

Absolute Elektronegativität und chemische Härte

1 Einführung

1.1 Begriff der Elektronegativität

Ein atomarer Parameter, der große allgemeine Verwendung gefunden hat und findet, ist die von Linus Pauling im Jahre 1932 eingeführte Elektronegativität, die er wie folgt definierte: „Die Elektronegativität ist ein Maß für die Stärke eines Atoms in einem Molekül, Elektronen an sich zu ziehen.“^[1]

Aus dieser Definition ergibt sich, dass die Elektronegativität keine Eigenschaft isolierter Atome ist, auch wenn sie auf deren Eigenschaften zurückgeführt wird, sondern eine Eigenschaft eines Atoms in einem Molekül, d.h. in einer Umgebung unter dem Einfluss anderer Atome.

Obige Definition ist die heute noch gebräuchlichste. Die modifizierte Pauling-Elektronegativitätsskala ist die am meisten verwendete. Sie beruht auf thermodynamischen Daten und ist eine relative Skala, bei der willkürlich Fluor den Wert 4,1 und Wasserstoff den Wert 2,2 erhält. Als Ordnungsprinzip findet die Elektronegativität große Anwendung und Allen schlug vor, sie als dritte Dimension des Periodensystems der Elemente zu betrachten (s. Abb. 1).

1.2 Begriff der chemischen Härte

Auf der Grundlage der Untersuchungen von Lewis-Säure-Base-Reaktionen durch Irving und Williams (1953) erarbeitete Pearson 1966 das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Prinzip): Abhängig von der Stabilität eines Komplexes A:B wurden die Lewis-Säuren A und Lewis-Basen :B in die Kategorien hart und weich eingeteilt. Dabei gilt: Weiche Basen besitzen ein Donoratom hoher Polarisierbarkeit und geringer Elektronegativität und sind leicht zu oxidieren. Harte Basen besitzen ein Donoratom niedriger Polarisierbarkeit und hoher Elektronegativität und sind schwer zu oxidieren. Weiche Säuren besitzen ein großes Akzeptoratom mit einer geringen positiven Ladung und harte Säuren ein kleines Akzeptoratom mit großer positiver Ladung. Das HSAB-Prinzip propagiert, dass harte Säuren eine Koordination mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen bevorzugen.

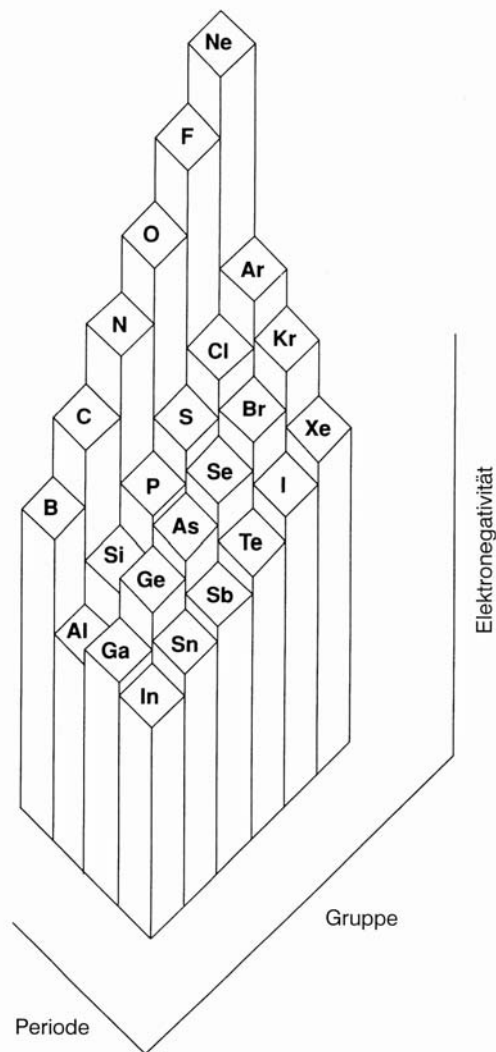


Abb. 1. Elektronegativität als 3. Dimension.^[2]

Das HSAB-Prinzip propagiert, dass harte Säuren eine Koordination mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen bevorzugen.

2 Absolute Elektronegativität

2.1 Theoretische Betrachtung der Elektronegativität

Mulliken nahm 1934 an, dass eine Kombination aus Ionisierungsenergie I_S , als Maß für die Schwierigkeit, Elektronendichte vom Atom abzutrennen, und Elektronenaffinität A_S , als Maß für die Tendenz, Elektronendichte aufzunehmen, die Elektronegativität χ_S bestimmt:

$$\chi_S = \frac{1}{2} \cdot (I_S + A_S) = -\mu_S, \quad (2.1)$$

wobei μ_S das elektrochemische Potential ist, das theoretisch genauso behandelt wird wie das chemische Potential makroskopischer Systeme.

Gemäß Abb. 2 kann die totale elektronische Energie einer Spezies S als Funktion der Elektronenanzahl N dargestellt werden, wobei die Protonenanzahl Z bzw. ein auf die Elektronen wirkendes Potential V konstant bleibt.

Die erste Ionisationsenergie ist viel größer als die erste Elektronenaffinität und viel kleiner als die zweite Ionisationsenergie. Die erste Elektronenaffinität ist meist schwach positiv oder null, die zweite Elektronenaffinität ist meist null. Aus einem chemischen Gesichtspunkt heraus brauchen Ladungen, die größer sind als $Z - N = +3$ nicht mehr betrachtet zu werden. Experimentell sind nur die Punkte für gerade Zahlen von N bekannt, jedoch wird zweckmäßigerweise ein glatter Kurvenverlauf propagiert. Vorausgesetzt, die entstandene Kurve ist stetig differenzierbar, so gilt für die Elektronegativität:

$$\chi_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_V = -\mu_S. \quad (2.2)$$

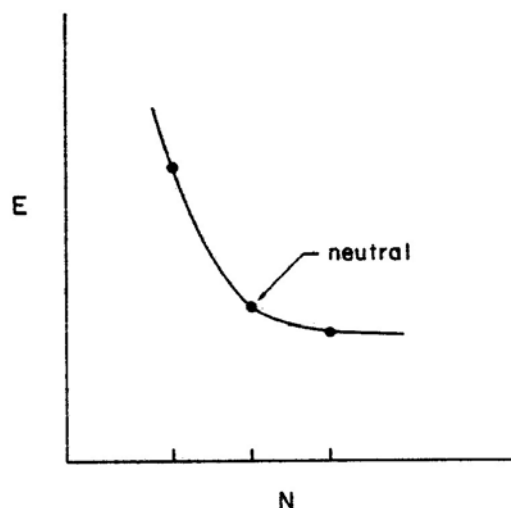


Abb. 2. Elektronische Energie.^[3]

Gleichung (2.1) kann als gebräuchliche Definition der Elektronegativität angesehen werden, auch wenn eine glatte Funktion gemäß Abb. 2 nicht existiert.

Gemäß Gleichung (2.2) entspricht die Steigung der Tangente der Funktion $E(N)$ dem elektrochemischen Potential. Werden zwei getrennte Systeme A und B zusammengebracht, so strebt das Potential einen Ausgleich im Gesamtsystem A-B an (Abb. 3); dies führt zu einer örtlich konstanten Gesamtelektronegativität für das neue Gesamtsystem.

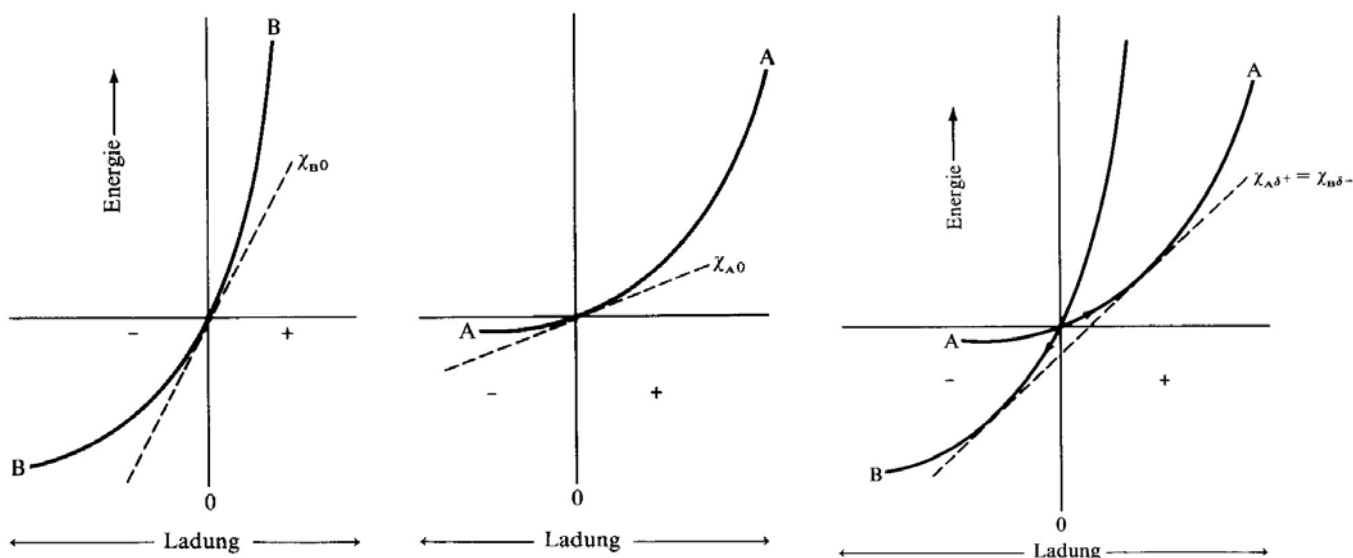


Abb. 3. Ausgleich des elektrochemischen Potentials.^[4]

3 Absolute chemische Härte

3.1 Theoretische Betrachtung der absoluten chemischen Härte

Die absolute chemische Härte η_S eines Systems S wurde von Pearson analog (2.1) wie folgt definiert:

$$\eta_S = \frac{1}{2} \cdot (I_S - A_S). \quad (3.1)$$

Eine theoretische Rückführung auf die Dichtefunktionaltheorie führt zu folgender Definition der chemischen Härte:

$$\eta_S = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V = \sigma^{-1}, \quad (3.2)$$

wobei deren Reziprokwert σ als chemische Weichheit bezeichnet wird.

Die Beziehung zwischen der absoluten Elektronegativität und der absoluten chemischen Härte erschließt sich aus der Betrachtung von Gleichung (2.2) und (3.2):

$$2 \cdot \eta_S = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V = \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial N} \right)_V = - \left(\frac{\partial \chi_S}{\partial N} \right)_V. \quad (3.3)$$

Während die Elektronegativität einer Spezies einen konstanten Wert für die gesamte Spezies besitzt, kann für die chemische Härte nur ein Durchschnittswert angegeben werden; die Werte für die lokale chemische Härte $\tilde{\eta}$ bzw. Weichheit $\tilde{\sigma}$ können durchaus schwanken („Funktionelle Gruppen“).

3.2 Elektronentransfer

Die beim Zusammenfügen zweier Spezies erfolgende Potentialangleichung aufgrund des Potentialunterschiedes der Einzelspezies kommt u. a. durch einen Elektronentransfer ΔN zustande, dessen Größe wie folgt gegeben ist:

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{2 \cdot (\eta_A + \eta_B)}. \quad (3.4)$$

Je größer die Elektronegativitätsdifferenz, desto größer der Elektronentransfer hin zum elektronegativeren Element; je größer die Summe der absoluten chemischen Härten, desto kleiner ist der Elektronentransfer.

4 Literatur

- [1] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim **1976**.
- [2] N. C. Norman, Periodizität: *Eigenschaften der Hauptgruppenelemente*, VCH, Weinheim **1996**.
- [3] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512-7516.
- [4] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin **1995**.
- [5] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734-740.