CAPVT III

IONI

Monoatomni ioni

- Gubitak ili primanje elektrona u neutralni atom
- Postoje samo u plinovitoj fazi

Kationi u otopini

- Solvatacija
- Za neelektronegativne ione ovisna o naboju i radijusu – Latimer/hidratacija

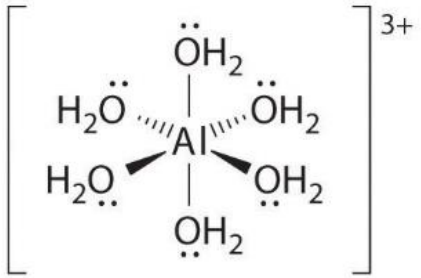
$\Delta H_{hid} \approx -60900\ Z^2/[(r + 50)/pm]\ kJ\ mol^{-1}$

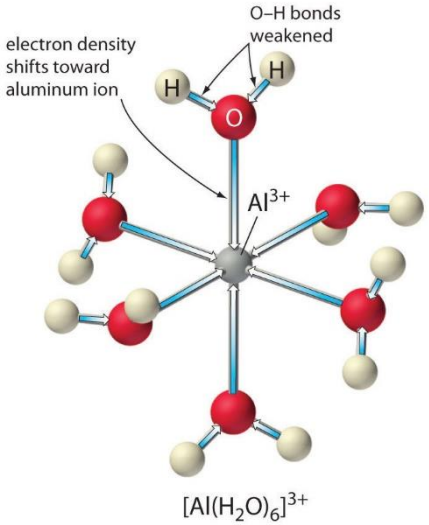
- Ako je $\chi > 1,5$ hidratacijska entalpija raste – kemijska veza između atoma i molekule otapala

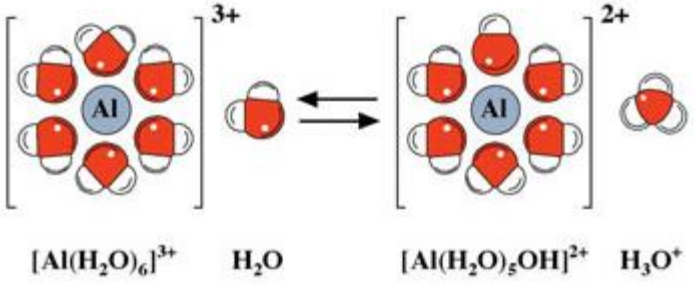
Akvatizirani kationi – Brønstedove kiseline

Molekule vode vezane na centralni ion – elektronska gustoća na molekulama vode biva privučena strdišnjem atomu: veza O-H slabi, povećava se pozitivni naboj na atomima vodika.

Raste kiselost (pada pK_a) takvih molekula vode – “hidroliza” (otopina je kisela)







$K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}

Kiselost i svojstva iona

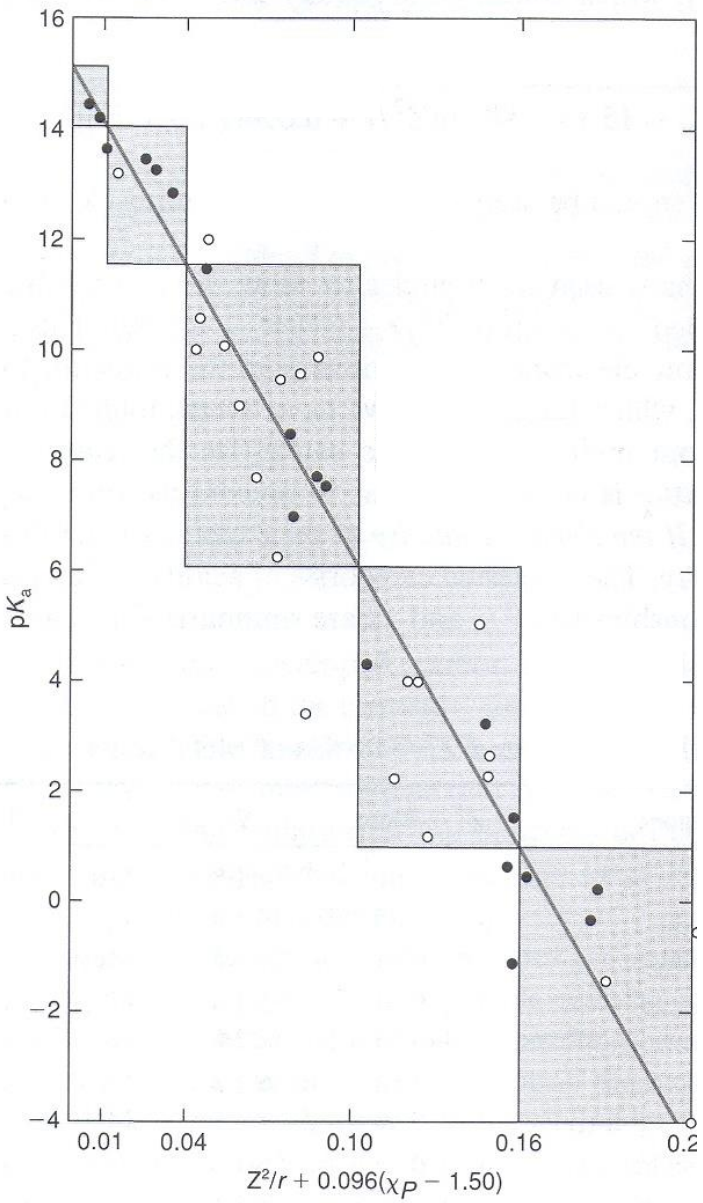
Kiselost hidratiziranog kationa je funkcija gustoće naboja (t.j. naboja i radijusa) – što veća gustoća naboja to *kiseliji* kation.

Kiselost jednoatomnih hidratiziranih kationâ približno prati empirijsku relaciju:

$$pK_a \approx 15{,}14 - 88{,}16\ \text{pm} * [Z^2/r]$$

Formula dobro funkcionira za elemente elektronegativnosti manje od 1,5 (za elektronegativnije se može uvesti dodatna korekcija)

$$pK_a \approx 15{,}14 - 88{,}16\ \text{pm} * [Z^2/r + 0{,}096\ \text{pm}^{-1}\ (\chi_P - 1{,}50)]$$



Korelacija mjerenih pK_a i omjera kvadrata naboja i radijusa za monoatomne katione

(s korekcijom na elektronegativnost za elektronegativnije elemente [Z^2/r + 0,096 pm^{-1} (χ_P – 1,50)])

Kategorije kiselosti iona

pK_a > 14 nekiseli kationi (Cs^+, Rb^+) – dobro topljivi hidroksidi

11,5 < pK_a < 14 slabašno kiseli (*feebly acidic*; Li^+, Ba^{2+}) – nešto slabije topljivi hidroksidi

6 < pK_a < 11,5 slabo kiseli (Mg^{2+}) – slabo topljivi hidroksidi (talože kao hidroksidi)

1 < pK_a < 6 srednje kiseli (Fe^{3+}, Al^{3+}) – slabo topljivi hidroksidi (talože kao hidratizirani hidroksidi ili oksidi)

-4 < pK_a < 1 jako kiseli (Ti^{4+}) – talože kao oksidi

pK_a < -4 vrlo jako kiseli (Mn^{7+}, Cr^{6+}) – kvantitativno reagiraju s vodom, u otopini mogu biti prisutni samo kao oksoanioni

Kiselost i oksidacijsko stanje

Kiselost kationa raste s nabojem i opada s radijusom; porastom oksidacijskog stanja raste naboj i opada radijus – raste kiselost.

$[V(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow pK_a \approx 11,3$ – većinom deprotoniran tek pri pH iznad 11,3, neutralna otopina.

$[V(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow pK_a \approx 5,0$ – blago kisela otopina

$[V(H_2O)_6]^{4+} \rightarrow pK_a \approx -4,5$

$[V(H_2O)_6]^{5+} \rightarrow pK_a \approx -17,3$

Ekstremno kiseli ioni, **ne mogu postojati u vodenoj otopini**

Višestruko deprotonirani kationi

Gubitkom više protona (hidrona) s hidratiziranog kationa nastaju kompleksi s više hidroksidnih liganada.

Hidroksidni ligandi su dobri nukleofili – lako dolazi do daljnjih reakcija:

Intermolekulski nukleofilni napad na drugi atom metala – hidroksid kao premošćujući ligand (često kod srednje-kiselih iona)

Intramolekulski nukleofilni napad uz eliminaciju vode i nastanak dvostruke veze M=O (često kod jako kiselih iona)

(zbog reaktivnosti hidroksidnog liganda, kompleksi s više hidroksidnih liganada u pravilu postoje samo u jako lužnatim otopinama)

Kondenzacija uz gubitak vode

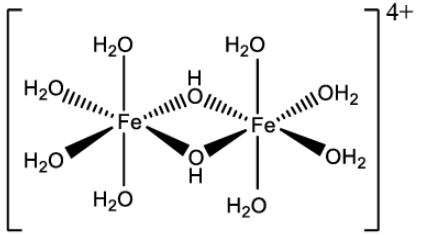
Djelomičnom kondenzacijom nastaju di-, tri-, tetra-... nuklearne vrste. Povišenje koncentracije metala pogoduje nastanku polikuklearnih vrsta

Npr. u vodenoj otopini koja sadrži Fe(III):

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$ $pK_a = 3,05$

$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H^+$ $pK_a = 3.26$

$2[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)]_2^{4+} + 2\ H_2O$



$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (bezbojno) dominira u jako kiselim otopinama

$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ i $[Fe(H_2O)_4(OH)]_2^{4+}$ (žuto/narančasto) su većinski prisutni u blago kiselim otopinama – žuta boja otopina Fe(III) spojeva

$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ se javlja u neutralnim i blagolužnatim otopinama u kojima se kondenzacija nastavlja dalje: taloži 'polimer' – $FeO(OH)\cdot nH_2O$

(**olacija** – proces kojim se kationi ulančavaju i dolazi do taloženja oksida: nastaju hidroksidni mostovi koji se potom deprotoniraju i prelaze u oksidne)

Eliminacija vode – nastanak okso vrsta

Kod kiselijih kationa (većeg naboja, tj. u višem oksidacijskom stanju) jednostavni hidratizirani ioni u opće ne postoje u otopini – namjesto toga stvaraju vrste koje sadrže dvostruke veze M=O

Npr., $[V(H_2O)_6]^{2+}$ i $[V(H_2O)_6]^{3+}$ postoje u vodenoj otopini, ekvivalentni kationi vanadija(IV) i (V) bili bi prekiseli - namjesto toga u otopini postoje vrste koje su izvedene iz njih deprotoniranjem i gubitkom vode

$\{ [V(H_2O)_6]^{4+} \} \rightarrow [VO(H_2O)_4]^{2+} + H_2O + 2H^+$

$\{ [V(H_2O)_6]^{5+} \} \rightarrow [VO_2(H_2O)_2]^{+} + 2H_2O + 4H^{+}$*

Nastale vrste ponašaju se kao višeatomni nekiseli do slabo kiseli kationi VO^{2+} (vanadil) i VO_2^+ (peroksovanadil, pervanadil, vanadan) – većina spojevi vanadija (IV) i (V) sadrže odgovarajuće oksokatione.

* U jako kiselim otopinama (vidi dalje)

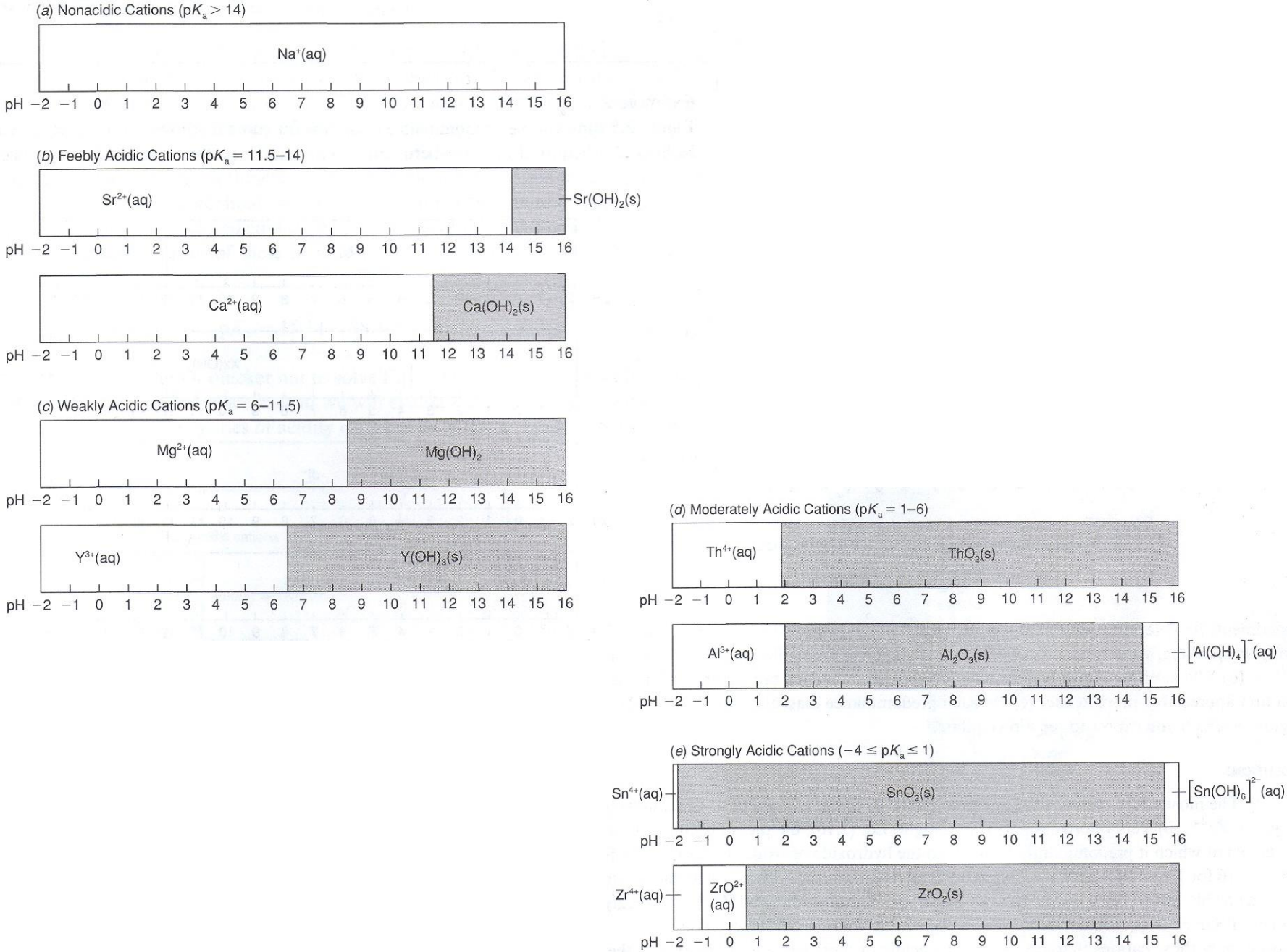
Amfoternost oksida

Amfoterna tvar reagira i s kiselinama i s bazama.

U principu, svaki oksid može reagirati is kiselinama (dajući hidratizirane katione ili oksokatione) i s bazama (dajući oksoanione), međutim pojedini su toliko ‘kiseli’ (ili ‘bazični’) da je (u vodenoj otopini) nemoguće postići dovoljno nizak ili visok pH da bi se ispoljilo njihovo bazno (ili kiselo) ponašanje.

Stoga amfoternima se u pravilu smatraju oni koji se mogu ponašati i kao kiseline ikao baze **u vodenoj otopini**.

Većina oksida ***srednje kiselih kationa*** (i neki ***slabo kiselih*** i ***jako kiselih***) mogu u vodenoj otopini reagirati i s kiselinama i s lužinama te su amfoterni. To pokriva velik udio prijelaznih metala u ‘srednjim’ oksidacijskim stanjima (II i više) kao i neke u višim (v. npr. vanadij(V))

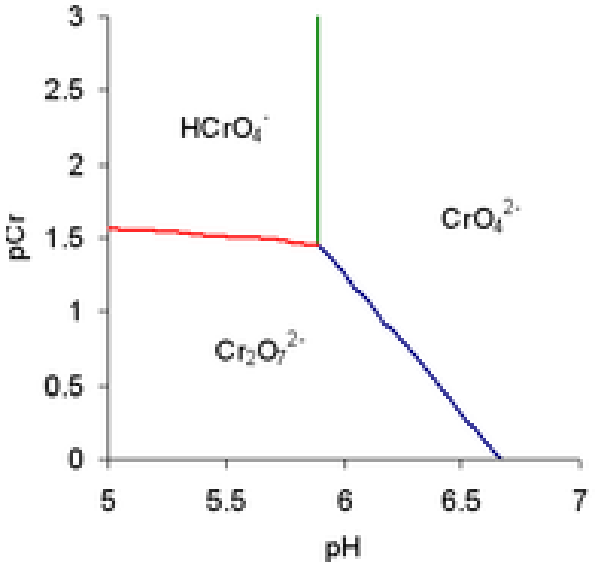

(a) Nonacidic Cations ($pK_a > 14$)
$Na^+(aq)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
(b) Feebly Acidic Cations ($pK_a = 11.5–14$)
$Sr^{2+}(aq)$
$Sr(OH)_2(s)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
$Ca^{2+}(aq)$
$Ca(OH)_2(s)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
(c) Weakly Acidic Cations ($pK_a = 6–11.5$)
$Mg^{2+}(aq)$
$Mg(OH)_2$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
$Y^{3+}(aq)$
$Y(OH)_3(s)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
(d) Moderately Acidic Cations ($pK_a = 1–6$)
$Th^{4+}(aq)$
$ThO_2(s)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
$Al^{3+}(aq)$
$Al_2O_3(s)$
$[Al(OH)_4]^-(aq)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
(e) Strongly Acidic Cations ($-4 \leq pK_a \leq 1$)
$Sn^{4+}(aq)$
$SnO_2(s)$
$[Sn(OH)_6]^{2-}(aq)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
$Zr^{4+}(aq)$
$ZrO^{2+}(aq)$
$ZrO_2(s)$
pH −2 −1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

Protoniranje oksoaniona – kondenzacija

(Dovoljnim) zakiseljavanjem otopine koja satrži oksoanione onise protoniraju – okso ligandi (M=O) postaju hidrokso (M–OH)

Kao i u slučaju hidratiziranih kationa, prisutstvo hidroksidnih liganada može dovesti do kondenzacije u dimere ili oligomere (u konačnici i polimere – taloži oksid)

Npr. ravnoteža u sustavu kromat/bikromat (usp. sulfat/pirosulfat)



$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+; \quad pK_a \approx 5{,}9$

$2\ HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

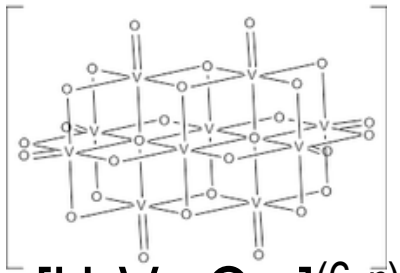
Daljnim zakiseljavanjem otopine nastaju trikromati, $Cr_3O_{10}^{2-}$ i tetrakromati, $Cr_4O_{13}^{2-}$, a u konačnici taloži kromov(VI) oksid (iz konc. sumporne kiseline).

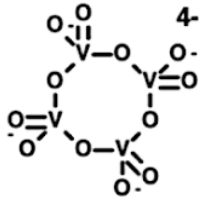
Polioksometalati

Tri-, tetra- ... i ostale oligomerne vrste nastale povezivanjem (3 ili više) oksoaniona nazivajuse zajedničkim imenom **polioksometalati** (polioksometalatni anioni). Povišenje koncentracije metala pogoduje nastanku većih oligomera

Karakterističnо za elemente 5. i 6. skupine u oksidacijskim stanjima V i VI (najslabije izraženo kod Cr(VI) – prekiseli kation; najizraženije kod Mo(VI) i W(V), a pogotovo kod sustava s mješovitim oksidacijskim stanjima Mo(V)/Mo(VI))

Npr. kod V(V) (pojednostavljeno):





$[VO_2]^+$ V_2O_5 $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ $V_4O_{12}^{4-}$ HVO_4^{2-} $V_2O_7^{4-}$ VO_4^{3-}

0 **pH** 13

Anioni

- Takojer solvatirani
- Latimer/hidratacija

  $\Delta H_{hid} \approx -57 \cdot 10^3 \, Z^2/r$ pm kJ mol^{-1}
- Ponašaju se kao baze

- Baznost kao funkcija naboja i radijusa

$$pK_b \approx 29 - 1200\, Z^2/r$$

$pK_b > 14$ nebazni anioni (Cl^-, Br^-, I^-)

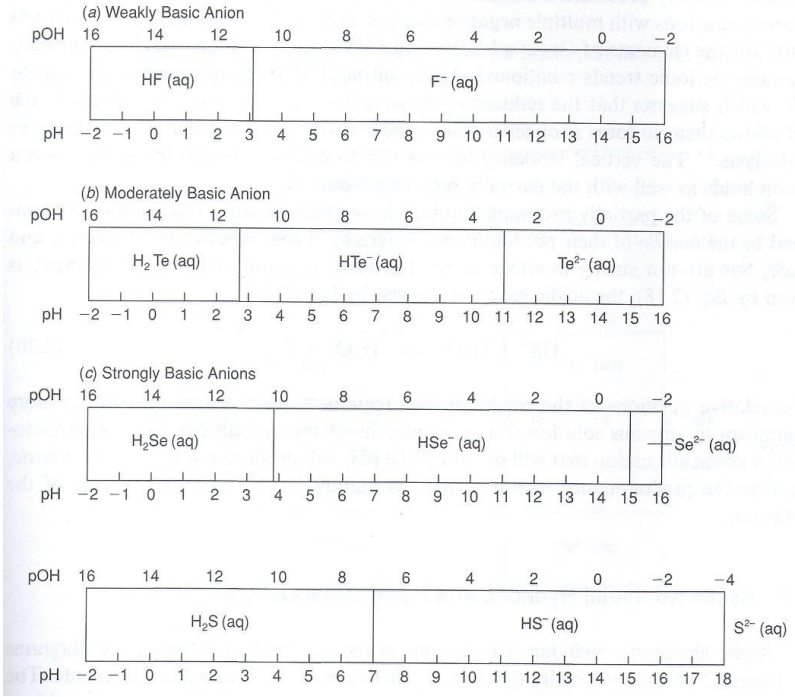
$11{,}5 < pK_b < 14$ slabašno bazni

$6 < pK_b < 11{,}5$ slabo bazni (F^-)

$1 < pK_a < 6$ srednje bazni (Te^{2-})

$-4 < pK_a < 1$ jako bazni (Se^{2-}, S^{2-})

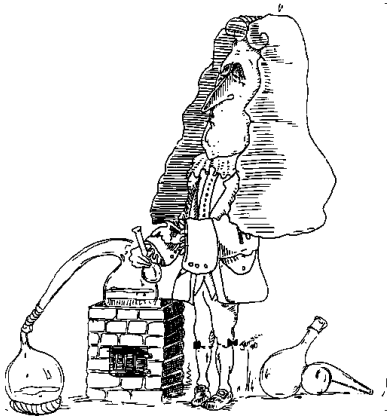
$pK_b < -4$ vrlo jako bazni (O^{2-})



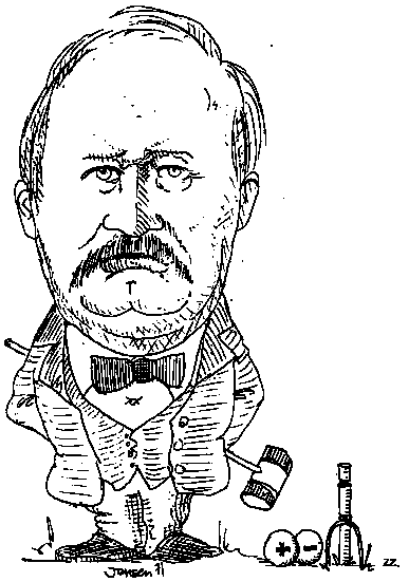
Što je kiselina?



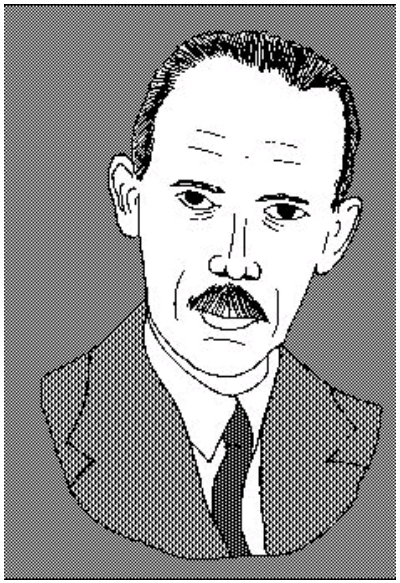
Ono što je kiselo



Ono od čega ekstrakt ljubičice pocrveni



Ono što u vodenoj otopini poveća koncentraciju vodikovih kationa



Ono što otpušta protone (hidrone)



Ono što prima elektronski par

afinitet prema protonu (PA, E_{pa})

$$E_{pa}(A) = -\Delta_r H$$

za $A(g) + H^+ \rightarrow HA^+$

- Mjera za kiselost/baznost neovisna o otapalu
- Bazičnost aniona ovisi o otapalu: jako solvatirani anion slabija baza od slabo solvatiranog:

(npr, za OH^-, E_{pa} = 1635 kJ/mol; pK_a(u vodi) = 14; pK_a (u dmso) ≈ 32)

$HF(g)$	$\rightarrow$	$H^+(g)$	$+ F^-(g)$	+1554 kJ/mol
$HF(aq)$	$\rightarrow$	$HF(g)$		+23 kJ/mol
$H^+(g)$	$\rightarrow$	$H^+(aq)$		−1530 kJ/mol
$F^-(g)$	$\rightarrow$	$F^-(aq)$		−13 kJ/mol
$HF(aq)$	**$\rightarrow$**	**$H^+(aq)$**	**$+ F^-(aq)$**	**+34 kJ/mol**

Tvrde i meke kiseline i baze

Za potpun opis ponašanja dane Lewisove kiseline (ili baze) nedovoljan je podatak o jakosti – ponašanje ovisi i o polarizabilnosti

R. Pearson, ca 1960. – tvrde i meke (Lewisove) kiseline i baze (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases – **HSAB**)

Tvrde: malen radijus, velik naboj, mala polarizabilnost

Meke: velik radijus, malen naboj, velika polarizabilnost

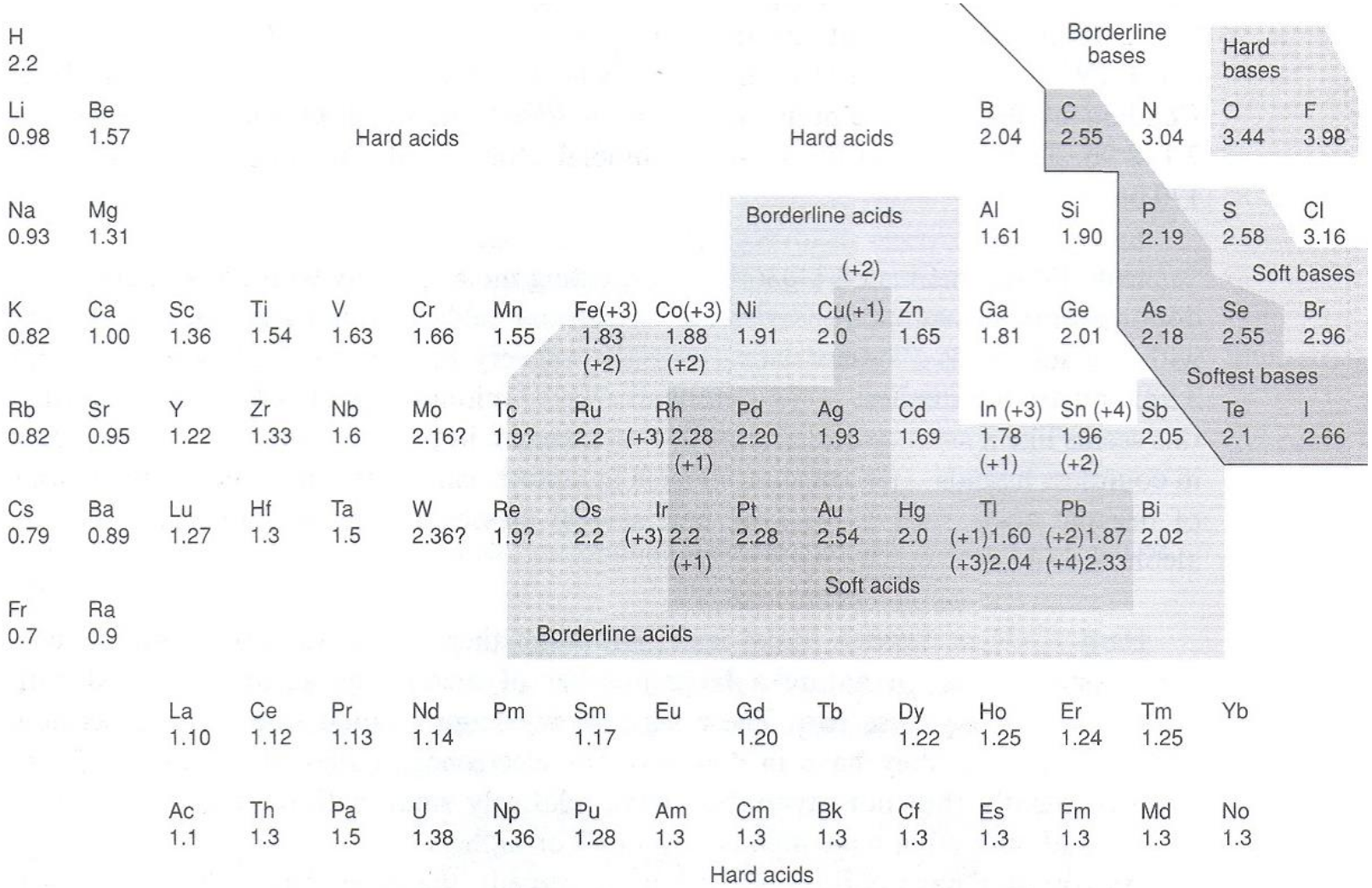
Tvrde kiseline preferirano se vežu s tvrdim bazama (veliki naboji i mali radijusi – velik elektrostatski doprinos energiji kompleksa; *cf.* Coulombov zakon)

Meke kiseline preferirano se vežu s mekim bazama (velike polarizabilnosti omogućuju izmjenu elektrona i time kovalentnost veze)

Kiseline		Baze	
tvrde	**meke**	**tvrde**	**meke**
H^+	CH_3Hg^+, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}	OH^-	H^-
Li^+,Na^+,K^+	Pt^{2+}	RO^-	RS^-
Ti^{4+}	Pd^{2+}	F^-,Cl^-	I^-
Cr^{3+},Cr^{6+}	Ag^+	NH_3	PR_3
BF_3	BH_3	CH_3COO^-	SCN^-
R_3C^+	M^0	CO_3^{2-}	CO
	Au^+	N_2H_4	C_6H_6

Tvrdoća kationa ovisi i o oksidacijskom stanju: što je oksidacijski broj veći to je naboj veći a radijus manji kation je tvrđa kiselina.

Tvrde i meke kiseline i baze u PSE



Tvrde i meke kiseline i baze u rudama

Tvrdi kationi (zemnoalkalijski, lantanoidi, Al, Fe(III),...)u pravilu se nalaze u oksidnim rudama (uključuje i soli s oksoanionima poput silikata il karonata, a meki kationi (Cu(I), Hg, Fe(II)...) u sulfidnim rudama. Intermedijarni kationi (Co(II), Cu(II), Ni(II)...) rade i oksidne i sulfidne rude (neki preferiraju prve, drugi potonje)

Npr. rude željeza:

Fe(III):
hematit (Fe_2O_3), getit (FeO(OH)), limonit (FeO(OH)·n(H_2O)), siderit ($FeCO_3$)...

Fe(II):
pirit (FeS_s), halkopirit ($CuFeS_2$), troilit (FeS), pentlandit ($(Fe,Ni)_9S_8$)...

Apsolutna tvrdoća (η)

$$\eta = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N}\right]_Z$$

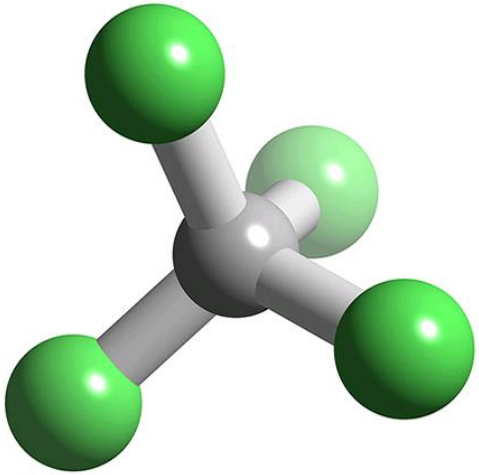
$$\eta \approx -\frac{1}{2}(E_i + E_a) = -\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{M}}$$

Kiseline		**Baze**	
H^+	-	F^-	7
Al^{3+}	45.8	NH_3	6.8
Li^+	35.1	H^-	6.8
Sc^{3+}	24.6	CO	6.0
Na^+	21.1	OH^-	5.6
La^{3+}	15.4	CN^-	5.3
Zn^{2+}	10.8	PH_3	5.0
CO_2	10.8	NO_2^-	4.5
SO_2	5.6	SH^-	4.1
I_2	3.4	CH_3^-	4.0

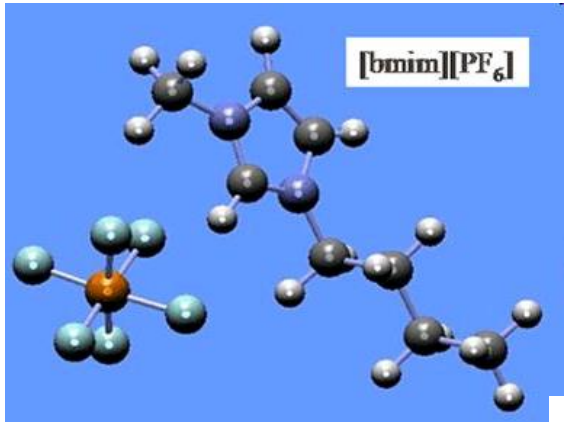
Višeatomni ioni

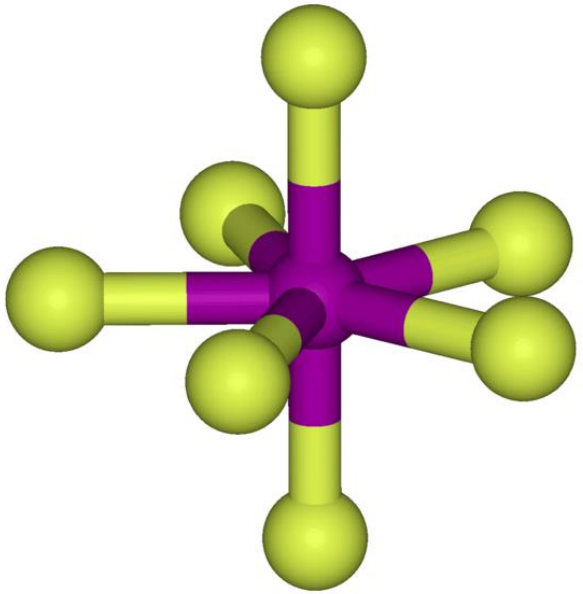
- Načelni pristup: centralni atom (“kation”) na koji su vezani drugi
- Koordinacijski broj – broj atoma vezanih na centralni atom
- Totalni koordinacijski broj – koordinacijski broj + broj elektronskih parova
- Maksimalni totalni koordinacijski broj – funkcija veličine centralnod atoma: 2 perioda – 4; 3. i 4. – 6; 5. i 6. – više od 6

Fluor(id)oanioni



BF_4

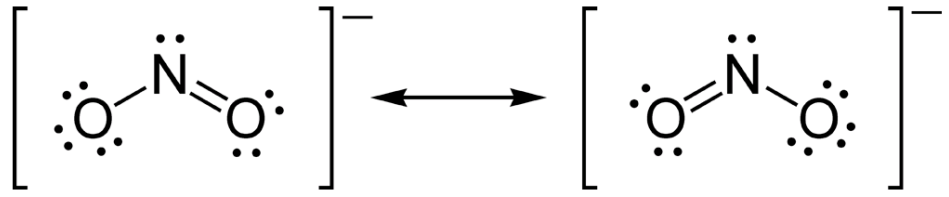


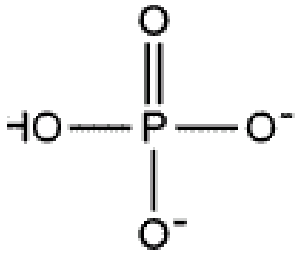


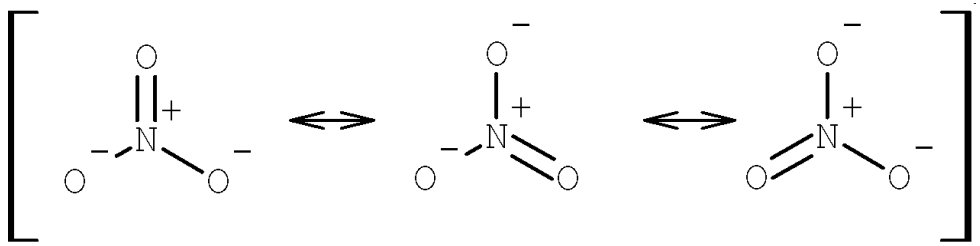
IF_7

Oks(id)oanioni

- Totalni koordinacijski broj u pravilu za 1 manji od maksimalnog – elektronski, a ne sterički razlozi







klasifikacija

Classification	Type	Calculated pK_{b1}	Examples with Known pK_{b1} Values
Nonbasic anions	MO_4^-	22.6	M = Cl, Br, Mn, Tc, Re
	MO_3^-	16.9	M = N, Cl, Br, I(13.2)
Feebly basic anions	MO_4^{2-}	12.4	M = S(12.1), Se(12.0), Xe, Cr(7.5), Mo(9.9), W(9.4), Fe(6.2), Ru, Os
	MO_2^-	11.2	M = N(10.7), Cl(12.1)
Moderately basic anions	MO_6^{4-}	3.4	M = Xe, Os
	MO_4^{3-}	2.2	M = P(2.0), As(1.5), V(1.0)
	MO_3^{2-}	6.7	M = C, S(6.8), Se(7.4), Te(6.3)
	MO^-	5.5	M = Cl(6.5), Br(5.3), I(3.4)
Very strongly basic anions (Exist as hydroxo anions in solution)	MO_6^{5-}	−6.8	M = I, Np
	MO_4^{4-}	−8.0	M = Si, Ge
	MO_3^{3-}	−3.5	M = As, Sb
	MO_6^{6-}	−17.0	M = Te
	MO_4^{5-}	−18.2	M = B, Al, Ga
	MO_3^{4-}	−14.7	M = Sn

SOURCES: Known pK_{b1} values are calculated from the appropriate pK_a values given in F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*, 5th ed., Wiley-Interscience, New York; 1988, p. 105; R. C. Weast, Ed., *Handbook of Physics and Chemistry*, 50th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1969; J. A. Dean, Ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed., New York, McGraw-Hill, 1985; and B. H. J. Bielski, *Free Radical Res. Commun.*, **12–13**, 469 (1991).

Baznost okso-aniona

- Raste s nabojem (pK_b pada za oko 10,2 za svaki dodatni negativni naboj)
- Pada s brojem kisikovih atoma (pK_b raste za oko 5,7 za svaki dodatni (okso) kisikov atom)
- Pada s porastom elektronegativnosti centralnog atoma

za ion MO_x^{y-}

$pK_b = 10 + 5{,}7x - 10{,}2y \pm 1{,}0$

Protoniranje okso-aniona

$MO_x^{y-} + H^+ \longrightarrow [MO_{(x-1)}OH]^{(y-1)-}$

$\Delta pK_b = -5,7 + 10,2 = 4,5$

Nastavljajući se do kiseline $[MO_{(x-y)}(OH)_y]$

$pK_a = 14 - pK_b = 8,5 - 5,7(x\text{-}y)$

$x - y$ = broj okso-liganada u kiselini – nuždno poznavanje strukture
(H_3PO_3 i H_3PO_2 ; $pK_a \approx 2$)

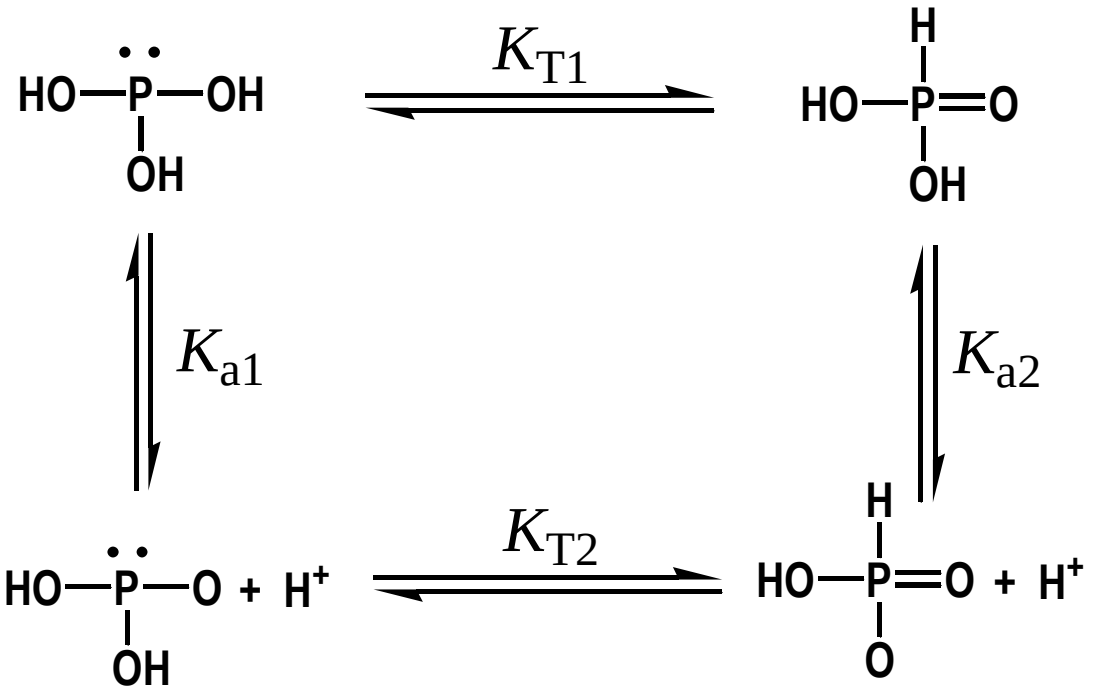
Tautomerija okso-kiselina i aniona

Kod kiselina koje mogu postojati u više tautomernih formi, pojedini tautomeri imaju različite vrijednosti pK_a tvore anione istog naboja (y), ali različitog broja okso- liganada (x)

$$\Delta pK_a = - \Delta pK_b \approx -5{,}7\Delta x$$

tj, K_a se povećava oko pola milijuna ($10^{5,7}$) puta za svaki okso-kisik razlike.

Za fosforastu kiselinu:



iz ciklusa lijevo proizlazi:

$K_{a1}\,K_{T2} = K_{T1}\,K_{a2}$

$pK_{a2} \approx pK_{a1} - 5{,}7\Delta x$

$\rightarrow K_{a2} \approx K_{a1} \cdot 10^{5,7} \approx 5 \cdot 10^5\, K_{a1}$

$\rightarrow K_{T2} \approx 5 \cdot 10^5\, K_{T1}$

Općenito, konstante tautomerije za anione (K_{T2}) i za kiseline (K_{T1}) odnositi kao

$$K_{T2} \approx 5 \cdot 10^5\, \Delta x\, K_{T1}$$

Posljedično, anion oblika s većim brojem okso liganada će biti stabilniji (isto vrijedi i za kiseline s više oblika koji se razlikuju u sadržaju vode, usp H_5IO_6 *vs*. HIO_4)