

Τα μεταλλικά ιόντα είναι ΟΞΕΑ κατά Lewis

Ανάλογα με τη τάξη να αντιδρούν με διάφορες βασές κατά Lewis και ανάλογα με τη σταθερότητα των προϊόντων που προκύπτουν κατατάσσονται:

Τάξη Α: - Ιόντα αλκαλίων, αλκαλικών γαιών  
ελαφρών στοιχείων μεταπτώσεων  
μέ υψηλής καταβάσεως οξείδωσης  
π.χ.  $Ti^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$   
πρωτακτίνης και το  $H^+$

Τάξη Β: - Ιόντα βαρύτερων στοιχείων μετα-  
πτώσεως και έντινα με χαμηλούς α-  
ριθμούς οξείδωσης.

π.χ.  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$

## ΒΑΣΕΙΣ κατά Lewis

Τάξη A ανάλογα με τη τάξη να αντιδρά με  
ΟΞΕΑ ή/ς ΙΑΞΕΩΣ A

Τάξη B ανάλογα με τη τάξη να αντιδρά με  
ΟΞΕΑ ή/ς ΙΑΞΕΩΣ B

Μέτρο της τάξης λαμβάνεται η σταθερότητα  
των προϊόντων που λαμβάνονται κατά την "εξουδε-  
τέρωση".

Τάξη προς αντίδραση  
με  $M^{n+}$  τάξεως A

$N \gg P > As > Sb$

$O \gg S > Se > Te$

$F > Cl > Br > I$

Τάξη προς αντίδραση  
με  $M^{n+}$  τάξεως B

$N \ll P > As > Sb$

$O \ll S < Se \sim Te$

$F < Cl < Br < I$

Κατά PEARSON

ΣΚΛΗΡΟ → Τάξη Α

ΜΑΛΑΚΟ → Τάξη Β

Γενικός κανόνας: ΣΚΛΗΡΑ ΔΕΙΑ - ΣΚΛΗΡΕΣ ΒΑΣΕΙΣ  
ΜΑΛΑΚΑ ΔΕΙΑ - ΜΑΛΑΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ

ΣΚΛΗΡΑ ΔΕΙΑ  
ΣΚΛΗΡΕΣ ΒΑΣΕΙΣ } → ΜΙΚΡΟ μέγεθος  
ΜΙΚΡΗ πολωσιμότητα

ΜΑΛΑΚΑ ΔΕΙΑ  
ΜΑΛΑΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ } → Μεγάλο μέγεθος  
Μεγάλη πολωσιμότητα

— HSAB classification of cations.

---

Hard	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$
Borderline	$Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$
Soft	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cd^{2+}$

---

— HSAB classification of ligands.

---

Hard	$H_2O, OH^-, ROH, OR^-, R_2O, NH_3, NCS^-, Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, F^-, NO_3^-, CO_3^{2-}$
Borderline	Pyridine, $RNH_2, N_2, N_3^-, NO_2^-, Br^-$
Soft	$RSH, RS^-, R_2S, R_3P, R_3As, CO, CN^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}, H^-, I^-$

---

Hard and soft acids and bases

Hard (class (a))

Borderline

Soft (class (b))

Acids

$H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  
 $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  
 $B(OR)_3$ ,  $Al^{3+}$ ,  $AlCl_3$ ,  
 $Al(CH_3)_3$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  
 $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$

$Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  
 $Zn^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $B(CH_3)_3$ ,  
 $R_3C^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$

$Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  
 $Pt^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $MoO_2^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$

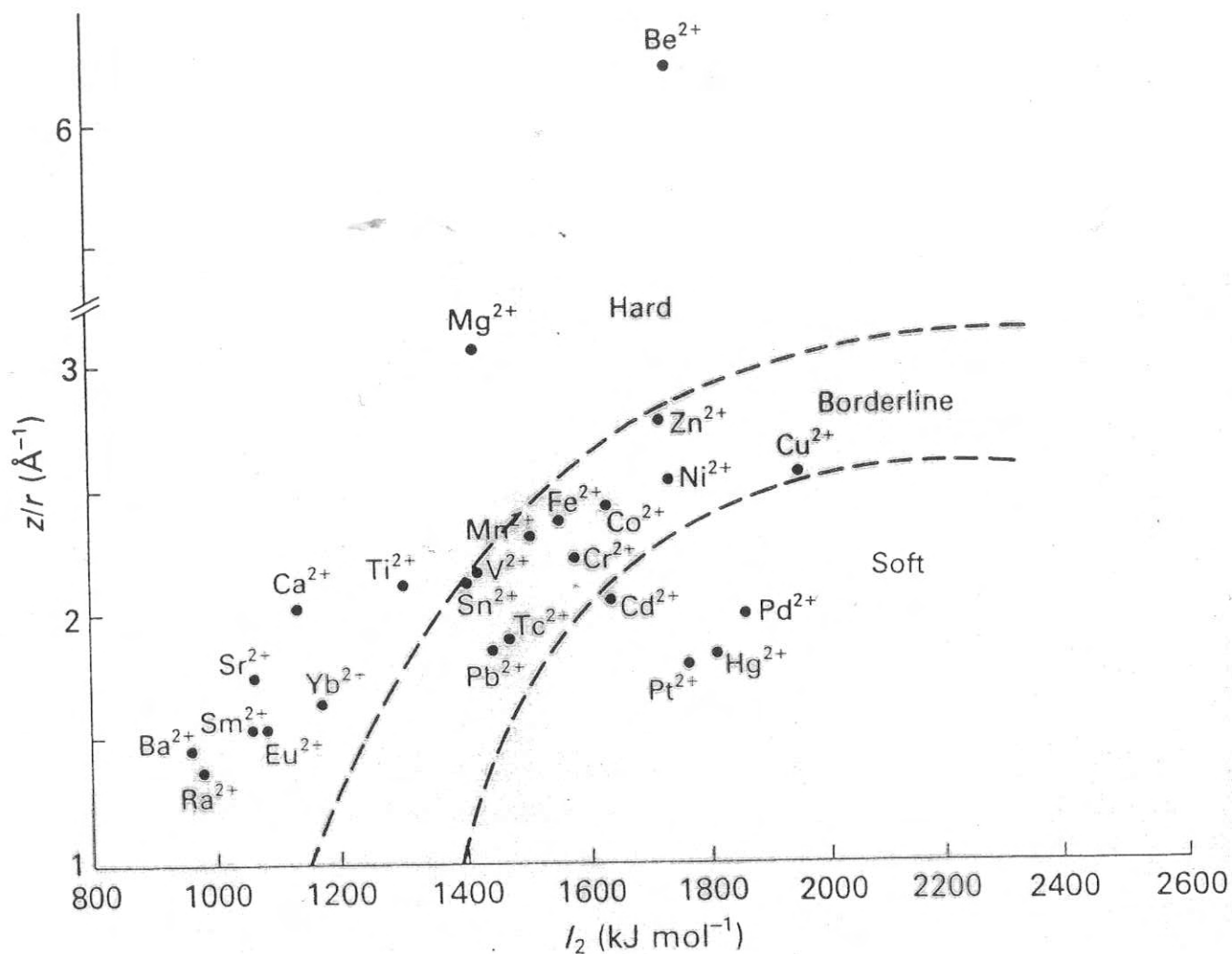
Bases

$NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $N_2H_4$ ,  $H_2O$ ,  
 $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $ROH$ ,  $RO^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  
 $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $F^-$

$C_6H_5NH_2$ ,  $N_3^-$ ,  $N_2$ ,  $Br^-$ ,  
 $Cl^-$

$H^-$ ,  $R^-$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $CN^-$ ,  
 $CO$ ,  $SCN^-$ ,  $R_3P$ ,  $R_2S$ ,  $RSH$ ,  
 $RS^-$ ,  $I^-$

Fig. 2.5 A plot of  $z/r$  against  $I_2$ , ionization energy from  $M$  to  $M^{2+}$ , for some elements

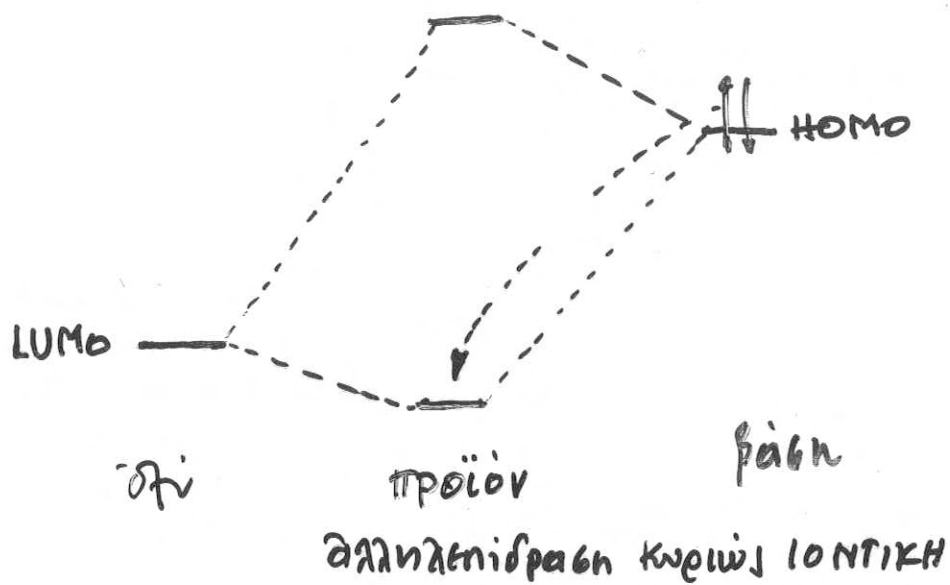


NB. Hardness is defined, see textbooks in the references, as  $\eta_M = \frac{1}{2}(I - A_e)$  where  $I$  is the ionization potential of the state of  $M$  concerned and  $A_e$  is its electron affinity.  $I$  dominates for positive ions, whence the usefulness of figures such as Fig. 2.5, but in aqueous solution must be considered relative to  $z/r$ .

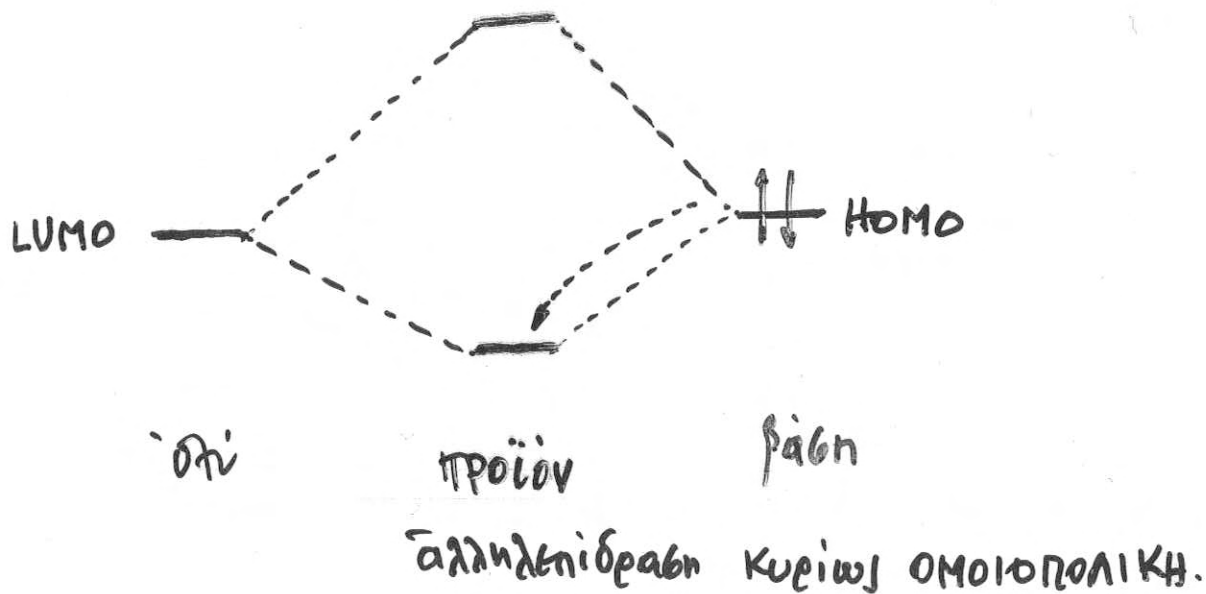
Ahrland, S., Chatt, J., and Davies, N. R. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions, *Quarterly Review*, **12**, 265–76.

Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases, *Journal of the American Chemical Society*, **85**, 3533–9.

## ΣΚΛΗΡΟ $\delta\pi$ - ΣΚΛΗΡΗ $\beta\alpha\theta\eta$



## ΜΑΛΑΚΟ $\delta\pi$ - ΜΑΛΑΚΗ $\beta\alpha\theta\eta$



# ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ-ΒΑΣΕΩΝ

κατά Lewis

Μεταβάλλεται ανάλογα προς τη φύση  
των οξείων με την οποία συνδέεται το  
όξι (ή η βάση) για να δώσει την ένωση  
προστίκτου.

π.χ. Ατομο δέκτης επηρεάζεται από  
δότης

τη φύση των υποκαταστατών, (χημικώς  
ενυδροζυρεατά) π.χ. φ.κ.κ.

Όξια κατά Lewis:  $(\text{CH}_3)_3\text{B} < \text{H}_3\text{B} < \text{F}_3\text{B}$

βάσεις κατά Lewis:  $(\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{H}_3\text{N} > \text{F}_3\text{N}$



$\text{πχ}_2$  Η ισχύς δέσμων-βάσεων επηρεάζεται από  
επηρεασμικούς παράγοντες

Διμηνια με το κριτήριο ηλεκτρονική-  
τητα προβλέπεται

δένια κατά Lewis:  $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$

ΟΜΕΣ παραματικά:  $\text{BCl}_3 > \text{BF}_3$

↓  
Το επίσημο μόριο  $\text{BF}_3$  "εταδικοποιείται"  
σε μεγαλύτερο βαθμό από το  $\text{BCl}_3$   
μέσω των π-δωσιών βορίου. αλογόνου