

# ***HSAB-Prinzip***

**Wie kommen Metalle vor?**

**CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> vs. Cu<sub>2</sub>S, HgS, PbS**

**Welche Kombinationen führen zu hohen Oxidationsstufen?**

**XeO<sub>6</sub><sup>4-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnS<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClS<sub>4</sub><sup>-</sup>**

**Warum entsteht der Tetraamminkomplex von Kupfer?**

# *Säuren und Basen*

## *- Das Konzept der elektrolytischen Dissoziation*



**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.

***Svante Arrhenius (1859 - 1927)***

# ***Säuren und Basen***

## ***- Nachteile der Arrhenius-Theorie***

- ❖ Theorie ist auf wässrige Lösungen beschränkt
- ❖ basisches Verhalten von Verbindungen, welche keine OH-Gruppen enthalten (z.B.  $\text{NH}_3$ ) kann nicht erklärt werden
- ❖ es müssen Verbindungen postuliert werden, welche nicht existent sind (z.B.  $\text{NH}_4\text{OH}$ )

# *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<sup>-</sup>

# ***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)

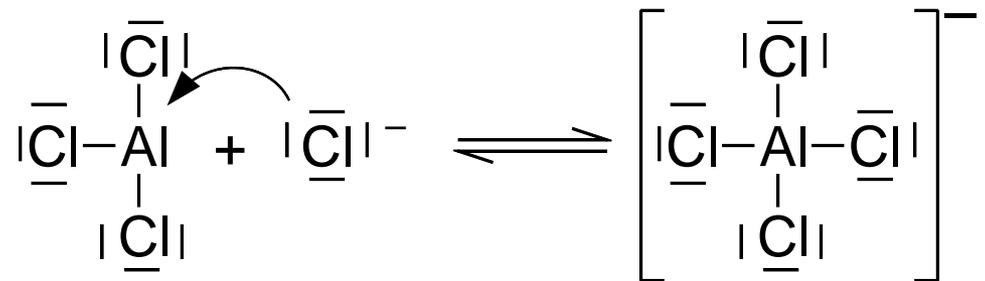
# Säuren und Basen

## - 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)
$\text{BF}_3$	$\text{F}^-$
$\text{AlH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{SO}_3$	$\text{OH}^-$
$\text{H}^+$	$\text{NH}_3$
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{CN}^-$

# 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 <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup>
[Ag(OH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O

# Lewis-Säuren und Basen

## - 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***

Elemente sind umso saurer, je positiver und je kleiner sie sind  
Elemente sind umso basischer, je negativer und je größer sie sind

$(\text{CH}_3)_2\text{O}$  schwach

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$  stark

$\text{BF}_3$  stark

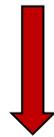
$\text{BH}_3$  schwach

# 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?

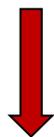
Lewis-Säure-Base Komplex ist umso stabiler, je acider die Lewis-Säure S und je basischer die Lewis-Base :B ist????



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

**Widerspruch !**

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



Einteilung ist nicht möglich

# *Lewis-Säuren und Basen*

## *- HSAB-Konzept von R. G. Pearson*

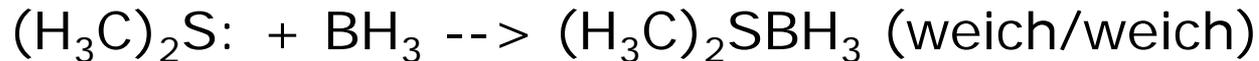
**HSAB-Prinzip:** principle of **hard** and **soft acids** and **bases**

### **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

“**harte**“ Lewis-Säuren und Basen

- schwer polarisierbar
- Bindung hat mehr ionischen Charakter ( $\text{CaF}_2$ )

“**weiche**“ Lewis-Säuren und Basen

- leicht polarisierbar
- Bindung hat mehr kovalenten Charakter ( $\text{HgI}_2$ )

# Lewis-Säuren und Basen

## - Eigenschaften von Lewis-Säuren

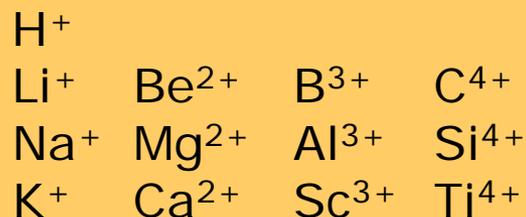
### Akzeptoratom der harten Säuren

- kleine räumliche Ausdehnung
- hohe positive Ladung
- keine nichtbindenden Valenzelektronen (Kationen mit abgeschlossener  $s^2p^6$ -Edelgasschale)

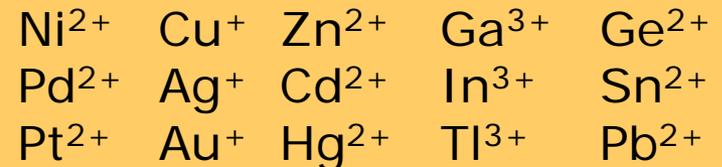
### Akzeptoratom der weichen Säuren

- große räumliche Ausdehnung
- kleine positive Ladung
- freie Valenzelektronen (Kationen ohne Edelgaskonfiguration, bevorzugt  $d^{10}$ )

#### harte Lewis-Säuren



#### weiche Lewis-Säuren



auch hart: Lanthanoiden, Actinoiden (obwohl f-Elektronen in der äußeren Schale), kleine Metallkationen, mit hoher Ladung und weniger als  $d^{10}$ : Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>

# Lewis-Säuren und Basen

## - Einfluss Ionenradius

### harte Säuren

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

Ionenradius

nimmt zu



Härte

nimmt ab



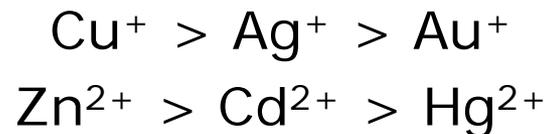
> = ist härter als

### weiche Säuren

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

Ionenradius

nimmt zu



Härte

nimmt ab

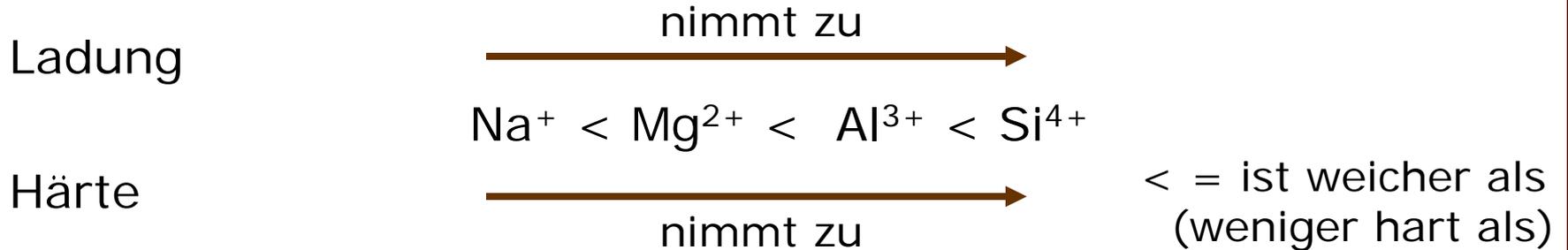


> = ist härter als

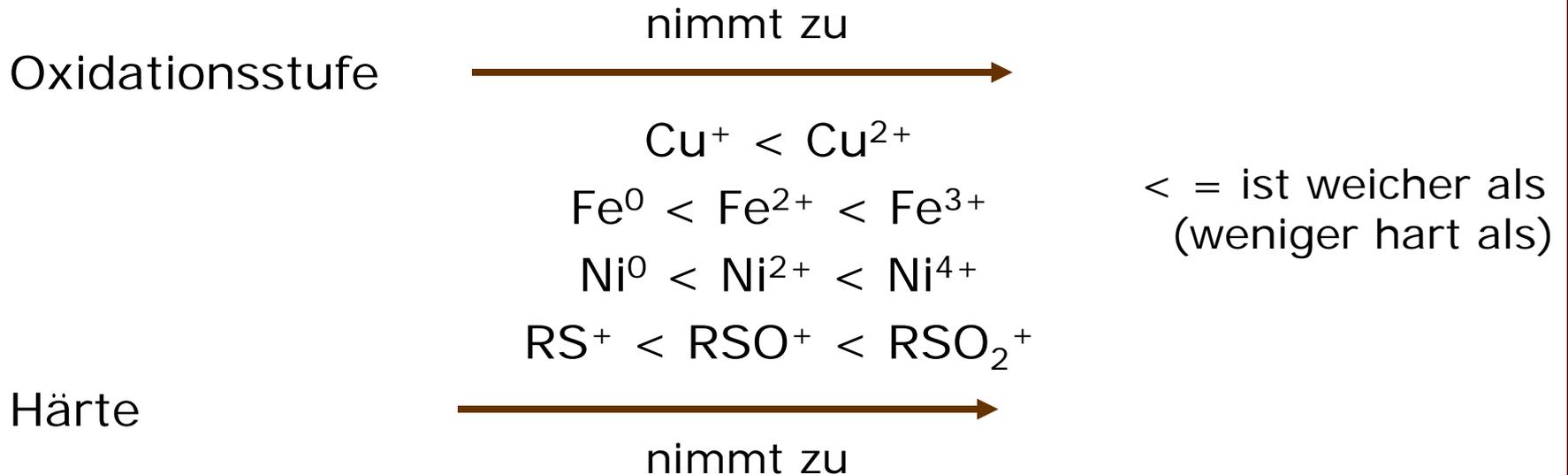
# Lewis-Säuren und Basen

## - Einfluss Ladung und Oxidationsgrad

Mit steigender Ladung nimmt die Härte zu:

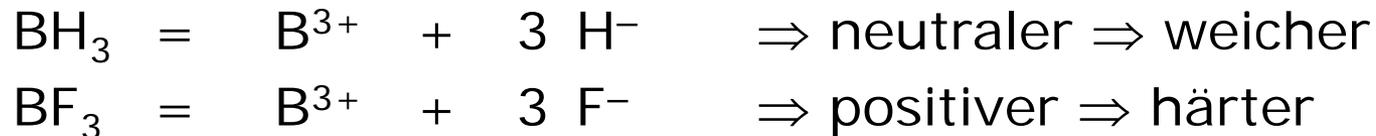


Je niedriger die Oxidationsstufe, desto weicher:



## **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.



$\text{BF}_3$  = harte Lewis-Säure (F = stark elektronegativer Ligand, zieht die Elektronen an sich, nimmt dem Zentrum also Elektronendichte weg)

$\text{BH}_3$  = 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

**Donatoratome 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 Sulfiddianion OZ -II)

**Donatoratome in Lewis-Basen:**

> = ist härter als

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  $CO$ ,  $CN^-$ ,  $PR_3$ :  $Ni(CO)_4$ ,  $[Cr(CN)_6]^{6-}$  (weich / weich)

# *Lewis-Säuren und Basen*

## *- starke Säuren und starke Basen*

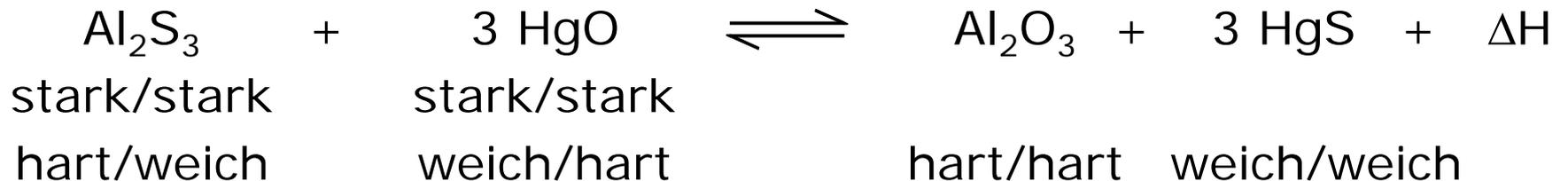
Neben der Härte und Weichheit muss natürlich auch die Stärke der Säuren und Basen berücksichtigt werden:



## HSAB-Prinzip

HSAB-Prinzip gilt besonders bei schwachen Säuren und Basen

- Hydrate, Ammoniakate
- Starke Säure und starke Base geben zumeist einen stabilen Komplex
- Schwache Säure und schwache Base: stabiler Komplex nur bei weich / weich und hart / hart



# Übungen



**Donatoratome in Lewis-Basen:**

> = ist härter als

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

hart

weich