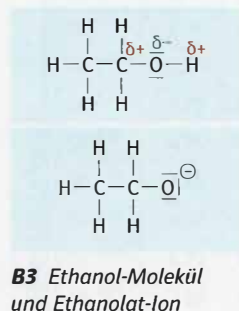
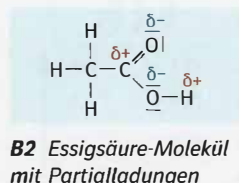


## 6.4 Einfluss der Molekülstruktur auf die Säure- und Basenstärke

Name der Säure	$pK_s$	Name der korrespondierenden Base	$pK_B$
Methansäure Ameisensäure	3,75	Methanoat Formiat	10,25
Ethansäure Essigsäure	4,75	Ethanoat Acetat	9,25
Propansäure Propionsäure	4,88	Propanoat Propionat	9,12
2,2-Dimethylpropansäure Pivalinsäure	5,03	2,2-Dimethylpropanoat Pivalat	8,97
Chlorethansäure Chloressigsäure	2,87	Chlorethanoat Chloracetat	12,13
Ammonium	9,25	Ammoniak	4,25
Methylammonium	10,66	Methylamin	3,34

**B1** Die Säurestärke und die Basenstärke einiger Säuren und ihrer korrespondierenden Basen



**Partialladung** Teilladung eines Atoms in einem Molekül

Die Säurestärke oder Basenstärke hängt von der Molekülstruktur einer Verbindung ab.

**Das Essigsäure-Molekül und seine korrespondierende Base.** Bei der Bildung der sauren Lösung geben die Essigsäure-Moleküle ein Proton ab. Dabei löst sich das Proton aus der O–H-Bindung der Carboxygruppe unter Zurücklassen des vormals bindenden Elektronenpaares.

Im Gegensatz dazu bilden Alkohole, z.B. das Ethanol, keine sauren Lösungen. Daraus folgert man, dass die O–H-Bindung im Ethansäure-Molekül stärker polar ist als im Ethanol-Molekül. Dies ist auf den starken Elektronenzug, den **induktiven Effekt**, zurückzuführen, der von dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Carboxygruppe ausgeht und der sich über das C-Atom mit der positiven Partialladung der Carboxygruppe auswirkt [B2]. Je polarer eine O–H-Bindung ist, umso leichter wird ein Proton an ein Wasser-Molekül abgegeben.

Eine weitaus bedeutsamere Ursache für die Säureeigenschaft des Essigsäure-Moleküls zeigt sich bei der Betrachtung der Elektronenverteilung der korrespondierenden Base, des Acetat-Ions.

Untersuchungen zeigen, dass die beiden C–O-Bindungen der Carboxylatgruppe gleich lang sind, obwohl die Strukturformel mit Elektronenpaaren eine Einfach- und eine Doppelbindung aufweist. Die Bindungslänge liegt zwi-

schen der einer Einfach- und einer Doppelbindung. Beide Sauerstoff-Atome sind gleich gebunden und nicht voneinander zu unterscheiden. Dieser Befund lässt sich in der Elektronenpaarschreibweise nicht in einer Formel darstellen. Es sind jedoch zwei gleichwertige Formeln für das Acetat-Ion möglich, die jeweils einen Extremfall für die Elektronen- bzw. Ladungsverteilung zeigen. Man bezeichnet sie als **mesomere Grenzformeln**:



Die tatsächliche Elektronenverteilung in der Carboxylatgruppe liegt zwischen diesen beiden formulierbaren, jedoch nicht existierenden Grenzformeln. Diesen Sachverhalt bezeichnet man als **Mesomerie**. Der tatsächliche Zustand des Acetat-Ions ist energieärmer und stabiler, als jede der beiden Grenzformeln wäre, er ist jedoch mit der Elektronenpaarschreibweise nicht darstellbar. Zur Beschreibung des Acetat-Ions verwendet man deshalb Grenzformeln und schreibt zwischen diese einen Pfeil mit zwei Spitzen, den **Mesomeriepfeil**.

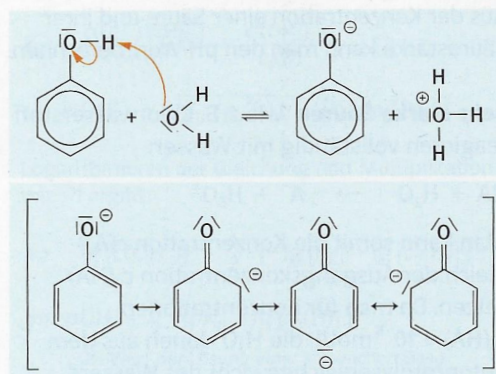
Im Gegensatz zum Acetat-Ion ist am Ethanolat-Ion, der korrespondierenden Base des Ethanol-Moleküls, keine Mesomerie möglich [B3]. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass Ethanol mit Wasser keine sauren Lösungen bildet.

**Induktiver Effekt und Säurestärke.** Die Säurestärke von Chloressigsäure [B5] ist größer als die Säurestärke der Essigsäure [B1]. Dies ist auf den starken Elektronenzug zurückzuführen, der von dem Chlor-Atom ausgeht und der sich über das C-Atom mit der positiven Partialladung der Carboxygruppe auswirkt. Die O–H-Bindung wird dadurch stärker polar, das Proton kann leichter abgegeben werden.

Die korrespondierende Base, das Chloracetat-Ion, wird durch den Elektronenzug des Chlor-Atoms stabilisiert, indem die negative Ladung der Carboxylatgruppe vermindert wird. Dadurch sinkt die Tendenz der Carboxylatgruppe, ein Proton aufzunehmen.



Die Essigsäure ist eine schwächere Säure als die Ameisensäure. Ursache hierfür ist die an das C-Atom der Carboxygruppe gebundene Methylgruppe, der man, wie Alkylgruppen allgemein, eine elektronenschiebende Wirkung zuschreibt. Diese führt dazu, dass die Polarität der O–H-Bindung der Carboxygruppe verringert und der Carboxylatgruppe erhöht wird. Das Molekül gibt dadurch schwerer ein Proton ab, die korrespondierende Base nimmt leichter ein Proton auf.



**B4** Protolyse von Phenol in Wasser. Das Phenolat-Ion ist mesomeriestabilisiert

Bei Gruppen mit einem elektronenschiebenden Effekt spricht man von einem **positiven induktiven Effekt (+I-Effekt)**. Umgekehrt bewirken Atome, deren Elektronegativität größer als die des Wasserstoff-Atoms ist, z. B. die Halogen-Atome, einen **negativen induktiven Effekt (–I-Effekt)**.

**Induktiver Effekt und Basenstärke.** Methylamin [B7] ist eine stärkere Base als Ammoniak. Der +I-Effekt der Methylgruppe verstärkt die negative Teilladung des Stickstoff-Atoms. Dieser +I-Effekt erhöht auch die Stabilität der korrespondierenden Säure, weil die positive Ladung des Stickstoff-Atoms im Methylammonium-Ion ein wenig ausgeglichen wird.

**Die Säurestärke und die Basenstärke wird durch den induktiven Effekt und durch Mesomeriestabilisierung beeinflusst.**

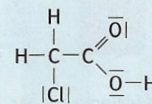
**Phenol als Säure.** Betrachtet man die Strukturformel des Phenol-Moleküls, so kann man Phenol aufgrund der Hydroxygruppe für einen Alkohol halten [B4]. Allerdings ist eine Lösung von Phenol in Wasser schwach sauer. Phenol-Moleküle können an Wasser-Moleküle Protonen abgeben. Dass Phenol eine Säure ist, lässt sich mit der Stabilität des Phenolat-Ions, der

korrespondierenden Base, erklären. Die negative Ladung ist nicht am Sauerstoff-Atom lokalisiert, sondern über das ganze Phenolat-Ion delocalisiert. Man kann mesomere Grenzformeln erstellen, bei denen neben den Elektronen der Phenylgruppe ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) auch ein nicht bindendes Elektronenpaar des Sauerstoff-Atoms an der Mesomerie beteiligt ist. Eine solche Stabilisierung des Anions tritt nur bei aromatischen Hydroxyverbindungen auf.

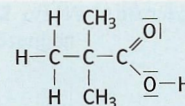
Phenol löst sich nur wenig in Wasser, aber das Salz Natriumphenolat ist gut wasserlöslich. Da Phenol aber eine relativ schwache Säure ist ( $\text{p}K_s = 9,95$ ), genügt bereits Essigsäure, um das Phenolat-Ion zu protonieren. Deshalb trübt sich eine Natriumphenolat-Lösung, wenn man Essigsäure zugibt.

Mit ähnlichen Grenzformeln wie in B4 kann man zeigen, dass die Protonierung des Anilin-Moleküls [B8] erschwert ist [A3]. Anilin ist eine schwächere Base als Ammoniak.

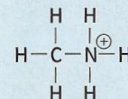
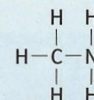
**Phenol reagiert mit Wasser als Säure, weil das Phenolat-Ion mesomeriestabilisiert ist.**



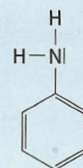
**B5** Chloressigsäure



**B6** 2,2-Dimethylpropan-säure



**B7** Methylamin und Methylammonium-Ion



**B8** Anilin (Aminobenzol)

**A1** ● Erklären Sie, warum die 2,2-Dimethylpropan-säure [B6] eine schwächere Säure als die Ethansäure ist.

**A2** ● Entscheiden und begründen Sie, ob die Fluorethansäure eine stärkere oder schwächere Säure als die Ethansäure ist.

**A3** ● Erläutern Sie anhand von Grenzformeln, warum Anilin [B8] eine schwächere Base als Ammoniak ist ( $\text{p}K_B(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 9,37$ ;  $\text{p}K_B(\text{NH}_3) = 4,75$ ).

**A4** ● Erklären Sie, dass p-Nitrophenol (4-Nitrophenol) eine stärkere Säure als Phenol ist.