

Protokoll

Thema: Lewis-Säure-Base Reaktionen

Theorie:

Eine der ersten klaren phänomenologischen Definitionen stammt von Robert Boyle. Für ihn war damals eine Säure ein Stoff, der mit Kreide aufbraust, aus Schwefelleber Schwefel ausfällt, gewisse Pflanzenfarbstoffe rötet und schließlich durch eine Base neutralisiert wird, wodurch alle diese Eigenschaften verschwinden. Viele Theorien und Mutmaßungen später war die von Lowry und Brønsted in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts entwickelte zuerst nur für das wäßrige Medium gültige Theorie, die eine Säure als *Protonen-Donator* und eine Base als *Protonen-Akzeptor* definierte, allgemein anerkannt.

Im Jahre 1923 war es dann schließlich der Professor für physikalische Chemie Gilbert N. Lewis der ein vom Proton unabhängiges Säure-Base-Konzept entwickelte. Nach seiner Theorie sind Säuren *Elektronenpaarakzeptoren*, also Verbindungen die ein Elektronenpaar in ihre Valenzschale aufnehmen können. Dies schließt die Brønsted-Säuren aber auch Metall-Kationen, Verbindungen mit Elektronenmangel und Komplexe mit ungesättigten Valenzen (z.B. TiCl_4 , AlCl_3 , BH_3) ein. Lewis-Basen sind somit *Elektronenpaardonatoren*, die ein freies Elektronenpaar besitzen (z.B. NH_3 , CO , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (py), aber auch der Sauerstoff in H_2O). Somit schließt das Konzept auch Reaktionen ein, bei denen keine Ionen entstehen oder beteiligt sind (z.B. $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$ oder $\text{TiCl}_4 + 2\text{py} \rightleftharpoons \text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$). Die Produkte dieser Reaktionen nennt man *Lewis-Addukte*.

Lewis' Kollege Ralph Pearson führte dann 1963 das empirische HSAB-Prinzip (von Hard and Soft Acids and Bases) ein, anhand dessen Lewis-Addukte in eine Art Stabilitätsreihe eingeordnet werden können. Es besagt, dass „harte“ Säuren bevorzugt mit „harten“ Basen und „weiche“ Säuren mit „weichen“ Basen reagieren. „Härte“ entspricht hier einer hohen Ladungskonzentration (also kleine oder hochgeladene Kationen bzw. Anionen wie z.B. F^- , Al^{3+}) und „Weichheit“ einer leichten Verschiebbarkeit einer Elektronenwolke (also Verbindungen mit großem Radius und hoher Polarisierbarkeit wie z.B. Ag^+ , I^-).

Im durchgeführten Versuch wurde das Lewis-Addukt $\text{TiCl}_4 \cdot \text{py}$ unter Schutzgas aus Titan-tetrachlorid TiCl_4 , das in Gasphase und Festkörper als Tetraeder vorliegt, durch Umsetzung mit Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, das als planarer Sechsring mit Stickstoff als Heteroatom vorliegt, nach



dargestellt.

Das Titan im Titan-tetrachlorid ist durch die elektronenziehende Wirkung der vier Chloratome stark positiv polarisiert und tendiert ohnehin zu einer höheren Koordinationszahl als vier zur Absättigung der Koordinationssphäre. Es ist somit eine Lewis-Säure. Die sechs delokalisierten π -Elektronen im Pyridinring stellen eine große Konzentration an Elektronen dar und wirken somit als Lewis-Base. Im Lewis-Addukt ist das Titan dann in einem Oktaeder in cis-Stellung von den Pyridinringen und in der Ebene von den vier Chloratomen umgeben.

Vorsicht war bei dem Versuch geboten, da das Titan-tetrachlorid natürlich auch mit der Lewis-Base Wasser leicht Addukte bildet. Es ist also hydrolyseempfindlich und fängt an der Luft sofort stark an zu rauchen, wobei es sich nach



zersetzt.

Präparat: Titantetrachloriddipyridin $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ **Chemikalien:**Titantetrachlorid TiCl_4

R 14	Reagiert heftig mit Wasser.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
S 7/8	Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
S 26	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

R 11	Leichtentzündlich.
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
S 26	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

Pentan C_5H_{12}

R 11	Leichtentzündlich.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

Ansatz:

Titantetrachlorid, TiCl_4 :	2mL	3,46g	18,23mmol
Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2,94mL	2,83g	36,46mmol
Pentan, C_5H_{12}	~100mL		

Verwendete Lösungen:

Lsg. I: 2ml Titantetrachlorid TiCl_4 werden zur Herstellung einer 1 molaren Lösung in 16,23ml Pentan gelöst.

Lsg. II: 2,94ml Pyridin py werden zur Herstellung einer ebenfalls 1 molaren Lösung in 33,52ml Pentan gelöst.

Durchführung:

Auf eine Apparatur, bestehend aus einem 250ml Schlenkkolben mit Übergangsstück und einem Tropftrichter mit aufgesetztem Gashahn wird Vakuum gezogen und ca. 15min mit einem Heissluftföhn ausgeheizt.

Die Apparatur wird mit N_2 beschickt. In dem Kolben wird die Lösung I vorgelegt, der Tropftrichter mit Lösung II befüllt.

Nun wird unter Kühlung ca. ½ h lang zugetropft. Es fällt ein gelber Niederschlag von $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$. Es wird ca. 10 min nachgerührt, das Kühlbad durch ein Wasserbad ersetzt und das Lösungsmittel, sowie nicht abreagiertes Pyridin bzw. TiCl_4 am Ölpumpenvakuum abgezogen und in der Kühlfalle aufgefangen.

Es verbleiben 5,08g $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ als gelbes Pulver.

Ausbeute:

Theoretische Ausbeute: $n_{th} = 18,23\text{mmol}$
Tatsächliche Ausbeute: $n_{pr} = 5,08\text{g} / 347,9\text{g/mol}$
= 14,60 mmol

$$w_{pr} = 14,60\text{mmol} * 100\% / 18,23\text{mmol}$$
$$= \mathbf{80,1\%}$$

Literatur:

- Römpp Chemie Lexikon
- Hollemann, Wiberg; Lehrbuch der anorg. Chemie
- Gmelin S.319
- Zeitung für anorganische Chemie [1900] 26 239/57 Rosenheim/Schütte
- Zeitung für anorganische Chemie [1934] 221 94/95 Dermer/Fernelius