

14.9 Exkurs: Säure- sowie Basenstärke und ihre Abhängigkeit

In Abschnitt 14.5 wurde gezeigt, dass sich die Stärke von Säuren und Basen experimentell erfassen lässt. Dazu vergleicht man alle möglichen Säure-Base-Paare mit ein und derselben Base bzw. Säure, idealerweise mit dem Ampholyt Wasser, und ermittelt dadurch die Säure- und Basenkonstanten. Welche Merkmale der Moleküle bzw. der Ionen von Säuren und Basen sind aber nun für die Leichtigkeit der Protonenabgabe bzw. der Protonenaufnahme verantwortlich? Das Coulomb-Gesetz liefert wieder einmal die Erklärung.

Säurestärke, Bindungspolarität und Bindungslänge

Da Säuren Protonen abgeben, wird dies umso leichter geschehen, je schwächer das Proton in einer Elektronenpaarbindung H–X gebunden ist. Dies ist dann der Fall, wenn es sich um eine möglichst polare $\delta^+\text{H}-\text{X}^{\delta-}$ oder eine möglichst lange Bindung handelt. Je grösser die Bindungspolarität ΔEN , desto weiter ist das bindende Elektronenpaar vom Proton entfernt, und desto schwächer sind die zwischen ihnen wirkenden anziehenden Kräfte. Das Proton lässt sich dann ohne grossen Energieaufwand aus der Bindung entfernen. Entsprechendes gilt für die Bindungslänge. Je grösser sie ist, umso schwächer sind die anziehenden Kräfte des bindenden Elektronenpaares auf das Proton, das sich damit leicht abspalten lässt.

Beispiele

- a. Die Moleküle CH_4 , NH_3 , H_2O und HF können alle als Säuren reagieren. Die Säurestärke nimmt in dieser Reihenfolge zu, entsprechend der Zunahme der Bindungspolarität.

Summenformel	ΔEN der Bindung		Säurestärke K_s
CH_4	H–C	0.4	10^{-48}
NH_3	H–N	0.9	10^{-23}
H_2O	H–O	1.4	10^{-14}
HF	H–F	1.9	$10^{-3.14}$

Ein Wasser-Molekül gibt also leichter ein Proton ab als ein Ammoniak-Molekül, während Hydrogenfluorid wiederum eine stärkere Säure ist als Wasser. Dieses reagiert mit Ammoniak als Säure und mit Hydrogenfluorid als Base.



- b. Auch die unterschiedlichen Stärken von Sauerstoffsäuren lassen sich damit erklären, wie z.B. jene von Wasser und unterchloriger Säure. Im Molekül der

unterchlorigen Säure HClO zieht das stark elektronegative Cl -Atom das gemeinsame Elektronenpaar der O-H -Bindung noch näher zum Rumpf des Sauerstoff-Atoms. Die O-H -Bindung ist damit polarer als im H_2O -Molekül, sodass die unterchlorige Säure leichter ein Proton abgibt als Wasser.


 $\text{p}K_s = 14$

 $\text{p}K_s = 7.25$

Weitere Sauerstoff-Atome, die an das Chlor-Atom gebunden sind, verstärken diesen Effekt.

Säure	Summenformel	Lewis-Formel	Säurestärke $\text{p}K_s$
unterchlorige Säure	HClO		7.25
chlorige Säure	HClO_2		2
Chlorsäure	HClO_3		0
Perchlorsäure	HClO_4		-9

- c. In den folgenden Reihen nimmt die Säurestärke ebenfalls von oben nach unten zu, weil die Elektronegativität des Atoms, das die O-H -Gruppe trägt, zunimmt und dadurch die O-H -Bindung immer polarer wird.

Säure	Säure	Säurestärke
H_4SiO_4 (HOSiO_3)	HIO_3 (HOIO_2)	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Zunahme</div> <div style="margin-left: 5px;">↓</div> </div>
H_3PO_4 (HOPO_3)	HBrO_3 (HOBrO_2)	
H_2SO_4 (HOSO_3)	HClO_3 (HOCIO_2)	
HClO_4 (HOCIO_3)		

- d. In den folgenden Reihen nimmt die Bindungslänge in den Molekülen von oben nach unten zu und damit auch die Säurestärke. Die Abnahme der Bindungspolarität hat in diesen Fällen den geringeren Einfluss als die Zunahme der Bindungslänge.

Säure	Säure	Säurestärke
HF	H_2O	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Zunahme</div> <div style="margin-left: 5px;">↓</div> </div>
HCl	H_2S	
HBr	H_2Se	
HI	H_2Te	
	H_2Po	

Basenstärke

Die Reaktion eines Basenteilchens beruht auf seiner Fähigkeit, mit einem nicht bindenden Elektronenpaar eines Atoms ein Proton zu binden. Diese Fähigkeit ist umso

besser, je höher die negative Partialladung an diesem Atom bzw. seine negative Ladung ist. Dadurch nehmen die anziehenden Kräfte auf das Proton einer Säure zu.

Ausserdem ist die Basenstärke umso grösser, je kleiner die Elektronegativität des Atoms mit dem nicht bindenden Elektronenpaar ist. Bei kleiner EN ist aufgrund der schwächeren Anziehungskraft des Atomrumpfs die Elektronenwolke gross. Je grösser nun diese Wolke ist, desto leichter kann ein Proton aufgenommen werden: Der Abstand des Protons zum positiven Atomrumpf des Säureteilchens ist gross. Die abstossenden Kräfte zwischen Atomrumpf und Proton sind folglich klein.

Bei negativ geladenen, einatomigen Ionen spielt die Grösse eine Rolle. Je kleiner das Ion, desto geringer sind die Abstände der Ladungsschwerpunkte Ion-Proton und damit umso grösser die anziehenden Kräfte zwischen ihnen. In diesen Fällen ist die Elektronegativität von untergeordneter Bedeutung. Dies erklärt die stark basische Wirkung von Ionen wie O^{2-} , N^{3-} , P^{3-} und insbesondere auch H^{-} .

Beispiele

a. Zunahme der Ionenladung

Base	Basenstärke
NH_3	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Zunahme</div> <div style="margin: 0 5px;">↓</div> </div>
NH_2^{-}	
NH^{2-}	
N^{3-}	

b. Abnahme der EN von F über O zu N

Base	Base	Basenstärke
HF	F^{-}	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Zunahme</div> <div style="margin: 0 5px;">↓</div> </div>
H_2O	OH^{-}	
NH_3	NH_2^{-}	

c. Abnahme der Ionengrösse

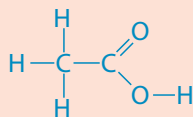
Base	Base	Base	Basenstärke
Sb^{3-}	Te^{-}	I^{-}	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Zunahme</div> <div style="margin: 0 5px;">↓</div> </div>
As^{3-}	Se^{2-}	Br^{-}	
P^{3-}	S^{2-}	Cl^{-}	
N^{3-}	O^{2-}	F^{-}	

Zentrale Begriffe zum Exkurs 14.9

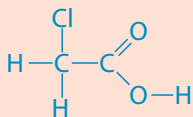
- › Bindungspolarität
- › Sauerstoffsäuren
- › Ionengrösse
- › Bindungslänge
- › Partialladung

Aufgabe zum Exkurs 14.9

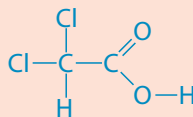
14.20 Begründen Sie den Anstieg der Säurestärke (von links nach rechts) der folgenden Verbindungen:



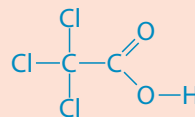
Essigsäure



Chloressigsäure



Dichloressigsäure



Trichloressigsäure

Lösung zum Exkurs 14.9

14.20 Die Zunahme der Anzahl der stark elektronegativen Cl-Atome am C-Atom 2 erhöht laufend die Polarität der O-H-Bindung. Damit lässt sich das Proton immer leichter abspalten.

