

DAS SÄURE-BASE-KONZEPT NACH LEWIS

Eine Base im klassischen Sinne, d.h., gemäss Brönsted-Lowry, wirkt deshalb als Protonenakzeptor, weil sie ein freies Elektronenpaar enthält, mit dem das Proton der Säure, des Protonendonators, gebunden wird. Das ist am Beispiel der Ammoniakreaktion im Wasser unter der Bildung des Ammonium-Ions ersichtlich. Nach diesem Prinzip ergibt sich die Definition:

Eine Base ist ein Elektronenpaar-Donator, eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor.

Oder, in der Sprache der Orbitaltheorie:

Eine Base initiiert eine chemische Reaktion mit einem doppelt besetzten Orbital, eine Säure dagegen mit einem leeren Orbital.

Jede Base im Sinn von B-L (Protonenakzeptoren), also z.B. OH⁻ und H₂O, ist auch Lewis-Base (Elektronenpaar-Donator). Viele B-L-Säuren sind allerdings keine Lewis-Säuren, insbesondere diejenigen, die als "Säure" bekannt sind, z.B. Schwefelsäure, d.h., sie sind keine Elektronenpaar-Akzeptoren. Obwohl der B-L-Ansatz für die uns interessierenden wässrigen Lösungen entwickelt wurde und diesen Bereich adäquat beschreibt, ist der Lewis-Ansatz viel umfassender und erlaubt eine Beschreibung vieler Reaktionen im Sinne von Säure-Base-Reaktionen, wie z.B. die Bildung von Komplexen.

Die Hexaquokomplexe von Al(III) und Fe(III) lassen sich in diesem Sinne verstehen: das Metallatom fungiert als Elektronenpaar-Akzeptor, der Ligand, in diesem Beispiel Wasser, als Elektronenpaar-Donator.

Voraussetzung für das Verständnis des Lewis-Säure-Base-Konzeptes ist die Kenntnis von Elektronenstrukturen (Lewis-Formeln). Dieses Konzept erklärt, neben dem Säure-Base-Verhalten, zwanglos die Komplex- und Ionenpaar-Bildung, und die WW zwischen Kationen, z.B. K⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cd²⁺, und Anionen, z.B. Nitrat (NO₃⁻), Sulfat (SO₄²⁻) oder Phosphat (PO₄³⁻), einerseits und den festen Phasen im Boden, z.B. Tonmineralien, amorphen Substanzen oder organischer Substanz, andererseits. Dem scheinbaren Verlust an Anschaulichkeit und der grösseren Abstraktheit steht die viel weitere Anwendbarkeit gegenüber, die letztendlich ermöglicht, die scheinbare Vielfalt bodenchemischer Phänomene als Manifestationen eines zugrundeliegenden Prinzips zu interpretieren.

Das Prinzip der harten und weichen Lewis-Säuren und -Basen (abgekürzt HSAB) verhilft zu einem allgemeinen Überblick über die in der Bodenlösung möglichen Komplexe. Ein solcher Überblick ist nötig, enthält doch eine typische Bodenlösung an die 30 verschiedene Metalle und Liganden, die etwa 300 lösliche Komplexe bilden können; Fällungs- und Austauschreaktionen und die WW mit der organischen Substanz sind dabei nicht berücksichtigt.

Eine harte Lewis-Säure ist eine chemische Spezies (neutrales Molekül, einfache oder komplexe Ionen, etc.) geringer Grösse, hohem Oxidationsstatus und hoher Elektronegativität, deren äussere Elektronen nur schwer in einen höheren Energiezustand zu bringen sind.

Eine weiche Lewis-Säure ist eine vergleichsweise grosse chemische Spezies mit einem niederen

Oxidationsstatus, geringer Elektronegativität und leicht erregbare äussere Elektronen, die in vielen Fällen d-Orbital Elektronen sind.

Eine harte Lewis-Base ist eine chemische Spezies hoher Elektronegativität, die schwer zu oxidieren ist.

Eine weiche Lewis-Base hat eine geringe Elektronegativität und neigt zur Oxidation.

Der Grad der "Härte" bzw. "Weichheit" einer Lewis-Säure kann durch den Misono Softness Index Y quantifiziert werden, der seinerseits aus einfachen Grundgrössen berechnet werden kann:

$$Y = 10 \cdot I_Z \cdot r / (I_{Z+1} \cdot \sqrt{Z})$$

wobei I_Z die Ionisierungsenergie für ein Kation der Wertigkeit Z mit dem Radius r ist.

Bei gleichem Oxidationsstatus nimmt der Index mit dem Ionenradius zu: z. B. sind sowohl Li^+ als auch K^+ harte Lewis-Säuren; K^+ ist jedoch "weicher", weil grösser.

Die folgende Liste zeigt eine Auswahl boden- und Ökosystem-relevanter harter und weicher Lewis-Säuren und -Basen.

LEWIS-SÄUREN

Harte Säuren

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} , CO_2

Grenzfälle

Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}

Weiche Säuren

Cu^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+

LEWIS-BASEN

Harte Basen

NH_3 , RNH_2 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^-

Grenzfälle

N_2 , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , Cl^-

Weiche Basen

$(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , R_2S , RSH , S^{2-} , I^-

R steht für ein organisches Molekül

Alle Alkali- und Erdalkalimetalle, darunter die essentiellen Nährstoffe Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium, sind harte Lewis-Säuren.

Die wichtigsten inorganischen Anionen in der Bodenlösung, nämlich Nitrat, Sulfat und Phosphat, sind harte Lewis-Basen.

Es gilt die folgende empirische Regel, das sogenannte HSAB-Prinzip:

Harte Basen bilden bevorzugt Komplexe mit harten Säuren, weiche Basen bilden bevorzugt Komplexe mit weichen Säuren, bei vergleichbaren Bedingungen hinsichtlich der Säure-Base-Stärke.

Dieses Prinzip erlaubt gewisse Verallgemeinerungen in bezug auf mögliche Komplexbildungen in wässrigen Lösungen, wenn deren Zusammensetzung bekannt ist. Z.B. ist zu erwarten, dass Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} und Fe^{3+} eher mit solchen Liganden Komplexe bilden, die ein O-Atom enthalten (insbesondere H_2O , OH^- , inorganische Oxyanionen), als mit Cl^- , S^{2-} und den meisten organischen Elektronenpaar-Donatoren. Die bereits erwähnten Aquo-Komplexe und Ionenpaare, beide 'outer-sphere' Komplexe, erklären sich aus diesem Prinzip. Die weichen Basen tendieren eher zur Komplexbildung mit weichen Lewis-Säuren oder mit den Grenzfällen, zu denen zweiwertige Übergangsmetalle wie die sogenannten Spurenelemente gehören. Solche Komplexe sind dann 'inner-sphere' Komplexe, da ihre Stabilität nicht auf elektrostatischen Kräften, sondern auf der Ausbildung kovalenter Bindungen beruht.

Das HSAB-Prinzip kommt auch bei der Erklärung von Austauschvorgängen zwischen Bodenlösung und Bodenteilchen (Tone, org. Substanz) zur Anwendung.