

Moderne Theorien über Säuren und Basen

Prof. M. Ussanowitsch, Alma-Ata, UdSSR



Der Verfasser des nachfolgenden Beitrages, Herr Prof. Dr. M. USSANOWITSCH von der Universität Alma-Ata, ist mir seit längerer Zeit durch eine Reihe äußerst interessanter Arbeiten und auch persönlich sehr gut bekannt.

Seine Theorie der Säuren und Basen, für die er auf Grund seiner Forschungsarbeiten – insbesondere über die Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen – neue Definitionen schon im Jahre 1939 gegeben hat, verdient nach meiner Meinung die größte Beachtung, da hierdurch eine Entwicklung, die sich schon seit längerer Zeit angebahnt hat, zu einem m. E. endgültigen Abschluß gekommen ist.

Die neuen Anschauungen von USSANOWITSCH umspannen ein sehr weites und wichtiges Gebiet der Chemie und fassen ein außerordentlich großes Tatsachenmaterial unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammen. Sie verknüpfen ganze Reaktionsgruppen in einer sehr übersichtlichen Art und sind nicht nur für die Forschung, sondern auch für die Lehre von größter Bedeutung.

Im folgenden gibt der Autor der neuen Theorie, auf deren Bedeutung ich schon früher an anderer Stelle hingewiesen habe (1), einen didaktisch sehr geschickten und lebendigen Einblick in seine Anschauungen.

Prof. Dr. H. Gehlen

Direktor des Instituts für anorganische und physikalische Chemie der Pädagogischen Hochschule Potsdam

Ein Chemiker bekam eine Flüssigkeit zur Analyse. Die Substanz rauchte an der Luft. Unter ihrem Einfluß nahmen Säure-Base-Indikatoren die für ein saures Milieu charakteristischen Farben an. Die Verbindung reagierte – unter Salzbildung – heftig mit Alkalien und starken organischen Basen, während sie sich gegenüber starken Säuren indifferent verhielt. Schwächere Säuren wurden durch die Substanz aus ihren Oniumsätzen¹⁾ freigesetzt.

Natürlich glaubte unser Chemiker, daß die Verbindung eine ziemlich starke Säure sei. Um seine Vermutung endgültig zu bestätigen, tauchte er in die Flüssigkeit ein Stückchen Zinkmetall. Zu seinem Erstaunen entwickelte sich jedoch kein Wasserstoff.

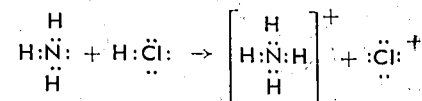
Dieses Ergebnis stellte den Chemiker vor folgendes Dilemma: Entweder beweist die Gesamtheit der genannten Merkmale noch nicht eindeutig, daß die Substanz eine Säure ist, oder aber es gibt Säuren, die gar keinen Wasserstoff enthalten – im Gegensatz zu dem, was in den Lehrbüchern steht.

Diese kleine Geschichte illustriert den

Stand der Säure-Base-Theorie zu Beginn der dreißiger Jahre unseres Jahrhunderts. Man hatte damals festgestellt, daß beim Mischen zweier nichtleitender Flüssigkeiten nur dann eine elektrisch leitfähige Lösung entstehen kann, wenn die Komponenten der Lösung als Säure und Base (d. h. unter Salzbildung) miteinander reagieren. Zum Beispiel entstehen elektrisch leitfähige Lösungen, wenn man Amine mit organischen oder anorganischen Wasserstoffsäuren mischt. Diese Feststellung steht noch völlig im Einklang mit der Wasserstoffsäuretheorie. Nun hat man aber gefunden, daß auch bestimmte andere Substanzen wie Arsentribomid, Antimontrichlorid usw. als Säuren fungieren können. Mit solchen Basen wie Pyridin reagieren sie unter Salzbildung. Mit schwächeren Oxoniumbasen²⁾ bilden sie ebenfalls – unter starker Wärmeentwicklung – leitende Lösungen, obwohl die Bildung kristalliner Salze bei Zimmertemperatur nicht beachtet wurde. Aus diesen Tatsachen ergab sich die oben erwähnte Alternative: Bleiben wir der Wasserstoffsäuretheorie treu (die zu dieser Zeit ihren Höhepunkt in der

Theorie von BRÖNSTED (2,3) erreichte), so bleibt von allen traditionellen Eigenschaften der Säuren (von den Eigenschaften, die man üblicherweise als charakteristisch für eine Säure ansieht) nur eine einzige übrig: Bei der Reaktion mit Zink und anderen unedlen Metallen entwickeln sie Wasserstoff. Wollen wir jedoch die chemische Tradition beibehalten

1) Oniumverbindungen entstehen aus neutralen Molekeln, die ein einsames Elektronenpaar haben, durch Anlagerung eines Protons. Da der entstehende Oniumkomplex positiv geladen ist, kann er ein Anion binden und so beispielsweise auch (Onium-) Salze bilden. Zum Beispiel:



2) Oxoniumverbindungen: Zu den Oniumverbindungen gehörende, sauerstoffhaltige Verbindungen des Typs $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HX}$ bzw. $[\text{H}_3\text{O}]\text{X}$. Die Wasserstoffatome können dabei substituiert sein. X ist ein Säurerest oder eine Hydroxidgruppe. Im letztgenannten Fall sprechen wir von einer Oxoniumbase.

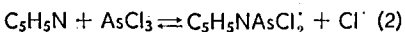
ten, so entsteht die Frage, was eigentlich Säuren sind, wie man den Begriff „Säure“ definieren soll.

Die Wasserstoffsäurentheorie umfaßt nur diejenigen Stoffe, die ihr gehorchen, ohne daß diese Stoffe gleichzeitig weitere, unabhängige, gemeinsame, spezifische Merkmale haben. Der gesunde Menschenverstand lehnt so eine Lösung der Frage ab. Man muß also neue Definitionen der Säuren (und der Basen) vorschlagen. Zu diesen Definitionen können wir leicht kommen, indem wir die Brönstedtsche Theorie verallgemeinern.

Betrachten wir näher einige der schon erwähnten Beispiele. Salzsäure reagiert mit Pyridin nach

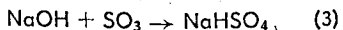


Wenn statt der Salzsäure Arsentrichlorid mit derselben Base reagiert, erhalten wir



Vergleichen wir (1) und (2), so sehen wir, daß es sich in beiden Fällen prinzipiell um denselben Vorgang handelt – um eine Salzbildung. Der Unterschied besteht darin, daß die Säure in (1) das Proton, in (2) aber das AsCl_2^+ -Kation an die Base abgibt. Das führt uns zu folgender Verallgemeinerung der Brönstedtschen Definition: Die Säure ist eine Substanz (genauer: eine Partikel), die Kationen an eine Base abgeben kann; dementsprechend ist die Base eine Partikel, die (von einer Säure abgegebene) Kationen anlagern kann.

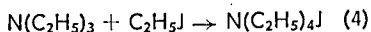
Bei näherer Betrachtung ist leicht einzusehen, daß diese Definition noch erweitert werden muß. Es gibt Substanzen, deren saure Natur außer Frage steht, die aber bei der Neutralisation von Basen und der Salzbildung keine Kationen abspalten sondern Anionen anlagern. So neutralisiert das Schwefeltrioxid Alkalien und bildet dabei Salze, z. B. nach



Die Reaktion besteht darin, daß SO_3 das OH^- -Anion anlagert. Da wir auch hier eine Säure-Basen-Reaktion vor uns haben, müssen wir unsere Definition erweitern: Die Säure ist eine Partikel, die entweder Kationen abspalten oder Anionen anlagern kann. Dementsprechend sind die Basen fähig, Anionen abzuspalten oder Kationen anzulagern.

Im Vergleich zur Brönstedtschen Theorie erweitern diese Definitionen vor allem die Liste der Säuren. Alle Substanzen mit ausgeprägter saurer Natur, wie die Säureanhydride usw., sind ohne weiteres als Säuren anzusehen, weil sie nach dem Typ der Gleichung (2) bzw. (3) Basen neutralisieren und dabei Salze bilden. Viele andere Stoffe, deren saure Eigenschaften nicht so stark ausgeprägt sind,

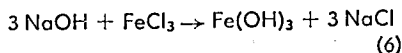
reagieren ebenfalls mit Basen analog (1) und sind daher auch als Säuren zu betrachten. Beispielsweise reagieren Alkylhalogenide mit Aminen, wobei Salze entstehen



Definitionsgemäß sind alle Kationen Säuren, weil sie prinzipiell fähig sind, Anionen anzulagern. Diese Schlußfolgerung erschien vor etwa 25 Jahren sehr sonderbar, obwohl sie ganz einwandfrei ist, betrachtet doch die Brönstedtsche Theorie alle Anionen als Basen. Ist es nicht natürlich, daß die entgegengesetzt geladenen Partikeln eine entgegengesetzte chemische Rolle spielen? Daß Kationen die an sie angelagerten Basen neutralisieren können, wurde schon von WERNER festgestellt, indem er das NH_4^+ -Kation als Wasserstoffammoniak betrachtete. GRÜNBERG nennt diese Neutralisation „die Liquidation der basischen Eigenschaften des Ammoniaks“. Die Bildung von Ammoniumkationen bei der Reaktion von Säuren mit Ammoniak



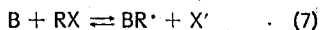
kann man leicht in nichtwäßrigen Medien – mit Hilfe von Indikatoren – als eine Neutralisation verfolgen. Dasselbe gilt auch für die Reaktion von Halogeniden mehrwertiger Metalle mit Ammoniak. Es sei hier besonders betont, daß Hydroxidionen (d. h. die Alkalien) nicht nur durch Protonenanlagerung neutralisiert werden können, sondern auch durch die Reaktion mit mehrwertigen Kationen, z. B. nach



Diese Reaktion (6), die man gewöhnlich durch die Hydrolyse erklärt, verläuft auch in Abwesenheit von Wasser, d. h. wenn die Hydrolyse ausgeschlossen ist.

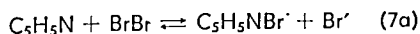
Die Säureeigenschaften der Kationen sind auch dadurch gekennzeichnet, daß sie bei der Bildung von Koordinationsverbindungen (4) immer Basen anlagern: Ammoniak – z. B. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ –, Amine, Wasser (bzw. ganz allgemein Oxoniumbasen) oder auch Anionen – z. B. $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ usw. Daraus folgt, daß die Komplexbildung eine Säure-Basen-Reaktion darstellt.

Unter den vielen verschiedenen Typen von Säure-Basen-Reaktionen gibt es einen Fall, der einer besonderen Besprechung wert ist: Betrachten wir die Reaktion



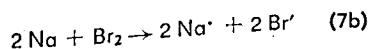
wo B eine Base und RX eine Säure ist. Ein Beispiel für diesen Typ ist (2). Als R können verschiedene Partikeln auftreten. Ist R ein Wasserstoffatom, so stellt (7) ein Brönstedtsches Säure-Basen-

Gleichgewicht dar. Wenn R ein Alkylrest ist (4), so entspricht (7) einem sehr wichtigen Spezialfall der Neutralisation, bei dem als Säure ein Alkylhalogenid auftritt. Für unsere Betrachtungen ganz besonders interessant sind nun aber diejenigen Reaktionen, bei denen R und X Halogenatome sind, bei denen mit anderen Worten RX eine Halogenmolekel darstellt. Ist RX ein Brommolekel und B Pyridin, so erhalten wir

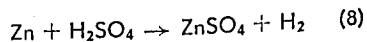


Nach (7a) wird Pyridin mit Brom neutralisiert; dabei entsteht das Salz Brompyridiniumbromid. Das beweist, daß elementares Brom eine Säure ist, der das Bromanion als Base korrespondiert. Gleichzeitig ist (7a) aber eine Redox-Reaktion, weil hier aus der zweiatomigen Brommolekel ein Bromkation und ein Bromanion entstehen.

Wir können noch weiter gehen: Ist in (7) RX wieder Br_2 , B aber metallisches Natrium, so beschreibt unsere Gleichung die Reaktion



(7b) ist ein typischer Redox-Vorgang, gleichzeitig jedoch eine Neutralisation gleichzeitiger jedoch eine Neutralisation und Salzbildung. Die Säure Br_2 wird mit metallischem Natrium neutralisiert und in die korrespondierende Base Br^- umgewandelt; dadurch entsteht Natriumbromid. Da aber Säuren nur mit Basen neutralisiert werden können, gelangen wir zu dem Schluß, daß Natrium eine Base ist. Dasselbe gilt für die anderen Metalle. Diese Schlußfolgerung klingt sonderbar, obwohl die entsprechenden Tatsachen seit Jahrhunderten bekannt sind. Bei der Reaktion von Säuren mit Metallen erhielt man neutrale Salze, z. B.



Das bedeutet zweifellos, daß bei diesem Redox-Vorgang die Schwefelsäure neutralisiert wird, und zwar mit metallischem Zink. Nur verband man mit dem Begriff „Neutralisation“ stets die Vorstellung von Reaktionen zwischen Säuren und Alkalien, denen die Metalle in allen übrigen Eigenschaften gar nicht ähnlich sind. Daher wurden die Reaktionen von Säuren mit Metallen nicht als Neutralisationsvorgänge betrachtet.

Die Reaktionen (7a) und (7b) sind offensichtlich Spezialfälle des Säure-Basen-Gleichgewichts (7); ebenso ist (8) eine Säure-Basen-Reaktion. Wir sehen also, daß die Redox-Vorgänge nichts anderes sind als Sonderfälle von Säure-Basen-Reaktionen. Von den zuletzt erwähnten Reaktionen, entspricht ausschließlich (7a) unseren allgemeinen Säure-Basen-Definitionen, da die Säure Br_2 ein Br^+ -Kation abgibt an die Base Pyridin, die dieses Kation anlagert.

Daher muß man die Definitionen nochmals erweitern, so daß sie auch (7b) und (8) umfassen.

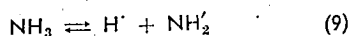
Bei diesen beiden Reaktionen gibt die Base an die Säure Elektronen ab. Das Elektron kann man aber als das einfachste Anion ansehen. Um (7b), (8) und beliebige andere Redox-Vorgänge in Übereinstimmung mit den gegebenen Definitionen als Säure-Basen-Reaktionen auffassen zu können, müssen daher einfach die Elektronen zu den Anionen gerechnet werden.

Eine Säure ist also eine Partikel, die entweder Kationen – einschließlich des Protons – abgeben oder Anionen – einschließlich des Elektrons – anlagern kann. Eine Base ist eine Partikel, die entweder das Proton bzw. andere Kationen anlagern oder das Elektron bzw. andere Anionen abgeben kann. Mit anderen Worten, Säuren sind Donatoren (Spender) von positiv geladenen oder Akzeptoren (Empfänger) von negativ geladenen Partikeln, während die Basen Spender von negativ geladenen bzw. Empfänger von positiv geladenen Partikeln sind.

Diese Definitionen sind die allgemeinsten. Auch sie umfassen jedoch nicht alle Mechanismen der Säure-Basen-Reaktionen, weil die Neutralisation nicht unbedingt in der Wanderung elektrisch geladener Partikel besteht. Wir werden darauf noch eingehen (bei der Betrachtung der Lewis-Säuren und -Basen). Die hier entwickelte Vorstellung ist nicht das einzige System, das in den letzten 30 bis 40 Jahren vorgeschlagen wurde, um die Säure-Basen-Theorie zu verbessern und sie von den Begrenzungen der Wasserstoffsäuretheorie zu befreien.

Als erster Versuch in dieser Richtung sind die sog. Solvosysteme zu erwähnen. Auf diesem Gebiet machten amerikanische Wissenschaftler den Anfang mit der Aufstellung des Ammonosystems. Die Solvosysteme beruhen alle auf Analogien. Auch die Säuren und Basen sind analog dem Aquosystem durch die Eigendissoziation des Lösungsmittels bestimmt: Das Lösungsmittelanion ist Träger der basischen Eigenschaften, während das Lösungsmittelkation die sauren Eigenschaften bedingt.

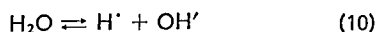
Ammoniak dissoziiert nach



Da aber die Ammoniakmolekel eine sehr große Protonenaffinität hat, wird das abgespaltene Proton an eine freie Ammoniakmolekel angelagert, und wir erhalten für die Eigendissoziation

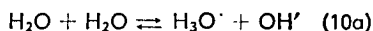


(9) ist der Arrheniusschen Formulierung



analog; der Gleichung (9a) entspricht im

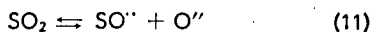
Aquosystem die moderne Brönstedsche Auffassung der Eigendissoziation



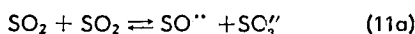
In flüssigem Ammoniak ist also das Ammoniumkation eine Säure. Seine Konzentration ist als Maß der Azidität in NH_3 zu betrachten (analog der Wasserstoffionenkonzentration in wäßrigen Lösungen), während das Amidanion der Träger der Basizität ist. Da die Konzentrationen der NH_4^+ - und NH_2^- -Ionen nach dem Massenwirkungsgesetz reziprok sind³⁾, so kann man für NH_3 eine Skala der Azidität und Basizität festlegen, analog zu der üblichen p_{H} -Skala für wäßrige Lösungen.

An dem Ammonosystem erkennen wir schon, daß die Schulchemie nur einen speziellen Fall – die wäßrigen Lösungen – wiedergibt und keine universelle Bedeutung hat. Mit dem Ammonosystem erweitern wir den Gültigkeitsbereich unserer Erkenntnisse über die Aquochemie hinaus. Trotz dieser Erweiterung unserer Vorstellungen bleibt jedoch die andere Begrenzung: Wir bewegen uns nach wie vor im Rahmen der Wasserstoffsäuretheorie, weil das Ammonosystem mit der Brönstedschen Theorie beschrieben werden kann.

Es gibt aber auch andere Solvosysteme, die mit Wasserstoff nichts zu tun haben. Von diesen Systemen möchten wir besonders das von JANDER entwickelte Sulfitosystem kurz besprechen. Dabei geht es um die Chemie in flüssigem Schwefeldioxid als „wasserähnlichem“ Lösungsmittel. SO_2 dissoziiert in zwei Ionen



Das Sauerstoffanion, O^- , lagert als sehr starke Base eine saure SO_2 -Molekel an; das führt zu der endgültigen Dissoziationsgleichung

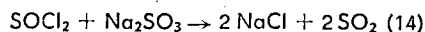
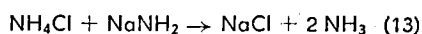
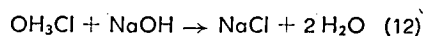


(11a) ist (9a) und (10a) analog, jedoch ist hier kein Proton an der Reaktion beteiligt. Nach der uns schon bekannten Analogie sind in flüssigem Schwefeldioxid jene Substanzen Säuren, bei deren Dissoziation SO^+ -Kationen abgespalten werden, während Sulfite, die SO_3^- -Anionen abspalten, den Alkalien in wäßrigen Lösungen analog sind. Die Beziehungen zwischen Säuren und Basen in verschiedenen Medien kann man durch Tab. 1 darstellen.

Tab. 1 Beziehungen zwischen Säuren und Basen in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel (Solvens)	Solvosäure	Solvobase
OH_2	$\text{OH}_3^+(\text{Cl}^-)$	$(\text{Na}^+)\text{OH}^-$
NH_3	$\text{NH}_4^+(\text{Cl}^-)$	$(\text{Na}^+)\text{NH}_2^-$
SO_2	$\text{SO}^+(\text{Cl}^-)_2$	$(\text{Na}^+)\text{SO}_3^-$

Die Neutralisation wird bei den in Tab. 1 angeführten Beispielen durch folgende Gleichungen beschrieben



Es ist leicht einzusehen, daß (12), (13) und (14) prinzipiell eine Wiederholung von (10a) bzw. (9a) und (11a) – von rechts nach links gelesen – sind. Diese Reaktionen kann man auch mit den üblichen Verfahren untersuchen, die wir zum Verfolgen von Neutralisationen benutzen. Dabei stellte sich heraus, daß sie wirkliche Neutralisationen darstellen. Das ist sehr wichtig, weil daraus folgt, daß nicht nur Wasser sondern jedes Lösungsmittel an und für sich als neutrales Milieu anzusehen ist, obwohl diese Solventien im Vergleich untereinander sehr verschiedene Azidität bzw. Basizität haben können. Sinngemäß soll dieser ganz natürliche Schluß keine Ausnahme zulassen. Tatsächlich kann man sogar in so einem Lösungsmittel wie der wasserfreien Schwefelsäure Neutralisationsreaktionen durchführen, indem man z. B. NaHSO_4 mit HClO_4 titriert. Da in H_2SO_4 das eigene Anion HSO_4^- dem OH^- im Wasser entspricht, ist hier NaHSO_4 – im Wasser ein ziemlich saures Salz – das Analogon der Natronlauge in der Aquochemie. Daher kann es mit Perchlorsäure, die viel stärker ist als Schwefelsäure, titriert werden.

Die Solvosysteme zeigen uns also sehr deutlich, daß der Begriff „Neutralität“ nicht absolut sondern relativ ist. Wie soll man nun die Neutralisation verstehen, der wir in unseren Betrachtungen über Säuren und Basen so eine große Bedeutung zuschreiben? Säuren und Basen sind chemische Antagonisten, die immer so miteinander reagieren, daß sich ihre Gegensätzlichkeit vermindert. Bei der Reaktion zwischen Säuren und Basen bekommen wir daher neue Substanzen, die nicht absolut neutral sind; aber der Säure-Basen-Gradient zwischen den entstandenen Stoffen ist geringer als zwischen den Ausgangssubstanzen.

Für die Entwicklung unserer Vorstellungen über Neutralität und Neutralisation spielen die Solvosysteme eine sehr wichtige Rolle. Die Analogien, auf denen die Solvosysteme beruhen, sind sehr fruchtbar und geben uns die Möglichkeit, viel über das chemische Verhalten verschiedener Stoffe und über ihre Wechselwirkungen vorauszusagen. Nichtsdestoweniger sind die Grundlagen der

³⁾ Es ist $\text{C}_{\text{NH}_4^+} \cdot \text{C}_{\text{NH}_2^-} = 10^{-30,4}$.

Solvosysteme als Säure-Basen-Theorie falsch. Der Satz, daß jedes wasserähnliche Lösungsmittel seine eigenen Säuren und Basen hat, die nur in diesem Milieu als Säuren bzw. Basen fungieren können, ist nicht haltbar. Eine zu einem bestimmten Solvosystem gehörende Säure neutralisiert eine Base desselben Systems auch in fremden (indifferenten) Lösungsmitteln und sogar in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Andererseits können in einem wasserähnlichen Lösungsmittel auch solche Substanzen die Rolle von Säuren spielen, die in ihrer Zusammensetzung mit dem Lösungsmittel nichts Gemeinsames haben. So reagieren Arsen-trichlorid oder Trichloressigsäure in Essigsäureanhydrid als Säuren, obwohl nach der Theorie der Solvosysteme in Essigsäureanhydrid nur diejenigen Substanzen Säuren sein sollten, die CH_3CO^+ -Kationen abspalten (z. B. CH_3COCl). Diese Tatsachen widersprechen den Grundgedanken der Solvosysteme.

Wie können aber falsche Gedanken zu richtigen Schlußfolgerungen führen? Das ist ganz einfach. Wenn man ein dissoziierendes Lösungsmittel als Grundlage eines Solvosystems annimmt, dann legt man damit ein konventionelles Nullniveau (Neutralitätsniveau) der Azidität und der Basizität fest. Mit Hilfe der beschriebenen Analogien kann man leicht bestimmen, welche Substanzen in einem Lösungsmittel als Basen fungieren und welche als Säuren. Damit wird festgelegt, welche Substanzen saurer und welche basischer sind als unser Nullniveau. Damit ist aber keineswegs bewiesen, daß die auf solche Weise bestimmten Säuren und Basen nur in dem betreffenden Milieu diese Rolle spielen; unsere Festlegung zeigt nur ihre Stellung in einer relativen Skala der Azidität. Ist eine Substanz A saurer als unserem Nullniveau entspricht, eine andere Substanz B aber basischer, so können wir sicher sein, daß A gegenüber B erst recht sauer reagiert.

Statt der unrichtigen Vorstellung, daß die Solvosäuren und die Solvobasen nur in dem gegebenen Solvens Säuren und Basen seien, muß man also davon sprechen, daß sie in bezug auf dieses Solvens Säuren bzw. Basen sind. Dadurch ist der Widerspruch zwischen den grundlegenden Ideen der Solvosysteme und den Tatsachen beseitigt; es bleibt jedoch die Unhaltbarkeit der Solvosysteme als einer Säure-Basen-Theorie.

Wie wir sahen, stellen die Solvosysteme eine Verallgemeinerung der klassischen Theorie von ARRHENIUS dar. Unsere Vorstellungen kann man als eine formale Erweiterung der Brönstedtschen Theorie betrachten. Diese Theorie ist aus der Arrheniusschen hervorgegangen und stellt den Gipfel der Wasserstoffsäuretheorien dar; daher kann man die historische Entwicklung, die zu diesen Theorien führte, leicht verfolgen. Die

Solvosysteme und die Theorie von BRÖNSTED befreien uns von Fesseln der „Wasserchemie“. Unsere Vorstellungen haben das Ziel, die Chemie von den Begrenzungen zu befreien, die Wasserstoffsäuretheorien mit sich bringen.

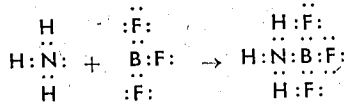
Es gibt noch eine Theorie, die gleichzeitig mit unseren Anschauungen vorgeschlagen wurde – die Theorie von LEWIS. Sie ist ganz eigenartig. Wie ihr Verfasser selbst geschrieben hat, ist sie ebenfalls gegen den „Protonenkult“ gerichtet. Sie gründet sich nicht auf ein bestimmtes experimentelles Gebiet, sondern auf Vorstellungen über den Atombau und die chemische Kovalenzbindung. LEWIS gehört zu den Schöpfern der Vorstellungen über die kovalente Bindung, die auf ein gemeinsames Elektronenpaar zweier Atome zurückzuführen ist. Nach seiner Definition ist eine Partikel dann eine Säure, wenn einem ihrer Atome ein Elektronenpaar zur Ausbildung der vollständigen Elektronenhülle fehlt. Eine Base hat dagegen ein freies Elektronenpaar. Die Säure-Basen-Reaktion besteht darin, daß die Base ihr freies Elektronenpaar an die Säure abgibt, so daß eine koordinative kovalente Bindung entsteht. Zum Beispiel sind Borfluorid oder Aluminiumchlorid Säuren, wie man aus ihren Lewischen Formeln



erkennen kann. Ammoniak und Amine sind Basen, weil ihre Stickstoffatome freie Elektronenpaare haben



Ammoniak reagiert mit Borfluorid nach



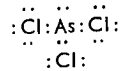
Nach LEWIS ist die Reaktion zwischen Säuren und Basen immer eine Vereinigung, bei der amphotere – aus einer Säure und einer Base zusammengesetzte – Komplexverbindungen entstehen.

Die Theorie von LEWIS, der die negative, hemmende Wirkung des Protonenkults auf die Entwicklung der Chemie scharf verurteilte, hat viele Chemiker stark beeindruckt. Sie versuchen, ihre Ergebnisse auf der Grundlage dieser Theorie zu deuten. Wir glauben aber, daß die Wissenschaftler, die über Lewis-Säuren schreiben, mit LEWIS meist nur darin übereinstimmen, daß der Protonenkult abgeschafft werden soll. Als universelle Theorie sind die Auffassungen von LEWIS nach unserer Ansicht gar nicht haltbar; als spezielle Theorie dagegen sind sie sehr begrenzt.

Durch die Solvosysteme wird die Arrheniussche Theorie in der einen Richtung

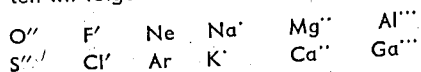
verallgemeinert, durch die Brönstedtsche Theorie in einer anderen. Dagegen umfaßt die Theorie von LEWIS die Wasserstoffsäuren überhaupt nicht, weil es z. B. in $\text{H} \cdot \text{Cl} \cdot$ kein Atom gibt, dem ein Elektronenpaar fehlt. LEWIS meinte, daß das Wasserstoffatom stets bestrebt ist, sich zwischen zwei Elektronenpaaren zu befinden. Das ist aber nicht der Fall.

Außerdem ist das Verhalten der Stoffe durch die Elektronenkonfiguration allein noch nicht bestimmt. So sollte Arsen-trichlorid nach seiner Lewischen Formel



ein Ammoniakanalogen sein; das heißt, es sollte vor allem basische Eigenschaften haben. In Wirklichkeit reagiert AsCl_3 aber meist wie eine Säure. Die unterschiedliche Reaktion der beiden Verbindungen ist leicht zu verstehen. In beiden Fällen haben wir es mit polaren Molekeln zu tun; aber beim NH_3 befindet sich das freie Elektronenpaar am elektronegativeren Atom, am „negativen Ende“ der Molekel, während es im AsCl_3 an das elektropositivere Atom gebunden ist. Die Theorie von LEWIS berücksichtigt nicht die Polarität der Molekeln und kann deshalb das verschiedene Verhalten der beiden Stoffe nicht erklären.

Unerklärbar bleiben auch die gegen-sätzlichen – sauren bzw. basischen – Eigenschaften von Kationen und Anionen, wenn diese Ionen ein und dieselbe Elektronenkonfiguration haben. Betrachten wir folgende zwei Reihen:



Alle Teilchen der ersten Reihe haben die Elektronenkonfiguration des Neons, während die Partikeln der zweiten Reihe in dieser Hinsicht mit dem Argon übereinstimmen. Beide Reihen sind durch ein äußeres Elektronenoktett gekennzeichnet; folglich sollten sie nach LEWIS dieselben – nämlich basische – Eigenschaften haben; denn alle hier angeführten Partikeln haben je vier freie Elektronenpaare und keine Elektronenlücke. Tatsächlich sind O'' und S''' starke Basen; F' ist bereits schwächer und Cl' – sehr schwach basisch. Na^+ und K^+ gehören zu den schwächsten Säuren, Mg'' und Ca'' haben schon ausgeprägte saure Eigenschaften, und Al''' sowie Ga''' sind sehr starke Säuren. Die Lewische Theorie beachtet diese Unterschiede nicht, weil es hier um elektrische Ladungen geht, mit denen diese Theorie nichts zu tun hat.

Wir sehen also, daß die Säure-Basen-Theorie von LEWIS nicht als allgemeingültig anerkannt werden kann, weil sie nur einen Typ von Säure-Basen-Reaktionen beschreibt, den LEWIS irrtümlich für den einzigen hielt.

Diese Theorie hat noch eine Besonderheit: Sie betrachtet nur wenige Substanzen als Säuren, weil die Stoffe, denen ein Elektronenpaar fehlt, sehr selten sind. Die anderen müssen meist Basen sein, weil sie freie Elektronenpaare haben. Darüber hinaus haben die Lewis-Säuren zwangsläufig auch freie Elektronenpaare; demzufolge haben sie nicht nur saure, sondern auch basische Eigenschaften, mit anderen Worten: Sie sind amphoter. In der Lewis'schen Theorie gibt es also einerseits Stoffe mit ausschließlich basischem Charakter und andererseits amphotere Verbindungen.

Wie betrachten die anderen Theorien den Begriff der Amphoterie? In den Solvosystemen spielt er dieselbe Rolle wie in der klassischen Theorie, das heißt in jedem wasserähnlichen Lösungsmittel sollen seine eigenen amphoterischen Stoffe existieren. So ist in flüssigem Ammoniak Zinkamid, $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$, amphoter, analog dem Zinkhydroxid im Wasser. Amphotere Substanzen sind relativ selten.

In der Brönstedtschen Theorie verlieren die Säuren und Basen ihren absoluten Charakter, den ihnen die Theorie von ARRHENIUS sowie jedes Solvosystem zuschreiben. Eine Partikel, die Protonen abspalten kann (eine Säure), ist in sehr vielen Fällen auch in der Lage, Protonen anzulagern, kann also auch als Base fungieren. Die Amphoterie ist nach dieser Theorie eine weitverbreitete Eigenschaft der Partikeln.

Zahlreiche Arbeiten der letzten Jahrzehnte bewiesen, daß die Amphoterie tatsächlich sehr verbreitet ist. Sogar starke Mineralsäuren, wie HNO_3 oder HCl , haben amphoterischen Charakter, weil sie gegenüber noch stärkeren Säuren (z. B. Schwefel- oder Perchlorsäure) als Basen reagieren. Die Amphoterie von H_2SO_4 und HClO_4 äußert sich in ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, die dadurch entsteht, daß jeweils eine Molekel an eine andere (gleichartige) ein Proton abgibt.

Wir sehen also, daß die Brönstedtsche Theorie im Vergleich zu den anderen große Vorteile hat, weil sie die Relativität der Säure-Basen-Eigenschaften betont und die Amphoterie als sehr weitverbreitete Erscheinung betrachtet. Die Begrenzungen dieser Theorie, die wir schon beschrieben haben, führen jedoch dazu, daß sie ausschließlich die amphoterischen Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen berücksichtigt und folglich nicht allgemein anwendbar ist. Oxide, Halogenide, Sulfide usw. können im Rahmen der Brönstedtschen Theorie nur als Basen angesehen werden. Wie wir aber schon gezeigt haben, können sie auch als Säuren reagieren, sind also amphoter. Es ist leicht einzusehen, daß die allermeisten Stoffe amphoter sind, daß sie also je nach den Verhältnissen und vor allem je nach dem Partner entweder als Säure oder als

Base fungieren können. Dieser funktionelle Charakter der Begriffe „Säure“ und „Base“ ist von uns besonders betont worden. Gleichzeitig und unabhängig von uns hat auch GEHLEN eindringlich darauf hingewiesen.

Die Feststellung, daß Amphoterie eine fast allgemeine Eigenschaft der Substanzen ist, führt zwangsläufig zu einem außerordentlich wichtigen Schluß: Säuren und Basen sind keine Klassen von Verbindungen. Die Klassifikation der Verbindungen beruht immer auf ihrer Zusammensetzung und Struktur. Anorganische Oxide, Hydroxide, Sulfide und Halogenide sind als Klassen von Verbindungen durch ihre Zusammensetzung bestimmt. Dasselbe gilt für viele organische Verbindungen; bei ihrer Einteilung treten jedoch schon die strukturellen Merkmale in den Vordergrund. Die Zugehörigkeit zu irgendeiner Klasse von Verbindungen ist nicht relativ, sondern absolut. Wenn wir z. B. sagen, daß eine Substanz ein Alkohol oder ein Ester ist, so hat unsere Feststellung einen absoluten Sinn, weil die betreffende Verbindung nicht je nach den Verhältnissen, sondern unabhängig von ihnen zu dieser Klasse gehört. Außerdem ist die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Verbindungsklasse ein qualitatives Merkmal, das keine quantitativen Abstufungen hat. Dagegen sind die sauren bzw. basischen Eigenschaften durch eine größere oder geringere Stärke gekennzeichnet (man spricht z. B. von starken und schwachen Säuren).

In der Zoologie oder in der Botanik beruht die Systematik auf anatomisch-morphologischen und nicht auf physiologischen Merkmalen; ebenso basiert die chemische Klassifikation auf der Zusammensetzung und Struktur („chemische Morphologie“).

Die „physiologischen“ Säure-Basen-Eigenschaften sind – in unterschiedlich starker Ausprägung – bei allen Partikeln vorhanden; sie können daher nicht als Kriterien für eine Klassifikation dienen. Es sei hier betont, daß unsere chemische Klassifikation die selbständig existierenden Substanzen umfaßt. Die Säure-Basen-Eigenschaften sind aber nicht für Molekeln allein charakteristisch, sondern auch für nicht isolierbare Partikeln (z. B. für alle Ionen).

Wir sind schon längst gewöhnt, daß die Oxydations- bzw. Reduktionseigenschaften nicht absolut, sondern relativ sind und daß es keine Klassen von Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln gibt. Sehr viele Partikeln können sowohl oxydierend als auch reduzierend wirken, und zwar je nach den Eigenschaften des Reaktionspartners; sie sind also in diesem Sinn amphoter.

Von dem hier entwickelten Standpunkt aus sind die Redoxvorgänge nichts anderes als ein besonderer Fall von Säure-Basen-Reaktionen. Wir sind nun bestrebt, die in unserer Wissenschaft be-

stehende, richtige Auffassung über einen besonderen Fall auf die Gesamtheit der Säure-Basen-Erscheinungen auszudehnen.

Eine derartige Verallgemeinerung ist auch von INGOLD vorgeschlagen worden, der alle „Reagenzien“ in elektrophile und nucleophile eingeteilt hatte. INGOLDS elektrophile Reagenzien sind Säuren, die nucleophilen Basen. Wir haben nicht die Absicht, INGOLDS Auffassungen an dieser Stelle kritisch zu analysieren, möchten aber betonen, daß seiner Klassifikation die Relativität fehlt und daß seine Betrachtung der Reaktionen nur als konventionell gelten kann. Interessanterweise betont INGOLD mehr als alle anderen immer wieder den engen Zusammenhang zwischen den Säure-Basen- und den Redoxreaktionen. Im Zusammenhang mit Betrachtungen über die Lewis'sche Theorie schreibt er: „... es wäre natürlich, noch einen Schritt weiterzugehen, um die Begriffe ‚Säure‘ und ‚Base‘ etwas zu erweitern, und jene Reagenzien, die die Elektronen völlig abgeben bzw. aufnehmen,“ (d. h. die Reduktions- bzw. Oxydationsmittel), „auch einzuschließen.“ Diesen natürlichen Schritt mochte aber LEWIS nicht machen, weil er nur die kovalente Bindung betrachtete.

*

Zusammenfassend möchten wir Folgendes sagen: Der Antagonismus von Säuren und Basen springt sogleich ins Auge, wenn es sich um die üblichen starken Säuren und Basen handelt. Die entgegengesetzten Eigenschaften der Säuren und Basen werden bei ihren Reaktionen miteinander immer mehr oder weniger stark vermindert, wobei aus den stärkeren Säuren und Basen die schwächeren gebildet sind. Diese Erscheinung (die Neutralisation) kann nach verschiedenen Mechanismen vor sich gehen. Ein Verdienst unseres Jahrhunderts ist es, die äußerst wichtige Tatsache erkannt zu haben, daß je nach den Bedingungen fast jede Säure auch als Base fungieren kann, oder mit anderen Worten: daß die Amphoterie eine allgemeine Eigenschaft der Substanzen (der Partikeln) ist. Bei den Begriffen „Säure“ und „Base“ handelt es sich demzufolge um Funktionen, nicht aber um bestimmte Klassen von Verbindungen).

Literaturhinweise:

- (1) Zeitschr. physik. Chem. 203 (1954), 125
- (2) Heft 5/1961, „Säuren und Basen. Vom Oxygenium zum säureanalogen Stoff“.
- (3) Heft 8 und 11/1964, „Vom Wasser und seinen Verwandten“.
- (4) Heft 7/1964, „Ein ‚komplexes‘ Problem: Koordinationsverbindungen“.

4) Wir haben uns ausschließlich auf die formale Betrachtung der Säure-Basen-Theorie beschränkt. Auf die physikalischen Grundlagen, die es der Theorie ermöglichen, zu richtigen Voraussagen zu kommen, konnte hier aus Platzgründen nicht eingegangen werden.