

СРАВНЯВАНЕ СВОЙСТВАТА НА СЪЕДИНЕНИЯ ПРИ d-ЕЛЕМЕНТИТЕ С АНАЛОГИЧНИ ПО БРОЙ НА ВАЛЕНТНИ ЕЛЕКТРОНИ СЪЕДИНЕНИЯ НА s- И p-ЕЛЕМЕНТИ

Елена Киркова

Резюме. Определени са три групи d-елементи, в зависимост от конфигурацията на йоните им в различна степен на окисление. Сравнени са свойствата на техни съединения с аналогични по брой на валентни електрони съединения на s- и p-елементите. Съединенията на Cu^+ , Au^+ , Ag^+ се различават от тези на K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Сравнително близки са съединенията на Zn^{2+} , Cd^{2+} с тези на $(\text{Mg}^{2+})\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , но се различават на Hg^{2+} от Ba^{2+} . Силно се различават свойствата на съединенията на всички останали d-елементи във втора степен на окисление от тези на алкалоземните метали. В случая, при тези съединения на d-елементите остават несвързващи електрони на d-орбитали. Изключение правят свойствата на съединенията на Mn^{2+} , близки до тези на $(\text{Mg}^{2+})\text{Ca}^{2+}$, при които остават пет несвързващи електрона, запълващи наполовина стабилното 3d-ниво. При 4d- и 5d-елементите, 2+-съединенията са във вид на клъстери. Сравнени са свойствата на съединенията на d-елементите, в които участват всички налични d-електрони, с аналогични съединения на p-елементите. Различията са значителни. Изключение са съединенията на Sc^{3+} , които са близки до тези на Al^{3+} и на съединенията на Mn^{7+} , близки с тези на Cl^{7+} . За да се обясни ролята на d-орбиталите при химичните взаимодействия, са необходими допълнителни познания.

Keywords: d- and p-elements, oxidation state, valence electrons, d-orbitals, clusters

В зависимост от електронната конфигурация на йоните в различна степен на окисление, d-елементите могат да се подредят в следните групи (Дей & Селбин, 1976):

I група с
конфигурация
(n-1)d¹⁰

1+	2+
Cu	Zn
Ag	Cd
Au	Hg

II група с
конфигурация
(ns^2np^6)

3+	4+	5+	6+	7+	8+
Sc	Ti	V	Cr	Mn	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
La	Hf	Ta	W	Re	Os
Ac					

III група с
конфигурация
($(n-1)d^{1-9}$)

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

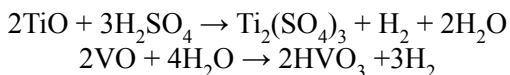
Към I група биха могли да се отнесат и съединенията на Cr^+ и Mg^+ с конфигурация на йоните $(n-1)d^5$. Макар че йонизационните енергии на Cr^+ и Mg^+ са по-ниски от тези на Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , засега не са известни прости съединения на хрома и молибдена в първа степен на окисление (Greenwood & Earnshaw, 1984). Елементите от III група могат да имат различни степени на окисление, с изключение на посочените в горните две групи.

Химията на d-елементите и техните съединения е по-сложна от тази на s- и p-елементите (Sharpe, 1986) и трудно може да се направи цялостно сравнение на свойствата и структурата на веществата при s-, p- и d-елементите. Затова ще бъде направено ограничено сравнително разглеждане на съединенията на d-елементите от първите две групи, а от третата ще бъдат включени само съединенията, при които d-елементите са от $2+$ степен на окисление при участие на външните ns^2 -електрони. Трябва да се отбележи, че както един електрон при Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cr^+ , Mo^+ минава лесно от ns - към по-нискостояща $(n-1)d$ -орбитала, така лесно се и връща. Затова при тези елементи са познати съединения в $2+$ степен на окисление, които ще бъдат разгледани при III група d-елементи. При това сравнението ще става със съединенията на s- и p-елементите от големите периоди на периодичната система. И така: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ с K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} с $(Mg^{2+})Ca^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} . Съединенията на елементите от първите две групи, предимно оксиди и халогениди, значително се различават по своите свойства. Докато тези на алкалните метали са стабилни, безцветни, с типично йонна връзка, многоразтворими, със силно алкални хидроксиди, то оксидите на Cu^+ , Ag^+ , Au^+ са тъмно оцветени, малкоразтворими в полярния разтворител вода, поради ковалентен характер на връзката в голяма степен. Хидроксидите са слабо алкални, а от халогенидите са стабилни само тези на Ag^+ . При Cu^+ и Au^+ халогенидите трябва да се получават в редукционна атмосфера, като флуориди при тях не са познати. С изключение на AgF , който е многоразтворим, всички останали халогениди са малкоразтворими,

а повечето от тях – и оцветени. Тези различия в оксидите и халогенидите при Cu^+ , Ag^+ , Au^+ и K^+ , Rb^+ , Cs^+ се обясняват с 8 електронната конфигурация (ns^2np^6) при алкалните метали, която силно екранира заряда на ядрото и препятства поляризацията на анионите. При d-елементите този слой се допълва с d^{10} – електронния облак, който слабо екранира ядрото, поради слабото проникване на d-орбиталите. Например, ефективният заряд $Z_{\text{еф}}$ на K^+ е 2,2, а на Ag^+ - 3,7. По-големият ядрен заряд при d-елементите може да привлече и задържи допълнителни лиганди и при тези елементи са познати комплекси $[\text{AgX}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и др. Същият d^{10} – електронен облак при следващите елементи Zn^{2+} и Cd^{2+} , а при Hg^{2+} - и f^{14} -електронен облак на лантаноидите, слабо екранират заряда на ядрото, който се е увеличил с единица. Затова съединенията на Zn^{2+} и Cd^{2+} не се различават много от тези на Ca^{2+} и Sr^{2+} . Съединенията на Hg^{2+} , обаче, не са така близки по свойства със съединенията на Ba^{2+} , поради лантаноидното свиване и релативистичния ефект (Киркова, 2007). Флуоридите на Zn и Cd са малкоразтворими, както флуоридите на алкалоземните метали, обаче във воден разтвор напълно хидролизират. Малкоразтворим е HgI_2 . Останалите халогениди са разтворими и кристализират с определено количество вода, както халогенидите на алкалоземните метали. Но докато координативната връзка при $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се определя от електростатичното взаимодействие между йоните на тези метали и поляризираните от тях диполни молекули на водата, при $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ връзките са в голяма степен ковалентни, донорно-акцепторни, определени от свободните външни орбитали при Zn^{2+} и Cd^{2+} и електронните двойки при донорните водни молекули (Kirkova, 2011b). Както е известно, няма рязка граница между координативната и донорно-акцепторната връзка. Живачните халогениди се различават от халогенидите на Zn^{2+} и Cd^{2+} и от тези на Ba^{2+} по това, че се разтварят почти изцяло като молекули HgX_2 и разтворите им не провеждат електрически ток. Оксидите на Zn и Cd също имат близки свойства с тези на алкалоземните метали. Цинковият оксид е високотопим, както оксидите на Ca, Sr, Ba. Той има структура тип вюрцид, но CdO , както и оксидите на алкалоземните метали, имат структура тип NaCl. Хидроксидите на Zn и Cd, макар че са гелообразни утайки, имат засилени основни свойства и, както хидроксидите на алкалоземните метали, дават стабилни соли с всички кислородсдържащи киселини. Някои от цинковите соли са изоморфни на аналогични соли на Mg^{2+} . Различие в свойствата имат сулфидите на тези елементи. Докато сулфидите на алкалоземните метали са разтворими и във воден разтвор напълно хидролизират, сулфидите на Zn, Cd и Hg са малкоразтворими, като HgS е най-малкоразтворимото вещество. Различие се наблюдава и при образуването на комплекси при Zn, Cd и Hg, с което те се доближават до d-елементите (Kirkova, 2011b). С изключение на флуоридни комплекси, познати са всички останали халогениди $[\text{MX}_4]^{2-}$. Колкото

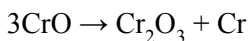
по-големи са размерите на катиона и аниона (има по-силна взаимна поляризация), толкова по-стабилни са комплексите. Най-стабилен е $[\text{HgI}_4]^{2-}$ комплекс. По-стабилен е и $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, сравнен с $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Освен амонячни, известни са още хидроксидни, цианидни и други комплекси.

Много по-силно се различават свойствата на съединенията на елементите от III група d-елементи във втора степен на окисление, сравнени с тези на алкалоземните метали. Прости съединения от тази степен на окисление са познати най-вече при 3d-елементите и само при някои 4d- и 5d-елементи. Монооксиди са получени за всички 3d-елементи. Много от тях – TiO , VO , MnO , FeO , имат нестехиометричен състав, който се определя от дефектната им структура. Наличието на свободни d-електрони придава редукионни свойства на някои от тях и те реагират с киселини или с вода като метали, при което се отделя водород, например:



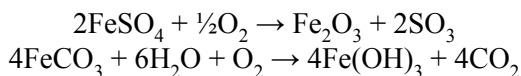
При Ti и V са познати MX_2 халогениди, обикновено тъмно оцветени, с по-малък магнитен момент, отколкото съответства на прости молекули. Това показва, че в тези съединения се осъществяват М-М връзки; V^{2+} -съединения с кислородсъдържащи киселини са нестабилни и се стабилизират в двойни соли, наречени Тютониви соли, например $\text{M}^{\text{I}}_2\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Хроменият оксид CrO е нестабилен и при слабо загряване диспропорционира (Угай, 1980):

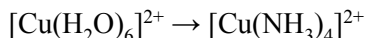


Хроменият хидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$, както и дихалогенидите на хрома също са нестабилни и се получават в редукионна атмосфера. Стабилен е MnO , както и всички Mn^{2+} съединения, които се смятат за едни от най-стабилните (Рипан & Четяну, 1972), защото на $(n-1)d$ -орбиталите има 5 електрона. Получава се стабилното наполовина изградено d^5 -ниво. Мангановият оксид е с основни свойства и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ дава с всички киселини стабилни силно парамагнитни Mn^{2+} соли. Познати са всички дихалогениди. Те са кристални вещества със слабозов цвят. Окисляват се само с най-силни окислителни като PbO_2 , KBiO_3 и др. Някои съединения на Mn^{2+} като хидроксид, карбонат, оксалат, фосфат и др., са сходни със съответните магнезиеви съединения (Рипан & Четяну, 1972). При d-елементите Fe, Co и Ni, които следват мангана в периодичната система, също се получават съединения от $2+$ степен на окисление. Те не са така стабилни, както при Mn^{2+} , защото на d-орбиталите се образуват електронни двойки и се нарушава стабилната d^5 -конфигурация. Оксидите

FeO, CoO и NiO имат структура тип NaCl, но са тъмно оцветени. Познати са соли на техните хидроксиди с почти всички аниони. Във воден разтвор е характерна хексааквакоординацията – $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, но в твърда фаза ветреят на въздуха, за разлика от кристалохидратите на алкалоземните метали (Киркова, 2007). Някои соли лесно се окисляват на въздуха, например (Рипан & Четяну, 1972):

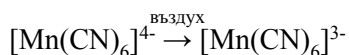


Fe^{2+} се стабилизира в двойната сол $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, наречена Морова сол, както V^{2+} се стабилизира в двойните Тютоннови соли. Следва CuO, който, за разлика от оксидите на другите 3d-елементи и оксидите на алкалоземните метали, представлява черен прах с тетраедрична координация на медните атоми. Медният II хидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ е обемиста бледосиня утайка с амфотерни свойства. Познати са редица стабилни съединения на Cu^{2+} . Изключение правят CuI_2 и $\text{Cu}(\text{CN})_2$, поради силно редукционното действие на I^- и CN^- (Киркова, 2007). За разлика от предимно йонната връзка при халогенидите на алкалоземните метали, които кристализират в структура тип CaF_2 (Уелс, 1987), флуоридите на 3d-елементите кристализират в тип рутил (TiO_2), а останалите халогениди – в тип CdI_2 (Shriver & Atkins, 2001). Структура CaF_2 е 8-халогенидна координация, а структури TiO_2 и CdI_2 са 6-халогенидна координация. Разтворите на солите на M^{2+} -катиони при 3d-елементите са оцветени, за разлика от тези при алкалоземните метали и Zn^{2+} -солите. Това се дължи на d-d преходи на електрони в аквакомплексите на тези елементи, които се извършват с енергията на фотони на лъчите от видимата част на електромагнитния спектър. Тези аквайони са: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - бледовиолетов, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - небесносин, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - бледозелен, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - розов до червен, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - зелен, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - син. Октаедричният комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ е силно деформиран поради ефекта на Ян Телер, който се изявява много чувствително при електронна конфигурация d^9 на металния атом. Две от молекулите вода се намират на по-далечно разстояние от металния атом, отколкото останалите четири (Kirkova, 2011b). Ако водните молекули се заменят с лиганди, които по-силно разцепват d-орбиталите, се изменя не само цвета, но и деформирането по Ян Телер може да достигне до определен вариант, при който октаедърът се превръща в тетраедър. Такъв е случаят с амонячните лиганди (Киркова, 2007):



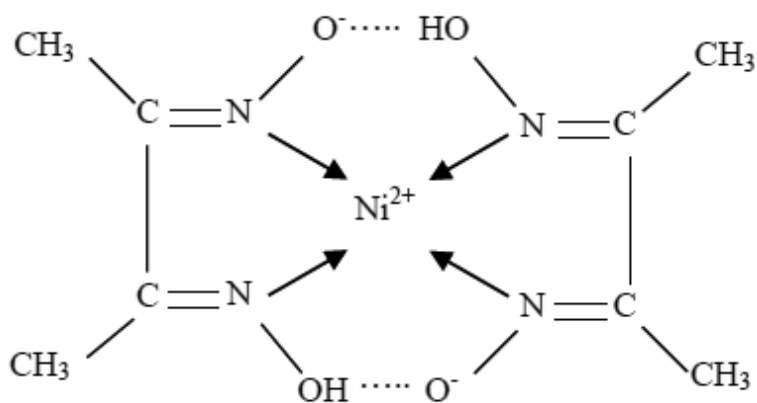
Във воден разтвор Mn^{2+} също е под формата на октаедричен високоспинов аквакомплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, при който d-d преходите са забранени и се случват

много рядко. Това е така, защото един d-d преход във високоспинова d⁵-система изисква обръщане на спина на електрона, а това е малко вероятно събитие. Затова абсорбцията на светлинни лъчи при Mn²⁺-съединения е около хиляда пъти по-слаба, отколкото абсорбцията на другите съединения на 3d-преходните елементи и всички Mn²⁺ съединения са бели или са много бледорозово оцветени (Киркова, 2007). Освен аквакомплексите, при 3d-елементите във втора степен на окисление са познати и много други комплекси. При Mn²⁺ те са високоспинови с лигандите H₂O, OH⁻, NH₃; нискоспинови са със CN⁻, SCN⁻ и с някои органични лиганди. Нискоспиновите имат един електрон на t_{2g}-орбиталите, затова лесно се окисляват, например (Киркова, 2007):

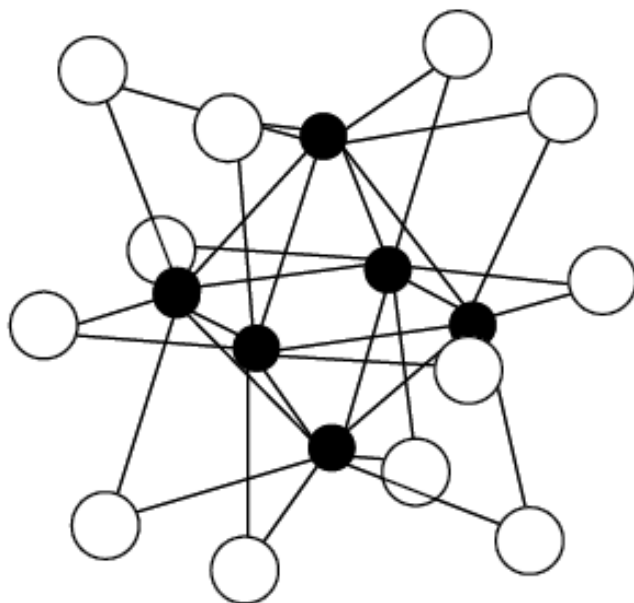


Особено многобройни и разнообразни комплекси са познати при Fe²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺, поради незапълнени d-орбитали и малките им 3d-каносиметрични йонни радиуси (Киркова, 2007). Те увеличават поляризиращото действие на заряда на ядрото и образуването на по-здрави връзки с лигандите. Освен аква-, високоспинови са и още халогенидните, както и комплекси с други лиганди, които се намират в началото на спектрохимичния ред (Kirkova, 2011b). От нискоспиновите са характерни хексацианофератния (II) комплекс [Fe(CN)₆]⁴⁻ и квадратните тетрацианиден [Ni(CN)₄]²⁻ и диметилглиоксимов никелови комплекси – Фиг. 1. Познати са още много октаедрични и планарни комплекси на Fe, Co и Ni с много неорганични, органични и смесени лиганди. При 4d- и 5d-елементи, отделни съединения от II степен на окисление се получават при Pd и Pt. При останалите елементи (в някои случаи и при Pd и Pt), съединенията в нисшите степени на окисление се отделят във вид на клъстери. Под „кълстер” в химията се разбира единица от определен брой еднакви атоми с къси междуатомни разстояния. Клъстерите са най-характерни при 4d- и 5d-елементите. За образуване на стабилни клъстери е необходимо ефективно припокриване на d-орбиталите. При 3d-елементите, каносиметричните 3d-орбитали са със сравнително малки размери и се държат по-здраво от атомното ядро. Затова при тях клъстери не се получават или са крайно нестабилни. При 4d- и 5d-елементите се образуват стабилни клъстери само при съединения в нисшите степени на окисление, защото размерът на d-орбиталите зависи от ефективния заряд на ядрото. Той е по-голям при високите степени на окисление, което води до по-малки размери на d-орбиталите. Стабилни клъстери при съединения в ниска степен на окисление на металния атом се получават при следните d-елементи:

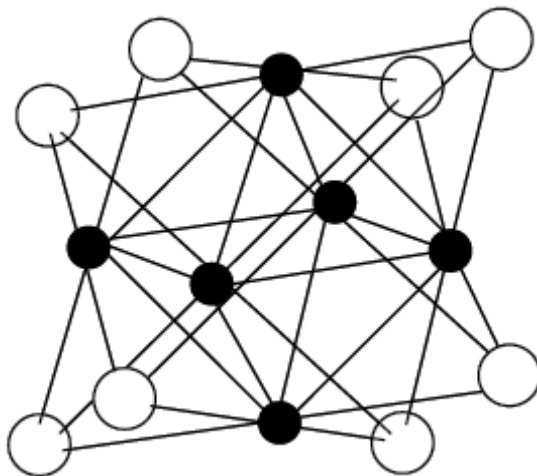
Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh
Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt



Фиг. 1. Структура на молекулата на никелов диметилглиоксим

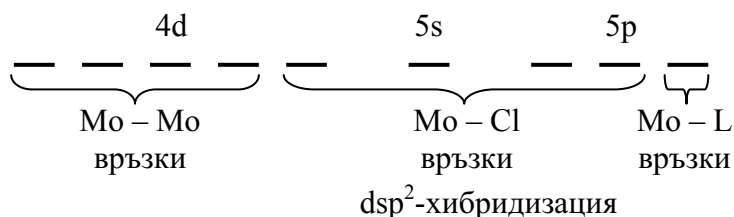


Фиг. 2. Структура на клъстера $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$



Фиг. 3. Структура на клъстера $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

Ниобият и танталът образуват съединения с формула M_6X_{14} , където $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Съединенията са разтворими във вода и при прибавяне на Ag^+ се утаяват само 1/7 от халогенните атоми (Mackay et al., 2002). Или тези съединения са соли на комплексния йон $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$. Структурата му е определена рентгенографски и показва, че представлява октаедричен клъстер, образуван от металните атоми. Халогенните атоми са разположени срещу 12-те ребра на октаедъра – Фиг. 2 (Douglas et al., 1994). При молибдена и волфрама, в съединението $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) със Ag^+ се утаява 1/3 от халогенните атоми, т.е. октаедричният клъстерен йон в случая е $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$, срещу 8-те стени на който са разположени халогенните атоми. Те образуват куб, описан около октаедъра. На Фиг. 3 е показан клъстера $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$. Вижда се, че всеки Cl-атом е свързан с 3 молибденови, а всеки Mo-атом – с 4 хлорни. Качествено връзките в този клъстер могат да бъдат представени по следния начин (Ахметов, 1988):



Всеки Мо-атом със своите 4d-електрона образува ковалентни връзки с 4 съседни атома. Освен това, той предоставя 4 свободни орбитали в квадратна dsp^2 -хибридизация за донорните Мо–Cl-връзки. Остава още една свободна орбитала за връзка с допълнителни лиганди, например: $[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-}$, $[Mo_6Cl_8(OH)_4]$ и др. Във воден разтвор клъстерният комплекс не се разрушава, а участва в окислително-редукционни процеси. Получените съединения са изолирани като кристалохидрати с определен брой молекули вода, които се координират към вакантните d-орбитали на металните атоми.

Както се вижда от периодичната система, 3d-елементите (Sc, Ti, V, Cr, Mn) са между p-елементите от 3-тия период (Al, Si, P, S, Cl) и 4-тия период (Ga, Ge, As, Se, Br) на близки разстояния от тях. Затова съединенията на 3d-елементите могат да се сравняват с техни съединения, например: Sc с Al и Ga, Ti със Si и Ge и т. н. Същото се отнася и за 4d-елементите, разположени между p-елементите на 4-тия и 5-тия период. Обаче 5d-елементите са различно отдалечени от p-елементите от 5-тия и 6-тия периоди и могат да се сравняват само с p-елементите от 5-тия период. Както ще се види по-нататък, те твърде много се различават от p-елементите от 6-тия период.

Енталпиите на образуване на оксидите на Sc, Y и La, сравнени с $\Delta_f H^\circ_{298}$ на съответните оксиди на елементите от IIIA група, са (Угай, 1980):

	$Sc_2O_{3(кр)}$	$Y_2O_{3(кр)}$	$La_2O_{3(кр)}$	
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	1908,3	1904,1	1794,9	
	$Al_2O_{3(корунд)}$	$Ga_2O_{3(кр)}$	$In_2O_{3(кр)}$	$Tl_2O_{3(кр)}$
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	1675,7	1089,1	925,9	390,4

Енталпиите на образуване на оксидите на d-елементите са значително по-високи от тези на p-елементите. Същата зависимост се наблюдава и при енталпиите на образуване на флуоридите на тези елементи:

	$ScF_{3(кр)}$	$YF_{3(кр)}$	$LaF_{3(кр)}$	
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	1648,9	1718,3	1731,8	
	$AlF_{3(кр)}$	$GaF_{3(кр)}$	$InF_{3(кр)}$	$TlF_{3(кр)}$
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	1488	1180	980	585

Това означава, че връзките между атомите в оксидите и флуоридите при Sc, Y

и La са по-здрави от тези при Al, Ga и In. Енталпията на получаване на тези съединения е свързана с промотирането на един s-електрон на друга орбитала. При p-елементите това става от ns- на np-орбитала, а при d-елементите - от ns на (n-1) d-орбитала. Дадените по-горе термодинамични параметри показват, че при d-елементите енергията на това промотиране е по-ниска. Енталпията на промотиране на един електрон от 2s- на 2p-орбитала според едни автори е $\sim 400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Марпел et al., 1980), а според други тази стойност е 323 kJ.mol^{-1} (Котон & Уилкинсон, 1979). За съжаление, липсват данни за енергията на промотиране на един електрон от ns- на np-орбитала и от ns на (n-1)d-орбитала, за да може да се направи по-задълбочено разглеждане на този проблем. Що се отнася до структурата и свойствата на тези съединения, най-близки са съединенията на Sc до тези на Al и Ga: Sc_2O_3 има структура като корунда, малко разтворим е във вода, хидроксидът му има амфотерни свойства и в алкален разтвор образува комплекс $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$, аналогичен на $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Y_2O_3 също е малкоразтворим, но той има само основни свойства. La_2O_3 и Ac_2O_3 са многоразтворими и разтворите им са едни от най-силните основи. Съответният оксид при IIIA-елементите - Tl_2O_3 е малкоразтворим и лесно се разлага при $\sim 100^\circ\text{C}$, като се превръща в Tl_2O , а $\text{Tl}(\text{OH})_3$ не съществува. Съединения в първа степен на окисление при La не са известни. Намаляването стойността на $\Delta_f H^\circ_{298}$ при оксидите от Sc към La е може би причина за неговата по-голяма разтворимост и обратното, което се наблюдава при флуоридите – с нарастване на $\Delta_f H^\circ_{298}$ намалява разтворимостта. ScF_3 образува комплекса $[\text{ScF}_6]^{3-}$, аналогично на $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (Kirkova, 2011a); ScCl_3 , обаче не димеризира, както AlCl_3 , и не катализира Фридел-Крафтсовите синтези. Подобно на Al и Ga, Sc и Y дават двойни сулфати от рода на стипците $\text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4.\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3.24\text{H}_2\text{O}$.

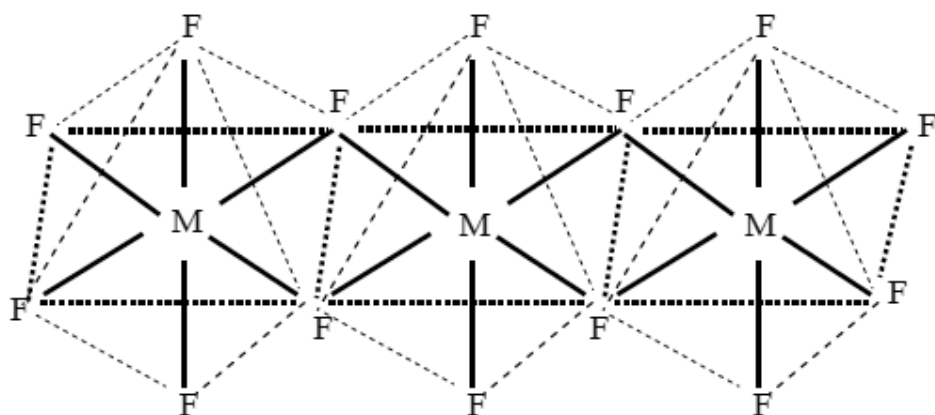
В IVB група енталпиите на получаване на оксидите, сравнени с тези на съответните оксиди при елементите от IVA група, са както следва:

	TiO _{2(кр)}	ZrO _{2(кр)}	HfO _{2(кр)}	
- Δ _f H ^o ₂₉₈ kJ.mol ⁻¹	943,5	1080,3	1135,9	
	SiO _{2(кварц)}	GeO _{2(кр)}	SnO _{2(кр)}	PbO _{2(кр)}
- Δ _f H ^o ₂₉₈ kJ.mol ⁻¹	859,4	602,2	580,7	276,6

И тук енталпиите на получаване на оксидите при d-елементите са по-високи от тези на p-елементите. По-здравите връзки с участие на d-електрони определят получаването на оксидиони – титанов TiO^{2+} , циркониев ZrO^{2+} и хфниев HfO^{2+} , които са много стабилни и получените от тях халогенопроизводни имат солеобразен

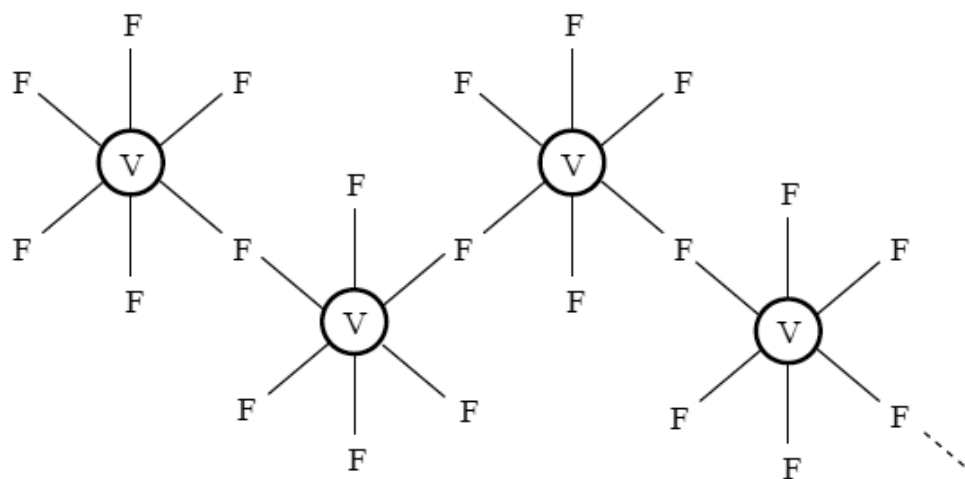
характер. Известни са и други съединения с тези оксокатиони – титанилсулфат TiOSO_4 , калиев титанилфосфат KTiOPO_4 , цирконилнитрат $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ и др. При елементите от IVB група са познати всички тетрахалогениди, включително тетрайодидите (Kirkova, 2012), като енталпията на получаването им е по-висока от тази на познатите тетрахалогениди на елементите от IVA група, например (Рипан & Четяну, 1972):

	SnF_4	TiF_4	ZrF_4	HfF_4
$-\Delta_f H_{298}^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	1518,1	1643,2	1918,6	1827,0

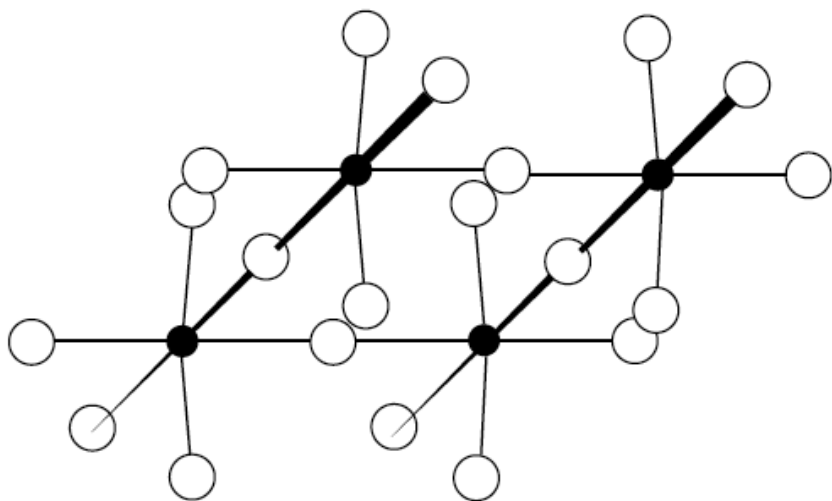


Фиг. 4. Полимерна структура на флуоридите на Ti, Zr и Hf

Това се обяснява с повишен порядък на връзките при халогенопроизводните на d-елементите за сметка на донорно-акцепторни взаимодействия между свободните леснодостъпни $(n-1)d$ -орбитали при металните атоми и свободните електронни двойки при халогенните елементи. С изключение на флуоридите, които имат верижна структура от октаедрични MF_6 единици, съединени с ребрата (Фиг. 4), молекулите на останалите халогениди имат тетраедрична структура, както халогенидите на елементите от IVA група. С тетраедри са изградени и молекулните кристални решетки. Участието на d-орбитали при халогенидите на елементите от IVB група се изразява и в получаването на ковалентни $[\text{MX}_6]^{2-}$ комплекси, за разлика от координативния характер на тези комплекси при елементите от IVA група (Kirkova, 2012). Нещо повече, при Zr и Hf, които имат по-големи атомни радиуси, са известни комплекси с по-голяма координация $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{HfF}_8]^{4-}$ и др., при които се използват свободните $(n-1)d$ -орбитали.



Фиг. 5. Верижна структура на VF_5

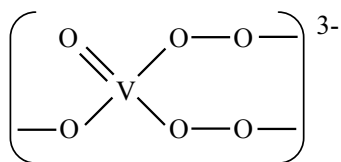


Фиг. 6. Структура на тетрамерната молекула на $(\text{NbF}_5)_4$ и $(\text{TaF}_5)_4$

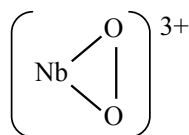
При съединенията от VB и VA групи се наблюдава по-голямо различие, поради засилване на различната стабилност на степените на окисление при елементите на тези групи. От V към Ta се стабилизира висшата степен на окисление, а от P към Bi се стабилизира нисшата степен на окисление. Това е едно от следствията на лантаноидното свиване и релативистичния ефект (Киркова, 2007). Енталпиите на образуване на оксидите на тези елементи са:

	$V_2O_5(\text{кр})$	$Nb_2O_5(\text{кр})$	$Ta_2O_5(\text{кр})$
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	1560	1937	2090
	$P_2O_5(\text{кр})$	$As_2O_5(\text{кр})$	$Sb_2O_5(\text{кр})$
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	1506,2	914,6	980,7
			Bi_2O_5
			много нестабилен

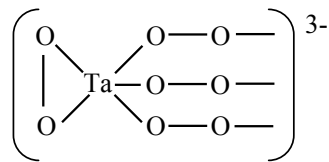
Голямата разлика в $\Delta_f H^\circ_{298}$ на V_2O_5 , сравнена с $\Delta_f H^\circ_{298}$ на Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в посока нарастване, показва стабилизиране на висшата (пета) степен на окисление. Обратно, рязкото намаляване на $\Delta_f H^\circ_{298}$ от P_2O_5 към As_2O_5 и Sb_2O_5 показва намаляване на тази степен на окисление. Първият случай се потвърждава и от получаването на орто- и пирониобати и танталати при стапяне на оксидите с алкални карбонати (Na_3NbO_4 , $Na_4Ta_2O_7$), а също така на сулфати и фосфати - $Nb_2(SO_4)_5$, $Ta_3(PO_4)_5$. При V не са получени такива съединения. Стабилизиране на петата степен на окисление при Nb и Ta се наблюдава и при пентахалогенидите. Докато при V е познат само VF_5 , то при Nb и Ta са получени всички пентахалогениди. Като се изключат мономерите при NbI_5 и TaI_5 , за всички останали халогениди е характерна октаедрична конфигурация чрез мостови връзки. Структурата на VF_5 е верижна – Фиг. 5, NbF_5 и TaF_5 са тетрамери, аналогично на структурата на SbF_5 – Фиг. 6, а $Nb(Ta)Cl_5$ и $Nb(Ta)Br_5$ образуват димери – Фиг. 7. Поради по-големия атомен радиус на Nb и Ta, пентахалогенидите им притъкмяват допълнителни халогенни атоми и образуват сложни комплекси $[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_8]^{3-}$. При V, Nb и Ta са получени и пероксисъединения, които не са познати при P, As и Sb. Например: дипероксоортованадатен анион (а), пероксониобиев катион (б) и тетрапероксотанталов анион (в).



(а)



(б)



(в)

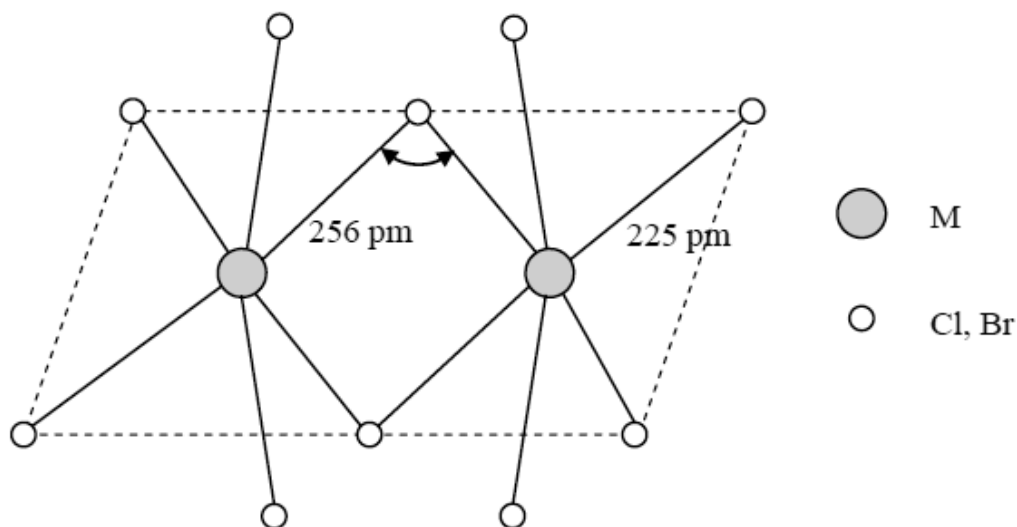
Разликата между свойствата на съединенията продължава и при елементите от VIB и VIA група. Енталпията на получаването на оксидите в VI степен на окисление е както следва:

	$\text{CrO}_{3(\text{кр})}$	$\text{MoO}_{3(\text{кр})}$	$\text{WO}_{3(\text{кр})}$
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	594,5	757,3	840,1
	$\text{SO}_{3(\text{кр})}^*$	$\text{SeO}_{3(\text{кр})}$	$\text{TeO}_{3(\text{кр})}$
$-\Delta_f H^\circ_{298} \text{ kJ.mol}^{-1}$	453	184	348

$\Delta_f H^\circ_{298}$ за $\text{SO}_{3(\text{кр})}$ е средната за трите кристални форми α , β и γ , които са много близки

Прави впечатление по-ниската стойност на $\Delta_f H^\circ_{298}$ за SeO_3 от тази на SO_3 и TeO_3 , както тази на As_2O_5 в сравнение с $\Delta_f H^\circ_{298}$ на P_2O_5 и Sb_2O_5 . Това се обяснява с явлението вторична периодичност при р-елементите (Киркова, 2007), което не е така характерно за d-елементите. Увеличението на $\Delta_f H^\circ_{298}$ от CrO_3 към MoO_3 и WO_3 и намалението на $\Delta_f H^\circ_{298}$ от SO_3 към SeO_3 и TeO_3 не е така рязко, както при оксидите на елементите от VB и VA групи. Общо, обаче, енталпията на получаване на оксидите и тук има по-висока стойност при d-елементите, в сравнение с тази при р-елементите. Това може би е причина оксидите и хидроксидите на повечето d-елементи да имат по-слабо изразени киселинни свойства от тези на р-елементите. При Cr, Mo и W се наблюдава получаването на ди-, три- и полихромати, молибдати и волфрамати (Фиг. 8) с характерната тетраедрична структура (Лазаров, 1999). Химията на d-елементите се обогатява и с още по-сложни съединения при Mo и W – изо- и хетерополисъединения, волфрамови бронзи и др. При хрома са познати и пероксидни съединения – дипероксидо-хидроксидхроматен анион $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$ (Дуков, 2007) – Фиг. 9 (а) и хромов дипероксид CrO_5 , който в твърда фаза се стабилизира като адукт с Zn ридин – Фиг. 9 (б). При елементите от двете групи не са познати хексайодиди. При S, Se, Te и Cr са получени само флуориди; при Mo – MoF_6 и MoCl_6 , а при W – WF_6 , WCl_6 , WBr_6 . Това също показва стабилизиране на висшата степен на окисление при 4d- и 5d-елементите. Сярата и хромът стабилизират шестата си степен на окисление спрямо хлора в сулфорилхлорида SO_2Cl_2 и хромилхлорида CrO_2Cl_2 . Познати са още молибденилхлорид MoO_2Cl_2 и волфрамилхлорид WO_2Cl_2 , които са солеобразни и показват засилен метален характер на тези елементи.

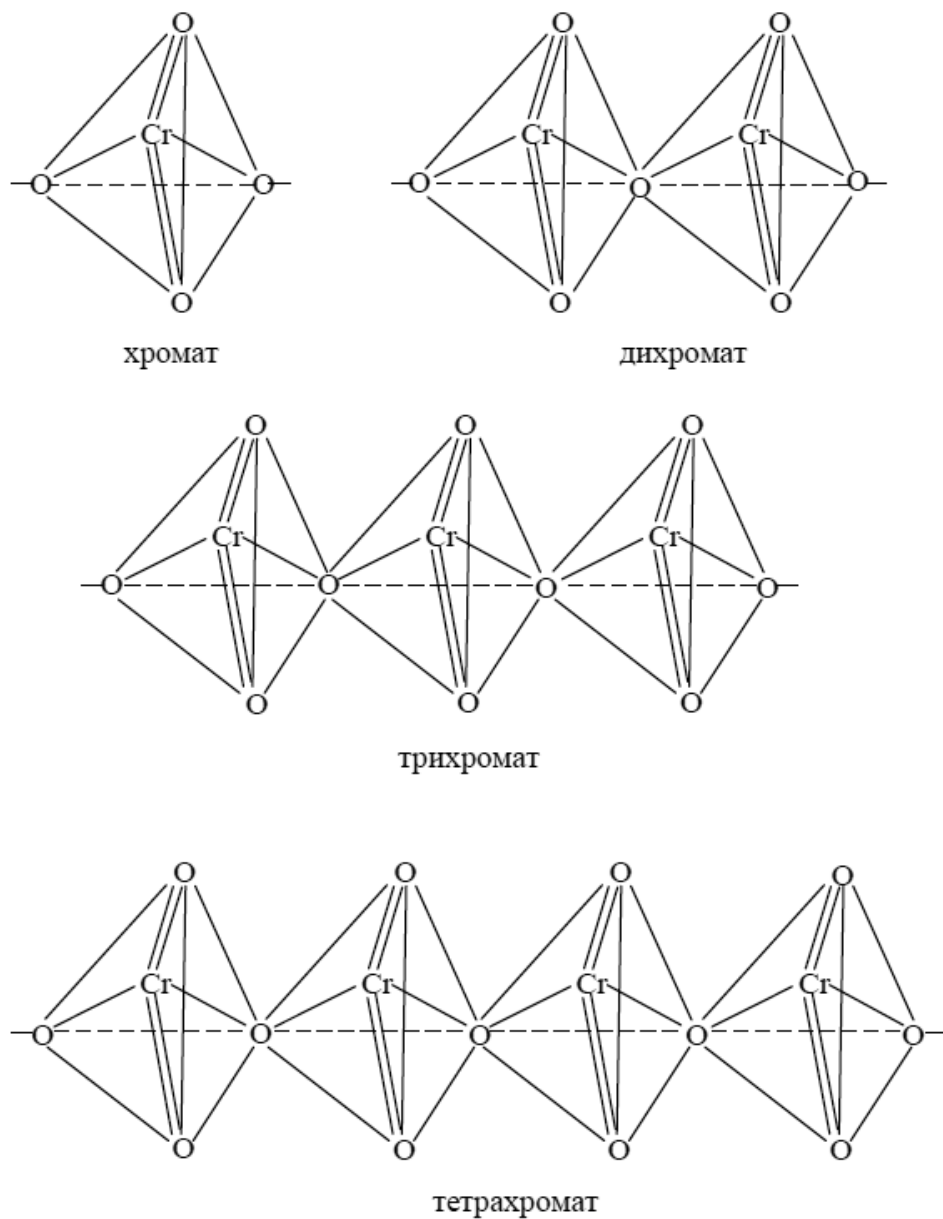
В следващата VIIБ група съединенията са оскъдни, но близки по свойства и структура на съединенията при VIIА група. Димангановият хептаоксид Mn_2O_7 и Cl_2O_7 са маслообразни течности. Молекулите им са изградени от два тетраедъра,



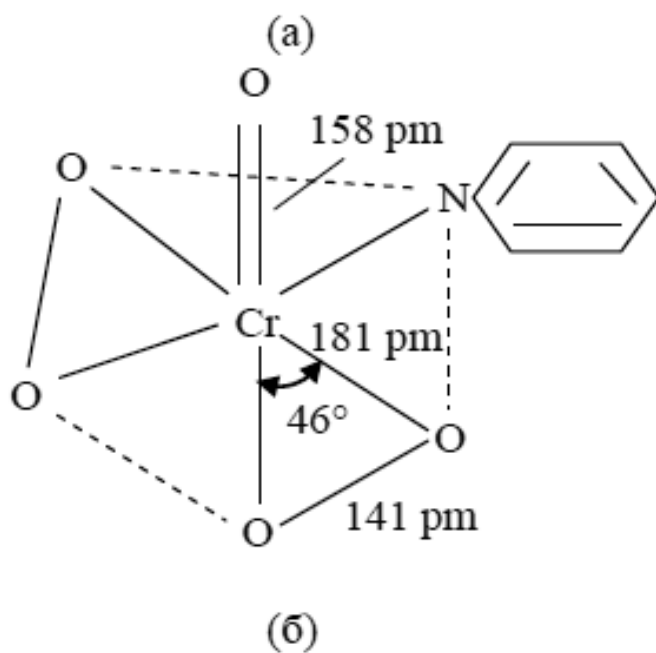
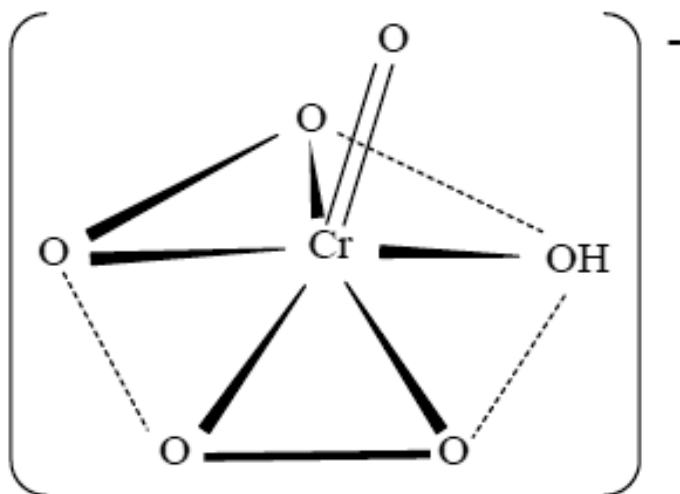
Фиг. 7. Структура на димерите на пентахлоридите и пентабромидите на ниобия и тантала ($\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, $\text{Ta}_2\text{Br}_{10}$)

свързани с мостова връзка посредством един кислороден атом. Съответните перманганена и перхлорна киселини са силни, а солите им са изоморфни. Близки са и свойствата на HTcO_4 и HReO_4 киселини с тези на HBrO_4 и HIO_4 . Перрениевата киселина, както и перйодната, дава с една молекула вода нова форма H_3ReO_5 . Анионите MnO_4^- , TcO_4^- и ReO_4^- представляват тетраедри, както ClO_4^- , BrO_4^- и IO_4^- йони. От всички тези йони перманганатният е интензивно виолетово оцветен. Оцветяването се дължи на електронен преход от O^{2-} към Mn^{+7} , който само при MnO_4^- се осъществява с енергията на фотоните от видимата част на спектъра. От хептахалогенидите е получен само ReF_7 , който е аналог на IF_7 , но не е добре изучен. Познат е и комплексът $[\text{ReF}_8]^-$. Манганът и технецийт стабилизират VII-та си степен на окисление в оксохалогенидите MnO_3F , MnO_3Cl , TcO_2F_3 , TcO_3Cl , аналогично на оксофлуоридите на Cl, Br и I. Но докато AO_3F ($\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) са много стабилни (Kirkova, 2012), MnO_3F е експлозивно вещество; TcO_3F е по-стабилен, но хидролизира при обикновена температура.

Още по-малобройни са съединенията на елементите от VIIIB група, при които са познати само два тетраоксида – RuO_4 и OsO_4 . Те са аналози на XeO_4 и имат тетраедрична конфигурация. На XeO_4 отговаря перксереновата киселина H_4XeO_6 ,



Фиг. 8. Структура на хроматни и полихроматни йони



Фиг. 9. Структура на дипероксидохидрохроматен анион $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$ (а) и на адукта на хромовия дипероксид с пиридин (б)

при която са познати стабилни соли с алкалните и алкалоземните метали; RuO_4 и OsO_4 обаче не дават хидроксиди. Те са средноразтворими като цели молекули и разтворите им не провеждат електрически ток.

Макар че сравнителното разглеждане обхваща само определени групи съединения на d-елементите, от една страна, и на s- и p-елементите, от друга, трудно могат да се намерят по-обща закономерности, които биха помогнали за изучаването на неорганичната химия. Все пак по-голяма близост има при свойствата на съединенията на елементите от ПБ и ПА групи и то при съединенията на Zn и Cd с тези на (Mg)Ca и Sr. Към тях могат да се прибавят и съединенията на Mn^{2+} с наполовина запълнено d^5 -ниво, а в по-далечна аналогия – и тези на европия и итербия, при които f-орбиталите са запълнени наполовина (f^7) и напълно (f^{14}). Особено силно, обаче, се различават съединенията от III група на d-елементите във втора степен на окисление, в сравнение с тези на алкалоземните метали, макар че и при двете групи в съединенията участват външните ns^2 -електрони. Причина за това са d-орбиталите, които, макар че не участват в химичната връзка, оказват влияние върху свойствата на съединенията. Те са причина за цвета им във воден разтвор. Енергията на хидратация на йоните е един от факторите на химичните взаимодействия. При алкалоземните метали тя се изменя линейно с големината на йонните радиуси. При d-елементите, обаче, тя не е линейна функция, защото на енергията на хидратация оказва влияние и енергията на стабилизация на кристалното поле (ЕСКП) (Kirkova, 2011b), вследствие разцепването на d-орбиталите в кондензирана среда. При d-елементите във втора степен на окисление се образуват клъстери и многобройни комплексни съединения, които не се получават при алкалоземните метали. Като се прибавят и многобройните карбонилни съединения, при които d-елементите са в нулева степен на окисление, различията се увеличават. По-голяма близост на съединенията от II група на d-елементите, в които участват всички d-електрони, със съответните съединения на p-елементите, се наблюдава само при съединенията от групите ПБ, ПА и ППБ, ППА. В съединенията на ПБ група участва само един d-електрон, а в ППБ група – $5^{-\text{те}}$ електрона от стабилното наполовина запълнено 3d-ниво. Ясно е, че са необходими още познания, за да се обясни ролята на d-орбиталите при химичните взаимодействия и техните връзки с атомното ядро.

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметов, Н.С. (1988). *Общая и неорганическая химия*. Москва: Высшая школа.
Дей, К. & Селбин, Д. (1976). *Теоретическая неорганическая химия*. Москва: Химия.
Дуков, И.Д. (2007). *Неорганична химия*. София: Ес принт.

- Киркова, Е. (2007). *Химия на елементите и техните съединения*. София: Унив. изд. „Св. Климент Охридски”.
- Котон, Ф. & Уилкинсон, Дж. (1979). *Основы неорганической химии*. Москва: Мир.
- Лазаров, Д. (1999). *Неорганична химия*. София: Унив. изд. „Св. Климент Охридски”.
- Маррел, Д., Кетлл, С. & Теддер, Д. (1980). *Химическая связь*. Москва: Мир.
- Рипан, Р. & Четяну, И. (1972). *Неорганическая химия 2*. Москва: Мир.
- Угай, Я. А. (1980). *Неорганическая химия*. Москва: Высшая школа.
- Уэллс, А. (1987). *Структурная неорганическая химия 2*. Москва: Мир.
- Douglas, B.E., McDaniel, D.H. & Alexander, J.J. (1994). *Concepts and models of inorganic chemistry*. New York: John Wiley.
- Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press.
- Kirkova, E. (2011a). Stereochemistry of some molecules and ions of p-elements. *Chemistry*, 20, 96-129 [In Bulgarian].
- Kirkova, E. (2011b). Stereochemistry of simple compounds, ions and complexes of d-elements and of some complexes of f-elements. *Chemistry*, 20, 459-489 [In Bulgarian].
- Kirkova, E. (2012). Dependence between structure and properties of compounds of p- elements. *Chemistry*, 21, 726-747 [In Bulgarian].
- Mackay, K.M., Mackay, R.A. & Henderson, W. (2002). *Introduction to modern inorganic chemistry*. Cheltenham: Nelson Thornes.
- Sharpe, A.E. (1986). *Inorganic chemistry*. London: Longman.
- Shriver, D.F. & Atkins, P.W. (2001). *Chimie inorganique*. Paris: De Boeck Université.

COMPARISON OF PROPERTIES OF d-ELEMENT COMPOUNDS TO THOSE OF COMPOUNDS OF s- AND p-ELEMENTS WITH SIMILAR NUMBER OF VALENCE ELECTRONS

Abstract. The d-block elements could be divided into three groups on the base of their electronic configuration at a given oxidation state. Properties of their compounds are compared to those of compounds of s- and p-elements with similar number of valence electrons. Zn^{2+} and Cd^{2+} compounds are close to Ca^{2+} and Sr^{2+} compounds but those of Hg^{2+} differ from Ba^{2+} compounds. Properties of all other d-elements with oxidation state of +2 are very different from those of alkali-earth metals. In this case, there are nonbonding electrons on d-orbitals of the d-element compounds. Mn^{2+} compounds make an exception: their properties are close to those of $(\text{Mg}^{2+})\text{Ca}^{2+}$. They have five nonbonding electrons

to generate a half-filled stable 3d-level. 2+- compounds of 4d- and 5d-elements form clusters. Properties of compounds of d-elements in which all available d-electrons take part are compared to similar compounds of p-elements. A significant difference is found between them. There are exceptions for Sc^{3+} compounds which are close to those of Al^{3+} , and Mn^{7+} are similar to Cl^{7+} compounds. To be able to explain the role of d-orbitals it is necessary to have some additional knowledge.

Professor E. Kirkova,

✉ Department of General and Inorganic Chemistry
University of Sofia
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria