

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007



Vortrag

im Rahmen des Lehramtsstudienganges "Chemie"
an der Philipps-Universität Marburg

Säure-Base-Theorien

gehalten von: Claudia Katthagen
Lutherstr. 4
35037 Marburg

am 09.11.1994

GLIEDERUNG

1. Einleitung

2. Frühe Geschichte

- Altertum
- Glauber

3. Robert Boyle

- Rotkohl oder Blaukraut

4. Lémery

5. Antoine Laurent Lavoisier

- Verbrennung von Schwefel
- Verbrennung von rotem Phosphor

6. Davy, Liebig, Arrhenius

7. Johannes Brönsted und Thomas Lowry

- Ammoniak-Springbrunnen

8. Gilbert Newton Lewis

- Lewis-Pumpe
- Aluminiumchlorid als Lewis-Säure

9. Ralph G. Pearson

- Stabilität von Komplexen

10. Usanovich

- Redox-Reaktion = Säure-Base ?

1. EINLEITUNG:

Ich möchte alle Anwesenden herzlich zu meinem Vortrag über die Entwicklung von Säure-Base-Theorien begrüßen und bedanke mich für Ihr und Euer Interesse.

Beginnen möchte ich mit einem Vorwort von **Johann Wolfgang von Goethe** aus seinem 'Entwurf einer Farbenlehre': "*Die Lust zum Wissen wird bei dem Menschen zuerst dadurch angeregt, daß er bedeutende Phänomene gewahrt wird, die seine Aufmerksamkeit an sich ziehen.*"

Schon immer war es das Bestreben von Wissenschaftlern die bei chemischen Reaktionen beobachtbaren Phänomene theoretisch aufzuarbeiten und allgemeine Gesetzmäßigkeiten festzustellen. Chemiker sind auf der Suche nach einem umfassenden Verständnis der Ereignisse, die tatsächlich auf atomarer Ebene ablaufen, wenn eine Reaktion abläuft und Materie von der einen Form in eine andere umgewandelt wird. Insbesondere versuchen sie einen Reaktionstyp durch eine Neudefinition so zu verallgemeinern, so daß er dann mit umfaßt, was bis dahin als ein völlig unabhängiger Reaktionstyp betrachtet wurde.

Diese Methodik möchte ich Ihnen heute in meinem Vortrag näherbringen, indem ich zeige, wie das Alltagskonzept "Säure" durch Wellen aufeinander aufbauender Erkenntnisse so verallgemeinert wurde, daß es jetzt nahezu unbeschränkt auf alle Substanzen anwendbar ist.

2. FRÜHE GESCHICHTE:

Bereits im Altertum beschrieb man den sauren Geschmack von Essig, Zitronensaft oder saurer Milch. Die erste technisch erzeugte Säure war Essigsäure. Ägypter, Griechen und Römer gewannen Speiseessig durch Luftoxidation von Wein.

Lösungen die den sauren Geschmack abschwächen konnten nannte man alkalisch, da man diese oft aus Pflanzenasche (arab.: alqaljan) gewann.

Mitte des 17. Jahrhunderts verbesserte **Johann Rudolf Glauber (1604 - 1670)** die Darstellung verschiedener Säuren und Salze. Er entdeckte, daß Salze auch bei der Reaktion von Säuren mit Metallen entstehen. Er beschrieb die Neutralisation als Schlacht: "*Ätzkali (KOH) und Salpetersäure (HNO₃) sind in ihrer Natur völlig verschieden, feindlich und entgegengesetzt... und wenn beide zusammen gebracht werden... und der eine den anderen überwältigt und vernichtet hat, kann in ihrem toten Körper weder Ätzkali noch Salpetersäure gefunden werden. Aber dasselbe ist entstanden, was beide vorher waren und aus dem sie hergestellt wurden, nämlich gewöhnlicher Salpeter (KNO₃).*" Nach Glauber wird auch heute noch Natriumsulfat als Glaubersalz bezeichnet.

3. ROBERT BOYLE

Ende des 17. Jahrhunderts beobachtete der Engländer **Robert Boyle (1627 - 1691)**, daß alle Säuren blaue Pflanzenfarbstoffe rot färben und Marmor auflösen. Alkalien verwandeln die Farbe vieler Pflanzensäfte in Grün, verursachen ein seifenartiges Gefühl auf der Haut und heben die Wirkung von Säuren auf.

Die grundlegend neue Erkenntnis hierin war, daß verschiedene Substanzen analoge Funktionen haben können.

VERSUCH 1 : Rotkohlextrakt mit Säuren und Laugen

Der Rotkohlextrakt wird durch **Kochen der Kohlblätter** in Wasser und anschließende **Filtration** erhalten. man versetzt die violette Flüssigkeit mit verschiedenen konzentrierten **NaOH-** und **HCl-Lösungen**. Es treten verschiedenen Farbabstufungen auf.

Der Rothkohlextrakt enthält den Farbstoff **Anthocyanidin**. Der **Chromophor** der Anthocyanidine ist das **Flavylium-Kation**, ein stabiles heterocyclisches System, das den **Oxonium-Sauerstoff** als starkes **Antiauxochrom** enthält.

Die rote Farbe entsteht durch Anlagerung von **Hydroxyl-Gruppen** als **Auxochrome**. Die π -Elektronen sind über das gesamte Molekül einschließlich der Substituenten delokalisiert.

Die zu beobachtende Farbvertiefung von **rot** (pH = 2, **Kation**) über **violett** (pH = 7, **Anhydrobase**, 2 tautomere Formen) nach **blau** (pH = 9, **Anion**) wird durch eine **Erhöhung des +M-Effektes** der Auxochrome infolge der **Deprotonierung** der Hydroxyl-Gruppen hervorgerufen.

Die **stark basische** Lösung enthält anionische Salze des **Chalkons**. Sie bilden sich durch **Addition von Hydroxid-Ionen** an den Flavylium-Ring und nachfolgende **Ringöffnung** des so erhaltenen **Halbacetals**, der Pseudobase, zum Hydroxy-Keton (=Chalkon).

Die Ringöffnung ist **reversibel** (durch Erniedrigung des pH-Wertes).

Man nahm lange an, daß die **Farbe von Blüten** in erster Linie von der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration des Zellsaftes bestimmt wird, zumal die rote Rose und die blaue Kornblume dasselbe Anthocyan, das Cyanidin, enthalten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Farbvariation und die Stabilisierung von Anthocyanen auf **Selbstassoziation**, **Copigmentierung** mit Flavonon und **sandwichartige Stapelung** zurückgeführt werden kann.

4. LÉMERY

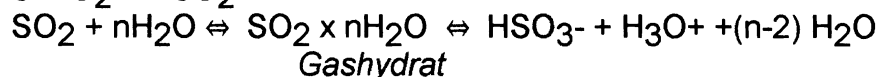
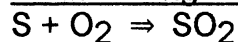
Nicolas Lémery beschrieb die Säurewirkung durch den Enthalt von "spitzigen Teilchen", die in Verbindung mit den als "Poren" angesehen Basen zu "abgerundeten" Salzteilchen reagieren

5. ANTOINE LAURENT LAVOISIER

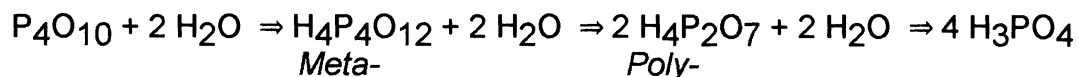
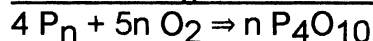
Nachdem, durch die Entdeckung des Wasserstoffs 1766 und die Beschreibung von Sauerstoff als Gas das die Verbrennung unterhält (= Feuerluft) 1771, neue Voraussetzungen geschaffen worden waren, stellte der Franzose **Antoine Laurent Lavoisier (1743 - 1794)** um das Jahr 1780 fest, daß verschiedene Elemente wie Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel an der Luft zu Oxiden verbrennen, die dann mit Wasser zu Säuren reagieren. Er führte daher den namen Oxygenium für das Gas Sauerstoff ein (Griech.: oxy = sauer, gennan = erschaffen)

VERSUCH 2 : Verbrennung von Schwefel und Phosphor in Sauerstoffatmosphäre

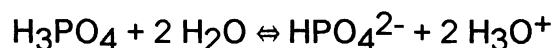
Verbrennung von Schwefel:



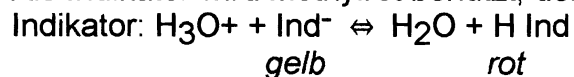
Verbrennung von rotem Phosphor:



Orthophosphorsäure



Als Indikator wird Methylrot benutzt, der



Hier wird ein heute alltäglicher Vorgang nämlich die Entstehung des sauren Regen nachvollzogen.

Andererseits kannte man 1800 bereits Verbindungen, die saure Lösungen ergeben, obwohl sie keinen Sauerstoff enthalten. Beispiele sind Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

6. DAVY, LIEBIG, ARRHEINIUS

Die Theorie von Lavoisier wurde jedoch bald widerlegt als **H. Davy (1778 - 1829)** herausfand das Salzsäure eine Verbindung aus Chlor und Wasserstoff ist. Er postulierte bereits das der Wasserstoff die sauren Eigenschaften hervorruft, aber er gelang damit nicht zum Durchbruch. Erst als **Justus von Liebig (1803 - 1873)** titrimetrisch bestimmte, daß der Sauerstoffgehalt keinen Einfluß auf die Neutralisationsäquivalente besitzt und daß bei organischen Säuren ein Teil des Wasserstoffes durch Metalle ersetzbar ist, wurde nach einer neuen Formulierung gesucht.

Die Theorie die bis heute noch gebräuchlich ist, stammt vom Schweden **Svante Arrhenius (1859 - 1927)**. Er stellte 1887 die Theorie der elektrolytischen Dissoziation auf, nach der Säuren und Basen wie folgt definiert werden: Säuren sind Stoffe, die die Fähigkeit besitzen in Wasser zu Wasserstoff-Ionen und Säurerest-Ionen zu dissoziieren. Basen dissoziieren in Wasser zu Metall-Ionen und Hydroxid-Ionen.

evt. Versuch : Leitfähigkeitsmessung

7. JOHANNES BRÖNSTED UND THOMAS LOWRY

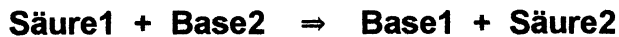
Im Jahr 1923 schlug der dänische Chemiker **Johannes Brønsted** und der englische Chemiker **Thomas Lowry** unabhängig voneinander eine weiter gefaßte Definition für Säuren und Basen vor. Ihre Schlußfolgerungen gingen auf die Beobachtung zurück, daß die Neutralisationsreaktion zwischen Ammoniak und Chlorwasserstoff zu Ammoniumchlorid auch in Abwesenheit von Wasser in der Gasphase geschieht.

Nach der Brønsted/Lowry-Definition ist eine Säure ein Protonendonator und eine Base ein Protonenakzeptor. Diese Definition ist vom Lösungsmittel unabhängig und über das wässrige System hinaus gültig.

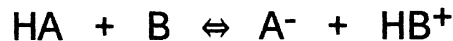
Im Zusammenhang mit Säure-Base-Reaktionen bezeichnet der Begriff "Proton" das gleiche wie ein Wasserstoffion H^+ . Ein Wasserstoffatom besteht aus einem Proton das von einem Elektron umgeben ist, so daß der Verlust des Elektron lediglich ein Proton H^+ zurückläßt.

Ein Säureteilchen kann natürlich nur dann ein Proton abgeben, wenn eine Base als Reaktionspartner ein Proton aufnimmt. Man nennt ein eine Säure und eine Base, die sich nur durch in der Anzahl der Protonen unterscheiden, ein korrespondierendes Säure-Base Paar.

Allgemeine Formulierung:



korrespondierend



korrespondierend

A: acid, Säure B: Base

Wasser dient aufgrund seines Ampholytcharakters oft sowohl als korrespondierende Säure als auch als korrespondierende Base.

Eine typische Brönstedt-Säure und ihre Reaktion mit Wasser möchte ich Ihnen nun zeigen

VERSUCH 3: Brönstedt-Springbrunnen (NH₃)

Nachteile:

-gilt nur für Säuren die H⁺ enthalten

8. GILBERT NEWTON LEWIS

Jetzt ist die Säure-Base-Reaktion vom Proton abhängig. Gibt es nicht eine noch allgemeinere Formulierung die alle bisherigen Konzepte einschließt und sie für protonenfreie Substanzen erweitert?

Genau das besagt die Formulierung von **Gilbert Newton Lewis (1875 - 1946)**.

Wässrige Säurelösungen verfärben Säure-Base-Indikatoren. Die gleichen Farbänderungen treten bei einer Reihe von Substanzen wie Aluminiumchlorid, Borfluorid und Schwefeltrioxid in nichtwässrigen Lösungsmitteln auf, obwohl diese nach Brönsted keine Säuren sind.

Aus diesen Beobachtungen erkannte Lewis, daß in solchen sauer wirkenden Teilchen Atome mit einer unvollständig besetzten äußeren Elektronenschale vorliegen. Diese Lewis-Säuren können ein Elektronenpaar von einem anderen Atom aufnehmen, wobei sich eine Elektronenpaarbindung bildet. Lewis-Säuren sind *elektrophil*.

Unter einer Lewis-Base versteht man ein Teilchen, das ein freies Elektronenpaar für eine Elektronenpaarbindung zur Verfügung stellen kann. Als Elektronenpaardonatoren sind Lewis-Basen *nucleophile* Teilchen.

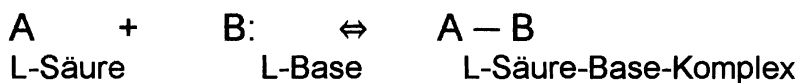
Hier decken sich die Definitionen von Brönsted und Lewis, denn auch eine Brönsted-Base muß zur Aufnahme eines Protons ein freies Elektronenpaar besitzen.

VERSUCH 4: Lewis-Springbrunnen

Kohlendioxid ist eine Lewis-Säure aber keine Brönsted-Säure. Ein Beispiel für die Reaktion im Sinne der Lewis-Säure zeigt die Reaktion von Kohlendioxid mit Hydroxid-Ionen: Ein einsames Elektronenpaar des Hydroxid-Ions dringt in die Orbitale des Kohlenstoffatoms ein, drängt die Elektronen einer der C=O-Doppelbindungen auf das Sauerstoffatom zurück und bildet eine neue C-O-Bindung aus. Das Ergebnis ist das HCO_3^- -Ion, dem nur ein Proton fehlt zur Kohlensäure. Das Kohlenstoffatom des CO_2 -Moleküls hat ein einsames Elektronenpaar bei der Reaktion aufgenommen und ist deshalb eine Lewis-Säure.

VERSUCH 5: AlCl_3 als Lewis-Säure

Wie im letzten Versuch deutlich wurde, bildet sich ein Säure-Base-Komplex.



Die organische Base Pyridin konkurriert um die Bindung des AlCl_3 . Als stärkere Base löst es AlCl_3 aus der Bindung mit Kristallviolett. Es kommt zur Auflösung des einen und Bildung eines neuen Komplexes (Rückreaktion).

Nachteile:

Üblicherweise als Säure bezeichnete Stoffe wie Chlorwasserstoff sind keine Lewis-Säuren. Erst das H^+ -Ion ist ein Elektronenpaarakzeptor.

Die Säurestärke von Lewis-Säuren kann nicht quantitativ durch Säurekonstanten beschrieben werden, d.h. es kann im voraus keine Aussage über die Richtung der Reaktion bzw. Lage des Gleichgewichtes gemacht werden.

Abgrenzung zu Redox-Reaktionen nicht immer eindeutig

9. RALPH G. PEARSON

Eine Klassifizierung für Lewis-Säuren und -Basen wurde von **Ralph G. Pearson 1963** entworfen. Er stellt harte und weiche Säuren harte und weiche Basen gegenüber, das sogenannte HSAB-Konzept. Anhand diesem können Lewis-Addukte ähnlich den Brönsted-Säuren und-Basen in eine Stabilitätsreihe eingeordnet werden. Es beruht auf einer von Komplexchemikern vorgenommenen Einteilung von Metall-Ionen und Liganden. Die Metallionen der Klasse a umfassen Kationen der Alkali- u. Erdalkali-metalle und der leichten Übergangsmetalle in höheren Oxidationsstufen, sowie das Wasserstoffion H^+ . Liganden die die Tendenz haben sich bevorzugt mit diesen Metall-Kationen zu verbinden, zählen hier zur Klasse a. Darunter fallen vor allem Liganden, deren Zentralatome N, O oder F sind. Die Klasse b der Metall-Ionen beinhaltet solche der schweren Übergangsmetalle sowie Ionen in niedrigen Oxidationsstufen. Liganden der Klasse b haben als Zentralatome z.B. S, P oder As.

Ordnungskriterien:

- Polarisierbarkeit, d.h. Deformierbarkeit der Elektronenhülle von Atomen unter Einfluß eines elektrischen Feldes (z.B. geladener Ionen) und
- Die Elektronegativität der Reaktionspartner.

Zugrundeliegende Beobachtungen: Wenn beide Reaktionspartner entweder

- hohe Elektronegativitäten bzw. kleine Polarisierbarkeiten oder
- niedrige Elektronegativitäten bzw. hohe Polarisierbarkeiten aufweisen.

Dies spiegelt Faustregel präparativer Chemie wieder: Stabilisierung eines Elementes in einer hohen Oxidationszahl als Fluorid oder Oxid, in niedrigem Oxidationszustand als Iodid oder Sulfid.

Regeln:

Hauptgruppenelemente = Mit steigender Ordnungszahl nimmt Polarisierbarkeit zu und Elektronegativität ab

Nebengruppenelemente = Mit steigender Ordnungszahl nehmen Polarisierbarkeit und Elektronegativität zu.

Nachteile:

- nur qualitative Aussagen
- nicht auf alle Säure-Base-Reaktionen anwendbar / Allgemeingültigkeit
- z.B. Reaktion H^+ (hart) + CN^- (weich) \rightleftharpoons HCN (stabiles Addukt)
- Verwechslung hart/weich mit stark/schwach

Vorteil:

- In weiten Bereichen vor allem Komplexchemie und Organik sehr nützlich um präparative Ergebnisse vor auszuplanen und Lernprozesse zu rationalisieren

Lewis = "Erfinder" der Aktivitäten

Harte Säuren sind Lewis-Säuren mit geringer Polarisierbarkeit. Dies gilt für kleine und hochgeladene Kationen (+) sowie Moleküle, in denen der Elektronegativere Bindungspartner eine hohe positive Ladung am Zentralatom induziert.

Harte Basen sind Lewis-Basen mit großer Elektronegativität und entsprechend geringer Polarisierbarkeit.

Weiche Säuren sind Lewis-Säuren mit hoher Polarisierbarkeit, wie sie in Kationen mit niedriger Ladung und großem Radius bzw. in Atomen und Molekülen mit besetzten äußeren Orbitalen (leicht entfernbare Valenzelektronen) auftritt.

Weiche Basen sind Lewis-Basen mit geringer Elektronegativität und größerer Polarisierbarkeit.

Harte Säuren reagieren *bevorzugt* mit **harten Basen** !

Weiche Säuren reagieren *bevorzugt* mit **weichen Basen** !

Harte Säuren bilden mit **harten Basen** überwiegend **ionisch** aufgebaute Verbindungen.

Weiche Säuren bilden mit **weichen Basen** überwiegend **kovalent** aufgebaute Verbindungen.

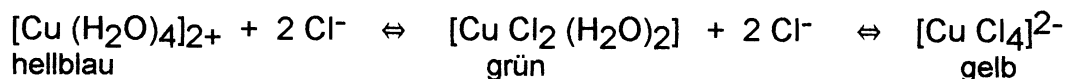
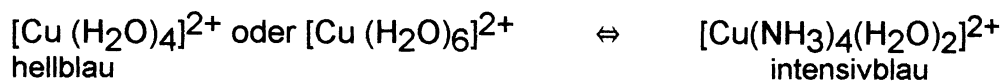
Hart-weich Kombinationen führen zu unterschiedlichen Bindungsweisen der Reaktionspartner, sie zeigen sich in einer verminderten Reaktionsfähigkeit und einer **Destabilisierung** des Säure-Base-Reaktionsproduktes.

Versuch 5: Stabilität von Komplexen

Kupfersulfat-Lösung (0,1 mol/l) wird mit Ammoniumnitrat (10g) versetzt, damit kein Kupferhydroxid ausfällt. (Vermeidung von OH⁻-Ionen)

Anschließend gibt man eine zunehmende Menge einer NH₃-Lösung zu (0,1 mol/l)

Kupferkomplexe



Die Farbigkeit der Komplexe von Übergangsmetallen entsteht durch Anregung von π -Elektronen. Sie ist abhängig von der Größe der Ligandenfeldaufspaltung die vom jeweiligen Liganden bestimmt wird. Daher kann man bei den vorliegenden Kupferkomplexen mit dem Auge entscheiden, welcher Komplex vorliegt.

10. USANOVICH

Die von Usanovich gegebene Definition ist für nicht russisch sprechende Chemiker relativ unzulänglich und im Original sehr weitschweifig und umständlich. Wenn man sie auf den kürzesten Nenner bringen will kann man sagen:

Säure = Loch
Base = Elektron

Das heißt eine **Säure** ist jede chemische Verbindung, die mit Basen reagiert, indem sie Kationen abgibt oder Anionen bzw. Elektronen aufnimmt. Entsprechend ist eine **Base** jede chemische Verbindung, die mit Säuren reagiert, Anionen oder Elektronen abgibt oder sich mit Kationen vereinigt.

**Eine fundamentale Säure ist eine Leerstelle im Orbital,
eine fundamentale Base ist ein einziges Elektron.**

Diese Säure-Base-Theorie enthält alle Säure-Base-Reaktionen nach Lewis **und** alle Redoxreaktionen.

11. ZUSAMMENFASSUNG

Der historische Trend, der die Entwicklung der Konzepte von Säure und Base kennzeichnete, rückt zunehmend die Rolle der Elektronen in den Mittelpunkt:

Arrhenius: kein Elektron - Brönsted: Protonen - Lewis: Elektronenpaare

Reaktionen von Radikalen sind Reaktionen von einzelnen Elektronen, also braucht man auch eine Definition für Reaktionen bei denen 1 Elektron beteiligt ist. Die Loch / Elektron - Definition von Usanovich löst dieses Problem und steht im Einklang mit Lewis' Definitionen. Jetzt enthält jeder Lewis - Elektronendonator zwei Usanovich - Basen. Die Ausweitung dieser Definition auf Redoxsysteme bedeute, daß ein Reduktionsmittel ein Elektronendonator und somit Quelle einer Usanovich-Base ist, während ein Oxidationsmittel als Elektronenakzeptor als eine Usanovich-Säure angesehen werden kann.

Aus dieser sehr grundsätzlichen Sicht bestehen alle Phänomene der chemischen Welt lediglich in der Reaktion der Gattung Säure mit der Gattung Base.

ENDE:

***So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.
Man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.***

Johann Wolfgang von Goethe "Italienreise" (1787)

Säure-Base-Theorien

Einleitung:

Johann Wolfgang von Goethe

aus seinem `Entwurf einer Farbenlehre`:

"Die Lust zum Wissen wird bei dem Menschen zuerst dadurch angeregt, daß er bedeutende Phänomene gewahr wird, die seine Aufmerksamkeit an sich ziehen."

Ziele wissenschaftlichen Arbeitens:

- Aufstellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten für beobachtete Phänomene
- Erlangung eines umfassenden Verständnisses der Reaktionsabläufe auf atomarer Ebene
- Neudefinition von Reaktionstypen zur allgemeineren Verwendung

So wurde auch das Alltagskonzept "Säure" durch Wellen aufeinander aufbauender Erkenntnisse so verallgemeinert, daß es jetzt nahezu unbeschränkt auf alle Substanzen anwendbar ist.

Frühe Geschichte

Altertum: Saurer Geschmack von Essig, Zitronensaft und saurer Milch

Erste technisch erzeugte Säure ist Essigsäure
Ägypter, Griechen und Römer: Speiseessig aus
Luftoxidation von Wein

Lösungen, die sauren Geschmack abdämpfen konnten, nannte man alkalisch (arab.: alqaljan = aus Pflanzenasche gewonnen)

Johann Rudolf Glauber (1604 - 1670):

Beschreibt die Neutralisation als Schlacht:

"Ätzkali (KOH) und Salpetersäure (HNO₃) sind in ihrer Natur völlig verschieden, feindlich und entgegengesetzt... und wenn beide zusammen gebracht werden... und der eine den anderen überwältigt und vernichtet hat, kann in ihrem toten Körper weder Ätzkali noch Salpetersäure gefunden werden. Aber dasselbe ist entstanden, was beide vorher waren und aus dem sie hergestellt wurden, nämlich gewöhnlicher Salpeter (KNO₃)."

Nach Glauber wird auch heute noch Natriumsulfat als Glaubersalz bezeichnet.

Robert Boyle (1627 - 1691):

Säuren färben blaue Pflanzenfarbstoffe rot und lösen Marmor auf.

Alkalien verwandeln die Farbe vieler Pflanzensäfte in Grün, verursachen ein seifenartiges Gefühl auf der Haut und heben die Wirkung von Säuren auf.

Grundlegend neu an dieser Formulierung war, daß verschiedene Substanzen analoge Funktionen haben können.

Versuch 1: Rotkohl oder Blaukraut ?

- Farbstoffgruppe: Anthocyanidine
- Chromophor: Flavylium-Kation
stabiles heterocyclisches System
- Oxoniumion ist starkes Antiauxochrom
- Rote Farbtöne entstehen durch Anlagerung von Hydroxyl-Gruppen als Auxochrome.
- π -Elektronen sind über das gesamte Molekül einschließlich Substituenten delokalisiert.

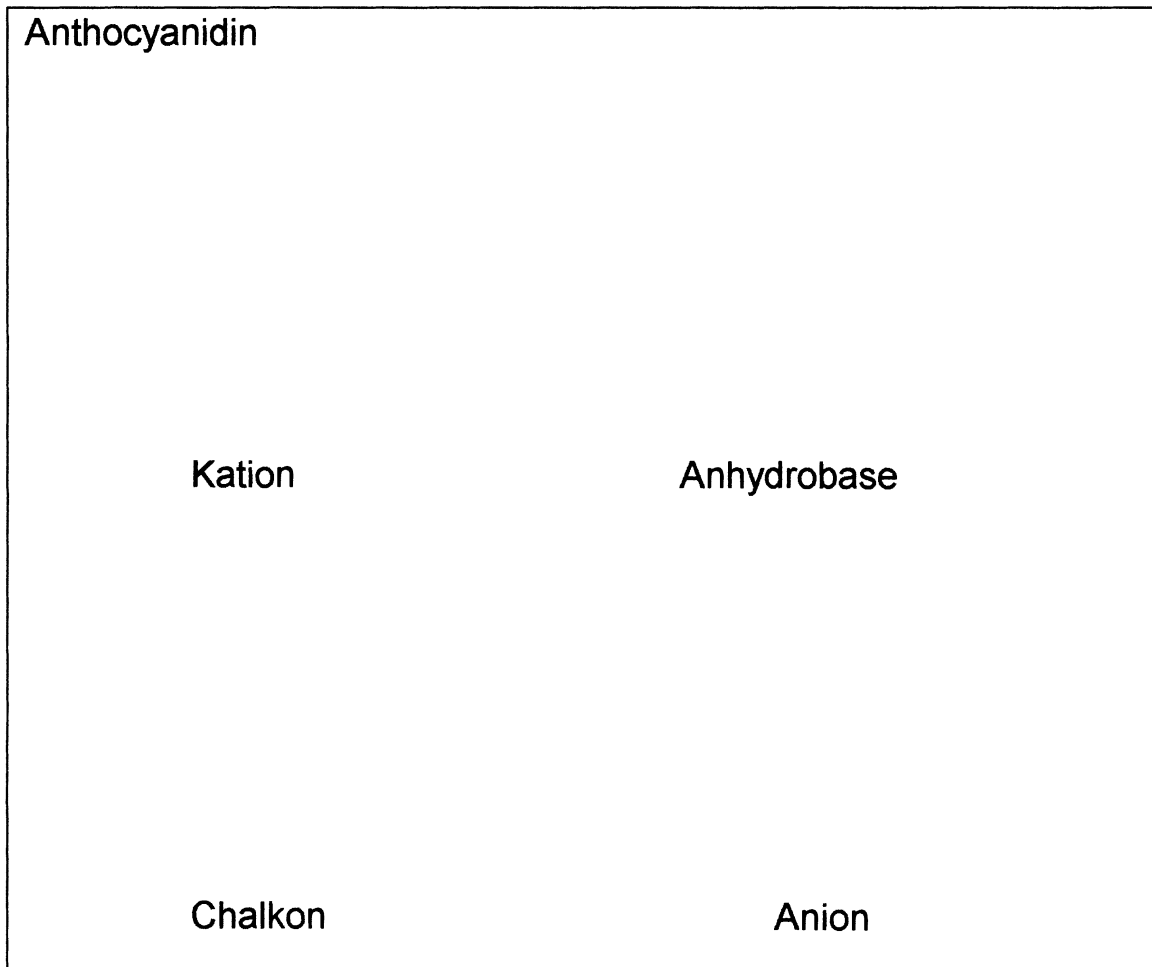
pH \leq 2: rote Farbe = Kation (protoniert)

pH \approx 4: stabile violette Farbe = Anhydrobase

pH \approx 7: blau = Anion (neutral)

pH \approx 13: gelb = Chalkon (Hydroxyketon)

pH 9-12: Mischfarbe blaues Anion/gelbes Chalkon

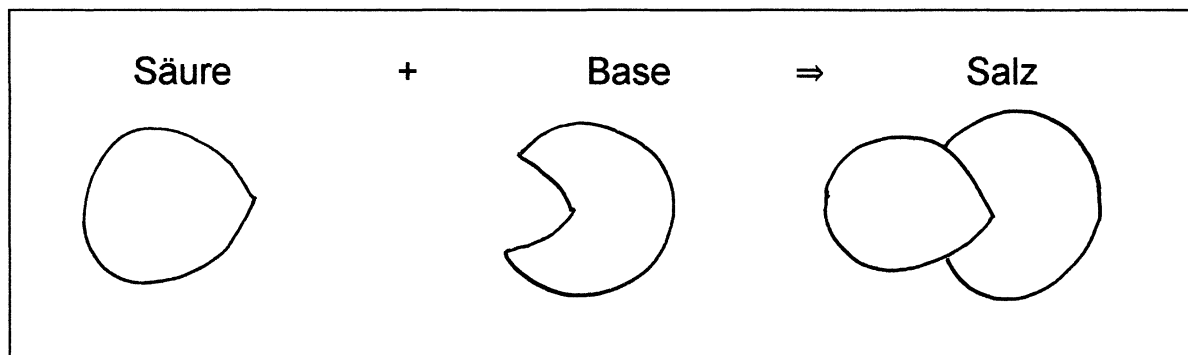


Nicolas Lémery beschrieb 1754 die Säurewirkung folgendermaßen:

"Es beruht die säuerliche Schärfe einer Flüssigkeit in seinen spitzigen Teilchen, welche in Bewegung sind..."

Man darf sie nur schmecken, so wird man gleich so urteilen, denn es verursacht auf der Zunge solche Stiche, welche man von ganz scharf zugespitzten Materialien empfängt."

Basen stellte er sich mit Poren versehen vor, so daß bei der Vereinigung von Säure und Base ein "abgerundetes" Salz entstehe:



Antoine Laurent LAVOISIER (1743 - 1794)

Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel nehmen beim Verbrennen in "Feuerluft" an Gewicht zu und die Luft im Raum vermindert sich um den "gebundenen" Teil.

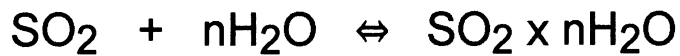
Entstandene Stoffe (Oxide), reagieren in Wasser gelöst sauer.

Neuer Name Oxygenium für die "Feuerluft"
(=Sauerstoff, griech.: *oxys* = sauer, *gennan* = erschaffen), da Lavoisier den Sauerstoff als das "saure Prinzip" deutete.

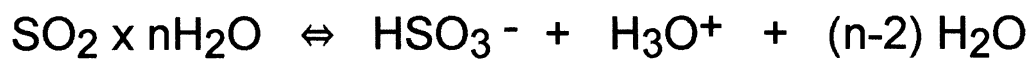
Neue Erkenntnis: Die Zusammensetzung eines Stoffes ist für die Art der Reaktion verantwortlich.

Versuch 2: Verbrennung von Schwefel und Phosphor in Sauerstoffatmosphäre

Verbrennung von Schwefel:



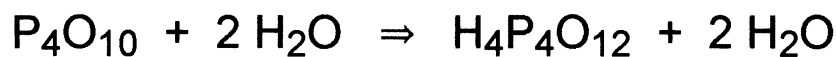
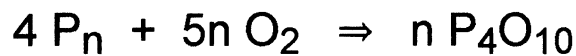
Gashydrat



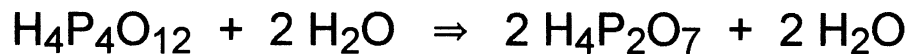
Gashydrat

Hydrogensulfit

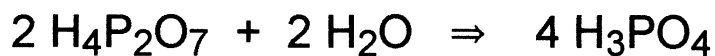
Verbrennung von rotem Phosphor:



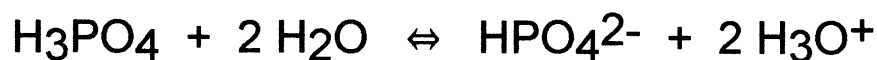
Metaphosphorsäure



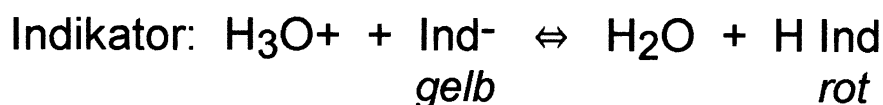
Polyphosphorsäure



Orthophosphorsäure



Dissoziation



Indikatoren sind schwache (organ.) Säuren deren Basen eine charakteristisch andere Farbe aufweisen.

H. Davy (1778 - 1829)

Salzsäure ist eine Verbindung aus Chlor und Wasserstoff.

Justus von Liebig (1803 - 1873)

Sauerstoffgehalt hat keinen Einfluß auf die Neutrlisationsäquivalente.
Wasserstoffanteil organischer Säuren ist durch Metalle ersetzbar.

Suche nach neuer Formulierung:

Svante Arrhenius (1887)

"Theorie der elektrolytischen Dissoziation":

Säuren dissoziieren im Wasser zu Wasserstoff-Ionen und Säurerest-Ionen:



Basen dissoziieren zu Hydroxid-Ionen und Metall-Ionen:



Weiter gefaßte Definition für Säuren und Basen **1923**:

Johannes BRÖNSTED und Thomas LOWRY

Beobachtung:

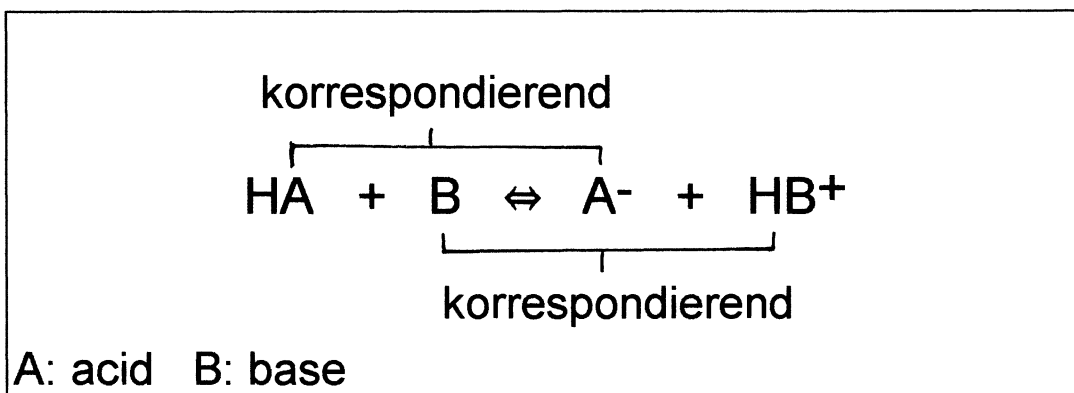
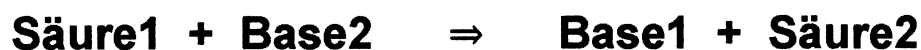
Neutralisationsreaktion zwischen Ammoniak und Chlorwasserstoff zu neutralem Ammoniumchlorid erfolgt auch in Abwesenheit von Wasser in der Gasphase.

Brönsted/Lowry-Definition:

Säure = Protonendonator

Base = Protonenakzeptor

Protonenspender braucht Protonenempfänger
→ korrespondierende Säure-Base-Paare



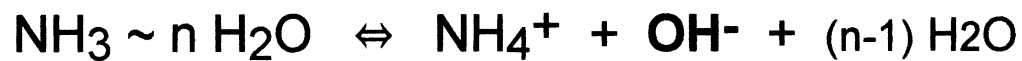
Definition erweitert Säure-Base-Begriff für alle protonenhaltigen Lösungsmittel.

Wasser dient aufgrund seines Ampholytcharakters oft sowohl als korrespondierende Säure als auch als korrespondierende Base.

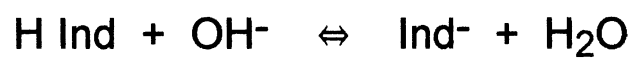
Versuch 3: Brönsted-Springbrunnen

Treibende Kraft für Springbrunnen:

Hohe Löslichkeit von NH_3 in Wasser \rightarrow Vakuum



Indikator Phenolphthalein:



farblos

violett

Säure-Base-Paar 1: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$

Säure-Base-Paar 2: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$

Nachteil;

Säure-Base-Reaktion vom Proton abhängig

Gilbert Newton LEWIS (1875 - 1946):

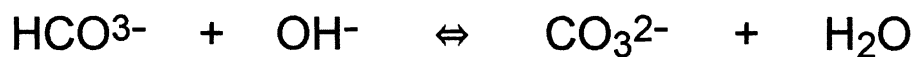
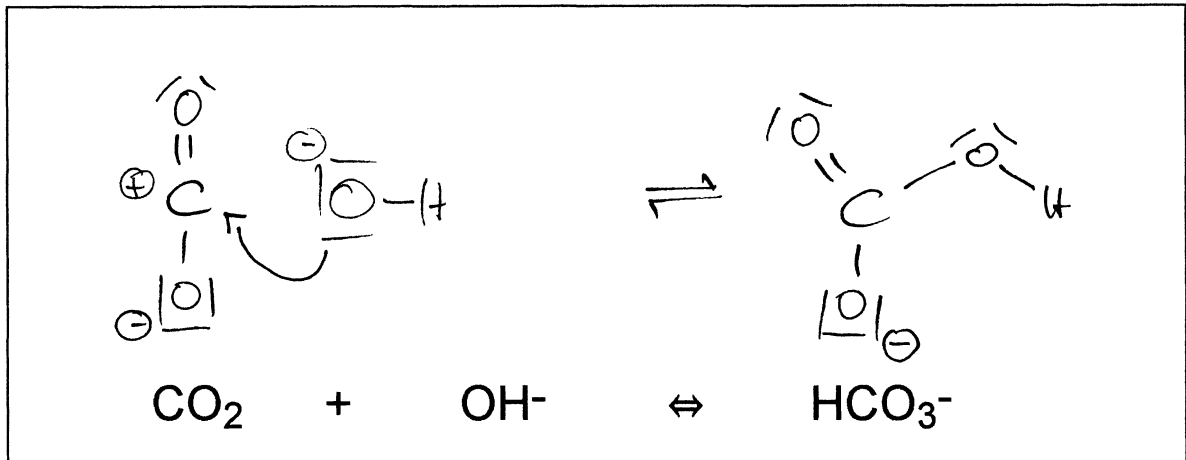
Noch allgemeinere Formulierung, die alle bisherigen Konzepte einschließt und für protonenfreie Systeme erweitert.

Beobachtung:

Substanzen, wie AlCl_3 , BF_3 und SO_3 verfärben Säure-Base-Indikatoren analog wässrigen Säurelösungen.

Gemeinsamkeit der sauer wirkenden Teilchen ist eine unvollständig besetzte äußere Elektronenschale. Diese Lewis-Säuren können ein Elektronenpaar von einem anderen Atom aufnehmen, wobei sich eine Elektronenpaarbindung ausbildet. Lewis-Säuren sind elektrophil.

Entsprechend stellt eine Lewis-Base ein Elektronenpaar zur Verfügung, da es sich um nucleophile Teilchen handelt. Hier decken sich Brønsted- und Lewis-Definition., denn auch eine Brønsted-Base muß zur Aufnahme eines Elektrons ein freies Elektronenpaar besitzen.

Gilbert Newton LEWIS (1875 - 1946):**Versuch 4: Die Lewis-Pumpe**

Nach Brönsted ist Kohlendioxid keine Säure.

Als Lewis-Säure nimmt das CO_2 -Molekül ein freies Elektronenpaar des Hydroxid-Ions auf.

Das Hydroxid-Ion reagiert als Elektronenpaarspender. Das Produkt ist HCO_3^- . Es hat sich eine neue kovalente Bindung zwischen C und O gebildet.

Lösen von CO_2 in Wasser zum Beispiel in der Mineralwasserflasche oder in größerem Maßstab im Meer, verläuft über eine analoge Reaktion, da im Wasser immer OH^- -Ionen vorhanden sind.

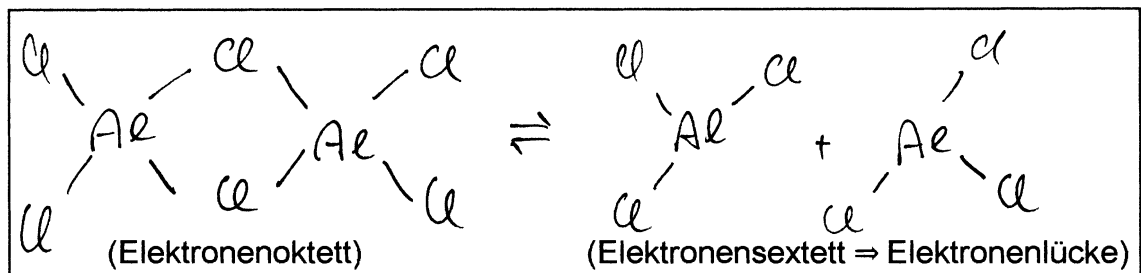
Definition:

LEWIS-SÄURE = ELEKTRONENPAARAKZEPTOR

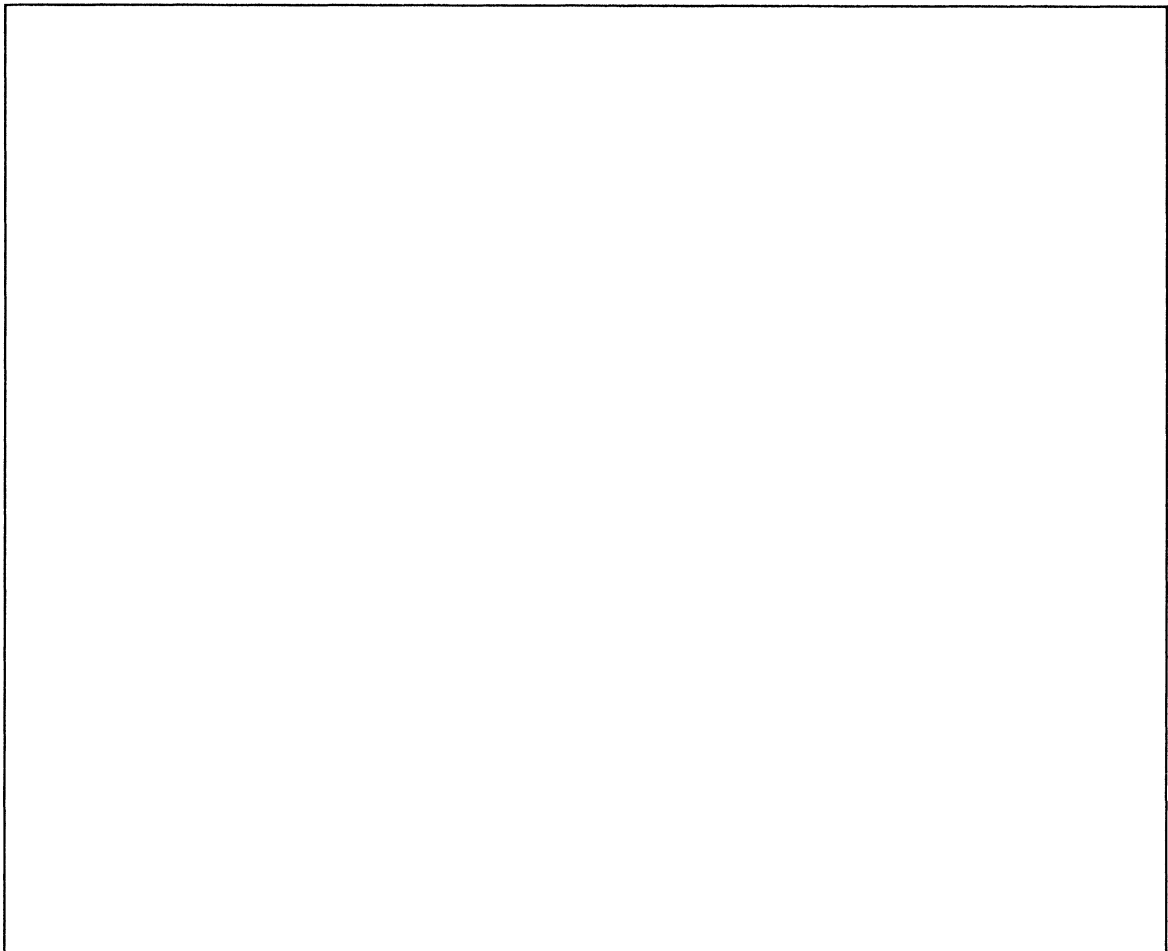
LEWIS-BASE = ELEKTRONENPAARDONATOR

VERSUCH 5: AlCl_3 als Lewis-Säure

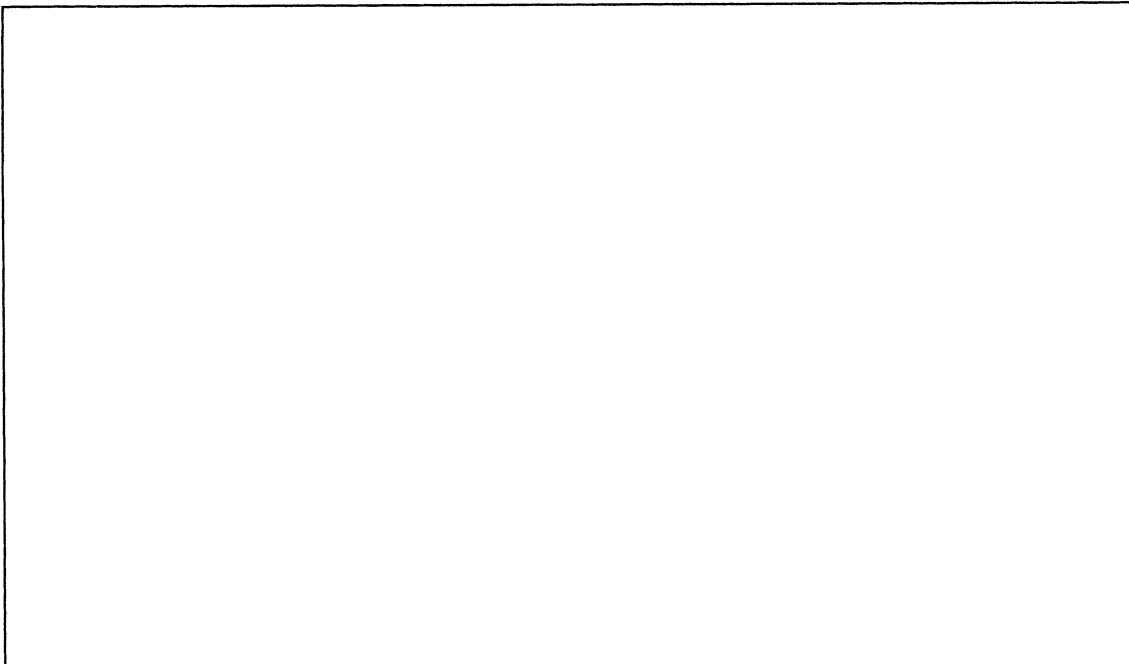
In gelöster Form liegt Al_2Cl_6 vor. Zur Reaktion dissoziiert es zu zwei Teilen AlCl_3 :



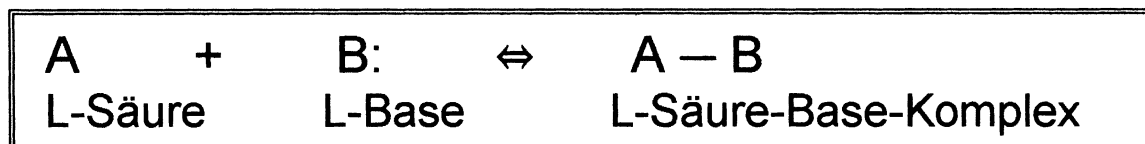
Grundlage: Für eine chemische Reaktion ist nicht die chemische Zusammensetzung einzelner Atomsorten entscheidend, sondern das Bindeglied und der "Elektronenhaushalt" der Reaktanten.

Reaktion von AlCl_3 mit Kristallviolett:

Zugabe von Pyridin:



Wie im letzten Versuch deutlich wurde, bildet sich ein Säure-Base-Komplex:



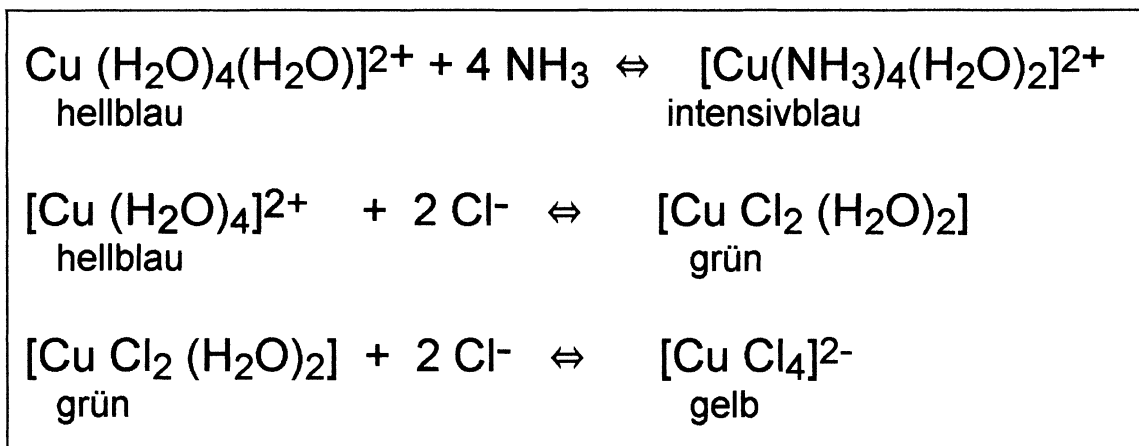
Nachteile:

- Gebräuchliche Säuren wie Chlorwasserstoff sind keine Lewis-Säuren. Erst das H^+ -Ion ist ein Elektronenpaarakzeptor.
- Säurestärke von Lewis-Säuren kann nicht quantitativ durch Säurekonstanten beschrieben werden, d.h. es kann im voraus keine Aussage über die Richtung der Reaktion bzw. Lage des Gleichgewichtes gemacht werden.

Ralph G. PEARSON (1963)**Hard and Soft Aacids and Bases (HSAB-Konzept):**

"Hart" sind Teilchen mit hoher Elektronegativität, hohem Ionenpotential und geringer Polarisierbarkeit

"Weich" sind Teilchen mit geringer Elektronegativität, niedrigem Ionenpotential und hoher Polarisierbarkeit

Versuch 6: Stabilität von Komplexen / Ligandenaustausch

Beispiele:

Harte Säuren: H⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺Harte Basen: F⁻, OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, H₂O, NH₃Weiche Säuren: Cu⁺, Ag⁺, Zn⁺, Cd⁺Weiche Basen: S²⁻, I⁻, CN⁻, COÜbergänge Harte/Weiche Säuren: Cu²⁺, Fe²⁺,
Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺

Ralph G. PEARSON (1963)

Harte Säuren reagieren *bevorzugt* mit **harten Basen** !
Weiche Säuren *bevorzugen* **weiche Basen** !

Die Reaktionen Hart / Hart oder Weich / Weich
führen zu stabilen Produkten

Harte Säuren bilden mit harten Basen
überwiegend ionisch aufgebaute Verbindungen.

Weiche Säuren bilden mit weichen Basen
überwiegend kovalent aufgebaute Verbindungen.

Hart-Weich-Kombinationen zeigen verminderte
Reaktionsfähigkeit und Destabilisierung des
Säure-Base-Reaktionsproduktes.

Vorteile:

- Vorausplanung präparativer Ergebnisse vor allem im Bereich Komplexchemie und Organik
- Rationalisierung von Lernprozessen

Nachteile:

- nur qualitative Aussagen
- nicht auf alle Säure-Base-Reaktionen anwendbar, z.B.
 H^+ (hart) + CN^- (weich) \rightleftharpoons HCN (stabiles Addukt)
- Verwechslung hart/weich mit stark/schwach

Historischer Trend:

Zunehmende Rolle der Elektronen

Arrhenius: Keine Elektronen

Brönsted/Lowry: Protonenakzeptor / -donator

Lewis: Elektronenpaare

Usanovich: Einzelne Elektronenübergänge

Ausblick:

Aus dieser sehr grundsätzlichen Sicht bestehen alle Phänomene dieser Welt lediglich in der Reaktion der Gattung Säure mit der Gattung Base.