

Introducción a los elementos de la Química.

<http://quimred.fg.uh.cu/inorganica/transicion/transicion.htm>

Introducción. [Definición y clasificación](#). [Principales características](#) de los elementos de la primera serie de transición y su [relación con los de la segunda y tercera series](#). [Propiedades de las sustancias simples](#) de los elementos de transición. [Preparación de metales de transición](#). [Elementos del grupo 3](#). [Propiedades generales de las sustancias simples](#) y sus [compuestos](#) más importantes.

Introducción.

Cuando [Mendeleiev](#) intentó ordenar la información recopilada para elaborar su [tabla periódica](#), se encontró con innumerables problemas para clasificar a los hoy conocidos como Elementos de Transición, debido a que sus propiedades guardan muy poca relación con las de los grupos principales. Solamente cuando se logró una descripción mecánico – cuántica del átomo pudo llegarse al entendimiento racional de la tabla periódica que conocemos hoy en día, y en particular, se alcanzaron explicaciones naturales para la existencia de las series de elementos con capas “d” y “f” parcialmente llenas. También pudo entenderse la razón por la cual en los bloques “s” y “p” (elementos representativos) las propiedades de las sustancias varían tan dramáticamente a lo largo de un período, en tanto no ocurre de igual modo con los elementos de los bloques “d” y “f”.

En esta introducción a los elementos de transición abordaremos de forma general sus características más notables, tomando en consideración de forma muy importante los conceptos estudiados en la Química Inorgánica I en cuanto a la periodicidad de las propiedades atómicas, así como se analizarán de modo general las principales semejanzas y diferencias entre las series de elementos.

Para facilitar el estudio de las propiedades de las sustancias simples y compuestos, en esta clase también se realizarán, en los casos posibles, generalizaciones de algunas de las más importantes, así como de los métodos de preparación de las sustancias simples. En clases posteriores de este tema se profundizará en otras propiedades más específicas, así como se estudiarán características de los compuestos más notables de cada grupo, fundamentalmente los correspondientes a la primera serie de transición.

Para terminar con esta introducción general debe decirse que la mayoría de los metales importantes en la sociedad moderna son metales de transición y por citar sólo un ejemplo, la industria siderúrgica se asienta en la producción de aleaciones de hierro con otros metales de transición como Cr, Ni, V y Mn. Muchos de estos metales se encuentran en diversos minerales en la corteza terrestre, con abundancias muy variables (el hierro, por ejemplo, es uno de los elementos más abundantes en la litosfera, en tanto que otros se encuentran en cantidades de trazas).

Definiciones y clasificación.

Una *definición* bastante general de elemento de transición es la siguiente:

Son aquellos elementos que en alguno de sus estados de oxidación

tienen parcialmente llenas las capas “d” o “f”.

Para entender bien esta definición debe enfatizarse que la misma incluye a cualquiera de los estados de oxidación que pueden presentar estos elementos, el cero entre ellos. De acuerdo a esto puede entenderse por qué el cobre cuya configuración electrónica atómica es $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ (capa “d” completa), se considera un elemento de transición, ya que al estado de oxidación 2+ adopta la configuración $[\text{Ar}] 3d^9$, por lo que cumple con la definición anterior. Los elementos del grupo del Zn ($[\text{GN}] (n-1)d^{10}ns^2$), sin embargo, no pueden ser clasificados como tales, ya que en ninguno de sus estados de oxidación queda incompleta la capa “d”.

De acuerdo a la anterior definición, se agrupan en esta categoría unos 56 elementos, que pueden ser clasificados como sigue:

- **Bloque “d”**, incluye a los elementos de la primera, segunda y tercera serie de transición, cada una de ellas formada por 10 elementos, que son los usualmente conocidos como *elementos de transición* principales. Estos a su vez se agrupan según el nivel *d* parcialmente ocupado en elementos de la primera serie de transición o elementos 3d (del Sc al Cu), elementos de la segunda serie o elementos 4d (del Zr a la Ag) y elementos de la tercera serie o elementos 5d (del Y al Au).
- **Bloque “f”**, son los conocidos *elementos de transición interna o similares*. Entre ellos se encuentran los lantanoides o tierras raras (del La al Lu) y los actinoides (del Ac al Lr). Un buen número de estos elementos han sido obtenidos artificialmente y son radiactivos y muy poco estables en muchos casos.

Debe observarse que la mayoría de los elementos reconocidos hasta el presente, forma parte del grupo de los elementos de transición, por lo que resulta muy conveniente conocer de manera general sus *principales y más comunes características*. [Inicio](#)

Principales características de los elementos de transición.

Para explicar muchas de las propiedades atómicas hay que tener en cuenta que los orbitales “d” están relativamente cercanos al núcleo y por tanto, un electrón en ellos es muy efectivo en apantallar a los otros electrones “d” de la atracción del núcleo. Por esta razón, la carga nuclear efectiva aumenta al aumentar el número atómico, aunque no tanto como en las series de elementos representativos, porque los electrones “s” y “p” producen mayor efecto de pantalla que los “d”.

Sin embargo, hay que considerar también que debido a que el conjunto de orbitales “d” está más contraído que el orbital “s”, los electrones que se encuentran en la capa “d” tienen una mayor repulsión electrónica entre sí.

El aumento de carga nuclear efectiva trae como consecuencia una disminución del radio atómico y un ligero aumento de electronegatividad a lo largo de una serie. En la Tabla 1 se muestran los valores de radio atómico y las electronegatividades de Allred- Rochow de los elementos de la primera serie de transición.

Tabla 1. Radios atómicos y Electronegatividades (Allred- Rochow) de los elementos de la primera serie de transición.

Elemento de la serie	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
----------------------	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----

3d										
Radio atómico (pm)	-	132	122	117	117	116	116	115	117	-
R	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66

Dentro de un grupo las electronegatividades varían muy poco, pero siguen el orden siguiente:

R primera serie > R tercera serie > R segunda serie

el cual es debido a que por la inserción de la serie de los lantanoides entre la segunda y tercera serie de transición, se produce una contracción del radio atómico en la tercera serie conocida como “contracción de los lantanoides”. Es debido a este efecto que los radios atómicos de los elementos de la segunda y tercera series de transición son muy similares y sólo ligeramente mayores que los de la primera.

La disminución del radio atómico a lo largo de una serie tiene el efecto de aumentar la energía de ionización en ella. En la figura 1, se muestra la variación de las energías primaria a cuaternaria al pasar del Sc al Cu. En esta figura se puede observar que estas variaciones no son monótonas, lo cual está relacionado con la estabilidad de las capas “s” y “d”, tal como ya fue estudiado anteriormente. También puede observarse que las energías de ionización primaria y secundaria (relacionadas con la remoción de electrones en el orbital “s” en la mayoría de los casos) son de 2 a 3 veces inferiores que la terciaria y cuaternaria (relacionadas con la capa “d”). En este gráfico se refleja la influencia de la mayor estabilidad del nivel 3d⁵ en los valores de energías de ionización de cada tipo, ya que las estructuras con esta configuración producen energías anormalmente elevadas y se puede observar cómo este valor anómalo se va desplazando hacia la derecha, en la medida en que los átomos van adquiriendo la configuración 3d⁵.

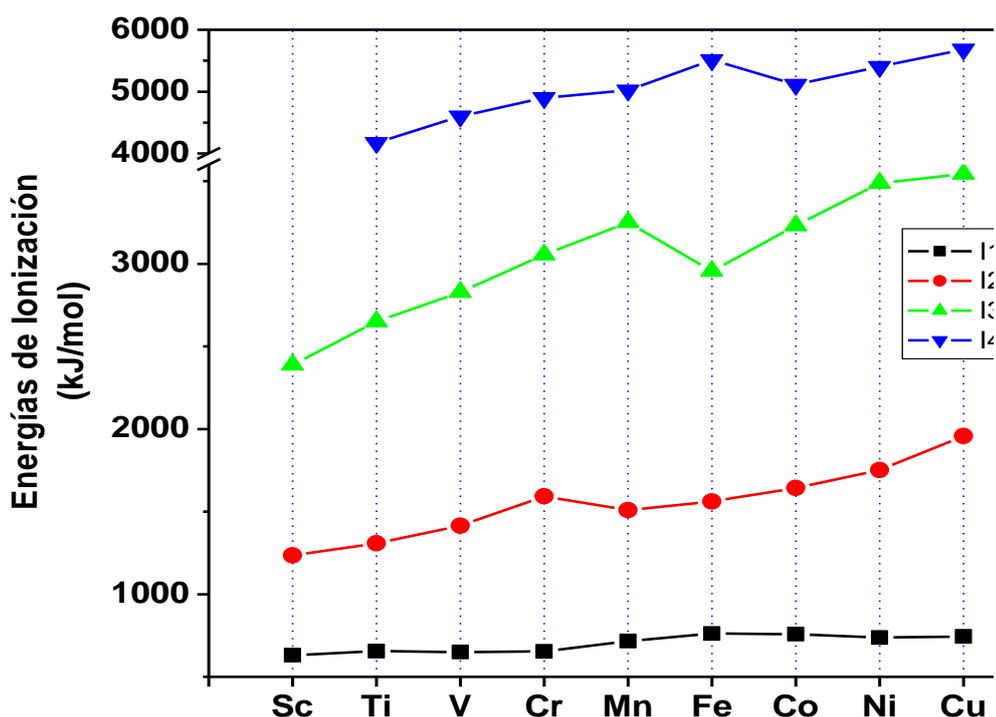


Fig. 1. Variación de las energías de ionización primaria a cuaternaria en la primera serie de transición.

Las energías de ionización, sin embargo, no son el único factor a considerar cuando se trata de analizar la *estabilidad de los diferentes estados de oxidación* que forman los elementos de transición. Si de formar iones en disolución se trata, deben tenerse en cuenta además, la energía de sublimación de los átomos aislados y la energía de hidratación de los iones, los que pueden relacionarse mediante un esquema de procesos termodinámicos tal como se muestra a continuación para la formación de un ión monopositivo.



Al analizar la formación de iones de mayor carga, hay que tener en cuenta que la energía de sublimación no cambia, pero la energía de ionización total aumenta muchísimo y aunque la energía de hidratación también aumenta, no compensa el aumento de energía de ionización y por ello los iones de carga mayor que tres no existen en disolución acuosa.

Una importante característica de los elementos de transición que los diferencia de la mayoría de los elementos representativos es su *capacidad de formar varios estados de oxidación*. Es curioso apuntar que, cuando los elementos representativos forman varios estados de oxidación, generalmente estos son pares o impares (ej. en el grupo 17: 1+, 3+, 5+, 7+; en el 16: 2+, 4+, 6+). En cambio, los elementos de transición que pueden formar varios estados de oxidación lo hacen de modo continuo, por ejemplo, el vanadio forma compuestos en todos los estados de oxidación desde -1 hasta 5+.

Sin embargo, no todos los estados de oxidación que pueden formar los elementos de transición son igualmente estables y por otra parte, cuando se hable de estabilidad, ésta

debe relacionarse con un determinado proceso redox (oxidación, reducción o desproporción). En cuanto a la *estabilidad redox de los estados de oxidación en las series* se refiere, se han encontrado ciertas tendencias que facilitan el estudio y generalización de este importante aspecto. Ellas son las siguientes:

- En la primera mitad de la primera serie, el máximo número de oxidación (igual al número de electrones en orbitales 3d y 4s) corresponde con el número del grupo (6+ para el Cr, 7+ para el Mn). A partir de éste, no se encuentra esta correspondencia.
- El poder oxidante del máximo estado de oxidación de los elementos de esta serie va aumentando del titanio al manganeso (el Ti(IV) es estable, en tanto que el Mn (VII) es fuerte oxidante).
- El poder reductor del estado de oxidación 2+ va disminuyendo a lo largo de esta serie (Ti²⁺, V²⁺, Cr²⁺ son fuertes agentes reductores; del manganeso (II) en adelante se va haciendo cada vez más estable a la oxidación).

Si se analiza la estabilidad de los estados de oxidación al aumentar el número atómico en un grupo, se encuentran diferencias importantes con el mencionado comportamiento de las series, ya que en los elementos de la segunda y tercera serie de transición son más estables los altos estados de oxidación. De aquí que en el grupo 8 se conozca un compuesto de Os al estado de oxidación (VIII), el OsO₄. Contrastantemente, la química de los bajos estados de oxidación (2+ y 3+) en estas series es casi exclusiva de los compuestos de coordinación y de unos pocos compuestos simples.

No debe olvidarse que *la existencia de un estado de oxidación dado de un metal está relacionada con las características del enlace entre el metal y la otra especie*. Así, se tiene que:

- Los estados de oxidación bajos (1+, 0 y negativos) solamente se estabilizan en presencia de ligandos π - aceptores como el CO, el CN⁻ y otros.
- El máximo estado de oxidación que puede alcanzar un metal de transición al combinarse con otras sustancias dependerá del poder oxidante de éstas. Por ejemplo, el vanadio al reaccionar con los halógenos forma el estado de oxidación (V) con el fluor, el (IV) con el cloro y el (III) con el bromo.
- Los altos estados de oxidación en general se alcanzan en combinaciones con el fluor y con el oxígeno, ya que estos son elementos muy pequeños, muy electronegativos y difícilmente oxidables. Con oxígeno muchos forman oxoiones tetraédricos (VO₄³⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻).
- Los elementos de la primera serie de transición en los estados de oxidación (II) y (III) forman hexaacu iones ([M(H₂O)₆]ⁿ⁺) en disolución acuosa neutra o ácida, independientemente de su estabilidad redox.

Para concluir con el análisis de las características generales más importantes de los elementos de transición, hay que apuntar algunas diferencias importantes de los elementos (o en algunos casos de los compuestos) de la primera serie con los de la segunda y tercera. Éstas se resumen en la Tabla 2 que se muestra a continuación.

Tabla 2. Diferencias entre los elementos de la primera serie y los de la segunda y tercera.

a) En relación con los valores de *energía de ionización*, los elementos de la primera y la segunda

serie se parecen entre sí, y difieren de la tercera. En este comportamiento juega un papel determinante el efecto de la contracción de los lantanoides.

- b) Las propiedades magnéticas de los compuestos que forman los elementos de la primera serie son en general predecibles con bastante exactitud utilizando la fórmula de Pauling para el cálculo del momento magnético,

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

que considera sólo la contribución del espín electrónico. Para la segunda y tercera series deben ser incluidos otros tipos de interacciones que tienen lugar dentro del propio átomo.

- c) La geometría de los compuestos en solución acuosa o en fase sólida de los elementos de la primera serie es tetraédrica y octaédrica preferentemente, sobre todo en los estados de oxidación II y III, y son además muy similares en su estequiometría y propiedades. Los de la segunda y tercera series tienen mayor facilidad por su mayor tamaño para formar compuestos con números de coordinación mayores.
- d) La química en disolución de los elementos de la primera serie es la de los $[M(H_2O)_6]^{n+}$, por lo que es mucho más simple que la de la segunda y tercera serie, en que predominan especies del tipo $M_mO_n^{p\pm}$.
- e) En su comportamiento químico general, la segunda y tercera series se asemejan más entre sí y se diferencian de la primera.

Las diferencias mencionadas están sin dudas, muy relacionadas con las configuraciones electrónicas de los elementos de ambos bloques. Así, los orbitales "d" se proyectan muy bien hacia la periferia de los átomos e iones, de modo que los electrones que los ocupan están fuertemente influidos por el alrededor, y a su vez, son capaces de influir notablemente en sus vecinos (forman enlaces con mayor grado de polarización), por lo que muchas de sus propiedades están determinadas por el número y tipo de arreglo de los electrones en estas capas. En marcado contraste con esto, los orbitales "f" son muy internos y los electrones en ellos situados se encuentran muy apantallados por los "s" y "p" de las capas más internas, lo que causa una pobre interacción con los vecinos. Esta es la razón por la que los lantanoides son tan similares entre sí, en tanto existen tantas variaciones en las propiedades de los elementos del bloque d. [Inicio](#)

Propiedades de las sustancias simples de los elementos de transición.

La más notable de las propiedades de las sustancias simples de los elementos de transición es que todos son metales, lo que lleva inevitablemente a la pregunta: ¿cuál es la causa de que el cambio de carga nuclear efectiva a través de una serie de transición no produce un cambio tan drástico del carácter metálico y otras propiedades, como ocurre en los períodos de los grupos principales? Asimismo se encuentra que, a diferencia de los metales representativos, casi todos son duros y de gran resistencia mecánica, de altas temperaturas de fusión y ebullición y buenos conductores del calor y la electricidad.

La explicación de estos hechos debe buscarse en la energía de los niveles que constituyen la capa de valencia en ambos casos. En los elementos de transición la diferencia de energía entre los orbitales (n-1)d y ns es pequeña, y a pesar de que la energía de los orbitales (n-1)d va disminuyendo a lo largo de una serie de transición y es además menor que la de los orbitales ns, éstos siempre están ocupados, ya que en ellos la repulsión ínter electrónica es menor que en los orbitales "d" por las razones

anteriormente apuntadas (estos orbitales se encuentran más contraídos, son más internos con respecto a los s).

Es conocido que las propiedades de las sustancias están estrechamente relacionadas con las características y fortaleza de los enlaces entre los átomos, por lo que resulta conveniente analizar, aunque sea de modo somero, la estructura de bandas de los elementos de transición.

En la figura 2 se representa la energía de los orbitales de un átomo aislado de elemento de la primera serie de transición (a la izquierda del diagrama), así como la energía del sistema de bandas que resulta de la interacción de estos orbitales de todos los átomos que forman un cristal (parte derecha del diagrama). La formación de estas bandas puede ser explicada atendiendo a los principios básicos de la Teoría de Orbitales Moleculares, con la diferencia de que, tratándose de un cristal más o menos extendido y no de moléculas, a estas bandas se les suele denominar "orbitales cristalinos", en lugar de "orbitales moleculares".

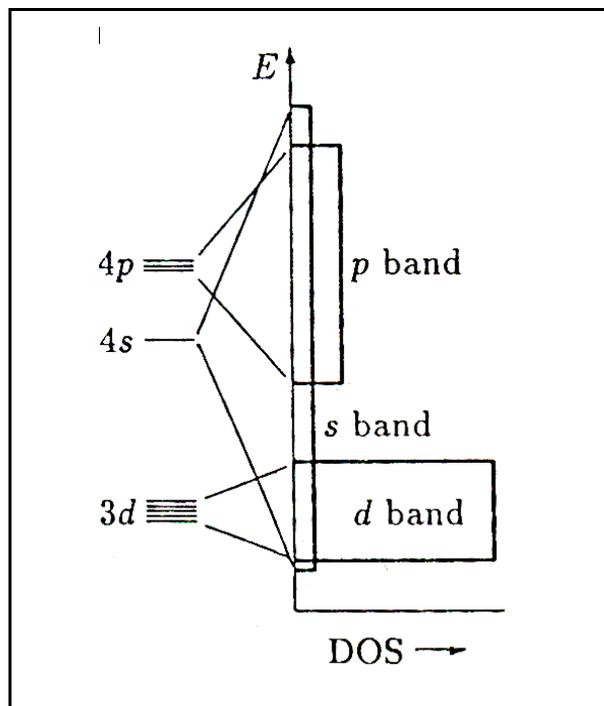


Fig. 2. Energía de los orbitales de un átomo aislado y de los orbitales cristalinos de un metal de la primera serie de transición.

Como se observa en la figura 2, en el átomo aislado la energía de los orbitales está bien diferenciada. Cuando se forma el cristal, como producto de la interacción de los orbitales atómicos de todos los átomos, los orbitales "s" experimentan la mayor variación en energía, lo cual puede interpretarse como el mayor aporte energético que cada átomo hace a los orbitales cristalinos. Sin embargo, la población de electrones en orbitales "s" es pequeña y siempre la misma en un elemento de transición (2 ó en algunos casos, 1 electrón), por lo que la influencia de la banda "d", con mayor población (mayor densidad de estados - DOS) es determinante en las propiedades de estos elementos.

Para entender algunas propiedades de los metales de transición hay que evaluar, al menos cualitativamente, la fortaleza de las interacciones de los átomos en el cristal, o dicho de otra forma, las energías de enlace. Para hacer este análisis podemos partir de la suposición de que la influencia de los electrones "s" es aproximadamente la misma, por lo que consideraremos solamente los electrones que pueblan la banda "d".

En general, para un metal que tiene una estructura cristalina de empaquetamiento compacto, como es el caso de los elementos de la primera serie de transición, las máximas energías de enlace están asociadas con una configuración electrónica donde las capas de valencia están semi llenas. La estructura de bandas de un metal

corresponde a un conjunto finito de orbitales cristalinos que se extienden a través de la estructura. La mitad de estos orbitales son enlazantes y la otra mitad son antienlazantes. El más estable de estos orbitales moleculares no tiene nodos entre los átomos adyacentes, mientras que el menos estable tiene nodos entre cada par de átomos adyacentes. En el medio de estas bandas, el número de estas relaciones enlazante - antienlazante es prácticamente el mismo y constituyen los orbitales no enlazantes. Esta descripción puede verse gráficamente en la Fig. 3, donde se considera solamente la banda "d".

La ocupación de estas bandas y su relación con la fortaleza del enlace metálico estará dada por la configuración electrónica de cada átomo del elemento de transición, tal como puede verse de modo simplificado en la Fig. 4.

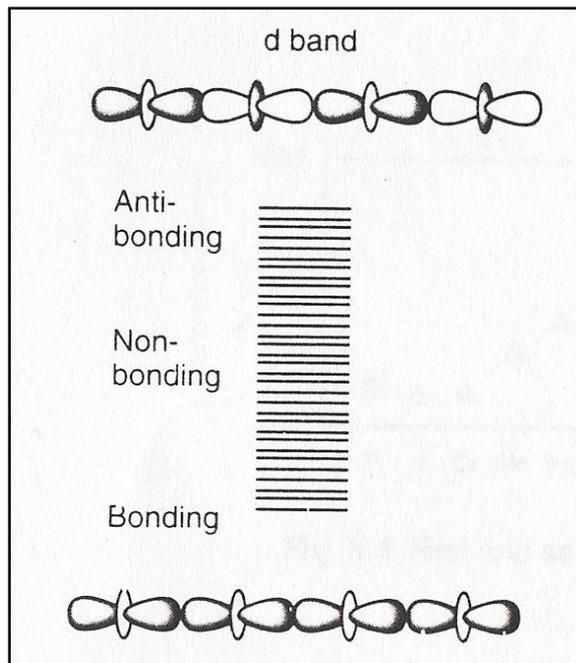


Fig. 3. Diagrama representativo de la banda de orbitales "d"

<p>Banda "d" parcialmente ocupada (1 ó 2 electrones por átomo de metal situados en orbitales enlazantes)</p>	
<p>Banda "d" semi llena (4 a 6 electrones por átomo del metal situados en orbitales enlazantes)</p> <p>ENLACE METÁLICO FUERTE</p>	

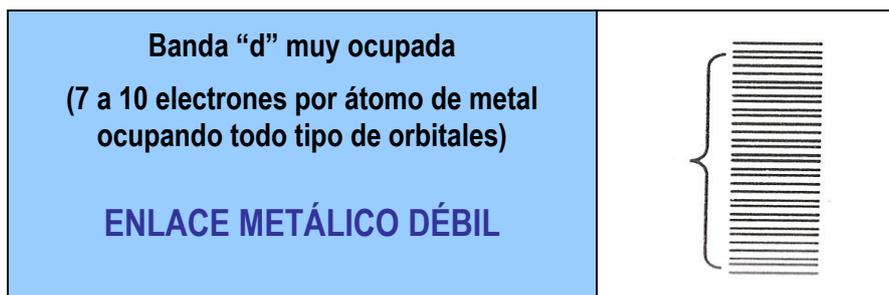


Fig. 4. Diagramas que ilustran la relación entre el llenado de la banda de orbitales "d" y la fortaleza del enlace metálico.

De acuerdo al análisis realizado puede ahora entenderse que al pasar *del Sc al V las temperaturas de fusión de los metales de la primera serie de transición (Tabla 3) van aumentando*, ya que aumenta la población de electrones en orbitales enlazantes; la similitud de la temperatura de fusión del cromo con la del vanadio y el brusco descenso que se observa en el manganeso no pueden ser explicado fácilmente, pero podrían estar relacionadas con las capas "d" y "s" muy estables que presentan estos átomos lo que puede traer como consecuencia que estos electrones no pueblen en igual medida que los átomos anteriores los orbitales que se deslocalizan sobre el cristal. Los electrones que se adicionan posteriormente (Fe en adelante) lo van haciendo en orbitales no enlazantes o antienlazantes, por lo que nuevamente se debilita el enlace en la serie.

Tabla 3. Propiedades de los metales de la primera serie de transición.

Elemento de la serie 3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
T.F. (°C)	1539	1667	1915	1900	1244	1535	1495	1455	1083	420
Radios metálicos (pm)	164	147	135	130	135	126	125	125	128	137
Densidades (g/cm ³)	3	4.5	6.1	7.2	7.4	7.9	8.86	8.9	8.92	7.1
Resistividad eléctrica (ohm·m.10 ⁸)	61	42	24.8	12.7	18.5	9.71	6.24	6.84	1.67	5.96

En los *radios metálicos de estos elementos, se puede observar la esperada disminución de los mismos al aumentar el número atómico en la serie, con excepción (nuevamente) del Mn y el Cu, con capas "d" semillena y llena respectivamente*. Otra excepción en las tendencias de variación de propiedades aparece nuevamente en la resistividad del

manganeso, el cual es un ejemplo más de la posible influencia de la estructura electrónica de este elemento en sus propiedades.

En realidad, el análisis aquí realizado en cuanto a la relación entre las propiedades y la estructura y población de la banda "d", resulta bastante simplista pues hay que tener en cuenta que la energía de los niveles varía de un elemento a otro, así como si las estructuras cristalinas son diferentes, todo lo cual es causa de que la estructura de bandas se haga más o menos favorable dependiendo de la población de electrones de valencia que la ocupe. Para un análisis más preciso tampoco pueden ser despreciadas las interacciones s – p, s – d y p – d, tal como hemos hecho. [Inicio](#)

En cuanto a las **propiedades químicas de los metales de transición** puede ser mencionado lo siguiente:

- Una importante característica de estos metales es su *capacidad de formar aleaciones con ellos mismos y con otros elementos representativos metálicos o no*. El mejor ejemplo es la formación de aceros de distintos tipos, que generalmente contienen carbono y fósforo, como elementos no metálicos y otros metales que le confieren características especiales a los aceros.
- *Con elementos no metálicos de pequeño tamaño como H, B, C, N y O forman soluciones sólidas de naturaleza intersticial* (la relación de los radios atómicos del no metal al metal debe ser menor de 0.59). En estas soluciones los átomos más ligeros ocupan posiciones en los intersticios, de la red metálica de modo que, aunque básicamente se conserva la estructura cristalina del metal, ésta se distorsiona. Estos compuestos son no - estequiométricos, y su composición elemental depende de la solubilidad del elemento más ligero en la red del metal de transición. Son usualmente muy duros, de muy altas temperaturas de fusión y químicamente inertes, propiedades que los hacen tener gran importancia tecnológica y comercial.
- En general, *los de la primera serie de transición reaccionan con un gran número de sustancias simples y compuestas*, aunque no lo hacen en iguales condiciones. Por ejemplo:
 - a) *Con oxígeno*, cuando se encuentran en forma de polvos, son generalmente *pirofóricos*, esto es, reaccionan tan exotérmicamente, que se inflaman espontáneamente al aire. Sin embargo, en forma masiva, varios de ellos se pasivan, ya que están recubiertos de una fina capa de óxido que es inerte a otros ataques químicos.
 - b) *Con halógenos*, las reacciones son también exotérmicas y se producen los haluros del mayor estado de oxidación estable a la temperatura de preparación y en dependencia del poder oxidante y el tamaño del halógeno.
 - c) *Con haluros de hidrógeno* son menos reactivos, pero a altas temperaturas forman haluros de menor estado de oxidación. (por ejemplo, el Ti con F₂ forma el TiF₄, pero con HF_(g) se forma el TiF₃).
 - d) *El comportamiento con ácidos en disoluciones es variado* (siempre que no se encuentren pasivados, en cuyo caso son inertes al ataque de los ácidos). Por ejemplo:
 - *Todos reaccionan con HCl*, pero Ti y V dan los [M(H₂O)₆]³⁺, mientras que del Cr al Ni producen los [M(H₂O)₆]²⁺ (o acuocloro - complejos en ambos casos).
 - Con ácidos oxidantes como el HNO₃ concentrado, el Fe y el Cr se pasivan. Si el estado de oxidación más estable del metal es 4+ o mayor (metales de la

segunda y tercera series de transición), se producen los óxidos hidratados u otros oxoiones. Esto se debe a la gran acidez del agua coordinada en estos iones de alta carga, lo cual la transforma en grupos OH – directamente enlazados al metal.

- El Cu se disuelve rápidamente con ácido nítrico en cualquier concentración en que éste se encuentre.
- Algunos metales de la segunda y tercera serie como el Au, el Pt y otros de los grupos 8, 9 y 10 de las segundas y terceras series de transición, son muy poco reactivos y no reaccionan con los ácidos ni aún siendo estos oxidantes fuertes. Por ejemplo, el oro solamente se disuelve con agua regia, que es una mezcla de los ácidos clorhídrico y nítrico concentrados en proporción 3 : 1.

Uno de los *aspectos más relevantes de los metales de transición*, y principalmente de sus compuestos, *lo constituyen las propiedades magnéticas derivadas de las capas electrónicas parcialmente llenas, así como la formación de compuestos coloreados en varios estados de oxidación*. Sin embargo, el estudio detallado de estas dos importantes características queda fuera del alcance de este curso, y solamente al estudiar los compuestos específicos, es que se mencionarán y explicarán estas propiedades, siempre que el caso lo requiera.

Para concluir el estudio de las propiedades de los metales de transición en la tabla 4 se resumen algunas características que son comunes a todos ellos.

Tabla 4. Características comunes a los elementos de transición.

1. Todos son metales.
2. Casi todos son duros y de gran resistencia mecánica, de altas temperaturas de fusión y ebullición y buenos conductores del calor y la electricidad.
3. Forman aleaciones entre sí y con otros elementos metálicos y no metálicos.
4. Muchos de ellos son suficientemente electropositivos como para disolverse en ácidos minerales no oxidantes, aunque algunos pocos son “nobles”, esto es, que tienen potenciales de electrodo tales que no son afectados por estos ácidos.
5. Con muy pocas excepciones, forman compuestos en varios estados de oxidación y sus iones en disolución, así como muchos de sus compuestos, son coloreados.
6. Como poseen capas electrónicas parcialmente llenas, forman al menos algún compuesto paramagnético.
7. Por las características de sus capas de valencia, son muy buenos formadores de complejos.

[Inicio](#)

Preparación de metales de transición.

Para completar la generalización de las características y propiedades de los elementos de transición, y debido a la importancia tecnológica y comercial que tienen estos metales en la vida moderna, realizaremos a continuación un resumen de los métodos principales de extracción y preparación de los metales de transición.

En la tabla 5 se muestran las abundancias relativas en la corteza terrestre de algunos de los elementos de la primera serie de transición, ordenados en orden decreciente.

Tabla 5. Abundancias de los elementos de la primera serie de transición en la corteza terrestre.

Elemento de la serie 3d	Fe	Ti	Mn	Cr	V	Ni	Cu	Co	Sc	Zn
Abundancia (% en masa)	51	06	01	04	02	08	07	02	05	01

Puede observarse de esta tabla, que el Fe y el Ti son elementos muy abundantes, de hecho el Fe es el cuarto entre todos los elementos, el segundo metal y el primero de transición entre todos los existentes en la corteza del planeta. También puede observarse que son más abundantes que un elemento muy conocido como el Zn. La mayoría de ellos se encuentra en la naturaleza en combinaciones con el oxígeno, formando óxidos, o combinado con el silicio y el oxígeno, en forma de silicatos.

El proceso de extracción de un metal a partir de su mineral comienza siempre por la concentración de éste, lo cual puede realizarse por muy diversas vías que tienen el único propósito de eliminar del mineral todo aquello que resulta indeseable en la etapa final de obtención. Una vez enriquecido el mineral en el compuesto que contiene al metal deseado, en general se procede a la reducción del mineral, proceso que está determinado no solamente por los fenómenos químicos, sino también por aspectos económicos y por la pureza requerida del metal, lo que a su vez está en dependencia del uso que se le vaya a dar.

Los métodos más comunes de reducción incluyen:

- a) reducción de los óxidos con carbón, hidrógeno o aluminio
- b) reducción de cloruros
- c) electrólisis de sales fundidas o en disolución.

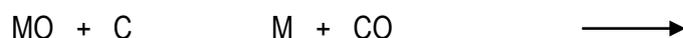
A continuación serán estudiados brevemente estos métodos de obtención de los metales de transición.

[Inicio](#)

a) Reducción de los óxidos con carbón, hidrógeno o aluminio.

Con independencia de cuál sea el agente reductor seleccionado, este tipo de proceso debe ser realizado a altas temperaturas, lo cual implica el encarecimiento del mismo. De hecho, temperaturas superiores a los 2000 °C son económicamente impracticables. Es por ello que, *siempre que sea posible por las características químicas del sistema, se escoge el carbono, generalmente coke, como agente reductor.*

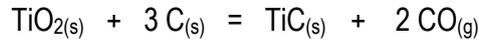
Atendiendo a criterios termodinámicos, la reducción de óxidos con carbono sigue el siguiente esquema de reacción:



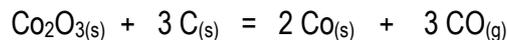
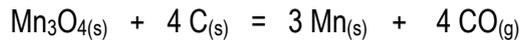
La producción de CO incrementa la entropía grandemente, por lo que para lograr un valor suficientemente alto de la variación de la energía libre, no se requieren temperaturas

demasiado elevadas. La mayoría de los metales se extrae de sus óxidos por reducción con carbón.

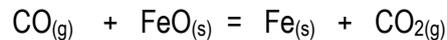
Sin embargo, los elementos de transición tienen un problema a considerar, que es la formación de compuestos intersticiales, carburos, tratándose de usar al carbono como reductor. De aquí que este método no pueda ser usado para obtener Ti, V y Cr, ya que tendría lugar la ocurrencia preferencial de la siguiente reacción (ejemplificado para el Ti):



Por el contrario, es el método más utilizado para obtener los metales Mn, Fe, Co y Ni, aunque de forma impura (en realidad, para la mayor parte de sus aplicaciones, no es esencial obtener Fe puro):



El CO producido en estas reacciones es, en sí mismo un agente reductor, por lo que puede formularse un proceso como el que sigue:

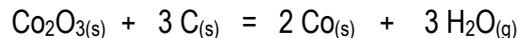


El CO₂ producido se reconvierte a CO con exceso de carbono.



Fig. 5. Obtención de hierro por aluminotermia.

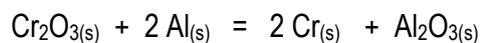
Cuando se requiere que el metal no contenga carbono, se emplea entonces el hidrógeno como reductor, que aunque no es tan barato ni efectivo, resulta útil a los efectos deseados:



De modo alternativo, si la temperatura para la reducción con carbono es muy alta o es importante el problema de la contaminación, se puede emplear un metal activo como agente reductor, estando entre los más usados el Ca, Mg y Al. El proceso que tiene lugar se conoce como "reacción de la termita" y es el más usado para la obtención de Cr y aleaciones Fe - V y Fe - Ti libres de carbono.

Cuando se emplea aluminio (K. Goldschmidt), la reacción suele denominarse como "aluminotermia" y es un proceso que debe ser iniciado mediante un agente externo, pero una vez activada la reacción, ésta se auto mantiene hasta su completamiento

debido a que es un proceso sumamente exotérmico, tal como puede verse en la Fig. 5. La energía liberada eleva la temperatura del sistema hasta tal punto que el metal obtenido funde y por su mayor densidad respecto a la escoria, se deposita en el fondo del crisol del cual se extrae posteriormente. El proceso puede ser representado mediante la ecuación siguiente:



[Inicio](#)

b) Reducción de cloruros.

Los haluros de los metales de transición pueden ser reducidos con metales alcalinos, alcalino-térreos, hidrógeno o por descomposición térmica simplemente. El método de producción de metales por reducción haluros más empleado aún en la actualidad es el desarrollado por W. Kroll en 1938, mediante el cual se obtiene virtualmente todo el titanio que demanda la tecnología moderna.

En este proceso se reduce TiCl_4 con Mg ó Na a 800 °C aproximadamente, en atmósfera de argón (para evitar la oxidación de los metales que participan en la reacción, entre otros factores).



El TiCl_4 debe ser obtenido a partir de TiO_2 con el empleo de carbono y cloro, tal como se representa en la siguiente ecuación:



El proceso resulta ser caro, pero su uso se justifica por las siguientes razones:

- el titanio, a diferencia del hierro, debe ser muy puro para la mayoría de sus usos, ya que las impurezas lo hacen más duro y quebradizo (menos dúctil).
- El titanio tiene una gran afinidad por el oxígeno y por el carbono, (los enlaces del óxido son difíciles de romper y se forman fácilmente enlaces con el carbono) por lo que no puede ser reducido con carbono.
- El titanio forma compuestos intersticiales con hidrógeno y con nitrógeno, por lo que debe evitarse la presencia de estas sustancias, razón por la que adicionalmente a la antes apuntada, hay que emplear argón como atmósfera protectora.

La eliminación del MgCl_2 puede realizarse por lixiviación con agua o por sublimación al vacío.

Existen procesos de purificación de metales de transición que se basan en la formación y descomposición térmica de haluros, siendo uno de ellos el ideado por van Arkel y de Boer. Este método es la única vía de obtener al zirconio en alto grado de pureza. El fundamento es el siguiente. Teniendo en cuenta que la reacción:

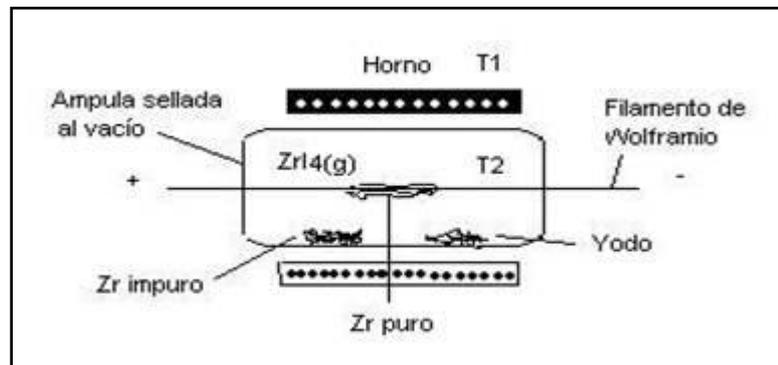


Fig. 6. Método de Van Arkel para la purificación de zirconio.



es exotérmica, la misma se favorecerá a temperaturas más bajas ($T_1 = 600 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$). El $\text{ZrI}_{4(g)}$ producido se difunde por la cámara y cuando alcanza la zona donde existe un filamento de wolframio incandescente que se encuentra a la temperatura T_2 ($T_2 = 1750 - 1850 \text{ }^\circ\text{C}$), se produce la reacción inversa, que es endotérmica:



En este caso particular, el reactor (Fig. 6) es un ampulla en la cual se introducen el zirconio impuro y el yodo y luego se sella al vacío. Esta ampulla se introduce en un horno que se encuentra a la temperatura T_1 , con lo cual se produce la reacción entre el Zr impuro y el yodo; el ZrI_4 que se produce migra por el interior de la cámara y cuando llega al filamento de wolframio que se encuentra a la temperatura T_2 , lo cual se logra por aplicación de una corriente o potencial eléctrico, se decompone térmicamente produciendo un depósito de W puro sobre el filamento y liberando el yodo gaseoso, que nuevamente reacciona con Zr impuro. [Inicio](#)

c) Métodos electrolíticos.

La mayoría de los metales de transición, a diferencia de los metales representativos, pueden ser obtenidos a partir de disoluciones acuosas de sus sales. Solamente el escandio debe ser obtenido a partir de sales fundidas, pero el producto obtenido no es muy puro, por lo que se prefieren otros métodos.

Los procesos electrolíticos encuentran su mayor aplicación en este caso, en la purificación de metales de transición tales como el Cu, el Ni y el Cr. El ánodo en la celda está constituido el metal impuro y el baño es una disolución acuosa del sulfato o el cloruro; sobre el cátodo se deposita el metal muy puro. Las impurezas quedan en la zona del ánodo y se les denomina "barro anódico". Este procedimiento es muy utilizado para recubrimiento de piezas con estos metales, con lo cual se protegen de la oxidación al mismo tiempo que adquieren un acabado muy brillante y duradero.

Luego de esta amplia introducción en la cual se ha pretendido generalizar, y en algunos casos explicar, las principales propiedades y características de los elementos de transición y sus sustancias simples, sigue el estudio más detallado de los elementos de la primera serie y sus compuestos, así como de algunos importantes elementos de las otras series como son el molibdeno y el wolframio. Puede comprenderse que resulta imposible realizar un estudio exhaustivo de todos los elementos de transición, ya que la diversidad de estados de oxidación y de posibilidades de formación de compuestos es muy grande, por lo que solamente este curso servirá de basamento para estudios posteriores. [Inicio](#)

Elementos del Grupo 3.

El grupo 3 de la [Tabla Periódica](#) se encuentra integrado por los elementos Sc, Y, La y Ac, aunque la más común ubicación de este elemento está en la serie de los actinoides, que toman de él su nombre.

Con excepción del actinio, que se encuentra sólo en trazas en algunos minerales del uranio, los restantes elementos no son tan escasos en la litosfera, y sus abundancias pueden ser comparadas con la del cobalto y otros elementos muy comunes. Sus principales minerales están formados por oxoaniones tales como fosfatos y silicatos, pero no existen grandes menas y sus minerales están dispersos, por lo que se encarece su extracción. Adicionalmente, sus propiedades son muy semejantes entre sí lo que también dificulta su separación. Resulta una curiosidad que el escandio es más abundante en el sol y las estrellas que en la corteza terrestre. [Inicio](#)

Propiedades de las sustancias simples.

Estos metales son blandos, de color blanco plateado. Son menos electropositivos que sus antecesores del grupo 2, pero más que los que le siguen en las series de transición. Su electronegatividad disminuye al aumentar el número atómico, al igual que ocurre en los grupos precedentes. Las diferencias en su comportamiento químico están dadas por la variación en los radios atómicos.

Por su configuración del tipo [GN] $(n-1)d^1 ns^2$ se presenta en sus combinaciones químicas el único estado de oxidación (III), que da lugar a una química catiónica bien definida en disolución acuosa, aunque mucho menos rica que la de los restantes metales de transición.

La reactividad de los metales aumenta al descender en el grupo. Ellos se oscurecen al aire a temperatura ambiente y se queman rápidamente a temperaturas superiores formando los óxidos M_2O_3 . También reaccionan con los halógenos a temperatura ambiente y con la mayoría de los no metales por calentamiento. Reaccionan con agua y se disuelven en ácidos diluidos.

Sus aplicaciones no son muy abundantes debido al elevado costo de producción (1 g de Sc, por ejemplo, cuesta 270 dólares). Sin embargo, las [aleaciones](#) de escandio con aluminio se emplean desde la década del 70 en la fabricación de misiles y en la aeronáutica, así como en la producción de algunos implementos deportivos como bates de base ball y cuadros de bicicletas, ya que son muy resistentes, ligeras y de mayor temperatura de fusión. Se prevé también una demanda futura de estas aleaciones en la fabricación de celdas de combustión. El yoduro de escandio es insustituible por la emisión de una brillante luz blanca cuando se adiciona a las lámparas de vapor de mercurio, las cuales se emplean en transmisiones nocturnas de televisión. El ytrio en los últimos años ha ganado en importancia en el campo de la electrónica, ya que es la base para la obtención del color rojo en las pantallas de televisión. [Inicio](#)

Principales compuestos de estos elementos.

Los principales compuestos de estos elementos son los óxidos M_2O_3 y los hidróxidos $M(OH)_3$ que se conocen para todos. Estos últimos se obtienen como precipitados blancos gelatinosos al adicionar una base a las disoluciones acuosas de sales de los metales. Ambos tipos de compuestos presentan carácter anfótero en el escandio y un creciente carácter básico al aumentar el número atómico, al punto que el hidróxido de lantano absorbe CO_2 de la atmósfera formando carbonato básico. Las reacciones de los óxidos e hidróxidos con las sales constituyen el mejor método para la producción de las sales de estos metales, las cuales dan el ion M^{3+} diamagnético e incoloro.

Las películas delgadas de Sc_2O_3 son transparentes en el ultravioleta, por lo que se usan en cubiertas filtrantes de luz en el intervalo entre 248 nm y 351 nm. El granate de ytrio, $Y_3Fe_5O_{12}$ se emplea como filtro de microondas en radares. Uno de los superconductores de alta temperatura más investigados, contiene ytrio ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$), aunque no es el elemento determinante en las propiedades eléctricas de este compuesto.

Aunque el escandio no tiene un rol biológico bien establecido, se han encontrado evidencias de su participación en el [desarrollo de algunas vacunas](#).

Bibliografía.

- Chemistry of the Elements. N. N. Greenwood y A. Earnshaw. Butterworth – Heinemann, Reed Educational and Professional Publishing Ltd., Second Ed., 1998.
- Complexes and First - Row Transition Elements. D. Nicholls. The MacMillan Press Ltd., London, 1981.

- Essential Trends in Inorganic Chemistry. D. M. P. Mingos. Oxford University Press, 1998.
- Advanced Inorganic Chemistry. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, John Wiley & Sons, 1999.
- Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Harper Collins College Publishers, 1993.
- Chemical & Engineering News, Copyright © 2003 American Chemical Society.
- National Research Council of Canada, 2003 (página web).
- Ashurst Technology Web Page.
- Enciclopedia Encarta, 2002.

[Inicio](#)