

USANOVIC versus BRØNSTED: Zur Rezeption eines Konzeptes

Priv.-Doz. in Dr. Christiane Reiners, Universität zu Köln, Institut für
Chemie und ihre Didaktik, Herbert-Lewin-Str. 2, 50931 Köln

Herrn Prof. Dr. Kurt Schlösser zur Vollendung seines 65. Lebensjahres gewidmet

USANOVIC war Professor an der Universität Alma Ata im heutigen Kasachstan und lehrte dort im Labor für allgemeine und physikalische Chemie, als er 1939 in der Zeitschrift *Zhurschei Obschei Chimii* einen Beitrag veröffentlichte, zu dessen Original man über die Lenin-Bibliothek in Moskau Zugang erhält.

Der Inhalt seines Beitrages bleibt jedoch all jenen unzugänglich, die des Russischen nicht mächtig sind. Die Zeitschrift wurde zwar nahezu vollständig ins Englische übersetzt und erschien unter dem Titel "Journal of General Chemistry". Infolge der Kriegsjahre fehlen jedoch einige Bände in der Übersetzung, so auch der von 1939 - eine Tatsache, die belegt, inwieweit politische Krisen auch die wissenschaftliche Kommunikation behindern können.

Ich bin deshalb Herrn Dr. Schwirtz aus Jena sehr dankbar für seine Übersetzung, die den weiteren Ausführungen zugrunde liegt. Wie der Übersetzung zu entnehmen ist, veröffentlichte USANOVIC in Band 9 der Zeitschrift für allgemeine Chemie 1939 einen Artikel "Über Säuren und Basen".¹

Das darin vorgestellte Konzept stellt im wesentlichen eine Reaktion auf die Säure-Base-Definition von BRØNSTED und LOWRY dar, die nicht nur zur Zeit von USANOVIC von allgemeiner Bedeutung war, sondern auch heute in der Lehre von Chemie eine dominante Rolle spielt.

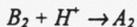
Insbesondere die Entwicklung der Elektronentheorie der Valenz um 1914 durch KOSSEL² veranlaßten BRØNSTED³ und LOWRY⁴ unabhängig voneinander zu folgender Definition:

...es ist eine Säure als ein Stoff, der ein "Proton" ("Wasserstoff-Ion", Wasserstoff-Kern) zu verlieren, und eine Base als ein Stoff, der ein Proton zu addieren imstande ist, definiert.

Die Entbindung des Protons aus einem Säure-Molekül A_1 , nach dem Schema:



ist also nur möglich, wenn das Proton gleichzeitig von einem Basen-Molekül nach dem Schema:



aufgenommen wird. Die tatsächlich stattfindende Reaktion, die sich als Summe dieser Teilreaktionen ergibt, ist somit:



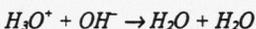
Säuren sind demnach Protonendonatoren, Basen hingegen Protonenakzeptoren. Säure-Base-Reaktionen lassen sich also als Protonenübertragungsreaktionen kennzeichnen, an denen entsprechende korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt sind.

Mit dieser Definition wendet sich BRØNSTED ausdrücklich gegen die klassische Auffassung, d.h. jene von ARRHENIUS, daß sich die Natur der Säuren und Basen hauptsächlich in der elektrolytischen Dissoziation und im Salzbildungsvermögen manifestieren würde.⁶

Diese Argumente greift USANOVIC als Ausgangspunkt einer neuen Betrachtungsweise auf.

1. Argument von BRØNSTED zum Salzbildungsvermögen⁷

Die nach der klassischen Auffassung besonders charakteristische Salzbildung von "starken" Säuren und Basen in wäßriger Lösung ist einer Kritik nach den obigen Gesichtspunkten in besonderem Maße unterworfen. Wenn z.B. Salzsäure (H₃O⁺ + Cl⁻) und Natriumhydroxyd (Na⁺ + OH⁻) in wäßriger Lösung gemischt werden, so ist die "Bildung" des Salzes Na⁺ + Cl⁻ ja nur ein rein mechanischer Mischungsvorgang, und die nachherige eigentliche Säure-Base-Reaktion:



die unserem allgemeinen Schema völlig entspricht, steht zu dieser schon vollendeten "Salzbildung" (oder vielmehr Salzzumwandlung, denn H₃O⁺ + Cl⁻ und Na⁺ + OH⁻ sind ja auch Salze!) in keiner Beziehung. Der typische "Neutralisations-Vorgang" starker Säuren und Basen ist also nicht eine Salzbildung, ja die logische Analyse desselben zeigt sogar, daß er von einer Salzvernichtung begleitet ist, da bei der Reaktion doch Ionen verschwinden.⁸

Gegenargument von USANOVIC

In dieser Abtrennung der Säure-Base-Funktion von der Salzbildung und der Neutralisation sehe ich den Grundmangel der BRØNSTED-Theorie. Dieser Mangel, der in die Theorie keinerlei formale Widersprüche einbringt, führt zu einem Konflikt mit chemischen Grundvorstellungen, die nicht nur historisch ehrwürdig, sondern dem Wesen nach völlig richtig sind.

Ich möchte ein ganz einfaches Beispiel anführen: In einer wäßrigen NaCl-Lösung haben wir die Ionen Na⁺ und Cl⁻. Das Chloranion ist die Base, und in der Lösung fehlt (zumindest in äquivalenter Menge) irgendeine Säure; wie soll eine solche Lösung neutral sein?

Die elektrische Ladung des Chlorid-Ions wird zwar kompensiert, nicht jedoch seine basische Wirkung, es sei denn, man betrachtet die Fähigkeit der Anionenlagerung als Säurefunktion, wie man es nach USANOVIC konsequenterweise tun müßte.

2. Argument von BRØNSTED zum Salzbildungsvermögen

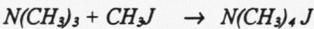
Wenn man bisher die Salzbildung mit der Säure-Basen-Funktion so eng miteinander verknüpft hat, so muß nunmehr anerkannt werden, daß es sich hierbei nicht um einen in der Natur der Sache begründeten, sondern vielmehr um einen Zusammenhang zufälligen Charakters handelt, der zum Verständnis der wahren Natur der Säuren und Basen nichts Positives beigetragen hat.⁹

Als Beispiel nennt BRØNSTED die Bildung eines Ammoniumsalzes, das durch Überführung eines Methyl-Ions zustande kommt.



Gegenargument von USANOVIC

Noch künstlicher wirkt die von BRØNSTED vorgenommene Ausnahme der Salzbildung als charakteristisches Merkmal der Säure-Base-Wechselwirkung. BRØNSTED läßt sich dabei von der Überlegung leiten, daß die Reaktion der Salzbildung nicht immer eine Säure-Base-Wechselwirkung darstellt und die Reaktion einer Säure mit einer Base nicht immer zur Salzbildung führt. Letztere These ist richtig. Er führt übrigens folgendes Beispiel an:



Verfolgen wir diesen Gedanken weiter. Es ist klar, daß die Reaktion



nach BRØNSTED ebenfalls keine Säure-Base-Wechselwirkung darstellt, hingegen die Reaktion



ein typisches Beispiel des allgemeinen Schemas von Säure-Base-Reaktionen ist.

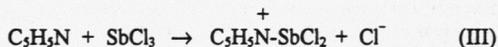
Die Gegenüberstellung der Reaktionen I und II zeigt deutlich die meiner Meinung nach schwache Stelle der BRØNSTED-Theorie. Tatsächlich führen die Reaktionen I und II zur Bildung ein und desselben Produktes, des Trimethylammoniumiodids, dessen Kation eine Säure und Anion eine Base ist.¹⁰

Um die Schwachstellen in der Konzeption von BRØNSTED noch deutlicher zu machen, führt USANOVIC eine Versuchsreihe durch, aus der exemplarisch die folgende Reaktion ausgewählt wurde.

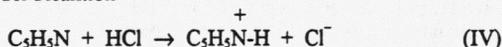
Die Substanz, dessen Verhalten untersucht wird, ist unter dem Namen "Antimonbutter" bekannt. Diese Bezeichnung für das Antimontrichlorid resultiert im wesentlichen aus ihrer Erscheinungsform. Es handelt sich um eine weiche, kristallisierte Substanz, die an der Luft raucht und Indikatorpapier charakteristisch rot färbt. Sie schmilzt über der Bunsenbrennerflamme und bildet bereits bei 73°C eine klare Flüssigkeit. Mit Alkalien,

z.B. einer Natriumhydroxid-Lösung, reagiert sie in heftiger Reaktion. Sie zeigt also phänomenologisch Eigenschaften, die denen einer BRØNSTED-Säure ähneln. Um ihr Verhalten gegenüber Pyridin zu prüfen, greift USANOVIC auf die elektrische Leitfähigkeit zurück. Im Unterschied zu reinem Pyridin, in dem sich keine elektrische Leitfähigkeit messen läßt, erweist sich eine Lösung von Antimontrichlorid in Pyridin als elektrisch leitend. Die Leitfähigkeit indiziert nach USANOVIC die Anwesenheit dissoziierter ionischer Bestandteile und veranlaßt ihn, das Phänomen als Indiz für die Bildung von Pyridinium-Salzen zu deuten.

Die Pyridinium-Salzbildung, die sich mit dem folgenden Reaktionsschema beschreiben läßt,



vergleicht er mit der Reaktion



die nach BRØNSTED eine Säure-Base-Reaktion darstellt. Je nach Reaktionspartner verhält sich $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ allgemein als Kationenakzeptor (III) oder spezieller als Protonenakzeptor (IV). Die Analogie der Verhaltensweisen führte USANOVIC dazu, auch solche Substanzen als Säuren zu betrachten, deren Partikel in der Lage sind, beliebige Kationen abzugeben, ohne daß er die Kationen auf Protonen beschränkt. Demzufolge ist auch die Bildung des Pyridinium-Salzes (III) eine Säure-Base-Reaktion im Sinne von USANOVIC, in der sich $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ als Kationenakzeptor und SbCl_3 als Kationendonator verhält.

USANOVIC begründet seine Verallgemeinerung mit dem folgenden Argument:

*Er [BRØNSTED, Anm.d.V.] hat auf das Hydroxyl-Ion als universellen Träger basischer Eigenschaften verzichtet, aber das zweite Ion des Wassers, das Wasserstoff-Ion, als Teilchen belassen, dessen Verhalten nicht nur eine Säure, sondern auch eine Basefunktion definiert.*¹¹

Aufgrund dieser und analoger Reaktionen, die er mit Trihalogeniden des Arsens und Antimon auch in etherischen Lösungen durchführte, gelangt USANOVIC somit zu der folgenden Konsequenz und Definition:

*Ausgehend von den genannten Schwachpunkten der BRØNSTED-Theorie und der Notwendigkeit ihrer Verallgemeinerung, definiere ich die Säure als einen Stoff, der fähig ist, nicht nur Wasserstoff-, sondern auch beliebige andere Kationen abzugeben. Dementsprechend bezeichne ich als Base einen Stoff, der Kationen anlagern kann. Andererseits, wie weiter unten gezeigt wird, können Säuren Anionen anlagern und Basen diese abgeben.*¹²

Säuren werden demnach nicht nur als Protonendonatoren, sondern darüber hinaus als Kationendonatoren bzw. Anionen- oder Elektronenakzeptoren gekennzeichnet; Basen entsprechend als Protonen- oder Kationenakzeptoren bzw. Anionen- oder Elektronendonatoren. Säure-Base-Reaktionen sind mithin gekennzeichnet als Reaktionen, in denen Kationen, Protonen, Anionen oder Elektronen übertragen werden. Dieses Konzept schließt auch dasjenige von LEWIS ein, in dem Säure-Base-Reaktionen als Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaarakzeptoren und -donatoren

gekennzeichnet werden. Bemerkenswert bleibt allerdings, daß bei USANOVIC eine Auseinandersetzung mit dem Säure-Base-Konzept von LEWIS,¹³ das etwa zur gleichen Zeit erschien wie dasjenige von BRØNSTED und LOWRY, gänzlich fehlt. Dies erstaunt umso mehr, als LEWIS im Unterschied zu BRØNSTED und LOWRY ebenso wie USANOVIC auf das Proton als universellen Träger saurer Eigenschaften verzichtet hat.

Das Säure-Base-Konzept von USANOVIC schließt jedoch nicht nur Komplexbildungsreaktionen (LEWIS), sondern darüber hinaus auch Redoxvorgänge ausdrücklich ein.

Die Parallelität von Elektronen- und Protonenübergängen ist in der Literatur schon häufiger aufgezeigt worden.¹⁴ USANOVIC geht über diese Parallelität allerdings hinaus und erweitert

- a) die betrachteten Partikel, d.h. er hebt die stoffliche Begrenzung auf Protonen auf,
- b) er hebt die Unsymmetrie der Säure-Base-Definitionen auf, indem er sowohl Säuren wie auch Basen sowohl eine Donor- wie eine Akzeptorfähigkeit zuschreibt.

Ungeachtet der Tatsache, daß USANOVIC darüber hinaus sowohl zu qualitativen wie quantitativen Aussagen über Säuren und Basen gelangt, stellt sich die Frage, inwieweit sein Konzept insgesamt für die Klassifizierung chemischer Reaktionen von Bedeutung ist.

Die sogenannten "Grundtypen chemischer Reaktionen" werden in aktuellen Lehrbüchern im wesentlichen zu drei großen Gruppen zusammengefaßt:

- Säure-Base-Reaktionen
- Komplexbildungsreaktionen
- Redoxreaktionen

Vor dem Hintergrund des Konzeptes von USANOVIC handelt es sich im einzelnen um die Übertragung von Protonen, Elektronenpaaren, Anionen und Elektronen, demzufolge sich alle Reaktionen nach USANOVIC als Säure-Base-Reaktionen kennzeichnen lassen. D.h. das Donator-Akzeptor-Prinzip ist zur Kennzeichnung chemischer Reaktionen mit Ausnahme der Radikalreaktionen von universeller Gültigkeit.

Diese Universalität hat dazu beigetragen, daß das Konzept im westdeutschen Raum¹⁵ nicht nur aus formalen übersetzungstechnischen Schwierigkeiten, sondern auch aus inhaltlichen Gründen sowohl in fachwissenschaftlichen wie in fachdidaktischen Kreisen abgelehnt wurde, weil es den Begriff "Säure-Base-Reaktion" überflüssig mache und der Begriff "Reaktion" genüge.¹⁶

Die Frage, ob das Konzept von USANOVIC zu allgemein ist, hat bereits unmittelbar nach seinem Erscheinen Anlaß zu einer Kontroverse gegeben, die noch heute andauert.¹⁷

Auch heute wird der Definition von BRØNSTED eine eindeutige Priorität eingeräumt. So beurteilt z.B. KAUFFMAN die Definition von BRØNSTED:

Acids and bases are important classes of chemical substances, and the Bronsted-Lowry concept forms a practical and useful compromise between the classical but too

*restrictive Arrhenius concept and the somewhat too general (for students, at least) Lewis and Usanovic concepts.*¹⁸

Vernünftigerweise sind Definitionen so zu fassen, daß sie operabel sind. Zu eng gefaßte Definitionen sind unökonomisch und erlauben in der Regel keine Systematisierung; zu weit gefaßte Definitionen bieten dagegen keine Möglichkeit der Unterscheidung oder Abgrenzung.

Unabhängig von der Frage, inwieweit der zweite Vorwurf das Konzept von USANOVIC trifft, lassen sich unter didaktischen Gesichtspunkten aus dem Prinzip, das der Konzeption zugrundeliegt, Argumente für eine Rezeption finden.¹⁹ Im Hinblick auf chemische Stoffumwandlungen im allgemeinen ergeben sich bei Anwendung des Donator-Akzeptor-Prinzips aus didaktischer Perspektive folgende bedenkenwerte Aspekte.

- Die Universalität des Donator-Akzeptor-Prinzips trägt dazu bei, in der Lehre von Chemie die Schranken zwischen den traditionellen Reaktionstypen abzubauen, die sachlich nicht begründet sind.
Bsp.: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H-H} + \text{H}_2\text{O}$
Die Reaktion zwischen einem Oxonium-Ion und einem Hydrid-Ion läßt sich unter folgenden Aspekten betrachten:
 - a) als eine Säure-Base-Reaktion i.S. Brønstedts, in der Protonen übertragen werden;
 - b) als eine Komplexreaktion, in der das Oxonium-Ion als Elektronenpaar-Akzeptor, das Hydrid-Ion als Elektronenpaardonator wirksam wird;
 - c) als eine Redoxreaktion, die im konkreten Fall formal als Synproportionierung gekennzeichnet werden kann.

Das Donator-Akzeptor-Prinzip schafft die Möglichkeit, chemische Reaktionen unter einem dynamisch funktionellen Aspekt zu betrachten, indem es die Übertragung von Teilchen als wesentliches Merkmal einer jeden Reaktion in den Mittelpunkt rückt. Wenngleich die Gefahr besteht, daß bei der Betrachtung der Parallelen das Spezifische einer jeden Donator-Akzeptor-Reaktion verlorengeht, so ist dieses Problem der Gleichmacherei nicht ein Problem des Prinzips, sondern ein Problem seiner Anwendung. Denn: Säure-Base-Konzepte können beobachtete Eigenschaften nicht erklären, sie können aber helfen, empirische Beobachtungen in Beziehung zueinander zu setzen.²⁰

- Das Donator-Akzeptor-Prinzip trägt der mit der Elektronentheorie der Valenz gewonnenen Einsicht Rechnung, daß es keine absolute Donatorfunktion gibt, sondern daß Donatoren und Akzeptoren als beteiligte korrespondierende Paare jeweils um ein Teilchen in Konkurrenz zueinander treten;
- Das experimentelle Ergebnis dieser Konkurrenzreaktionen ist wesentlich von den jeweils gewählten Bedingungen abhängig, demzufolge eine solche Betrachtung das Verständnis naturwissenschaftlicher Aussagen als Bedingungsansagen unterstützt;
- Darüber hinaus reicht die Wirksamkeit des Donator-Akzeptor-Prinzips auch in andere Lebensbereiche hinein. So spielt es etwa eine Rolle in der Wirtschaft, in der Gesellschaft, in der Natur, schließlich in Lehr-/Lernprozessen sowie in der Kommunikation.

Als deskriptives Prinzip ist es geeignet, Komplementaritätsverhältnisse zu beschreiben, ohne daß ihm damit bereits eine regulative Funktion zukäme.

Das Säure-Base-Konzept von USANOVIC bietet die Möglichkeit, diese Funktionen exemplarisch an chemischen Reaktionen zu erfahren und ihre Bedeutung über die Chemie hinaus zu erkennen.

- ¹ G. Schwirtz. Jena, persönliche Mitteilung 1993; vgl. auch die kommentierten Übersetzungen von H. GEHLEN. „Zur Kenntnis der Säuren-Basen-Theorie von Ussanowitsch.“ Zeitschrift f. Physik. Chemie 203 (1954) S. 125-126; ders. „Moderne Theorien über Säuren und Basen.“ Wissenschaft und Fortschritt 14 (1964) S. 499-526.
- ² W. KOSSEL. „Über Molekülbildung als Frage des Atombaus.“ Annalen der Physik 49 (1916) S. 229-362.
- ³ J.N. BRØNSTED. „Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen.“ Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 42 (1923) S. 718-728.
- ⁴ T.M. LOWRY. „Uniqueness of Hydrogen.“ Chem. Ind. (London) 42 (1923) S. 43-47.
- ⁵ J.N. BRØNSTED. „Zur Theorie der Säure-Basen-Funktion.“ Ber. Dt. Chem. Ges. 61 (1928) S. 2050-2063.
- ⁶ BRØNSTED, a.a.O. (1928) S. 2049.
- ⁷ Als „Salz“ definiert BRØNSTED „ein aus entgegengesetzt geladenen, einander nicht elektrisch neutralisierenden Ionen aufgebautes System.“ BRØNSTED, a.a.O. (1928) S. 2052.
- ⁸ BRØNSTED, a.a.O. (1928) S. 2053.
- ⁹ BRØNSTED, a.a.O. (1928) S. 2053.
- ¹⁰ USANOVIC, a.a.O. (1939) S. 186.
- ¹¹ USANOVIC, a.a.O. (1939) S. 184.
- ¹² USANOVIC, a.a.O. (1939) S. 187.
- ¹³ G.N. LEWIS. „Valence and the structure of atoms and molecules.“ Chemical Catalog Co., New York City 1923; ders. „Acids and bases.“ J. Franklin Inst. 226 (1938) S. 293-313.
- ¹⁴ vgl. etwa R.S. BRADLEY. J. „Note on the Symmetry between Electron and Proton Transfer.“ Chem. Educ. 27 (1950) S. 208-209; W.F. LUDER. „Teaching the Electronic Theory of Acids and Bases in the General Chemistry Course.“ J. Chem. Educ. 20 (1943) S. 344-347; A.F. HOLLEMAN, E. WIBERG. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin, 1976.
- ¹⁵ im Unterschied zum ostdeutschen Raum, aus dem die meisten Übersetzungen stammen, ist das Erlernen der russischen Sprache im westdeutschen Raum kein Bestandteil des schulischen Fächerkanons. Demzufolge fand das Konzept auch unterschiedliche Berücksichtigung.
- ¹⁶ J.E. HUHEEY. Anorganische Chemie. Berlin, 1988. S. 315f.
- ¹⁷ F.N. HALL. „Systems of Acids and Bases.“ J. Chem. Educ. 17 (1940) S. 124-128.
- ¹⁸ G.B. KAUFFMAN. „The Brønsted-Lowry Acid-Base Concept.“ J. Chem. Educ. 65 (1988) S. 28-31.
- ¹⁹ zur Bedeutung eines universellen Donator-Akzeptor-Prinzips vgl. auch B. BUSS. „Das Donator-Akzeptor-Prinzip.“ Der Chemieunterricht 8 (1977) S. 63-71
- ²⁰ HUHEEY, a.a.O. (1988) S. 317.