

HSAB-Prinzip

Wie kommen Metalle vor?

CaO, MgO, Al₂O₃, CaCO₃, CaSO₄ vs. Cu₂S, HgS, PbS

Welche Kombinationen führen zu hohen Oxidationsstufen?

XeO₆⁴⁻, ClO₄⁻, MnO₄⁻, MnS₄⁻, ClS₄⁻

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. NH_3) kann nicht erklärt werden
- ❖ es müssen Verbindungen postuliert werden, welche nicht existent sind (z.B. NH_4OH)

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*)

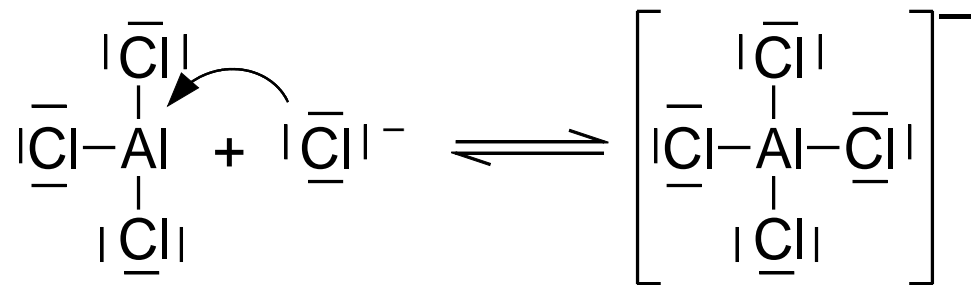
Säuren und Basen

- Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-Konzept



Säuren sind Elektronenpaar-Akzeptoren.

Basen sind Elektronenpaar-Donatoren.



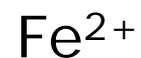
Lewis-Säure Lewis-Base

Gilbert Newton Lewis
(1875 - 1946)

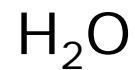
Lewis-Säuren und Basen

- Beispiele

Lewis-Säuren
(Elektronenpaar-Akzeptoren)

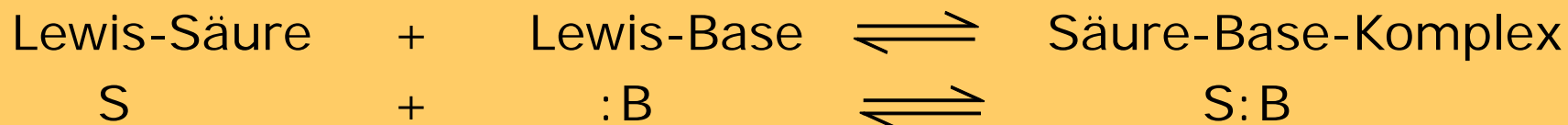


Lewis-Basen
(Elektronenpaar-Donatoren)



Lewis-Säuren und Basen

- Lewis-Säure-Base-Komplexe



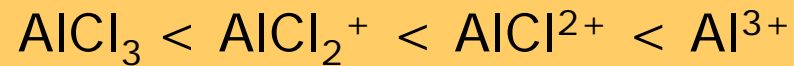
Säure-Base-Komplex = Säure-Base-Addukt =
 Koordinationsverbindung = Elektronenpaar-Akzeptor-Donator-
 Komplex

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

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

BF_3 stark

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

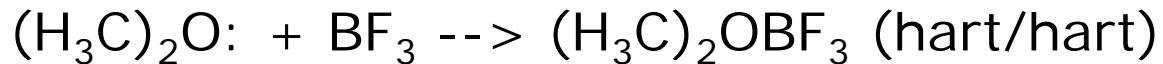
Lewis-Säuren und Basen

- HSAB-Konzept von R. G. Pearson

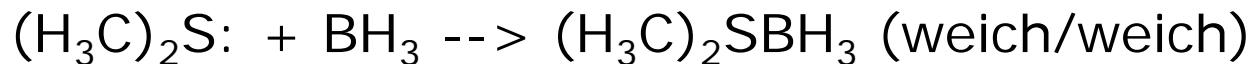
HSAB-Prinzip: principle of **hard** and **soft acids** and **bases**

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 (CaF_2)

“**weiche**“ Lewis-Säuren und Basen

- leicht polarisierbar
- Bindung hat mehr kovalenten Charakter (HgI_2)

Lewis-Säuren und Basen

- Eigenschaften von Lewis-Säuren

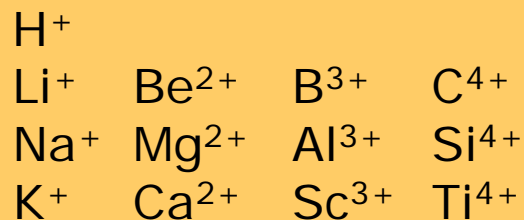
Akzeptoratom der harten Säuren

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

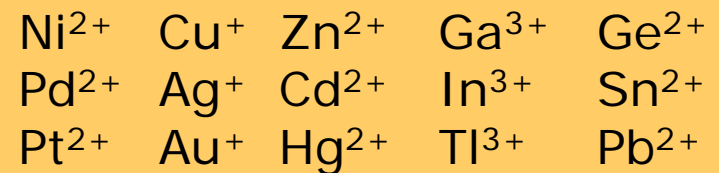
Akzeptoratom der weichen Säuren

- 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} : Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺

Lewis-Säuren und Basen

- Einfluss Ionenradius

harte Säuren

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

Ionenradius

nimmt zu



Härte

nimmt ab



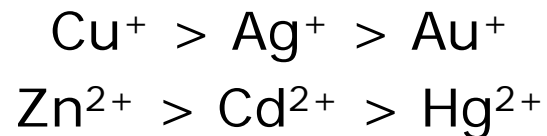
> = ist härter als

weiche Säuren

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

Ionenradius

nimmt zu



Härte

nimmt ab

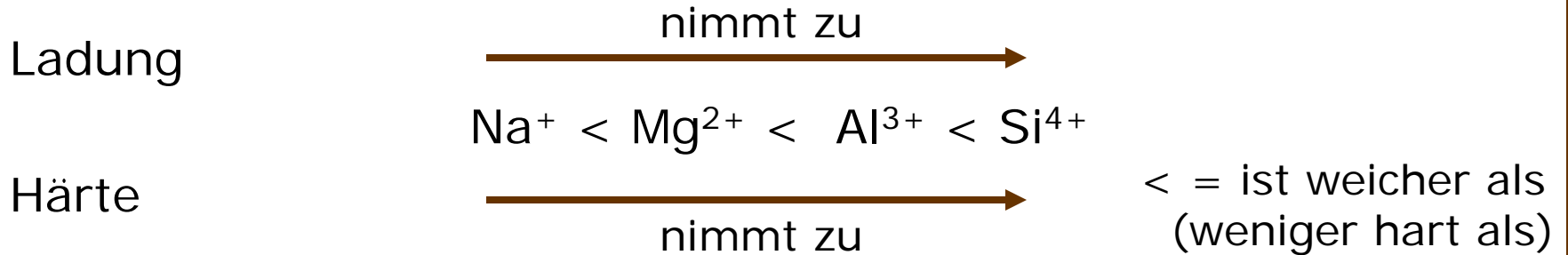


> = ist härter als

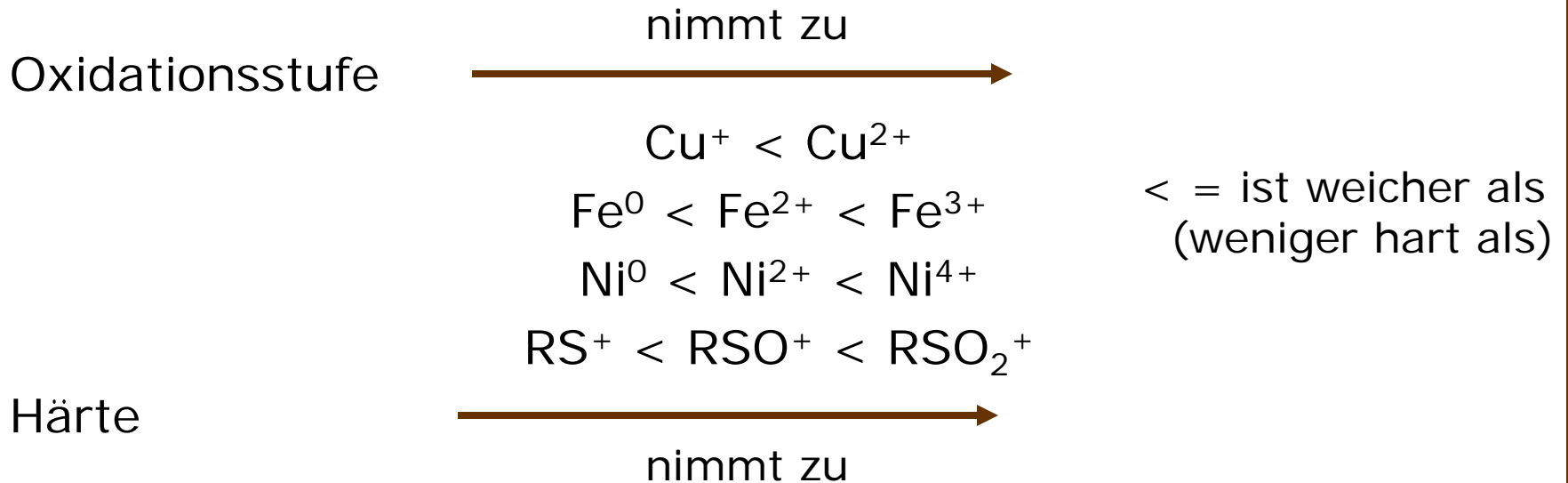
Lewis-Säuren und Basen

- Einfluss Ladung und Oxidationsgrad

Mit steigender Ladung nimmt die Härte zu:

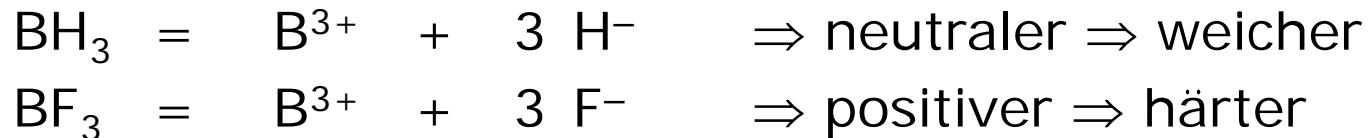


Je niedriger die Oxidationsstufe, desto weicher:



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.



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

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

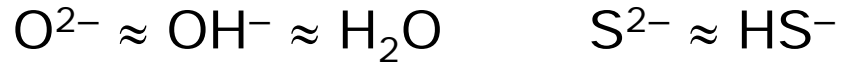


F > O > >N, Cl > Br, H > S, C > I, Se > P, Te > As > Sb

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

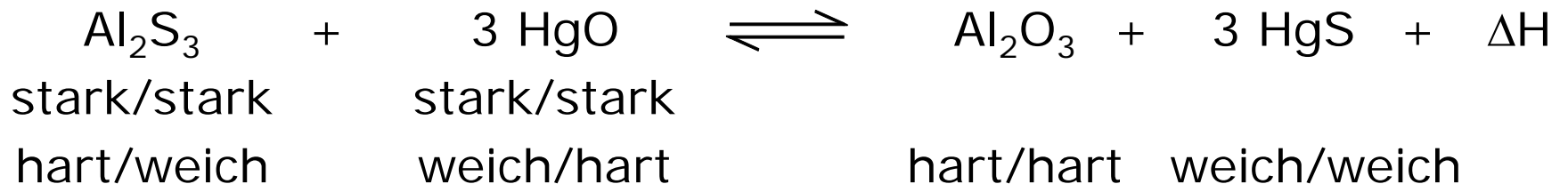
Neben der Härte und Weichheit muss natürlich auch die Stärke der Säuren und Basen berücksichtigt werden:



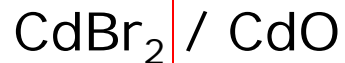
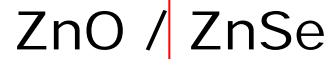
HSAB-Prinzip

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