , Al^{3+} , Si^{4+} , Sn^{4+}	Cu^+ , I_2 , Br_2 , Hg^{2+} , Au^+ , CH_2 , Pd^{2+} , CH_3Hg^+ , GaCl_3
im Grenzbereich liegende	
Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , SO_2	

Tab. 4: Beispiele für „harte“, „weiche“ und im Grenzbereich liegende Säuren

3.2 Theoretische Grundlagen

Je höher ein Kern geladen ist, desto weiter rutschen die Orbitale auseinander und sie rutschen weiter nach unten in Bezug auf den Abstand zum Mittelwert (Elektro-Negativität).

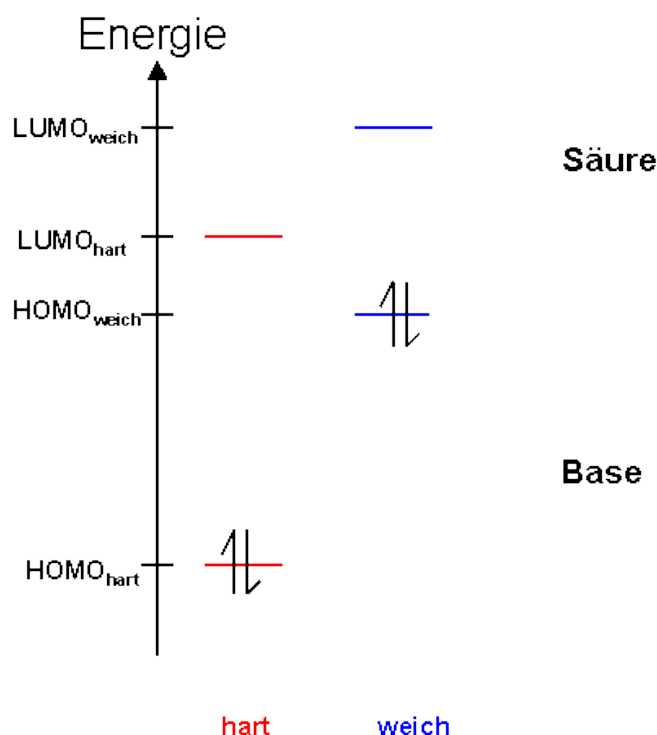


Abb. 1: HOMO und LUMO bei „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen [1]

Bindung hart-hart: Auf Grund des großen Energie-Unterschieds zwischen HOMO und LUMO findet wenig Elektronen-Transfer statt. Es kommt deshalb zu einer ladungskontrollierten Wechselwirkung. Der Komplex wird vor allem durch ionische Kräfte zusammengehalten. Das heißt „harte“ Säuren binden „harte“ Basen vor allem durch ionische Kräfte. Dies wird begünstigt durch eine hohe positive Ladung und geringe Größe (, da die elektrostatische Energie von Ionen-Paaren (Madelung Energie) dem Ionen-Abstand umgekehrt proportional ist.

Bindung weich-weich: Die ähnliche Energie von HOMO und LUMO führt zu einem starken Elektronen-Transfer vom Donor zum Akzeptor. Deshalb ist die Wechselwirkung orbitalkontrolliert (große Valenzschalen ermöglichen eine starke Überlappung der Orbitale). Die Bindungskräfte sind somit kovalent. Das heißt „weiche“ Säuren binden „weiche“ Basen vor allem durch kovalente Bindungen. Dies wird begünstigt durch ähnliche Größe und ähnliche Elektro-Negativität der Bindungspartner.

3.3 Anwendung und Gültigkeit

Das Konzept von Pearson eignet sich gut zur Vorhersage von Säure-Base-Konzepten. Allerdings ist die Gültigkeit des HSAB-Konzepts nicht absolut. Neben der Härte bzw. der Weichheit muss man auch die Säure- bzw. Basen-Stärke der Säuren und Basen mitberücksichtigen. Wenn Säuren und Basen vergleichbar stark sind, entscheidet das HSAB-Konzept.

Zusammenfassung: Pearsons Konzept ist eine Erweiterung zum Lewis-Konzept. Es besagt, dass sich „harte“ Säuren bevorzugt mit „harten“ Basen verbinden; „weiche“ Säuren verbinden sich bevorzugt mit „weichen“ Basen. Mit dem HSAB-Konzept lassen sich Vorhersagen über die Stabilität des Produktes machen.

Abschluss: *fehlt*

Quellen:

1. Riedel, E.: Moderne anorganische Chemie. 3. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, New York 2007
2. Huheey, J. E.: Anorganische Chemie. 3. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1988