

TEMA 48: ELEMENTOS DE TRANSICIÓN. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS MÁS IMPORTANTES. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN. TEORÍAS SOBRE SU FORMACIÓN.

1.- INTRODUCCIÓN

- Orbitales “d” incompletos.
- Metales, T_{FUS} , T_{EB} altas (excepto Zn, Cd, Hg), algunos refractarios (W), buenos conductores
- Forman variadas aleaciones, tienen valencia variable, compuestos coloreados, algunos paramagnéticos.
- Son activos, reaccionan espontáneamente con H^+ , velocidad oxidación lenta.

2.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

- $1^\circ 4s^23d^1$ y $2^\circ 5s^24d^1$ serie transición “d” incompleta, 10 elementos por serie.
- 3° y 4° serie entran los lantánidos (todas propiedades similares) y actínidos (no está clara su configuración).
- e^- muy externos: influyen y son influidos por el medio. Propiedades debidas al $n^\circ e^-$ y a su distribución.
- $e^- 4f$ muy internos. No influyen en la química: Lantánidos química similar.
- $e^- 5f$ situación intermedia. Actínidos: comportamiento químico con ambas químicas.

3.- PROPIEDADES PERIÓDICAS

3.1.- Estados de oxidación.

- Muchos estados de oxidación de difícil predicción.
- Si $n^\circ e^-$ valencia $> 5 \rightarrow +2$ y $+3$. Si $n^\circ e^-$ valencia < 5 todos los estados de oxidación.
- En una familia si Z aumenta el estado de oxidación más estable es el superior.
- Los más típicos: $+2$, $+3$, $+4$, $+7$. $+7$ disolución acuosa y fuerte oxidante.

3.2.- Radios atómicos.

- De izquierda a derecha disminuye si e^- desapareados $\uparrow \uparrow \uparrow \cdot \cdot$ y en una familia aumenta con Z.
- Contracción lantánida entre La y Hf debido a la inclusión de 14 elementos con 14 protones.
- Si estado oxidación aumenta \rightarrow disminuye el radio.

3.3.- Potenciales reducción.

- Aumenta de la 1° a la 3° serie de transición.
- Algunos forman capa de pasivación, Cr, Ni, Cu
- Disminuye hacia la derecha porque al disminuir el radio aumenta la energía de hidratación. Por eso, los de la derecha son difícilmente oxidables: oro, plata, platino, paladio, osmio.
- Lantánidos finamente divididos arden en el aire (se oxidan): para piedras de mechero.
- La acidez de sus óxidos \uparrow de izquierda a derecha y \uparrow si n° oxidación \uparrow : CrO básico, Cr_2O_3 , anfótero, CrO_3 , acidez.

4.- OBTENCIÓN

- Reducción con C y CO a partir de sus óxidos: $MO(s)+C(s) \leftrightarrow M(s)+CO(g)$; $MO(s)+CO(g) \leftrightarrow M(s)+CO_2$
- Si están con azufre, primero se oxida y regla 1: $MS + 3/2 O_2 \leftrightarrow MO + SO_2$
- Si R_{AT} pequeño primero se forman sus haluros:
 $TiO_2(\text{rutilo}) + 2Cl_2 + C \leftrightarrow TiCl_4 + 2CO$
 $TiCl_4(l) + 2Mg \rightarrow 2MgCl_2(l) + Ti(m)$

5.- COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

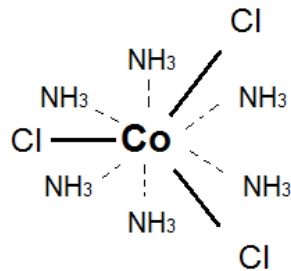
5.1.- Definición e importancia.

- Átomo o ión central rodeado de ligandos: un grupo de iones o moléculas (su esfera de coordinación).
- Índice de coordinación = n° de ligandos.
- Importancia: catalizadores para polimerizar etileno (complejos de Al y Ti), hemoglobina (complejo de Fe^{2+}), clorofila (complejo de Mg^{2+}), tinta invisible (deshidratación de un complejo de cobalto).

5.2.- Teoría de la coordinación de Werner.

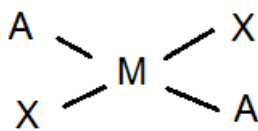
- Valencia principal o ionizable (estado de oxidación) y secundaria no ionizable (número de coordinación).
- Cada metal posee un n° fijo de valencias secundarias (Co: 4, 6).
- Las valencias principales se satisfacen para aniones.
- Las valencias secundarias se satisfacen para aniones, cationes o moléculas neutras.

- Las valencias secundarias se dirigen en el espacio formando la esfera de coordinación.
- En el compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}3\text{Cl}^-$ la valencia principal es 3 (fs. electrostáticas) y la secundaria 6

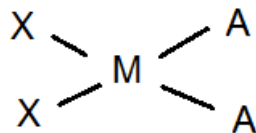


5.3.- Nomenclatura.

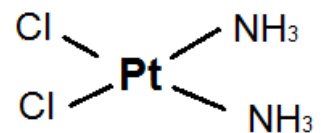
- Entre corchetes primero el símbolo central seguido de los ligando aniónicos, catiónicos y neutros, y dentro de cada tipo por orden alfabético.
- Primero los nombres de los ligandos ordenados alfabéticamente y finalmente el nombre del ión central.
- Complejos de aniones: terminación -ato.
- Ligandos sencillos: di, tri, tetra. Ligandos complicados: bis, tris, tetraquis.
- Ligandos monodentados, bidentados, polidentados. Ligandos quelados, compuestos quelatos.
- Isomerías con diversas geometrías: cuadroplana → trans, cis;



trans

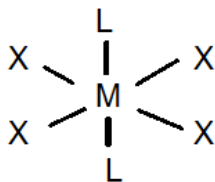
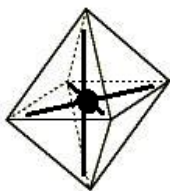


cis

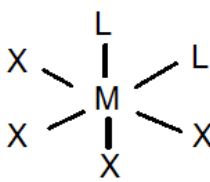


cisdiamindicloroplatino

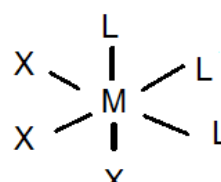
- octoédrica → trans, cis, fac, mer.



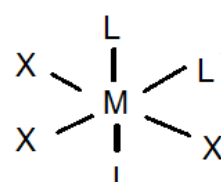
trans



cis



fac



mer

- Nombres para ligandos comunes: OH- hidroxio; HS- mercapto; CN- ciano; F- fluoro; Cl- cloro...
- $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3] \rightarrow$ triamintriclorocromo (III); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$ hexacianoferrato (III) de potasio.

5.4.- Estabilidad de los compuestos de coordinación.

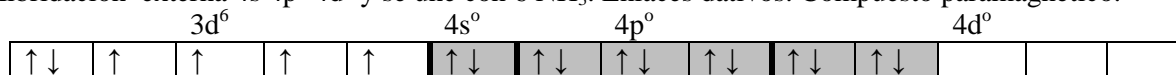
- Se expresa por la cte de equilibrio: constante de estabilidad y de inestabilidad.
- Influencia de la entropía: disminuye si aumenta el n° de ligandos.
- Los iones pequeños forman complejos más estables.
- Aumenta con al pasar de +2 a +3.

5.5.- Enlace en los compuestos de coordinación.

- Werner explica la existencia propiedades y estereoquímica. No justifica el enlace de estos compuestos.
- Teoría del Enlace de Valencia (TEV).
 - Linus-Pauling: uniones metal ligando = enlaces covalentes dativos (el ligando ofrece pares de e^-).
 - El ión metálico se rodea de ligandos para obtener configuración gas noble.
 - Ejemplo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $Z(\text{Co})=27$; $Z(\text{Kr})=36$, $\text{Co}^{+3} \rightarrow 24e^-$, $6\text{NH}_3 \rightarrow 12e^-$, $24+12=36$

- Solapación del orbital del ligando con un par de electrones con orbital híbrido del ión metálico.
- Ejemplo: $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Fe^{+2} : $[\text{Ar}]3d^6$ le faltan 12 e para configuración gas noble Kr.

- Hibridación externa $4s$ $4p^3$ $4d^2$ y se une con 6 NH_3 . Enlaces dativos. Compuesto paramagnético.



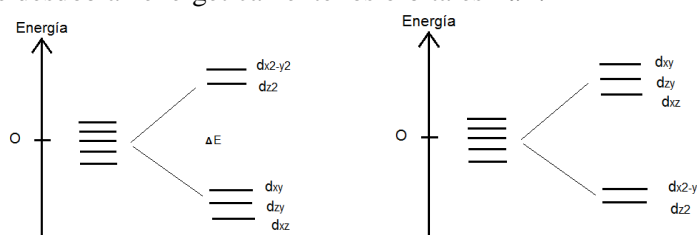
- El ión Fe^{2+} también podría formar un complejo interno con los 6 orbitales híbridos: $3d^2 4s 4p^3$ dando como resultado un compuesto diamagnético.



- No se explica: el apareamiento de los e^- en el interior y los cambios de color en los compuestos.

• Teoría Electroestática del Campo Cristalino (TECC).

- Interacciones electrostáticas entre moléculas positivas, negativas o neutras en forma de dipolo.
- Las cargas negativas al acercarse modifican los orbitales "d" de valencia del ión metálico.
- Al añadir ligandos se desdoblan energéticamente los orbitales "d".



- Si la diferencia energética del desdoblamiento grande los e^- inferiores se aparean.
- Si no, promocionan.
- La energía de estabilización de los tetraédricos es menor que en los octaédricos.
- Diferentes energías de desdoblamiento, Δ , según la diferente geometría → diferentes colores.
- Δ depende de la naturaleza de los ligandos, el estado de oxidación del ión central y el tipo de orbital.
- Si ligando pequeño → Δ es mayor, si carga aumenta → Δ es mayor, si "nd" aumenta → Δ es mayor.

6.- COMPUESTOS DE IMPORTANCIA BIOLÓGICA

- El Fe es uno de los de mayor importancia.
- Se encuentra en las proteínas.
 - Transporte de oxígeno: hemoglobina, pirámide tetragonal, fuente animal, 4 átomos de Fe.
 - Almacenaje de oxígeno: mioglobina, pirámide tetragonal, fuente animal, 1 átomo de Fe.
 - Transferencia de electrones: citocromos, octaedro, bacterias, plantas y animales, 4 átomos de Fe.
 - Fijación del nitrógeno: Mo-Fe proteínas, tetraedro distorsionado, fuente en nitrogenasa, 14-36 átomos.
- Cinc, gran importancia biológica.
- 2 g de Zn en el cuerpo humano, en todas las células, en los enzimas carboxipetidasa y:
 - anhidrasa carbónica: cataliza la toma de CO_2 de la sangre y la liberación del CO_2 de los pulmones.
 - polimelasa, presente en el DNA, con funciones espartmatogénicas.
- En su familia, Cd y Hg, tóxicos y sin actividad biológica.
- El Cd y el Zn son similares → la ingestión de Cd es muy peligrosa, sustituye al Zn:
 - Necrosis en los testículos la colocarse en la polimelasa.
 - Se acumula en los riñones y produce mal funcionamiento.
- Importancia de reciclar el Cd de las pilas.

OPCIONAL:

- Formación de óxidos: relación de la acidez con el tipo de enlace (redes iónicas cristalinas → básico; estructuras discretas covalentes → carácter ácido).
- Formación de hidruros: no muy definidos, tampoco su composición estequiométrica → el H ocupa posiciones intersticiales en las redes metálicas. Ni, Pt, y paladio absorben cantidades variables de hidrógeno y actúan como catalizadores, adicionando el hidrógeno a otras moléculas.

PROBLEMA PROPUESTO:

OPOSICIÓN COMUNIDAD VALENCIANA 1994

Calcular la solubilidad del cloruro de plata en amoníaco 0.1 N. La constante de estabilidad del ión resultante es $10^{7.2}$ y el producto de solubilidad del cloruro de plata es $1.9 \cdot 10^{-10}$.