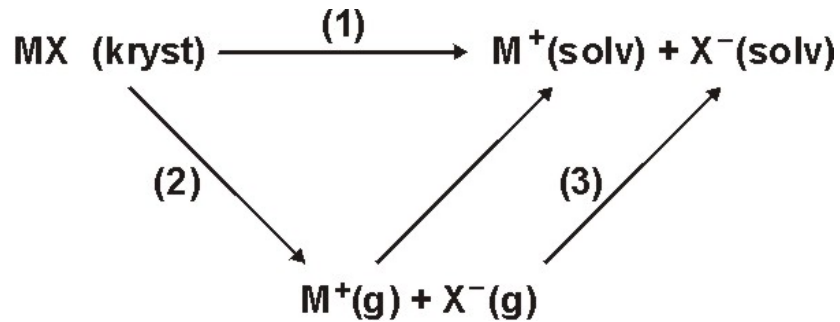


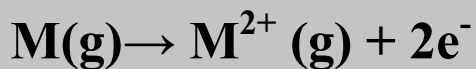
IONTY V ROZTOKU

1. Termodynamický cyklus vzniku roztoku



Proces	enthalpie procesu (kJ/mol)
1	18
2	710
3	710

1. rozpouštění (vznik solvatovaných iontů z iontové mřížky)
2. nepreferovaný proces přechodu iontů z iontové mřížky do stavu v plynném stavu (*nepůsobí na sebe žádnými přitažlivými silami*)



$\Delta H \equiv I > 0$ (ionizační potenciál)

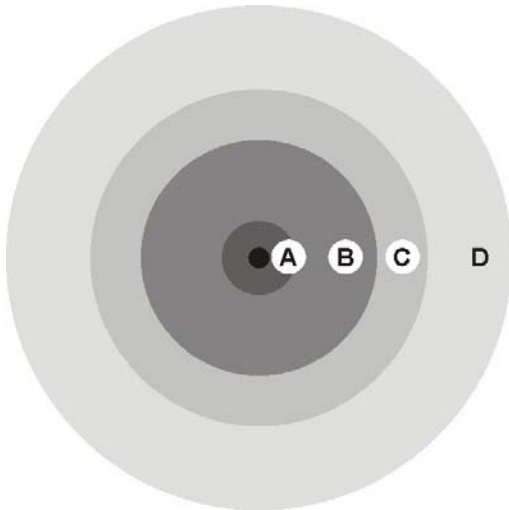
př. $I_{\text{He}} = 2370 \text{ kJ/mol}$

$I_{\text{Cs}} = 380 \text{ kJ/mol}$

Vznik iontů
v plynném stavu

3. solvatace iontů (s tím spojený tepelný efekt – hydratační, event. solvatační enthalpie)

Vlastnosti iontů (např. schopnost solvatace) závisí především na povrchové hustotě náboje (tj. na velikosti a náboji iontu).



- A- primární solvatační sféra
- B- sekundární solvatační sféra
- C- neuspořádaná oblast (odděluje solvatační sféry A a B od volného rozpouštědla
- D- volný objem rozpouštědla

ROZPOUŠTĚDLA

- voda
- nevodná rozpouštědla
- směsné rozpouštědlové systémy

Charakteristiky rozpouštědel:

bod varu

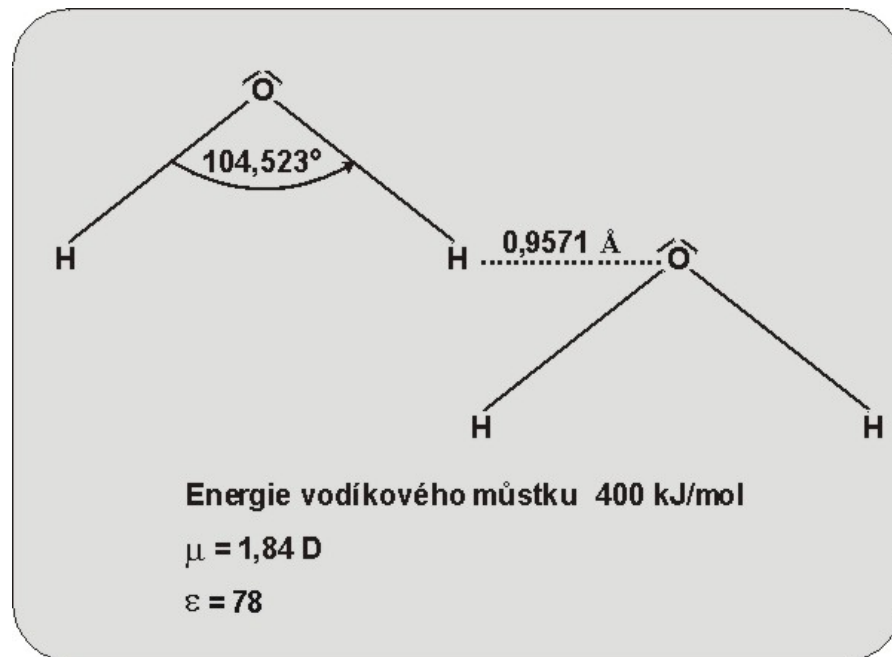
bod tuhnutí

dipólový moment μ

dielektrická konstanta **D** (ϵ - permitivita prostředí)

VODA

- nejběžnější polární rozpouštědlo
- rozpouštědlo s dobrými hydratačními vlastnostmi, vytváří silné interakce mezi molekulami a vodíkové můstky



NEVODNÁ ROZPOUŠTĚDLA

- protická (alkoholy, kapalný amoniak aj.)
- aprotická polární DMSO, DMFA, MeCN aj.)
- aprotická nepolární (alkany, aromáty, apod.)

SMĚSNÁ ROZPOUŠTĚDLA

- používají se relativně často pro zvýšení rozpustnosti buď iontové sloučeniny nebo reagentu
- převládá vliv jednoho nebo druhého rozpouštědla
- u ideálního chování směsi se často setkáváme s aditivním účinkem vlastností
- neideální chování směsi se projevuje v synergickém nebo antagonistickém působení

SOLVATAČNÍ VLASTNOSTI ROZPOUŠTĚDEL

Pozn:

- těžko se hledá vlastnost, která by dokázala předpovědět schopnost rozpouštědla solvatovat ion
- existují rozpouštědla, která dobře solvují zpravidla jen jeden druh iontu
Př. kationty – hexamethylfosfortriamid
anionty - DMSO

Přehled vlastností, které mohou být použity jako kritérium pro posouzení solvatační schopnosti:

A) odhad schopnosti donace volného elektronového páru směrem ke kationtu (zpravidla rozpouštědla s O nebo N jako donorovým atomem)

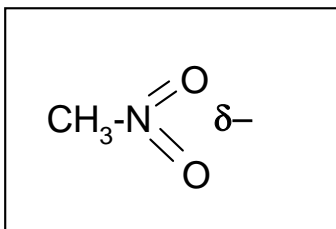
*GUTMANOVO DONOROVÉ ČÍSLO DN

(je založeno na velikosti enthalpie procesu interakce různých rozpouštědel s SbCl_5 v 1,2-dichlorethanu)

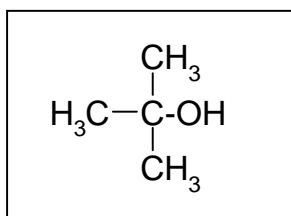
	D	DN
voda	78,3	18
formamid	109,5	24,7
methanol	32,6	23,5
ethanol	24,3	30,0
propylen karbonát	65,1	15,1
nitromethan	38,6	2,7
acetonitril	37,5	14,1
DMSO	48,9	29,8
DMFA	36,7	26,6
aceton	20,5	17,0
HMPTA	29,6	38,8
pyridin	12,3	33,1
chloroform	4,7	
ethylacetát	6,03	17,1
THF	7,39	20,1
diethylether	4,22	19,2
n-hexan	1,9	

***ROZHODUJÍCÍ JE TAKÉ DOSTUPNOST VOLNÉHO EL. PÁRU
DONOROVÉHO ATOMU PRO PŘÍPADNOU INTERAKCI S
AKCEPTOREM**

- např. u nitromethanu jde o delokalizaci zlomkového záporného náboje na celou skupinu NO₂ (což snižuje jeho schopnost solvatace)



- stericke vlivy



➤ **D – dielektrická konstanta**

čím větší hodnoty dosahuje, tím větší solvatační schopnosti by mělo být dosaženo (což není vždy pravda)

např.

	D	Poznámka
aceton	20,5	téměř nesolvatuje
nitromethan	38,6	malá solvatace
methylalkohol	32,6	slušná solvatace

➤ jiné pomocné funkce:

a)
$$\frac{D-1}{2D+1}$$

b) Reichardtův parametr E_T aj.

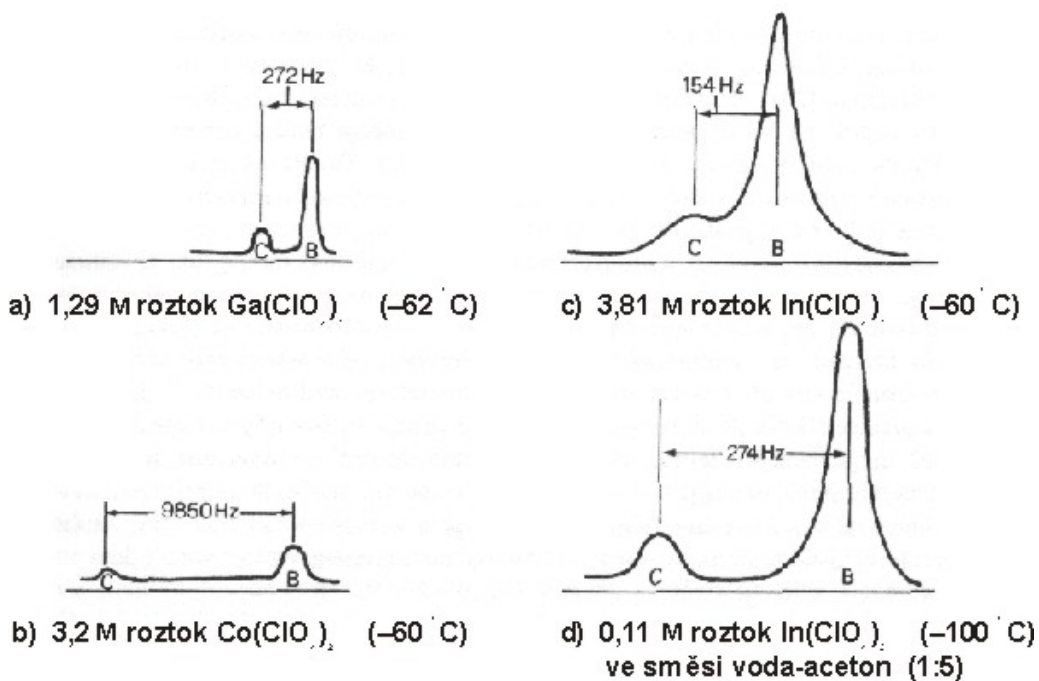
METODY STUDIA SOLVATACE IONTŮ

A) NMR SPEKTROSKOPIE

- pomocí jader samostatně aktivních v NMR (${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{133}\text{Cs}$, ${}^9\text{Be}$, ${}^{25}\text{Mg}$, ${}^{87}\text{Sr}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{139}\text{La}$ atd.)
- u protických rozpouštědel pomocí ${}^1\text{H}$ -NMR

POMALÁ VÝMĚNA (nízké teploty)

(jiné rezonanční signály protonů vody v primární solvatační sféře a ve volné vodě)



B – volné rozpouštědlo
C – primární solvatační sféra kationtu

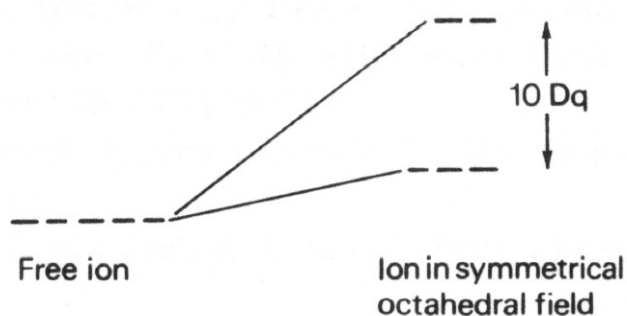
chemické posuny u diamagnetických iontů $\sim 10^2$
u paramagnetických iontů $\sim 10^3$

Proton chemical shifts for water in the primary hydration shell of cations, from ref. [29].

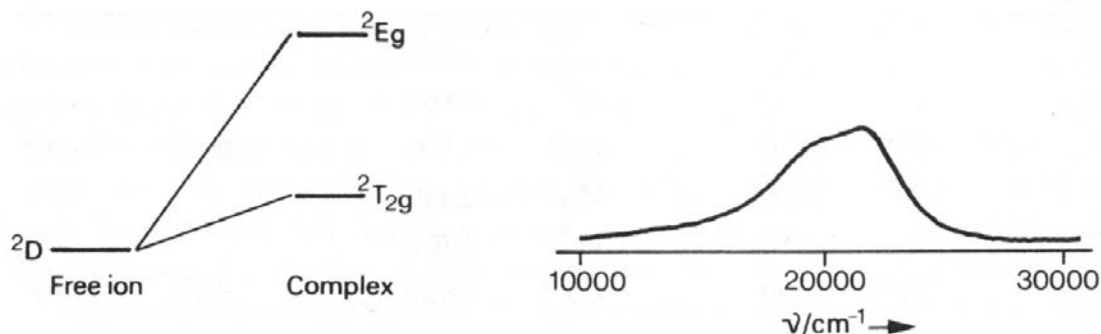
	Chemical shift /p.p.m. ^a
water (25° C)	– 4.13
Be(OH ₂) ₄ ²⁺	– 8.04
Mg(OH ₂) ₆ ²⁺	– 5.55
Al(OH ₂) ₆ ³⁺	– 8.74
Ga(OH ₂) ₆ ³⁺	– 8.98
In(OH ₂) ₆ ³⁺	– 7.22
Sn(OH ₂) _x ⁴⁺	– 10.1 ^b

a Chemical shifts measured at low temperatures, 90 MHz, and relative to ethane gas; *b* this value is derived from solutions containing chloride or sulphate. It is therefore in some doubt due to the real possibility of ion-pair or complex formation, not to mention the likelihood of significant hydrolysis to species of the type SnOH³⁺.

B) UV-VIS SPEKTROSKOPIE



Effect of ligand (solvent) coordination on the *d* levels of a transition metal cation.



(a) Effect of an octahedral ligand field on a 2D term (d^1 , e.g. Ti³⁺);
 (b) visible absorption spectrum of Ti³⁺aq [5].

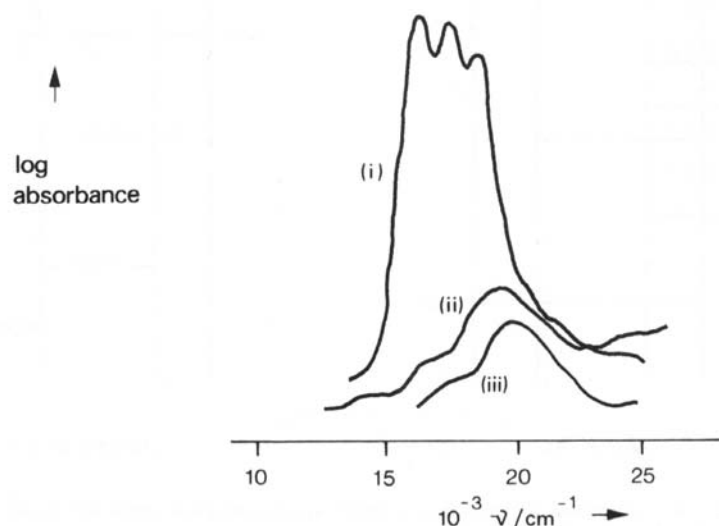
Values of the crystal field splitting parameter Dq (cm^{-1}) for transition metal cations in aqueous solution; from ref. [5] except where otherwise indicated.

d^1			Ti ³⁺	2030 ^a		
d^2			V ³⁺	1860		
d^3	V ²⁺	1230	Cr ³⁺	1700	Mo ³⁺	2630 ^e
d^4	Cr ²⁺	1410 ^b	Mn ³⁺	2000 ^c		
d^5	Mn ²⁺	850	Fe ³⁺	~1400 ^d		
d^6	Fe ²⁺	1000	Co ³⁺	1820	Rh ³⁺	~2700
d^7	Co ²⁺	930				
d^8	Ni ²⁺	890				
d^9	Cu ²⁺	1200				

^a See also ref. [6]; ^b or 1390 [7]; ^c or 1860 [8], 2100 [9]; ^d difficult to estimate accurately because of hydrolysis; ^e from ref [10].

Values of the crystal field splitting parameter Dq (cm^{-1}) for selected transition metal cations in octahedral solvento-environments.

	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺
N-Methylacetamide		752	
NN-Dimethylacetamide	805	769	1538
Tetramethylene sulphoxide	830	775	1575
Dimethyl sulphoxide	840	777 781 773	1587
Trimethyl phosphate	975	796	1628
N-Methylformamide		838	
NN-Diethylformamide		840	
Acetamide			1645
Ethanol			1668
Tetrahydrofuran			1680
Methanol		850	1695
NN-Dimethylformamide		850	1710
Water	930-1020	860 890	1700-1740
Benzonitrile		970	
Ethylamine		987	
Methylamine		993	
Pyridine		1000	
Acetonitrile	1022	1026 1041	
Ammonia	1010	1070 1080	2155



Ultraviolet-visible spectra of Co^{2+} in (i) tetrahedral, (ii) octahedral, and (iii) aqueous environments [29].

C) IČ a RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Dependence of ν_1 (cation-solvent) (cm^{-1}) on the nature of the cation for water [38] and for liquid ammonia ([44] – perchlorate salts; [45] – tetrafluoroborate, nitrate, or iodide salts).

	Water	Liquid ammonia		Water	Liquid ammonia
Li^+		241-249 ^a	Be^{2+}	530-543	485
Na^+		194	Mg^{2+}	360-365	328-330
			Ca^{2+}		265-266
			Sr^{2+}		243-250
			Ba^{2+}		215
Ag^+		260-263			
	Water	Liquid ammonia		Water	Liquid ammonia
Mn^{2+}	395		Al^{3+}	520-526	
Fe^{2+}	389		Ga^{3+}	475	477
Ni^{2+}	405		In^{3+}	400	440
Cu^{2+}	440				
Zn^{2+}	385-400	435-440			
Cd^{2+}		342			
Hg^{2+}		415			
Pb^{2+}		315			

^a A recent study of lithium salts in liquid ammonia assigned the band at 245 cm^{-1} to N-Li-N deformation, and bands around 360 and 560 cm^{-1} to Li-N stretches [46].

Dependence and independence of $\nu(\text{cation-solvent})$ (cm^{-1}) on the nature of the anion present.

Solvent	Liquid ammonia (good)	Dimethyl sulphoxide (good)	Acetone ^a (poor)	Tetrahydrofuran (bad)
Li[Co(CO) ₄]				413
LiBPh ₄			424	412
LiClO ₄	241	429	425	
LiNCS	240		425	
LiNO ₃	242	429	420	407
LiI		429	423	373
LiBr		429	412	378
LiCl		429	409	387

^a Specifically for ⁷Li⁺ salts.

Další metody :

EPR spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie

neutronový nepružný rozptyl

rtg. difrakce

převodová čísla

aktivitní koeficienty

vodivost apod.

SOLVATAČNÍ ČÍSLA KATIONTŮ

Hydration numbers for the Group IA cations.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Transference numbers	22	13	7		6
	13-14	7-9	4-6		4
Mobilities	3.5-7	2-4			
	7-21	5-10	5-7		<i>a</i>
Conductivities	2-3	2.5-3.5		4.8	5.5
					<i>b</i>
Diffusion	5	3	1	1	1
Compressibilities	2.7	3.9	3.2		
Entropies	5	4	3	3	
N.m.r.	3.4-5.0 ^c	3.0-4.6	1.0-4.6	1.6-4.0	1.0-3.9

a From Stokes radii, Chapter 4.2.4; *b* Gusev's method, Chapter 4.2.4. *c* Pulsed magnetic resonance techniques have recently indicated a hydration number of 4.9 for Li⁺ [Sutter, E. J., Updegrave, D. M., and Harman, J. F., *Chem. Phys. Lett.*, 36, 49 (1975)].

Hydration numbers for Group IIA cations.

	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	
N.m.r. peak areas	4	6				
Transference numbers		12-14	8-12	8-10	3-5	
Mobilities		10.5-13	7.5-10.5		5-9	
Conductivities (Gusev)	4	8	8	8	8	<i>a</i>
Entropies		13	10		8	
Diffusion	10	9	9	9	8	
Activity coefficients		5.1	4.3	3.7	3.0	
¹ H n.m.r. linewidths		3.8	4.3	5.0	5.7	

a See Chapter 4.2.4.

Solvation numbers for 3+ cations of the transition metals in non-aqueous solvents.

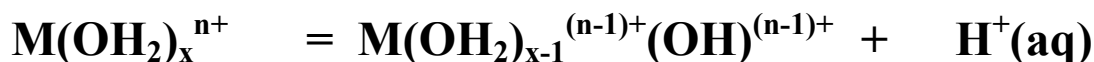
	Solvents	Solvation number	Methods ^a
Sc ³⁺	DMSO, DMF, DMA	6	<i>X</i>
Ti ³⁺	MeOH, EtOH	6	<i>U, X</i>
V ³⁺	MeOH, EtOH, i-BuOH	6	<i>U</i>
Mn ³⁺	DMSO, DMF	6	<i>U, X</i>
Fe ³⁺	MeOH	6	<i>I</i>

^a *I* = isotopic dilution, *U* = ultraviolet-visible spectroscopy, *X* = crystal stoichiometries.

JEVY ČASTO DOPROVÁZEJÍCÍ SOLVATACI

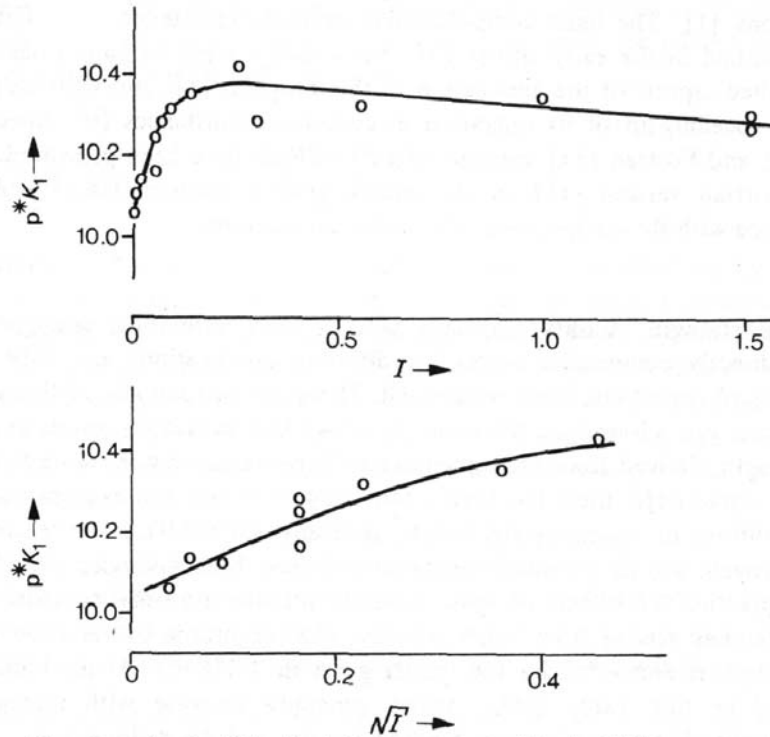
HYDROLÝZA

Je charakteristická pro vícemocné kationty, resp. pro malé dvojmocné kationty.



Vliv na hydrolyzu má:

- acidita prostředí (hydrolyzu lze potlačit okyselením roztoku)
- iontová síla roztoku



The dependence of the hydrolysis constant p^*K_1 , for $Ni^{2+}aq$ on ionic strength and on the square root of ionic strength (at low ionic strength) [15].

The effect of ionic strength variation on hydrolysis constants, p^*K_1 (as defined in the text), for aquo-metal cations, at 25°C [2].^a

$Pb^{2+}aq$	$[NaClO_4]/M$	0.3	3.0			
	p^*K_1	7.8	7.9			
$Ni^{2+}aq$	$[KNO_3]/M$	0.03	0.3	1.0	1.5	
	p^*K_1	10.22	10.23	10.26	10.18	
$Ga^{3+}aq$	$[NaClO_4]/M$	0.1	0.3	0.5	1.0	
	$p^*K_1^b$	2.87	2.48	2.30	1.78	
$Tl^{3+}aq$	$[NaClO_4]/M$	1.5	3.0			
	p^*K_1	1.07	1.16			
$V^{3+}aq$	$[NaCl]/M$	1.0	3.0			
	$p^*K_1^c$	2.85	3.15			
$U^{4+}aq$	$[NaClO_4]/M$	0.19	0.5	1.0	2.0	3.0
	p^*K_1	1.12	1.50	1.56	1.63	2.0

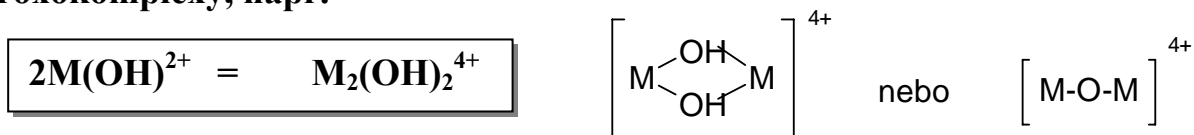
^a Further relevant results are contained in Table 9.2 ($Zn^{2+}aq$) and in Fig. 9.2 ($Ni^{2+}aq$); ^b ref. [14]; ^c 20°C.

The relation of aquo-cation pK values to the hard and soft acids and bases concept [59].

Cation	Radius/Å	$p^*K_1(25^\circ\text{C})$
K^+ hard	1.33	14
Ag^+ soft	1.26	10
Mg^{2+} hard	0.65	12.2
Cu^{2+} soft	0.69	7.3
Ca^{2+} hard	0.99	12.6
Cd^{2+} soft	0.97	9.0
Sr^{2+} hard	1.13	13.1
Hg^{2+} soft	1.10	3.6

POLYMERIZACE

Je častým jevem, zvláště tehdy, když jsou přítomny hydrolyzou vzniklé hydroxokomplexy, např.



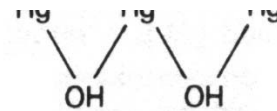
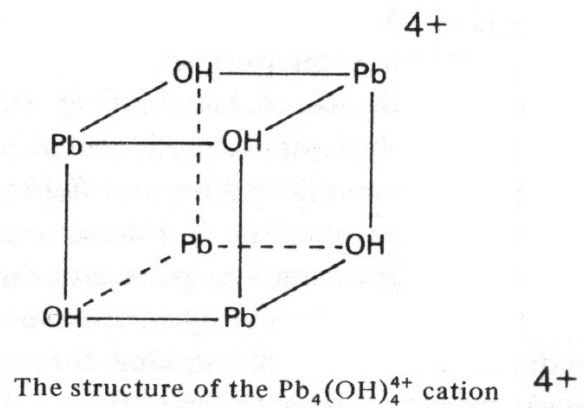
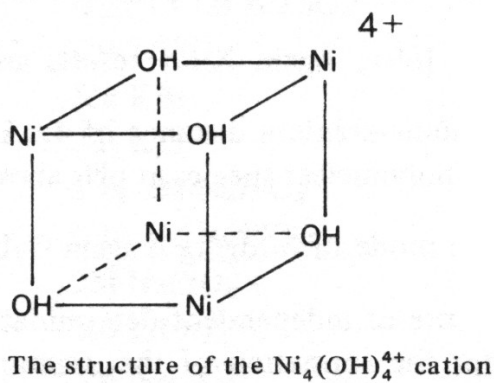
⇒ pH velmi ovlivňuje tvorbu polynukleárních částic, v kyselých prostředích existují volné ionty, při nižším pH dochází k hydrolyze a polymeraci (vznik hydroxidů a hydratovaných oxidů)

⇒ polymerizují téměř všechny M^{3+} , mnoho M^{2+} - určující je povrchová hustota náboje
např.

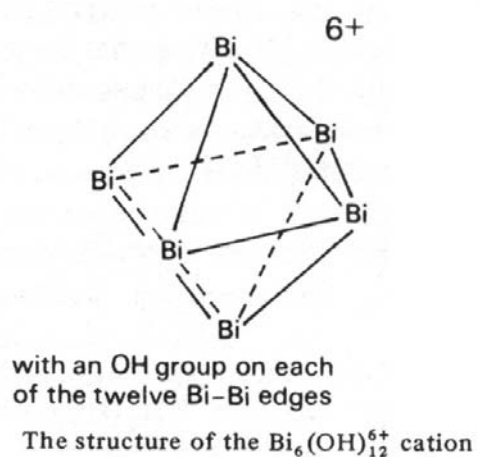
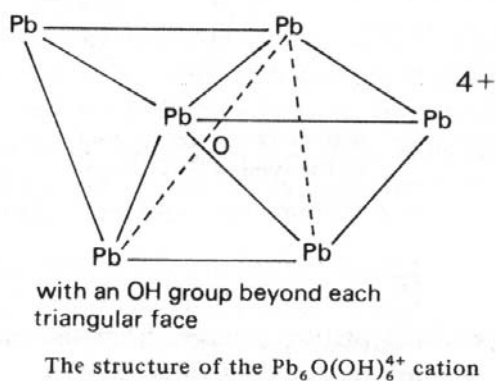


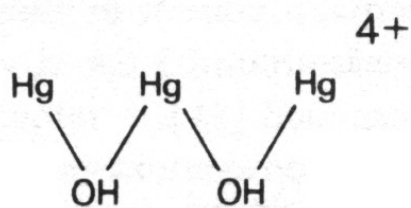
Přehled některých polymerních forem prvků

<i>Prvek</i>	<i>Polymerní částice</i>	<i>Poznámka</i>
kadmium	$\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$	velká koncentrace Cd
rtuť	$\text{Hg}_3\text{O}_2^{2+}$ $\text{Hg}_3(\text{OH})_2^{4+}$	v krystalickém nitrátu v $\text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
hliník	$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{4+}$ $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ aj.	
cín	$\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$	
olovo	$\text{Pb}_2(\text{OH})^{3+}$ $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ aj.	

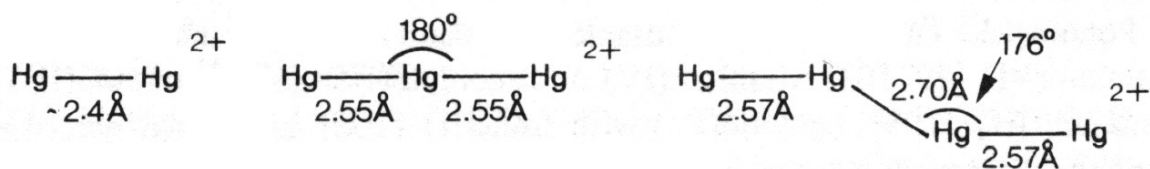


The hydroxo-mercury(II) cation $\text{Hg}_3(\text{OH})_2^{4+}$ in $\text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

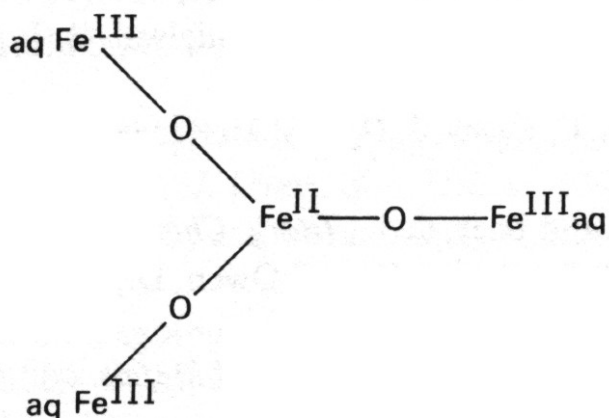




The hydroxo-mercury(II) cation $\text{Hg}_3(\text{OH})_2^{4+}$ in $\text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



The geometry and dimensions of Hg_n^{2+} cations.



The proposed structure of a mixed iron(II)-iron(III) cation