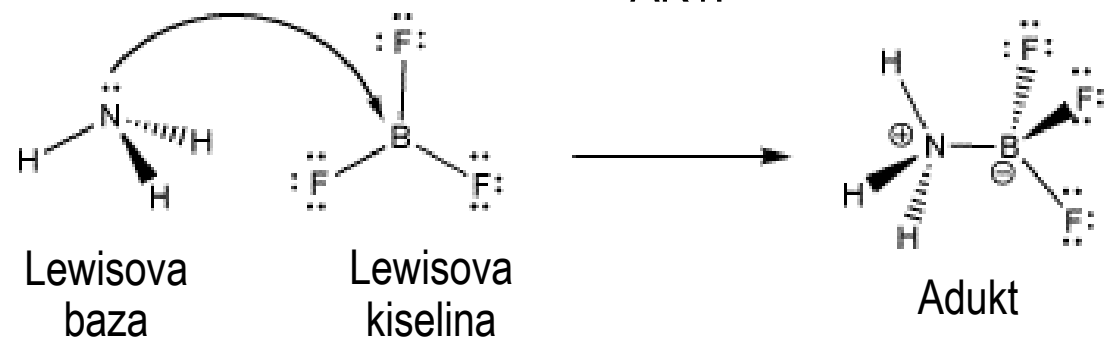


# **Koordinacijski spojevi: kiselobazni aspekti**

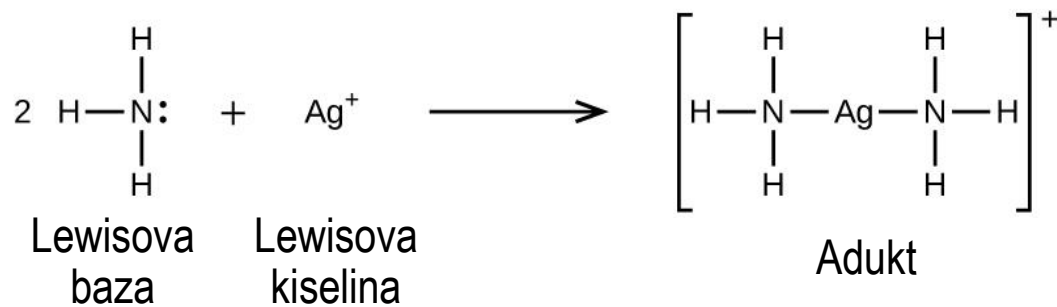
# Ion metala – Lewisova kiselina

## Ligandi – Lewisove baze

AK1:



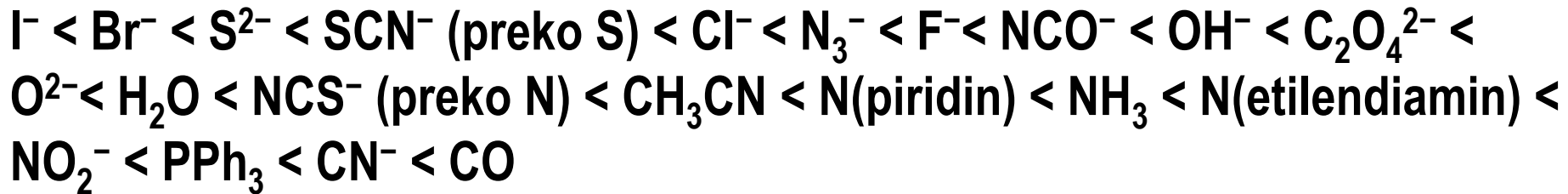
AK2:



# Ligandi prema *jakosti* Lewisovih baza

Lewisova bazičnost se obično mjeri preko entalpije kompleksiranja sa 'standardnom' kiselinom –  $\text{BF}_3$

Spektrokemijski niz:



većinom prati porast bazičnosti liganda, ali postoje iznimke.

Razlog: Lewisova bazičnost (t.j. entalpija kompleksiranja) ovisi i o tome s kojom kiselinom nastaje kompleks (kompleksiranje s alternativnim 'standardnim' kiselinama –  $\text{I}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ , ... – daje bitno drugačije redoslijede bazičnosti od  $\text{BF}_3$ ) – najviše ovisi o atomima među kojima veza nastaje

# 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

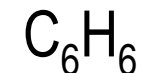
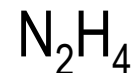
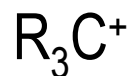
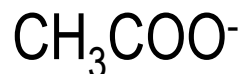
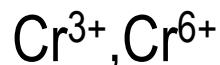
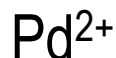
R. Pearson, ca 1960. – tvrde i meke (Lewisove) kiseline i baze (**Hard and Soft Acids and Bases – HSAB**)

**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**

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 rudama

Tvrđi kationi (zemnoalkalijski, lantanoidi, Al, Fe(III),...) u pravilu se nalaze u oksidnim rudama (uključuje i soli s oksoanionima poput silikata ili karbonata, 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), getit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), limonit ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ )...

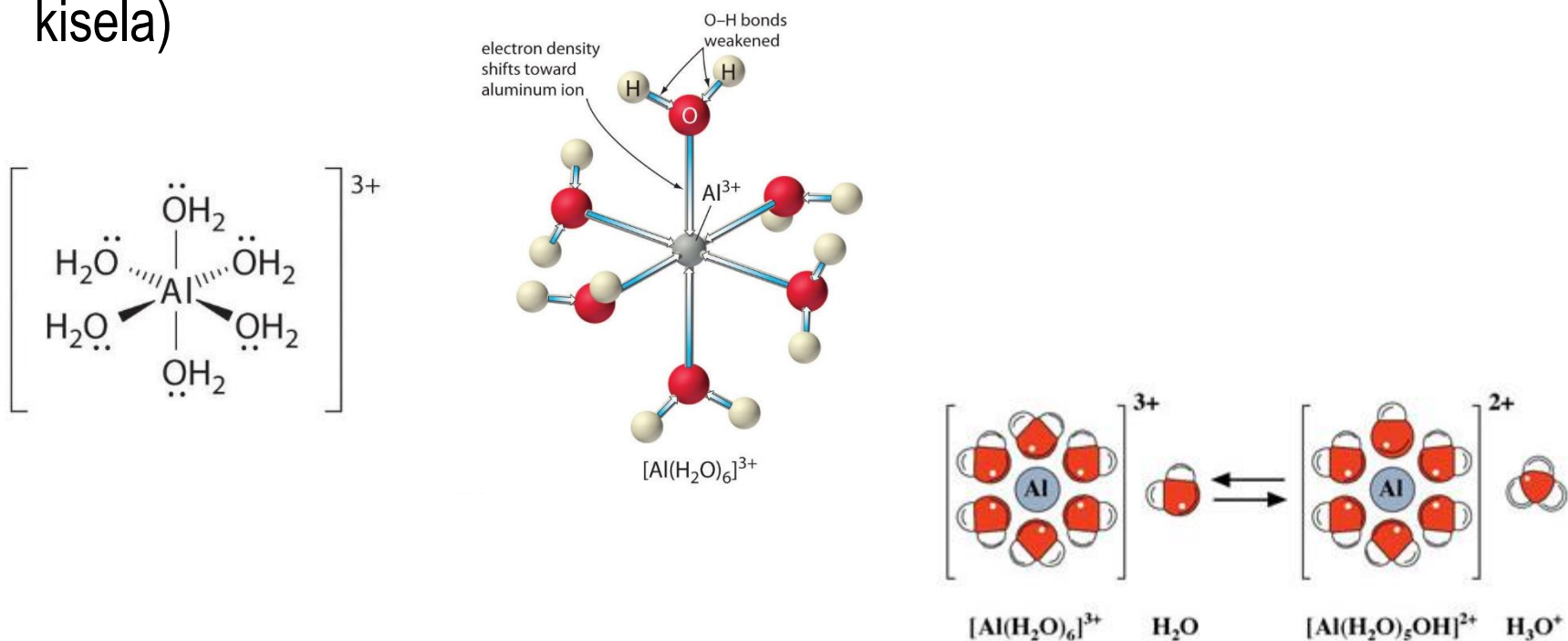
**Fe(II):**

pirit ( $\text{FeS}_2$ ), halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), troilit ( $\text{FeS}$ ), pentlandit ( $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ )...

# 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)



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



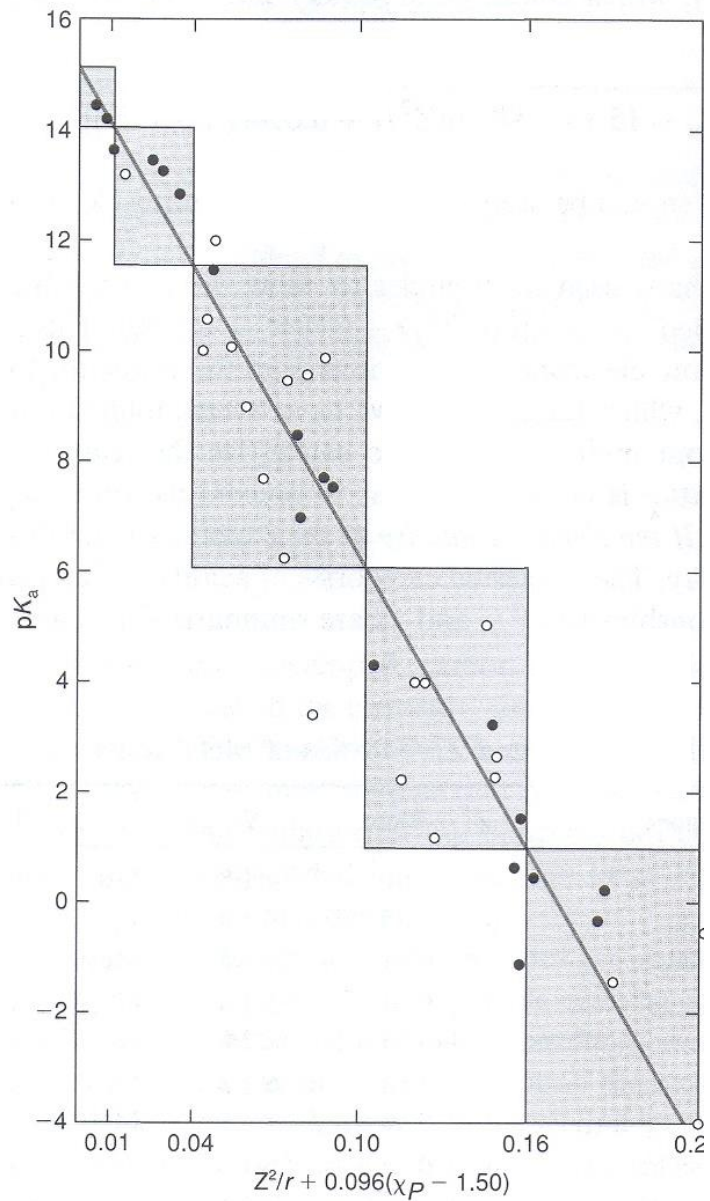
# Kiselost i svojstva iona

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:

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

(gdje se vrijednost  $pK_a$  odnosi na otpuštanje prvog hidrona s hidratiziranog kationa,  $Z^2$  je naboj kationa a  $r$  radijus kationa (nehidratiziranog, t.j. u vakuumu). Formula dobro funkcionira za elemente elektronegativnosti manje od 1,5 (za elektronegativnije se može uvesti dodatna korekcija)



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

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

# Kategorije kiselosti iona

**$pK_a > 14$  nekiseli kationi ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ )** – dobro topljivi hidroksidi

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

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

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

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

**$pK_a < -4$  vrlo jako kiseli ( $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ )** – 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)

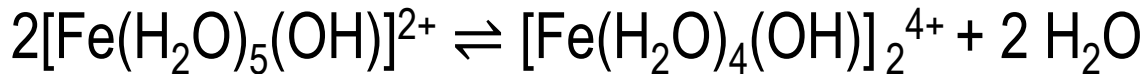
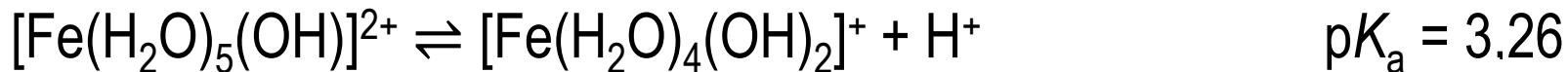
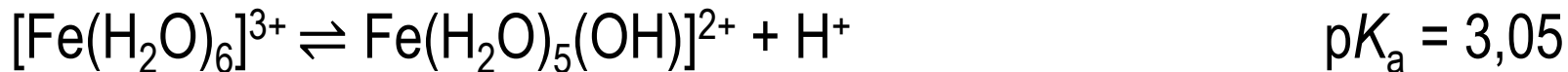
Intramolekulski nukleofilni napad uz eliminaciju vode i nastanak dvostruke veze  $M=O$  (često kod jako kiselih iona)

(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):

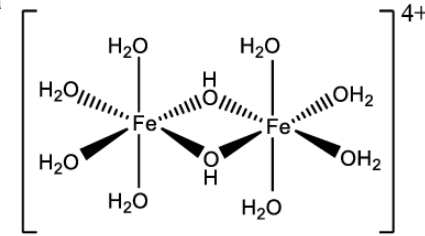


$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (bezbojno) dominira u jako kiselim otopinama

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

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  se javlja u neutralnim i blagolužnatim otopinama u kojima se kondenzacija nastavlja dalje: taloži 'polimer' –  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

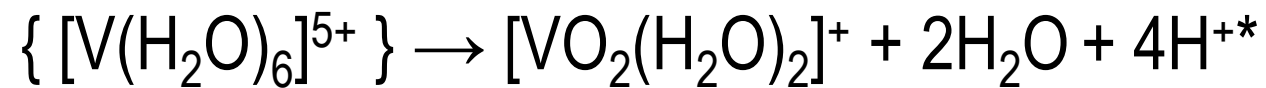
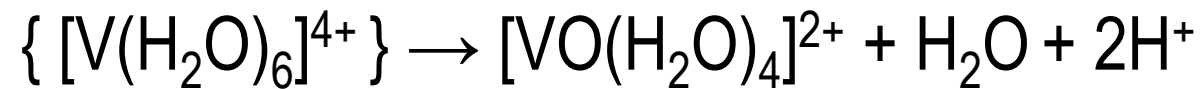
(**olacija** – proces kojim se kationi ulančavaju i dolazi do taloženja oksida: nastaju hidroksidni mostovi koji se potom deprotoniraju i prelaze u oksidne)



# 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) bi bili prekiseli - namjesto toga u otopini postoje vrste koje su izvedene iz njih deprotoniranjem i gubitkom vode



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)

# Oksokationi i oksoanioni

Kod najkiselijih kationa (metali u visokim oksidacijskim stanjima) eliminacija vode je potpuna: u opće nema koordiniranih molekula vode – nastaju oksoanioni.

Pojedini (manje kiseli od najkiselijih) mogu postojati i kao oksoanioni i kao oksokationi u vodenim otopinama, ovisno o pH (kationi u kiselom, anioni u lužnatom, dok pri intermedijarnim vrijednostima često nastaje talog oksida).

Npr., vanadij(V) u jako kiseljoj vodenoj otopini (negativni pH) postoji kao  $VO_2^+$  a u jako lužnatim otopinama (pH oko 14 i više) prisutan je vanadantni anion,  $VO_4^{3-}$ . Obje se vrste mogu dobiti otapanjem vanadijeva(V) oksida, prva u jakim nereducirajućim kiselinama (npr  $HNO_3$ ), a druga s velikim suviškom lužine (npr NaOH). U vodi vanadijev(V) oksid je slabo topljiv (najnetopljiviji pri pH oko 2)



# 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 'kiselii' (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**.

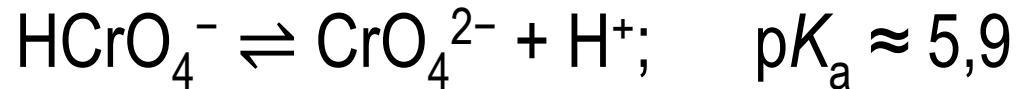
Većina oksida **srednje kiselih kationa** (i neki **slabo kiselih** i **jako kiselih**) mogu u vodenoj otopini reagirati i s kiselinama i s lužinama te su amfoterni. To pokriva velik udio prijelaznih metala u 'srednjim' oksidacijskim stanjima (II i više) kao i neke u višim (v. npr. vanadij(V))

# Protoniranje oksoaniona – kondenzacija

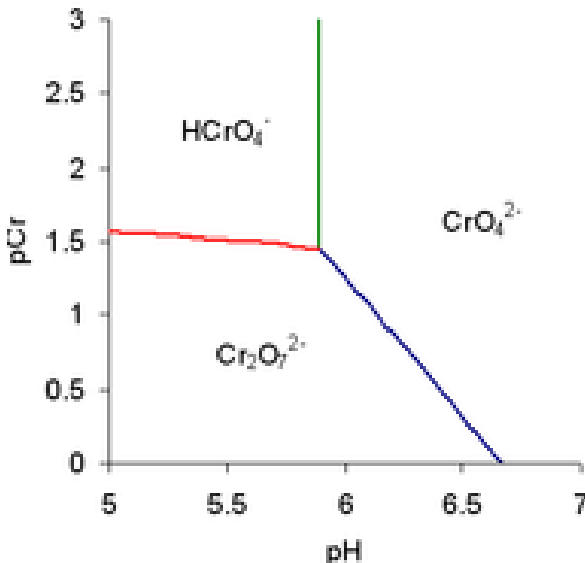
(Dovoljnim) zakiseljavanjem otopine koja sadrži oksoanione one se protoniraju – okso ligandi (M=O) postaju hidrokso (M–OH)

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)



Daljnim zakiseljavanjem otopine nastaju trikromati,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  i tetrakromati,  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ , a u konačnici taloži kromov(VI) oksid (iz konc. sumporne kiseline).



# Polioksometalati

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

Karakteristično 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):

