

Benjamin von der Eltz
Christian Schmolke
28.11.1999

Gruppe 6: Lewis - Säure - Base Präparat: $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ Chinolin}$

Theorie:

Säuren und Basen sind in der Chemie schon sehr lange bekannt. Am Anfang war die Theorie von Arrhenius die Maßgebende. Sie besagt, daß alles was sauer schmeckt, eine Säure ist (HCl , H_2SO_4 ...). Die saure Wirkung dieser Stoffe liegt darin daß sie ein H^+ abspalten können. Unter einer Base verstand man einen seifig schmeckenden Stoff, der in Wasser OH^- abgibt. Später wurde diese Theorie von Brönsted verbessert, und zwar so, daß er nicht nur OH^- bildende Stoffe als Base ansah, sondern vor allem, Stoffe die ein H aufnehmen, so wie z.B.: OH^- (NH_3 , SO_4^{2-} ...): $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Die bisher umfangreichste Säure-Base-Theorie wurde von Lewis (G.N.Lewis 1875-1946) entdeckt. Er nennt alle Stoffe die eine Elektronenpaarlücke besitzen, also Elektronenmangelverbindungen, Säuren, und alle Stoffe, die Elektronen liefern, also Elektronenpaardonatoren, Base.

Säure: BF_3 , BH_3 , AlCl_3 , AlH_3 , SO_3 , AsF_5 , Ti^{4+} , H^+ ,

Base: F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , O^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , N^{3-} , ...

Diese Lewis-Säure-Base-Theorie wurde dann noch von Pearson zur heute gültigen Säure-Base-Theorie, die immer noch nach Lewis benannt ist, weiter entwickelt. Pearson teilte die Säure-, sowie die Basegruppe in harte und weiche Säuren, bzw. Basen ein (**HSAB-Prinzip**; **hard and soft acids and bases**). Diese Bezeichnung wurde vorgeschlagen weil man festgestellt hat, daß manche Lewis-Säure-Base-Komplexe stabiler waren als andere. So ist z.B. der Komplex $\text{F}_3\text{B}-\text{OR}_2$ ($\text{BF}_3 + \text{OR}_2 \rightarrow \text{F}_3\text{B}-\text{OR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$)) stabiler als der Komplex $\text{F}_3\text{B}-\text{SR}_2$ ($\text{BF}_3 + \text{SR}_2 \rightarrow \text{F}_3\text{B}-\text{SR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$)). Nun ließ sich diese Verhaltensweise erklären, denn Komplexe aus harten Säuren und harten Basen sind stabiler, als gemischte Komplexe aus harter Säure und weicher Base, wo hingegen ein Gemisch aus beiden (hart-weich; weich-hart) nicht so stabile Komplexe liefert. Diese Theorie wird auch in der Natur bestätigt, da zum Beispiel Ca^{2+} und Al^{3+} (harte Lewissäuren) als Oxide, Sulfate oder Carbonate (O^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ; harte Lewisbasen) vorkommen, im Gegensatz zu Cu^+ und Pb^{2+} (weiche Lewissäuren), die häufig als Sulfide (S^{2-} ; weiche Lewisbase) vorkommen.

Allgemein lautet die Definition für harte Säuren (für weiche gilt das Gegenteil):

- muß schwer polarisierbar sein, d.h. die Ionisierungsenergie ist hoch
- kleine räumliche Ausdehnung
- hohe positive Ladung

- keine freien Elektronenpaare

Für die Basen gilt (für weiche gilt das Gegenteil):

- je kleiner umso härter
- je elektronegativer umso härter
- je höher oxidiert umso härter

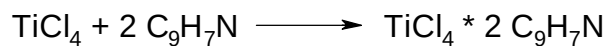
So ist zum Beispiel F^- die stärkste Base die es gibt nach Lewis. Ein wichtiger Punkt mit dem man viele Verhaltensweisen von Säuren oder Basen erklären kann ist die Elektronegativität (EN), so ist z.B.: AsF_5 eine sehr starke Lewis-Säure, weil die Fluor-Atome so eine große EN haben, daß für das As^{5+} fast keine Elektronen mehr übrig bleiben. Deshalb ist das AsF_5 eine sehr harte Lewis-Säure, weil das As^{5+} so einen großen Elektronenmangel hat, daß es immer „auf der Suche“ nach Elektronen ist.

Durchführung:

Vorbereitung:

Chinolin und n-Pentan werden ca. 24 Stunden im Kolben über KOH getrocknet ($\Rightarrow$ Entwässerung). Drei Pipetten, ein Schlenkkolben und ein Tropftrichter werden über Nacht in den Trockenschrank gelegt.

Eingesetzte Mengen:



$$M(TiCl_4) = 189,71 \text{ g/mol}$$

$$\rho(TiCl_4) = 1,73 \text{ g/ml}$$

$$M(\text{Chinolin} / C_9H_7N) = 129,16 \text{ g/mol}$$

$$\rho(\text{Chinolin}) = 1,09 \text{ g/ml}$$

$$V(TiCl_4) = 2 \text{ ml}$$

Es sollen 1 molare Lösungen verwendet werden.

$$m(TiCl_4) = \rho * V = 3,46 \text{ g}$$

$$n(TiCl_4) = m / M = 0,018 \text{ mol}$$

$$\text{Volumen: } 1 \text{ l} / 1 \text{ mol} * 0,018 \text{ mol} = 0,018 \text{ l} = 18 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow 2 \text{ ml } TiCl_4 \text{ in } 16 \text{ ml n - Pentan} \rightarrow 18 \text{ ml}$$

$$n(\text{Chinolin}) = 2 * n(TiCl_4) = 0,036 \text{ mol}$$

$$m(\text{Chinolin}) = n * M = 4,71 \text{ g}$$

$$V(\text{Chinolin}) = m / \rho = 4,32 \text{ ml}$$

$$\text{Volumen: } 1 \text{ l} / 1 \text{ mol} * 0,036 \text{ mol} = 36 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow 4,32 \text{ ml Chinolin in } 31,68 \text{ ml n - Pentan} \rightarrow 36 \text{ ml}$$

Aufbau:

Nach der Befüllung der Apparatur mit Stickstoff, heizt man den Kolben und den Tropftrichter mit einem Fön für circa 30 Minuten unter Vakuum aus. Man lässt nach dem Abkühlen des Aufbaus wieder Stickstoff hindurch strömen. Nun pipettiert man 16 ml n- Pentan in den Schlenkkolben, weitere 31,68 ml n- Pentan und 4,32 ml Chinolin in den Tropftrichter. Durch kurzzeitiges abheben des Tropftrichters werden noch 2 ml TiCl_4 in den Kolben gegeben. Hier muß schnell und gründlich gearbeitet werden, da TiCl_4 mit der Luft sofort zu Titanoxid und HCl (weißer Rauch) reagiert. Man lässt das Chinolin langsam in den Kolben tropfen, wobei ein dunkelroter Feststoff entsteht. Um diesen Feststoff anschließend vom Lösungsmittel zu trennen wird das Eisbad gegen ein Warmwasserbad ausgetauscht und wieder Vakuum gezogen. Das Lösungsmittel friert in der Kühlfalle aus und das Reaktionsprodukt kann aus dem Kolben "herausgekratzt" werden.

Ausbeute:

Theoretisch: $4,71 \text{ g} + 3,46 \text{ g} = 8,17 \text{ g}$

Experimentell:

$m(\text{Präparateglas leer}) = 15,33 \text{ g}$

$m(\text{Präparateglas voll}) = 22,54 \text{ g}$

$\Rightarrow m(\text{TiCl}_4 * 2 \text{ Chinolin}) = 7,21 \text{ g}$

$\Rightarrow 7,21 \text{ g} / 8,17 \text{ g} * 100 \% = 88,25 \%$

Durch das Vakuumtrocknen wurde das Produkt an die Kolbenwand und in das Kolbenventil gespritzt. Das vollständige Auskratzen des Kolbens war deshalb nicht möglich und führte so zu Verlusten der Ausbeute.

Toxikologie:

- | | | |
|-------------------|----------------|------------------------|
| • TiCl_4 | R: 14,34,36/37 | S: 1/2, 7/8, 26, 45 |
| • Chinolin | R: 20/21/22 | S: 2, 28 |
| • n - Pentan | R: 11 | S: 2, 9, 16, 29, 33 |
| • KOH | R: 35 | S: 1/2, 26, 37, 39, 45 |

Literatur:

- Dermer und W.C. Frenelius, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 221, 1934, S. 83ff
- Holleman - Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57. - 70. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1964
- Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band II, S. 1345f und 1045ff