

УДК: 541.12.011; 541.075

В.И. Наумов

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ IV–VI ПЕРИОДОВ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Выявлены корреляции между температурами плавления, энергиями сублимации и энергиями связи двухатомных молекул Me-Me и электронным строением переходных металлов IV-VI периодов в сопоставлении с порядками связи двухатомных молекул. Установлено, что основной вклад в энергию кристаллической решетки *d*-металлов вносит энергия парных взаимодействий Me - Me (VI период) и  $Me^{2+} - Me^{2+}$  (IV – период). В металлах V периода имеют место оба типа взаимодействий.

*Ключевые слова:* *d*-металлы, химическая связь, порядки связи, парные взаимодействия

Прочность и температуры плавления *d*-металлов определяется совокупностью многих факторов. Для того, чтобы выяснить какие из них являются определяющими, рассмотрим корреляции некоторых физических свойств металлов, например: температур плавления, энтальпий сублимации и энергий связи двухатомных молекул Me-Me в сопоставлении с порядками связи этих молекул и электронным строением металлов.

На рис. 1 представлены зависимости теплот сублимации (рис. 1, а) и температуры плавления (рис. 1, б) от номера группы в таблице элементов Д.И. Менделеева.

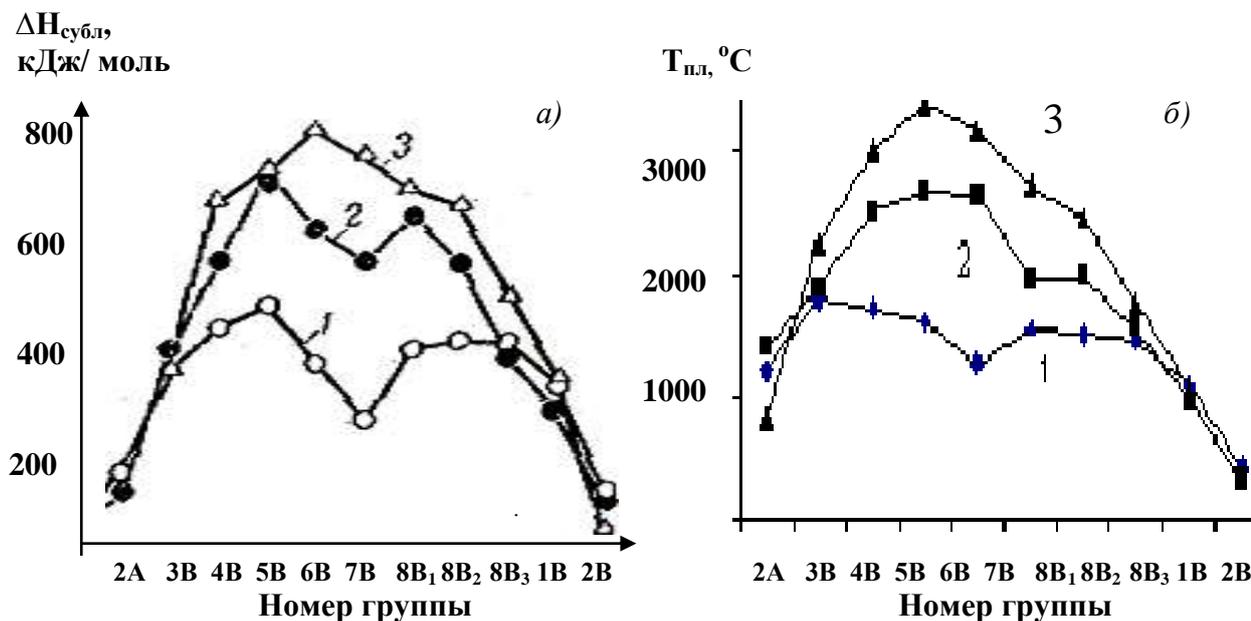


Рис. 1. Теплоты сублимации (А) и температуры плавления (Б) металлов IV (1), V (2) и VI (3) периодов [1,2]

Из рис. 1, а и 1, б следует, что энергии кристаллической решетки и температуры плавления переходных металлов IV, V и VI периодов меняются по-разному: для металлов VI периода зависимости имеют куполообразный вид с максимумом, приходящимся на середину периода; для металлов IV периода на кривых имеется два максимума, разделенных четко выраженным минимумом; зависимости для металлов пятого периода, видимо, носят промежуточный характер.

Попытки произвести расчеты энергий кристаллической решетки этих металлов на основе зонной теории не увенчались успехом [3]. Расчетные зависимости имели вид правильных парабол для металлов всех рассматриваемых периодов, что для металлов IV и V периодов не согласуется с экспериментальными данными по прочности, энтальпиям сублимации, температурам плавления и кипения. Это говорит о том, что описать механизмы образования связей в металлах IV и V периодов, используя представления только зонной теории, не представляется возможным.

Прежде чем перейти к рассмотрению металлов IV–VI периодов, используя метод МО ЛКАО, следует отметить одну очень важную общность, которая в литературе не обсуждалась и которая характерна для всех переходных металлов этих периодов.

Общность заключается в том, что между прочностью, температурами плавления, кипения и энергиями сублимации с одной стороны, и энергиями связи двухатомных молекул этих металлов [4] с другой, наблюдается достаточно хорошее соответствие (сравни данные рис. 2–4).

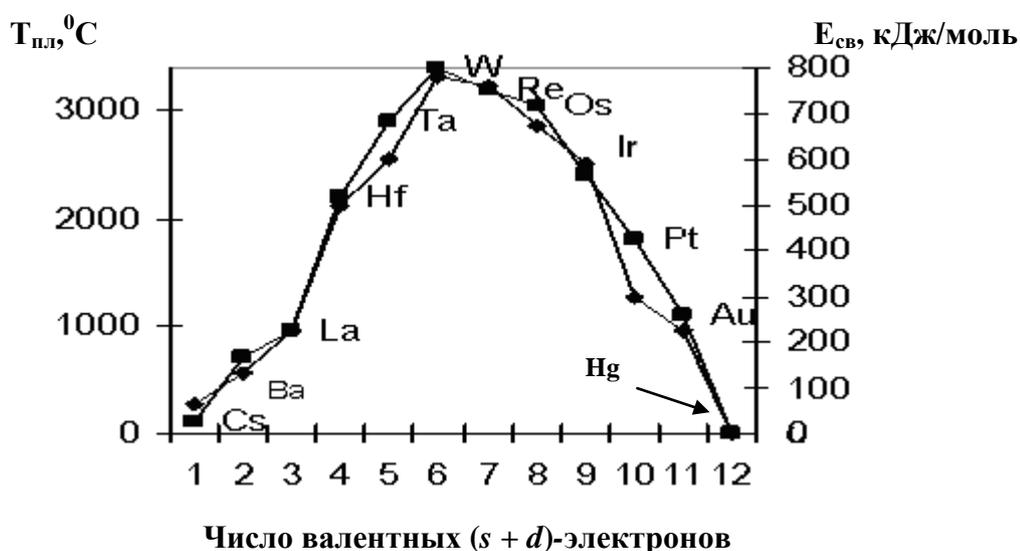


Рис. 2. Зависимости температур плавления (■) и энергии связей двухатомных молекул Me-Me (◆) от числа валентных электронов элементов VI периода

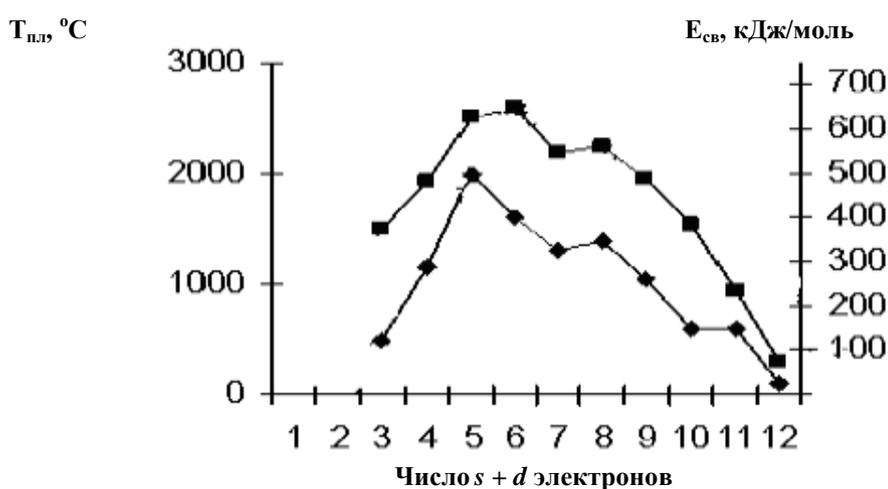


Рис. 3.  $T_{пл}$  (■) и энергии связей Me-Me (◆) от числа валентных электронов для металлов V периода

Представленные на рис. 3–5 данные свидетельствуют о том, что достаточно большой вклад в энергию кристаллической решетки вносит энергия парных взаимодействий Me-Me, что подтверждается данными, представленными в табл. 1. Из данных таблицы следует, что

для щелочных и переходных металлов энергия связи двух соседних атомов Ме-Ме составляет ~ 60 % для щелочных металлов, 41% для  $d$ -металлов IV периода и 58–60% для  $d$ -металлов V и VI периодов от энергий решетки.

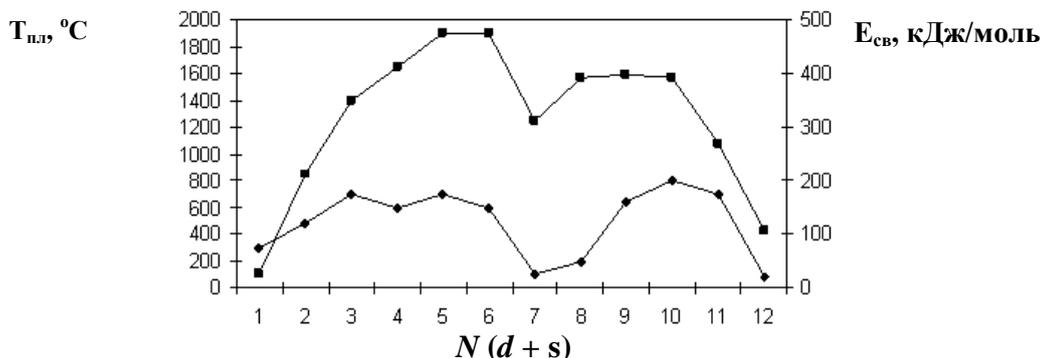


Рис. 4. Зависимости температур плавления (■) и энергий связей двухатомных молекул Ме-Ме (◆) от числа валентных электронов металлов IV периода

Очевидно, энергия парных взаимодействий соседних атомов в решетке играет огромную роль при формировании кристаллических решеток различных типов. Похоже, что и в металлических кристаллах, включая щелочные металлы, энергия решетки в основном также складывается из энергий связи молекулы Ме-Ме (41 - 60 %) (табл.1).

Таблица 1

Энергия разрыва химических связей двухатомных молекул Ме-Ме ( $E$ , кДж/моль) и энтальпии сублимации ( $\Delta H_{\text{суб}}$ , кДж/моль) этих веществ

Me	$E$ ,	$\Delta H_{\text{суб}}$ ,	$E/\Delta H_{\text{суб}}$	Me	$E$ ,	$\Delta H_{\text{суб}}$ ,	$E/\Delta H_{\text{суб}}$
Li	102	174	0,59	Ti	144	468	0,31
Na	73	109	0,67	V	269	515	0,52
K	54,6	90,4	0,60	Cr	143	368	0,39
Rb	49	82,1	0,60	Mn	100	280	0,36
Cs	44	78,5	0,56	Fe	92	402	0,23
				Co	192	431	0,45
				Ni	200	435	0,46
				Cu	173	339	0,51
				Zn	29	60	0,48
Средние значения для щелочных металлов ( $E/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,61$				Средние значения для $d$ -металлов IV группы ( $E/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,41$			
Y	159± 21	-	-	Hf	-	480	-
Zr	298	450	0,66	Ta	443	781	0,58
Nb	510	742	0,69	W	513	837	0,61
Mo	406	669	0,61	Re	-	777	-
Tc	-	649	-	Os	437	670	0,65
Ru	500	600	0,83	Ir	414	669	0,62
Rh	285	630	0,45	Pt	307	565	0,54
Pd	115	400	0,29	Au	226	366,6	0,62
Ag	160	284	0,56				
Средние значения для $d$ -металлов V группы ( $E/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,58$				Средние значения для $d$ -металлов VI группы ( $E/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,60$			

Такие же большие вклады парных взаимодействий в энергию кристаллических решеток (~ 56 %) характерны и для ионных кристаллов, составленных из щелочных металлов и галогенов [5].

Например, энергия кристаллической решетки NaCl равна 774 кДж, а энергия связи в единичной молекуле NaCl равна 408 кДж, что составляет 53 % от энергии решетки. При образовании молекулы - димера  $\text{NaCl} + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{Cl}_2$  дополнительно выделяется 192 кДж ( $408 + 192 = 600$  кДж) (77,5 %), а при тримеризации ( $\text{Na}_3\text{Cl}_3$ ) выделяется около 334 кДж и суммарная энергия приблизительно становится равной энергии решетки бесконечного кристалла NaCl.

Из рис. 3 следует, что наиболее прочными и тугоплавкими являются металлы VB и VIB подгрупп VI периода. У них заполняется электронами половина *d*-подуровня и реализуется максимально возможное число неспаренных электронов, а, следовательно, наибольшее число возможных ковалентных связей. Дальнейшее заполнение электронами атомных орбиталей (АО) приводит к спариванию электронов и падению величин энергий сублимации и температур плавления. Все это свидетельствует о том, что химическая связь, а не электронный газ, играет доминирующую роль, определяющую прочность и температуры плавления и кипения металлов и при этом достаточно большой вклад в энергию решетки металла вносят парные взаимодействия Me-Me, а тип решетки если и вносит вклад, то он крайне незначительный.

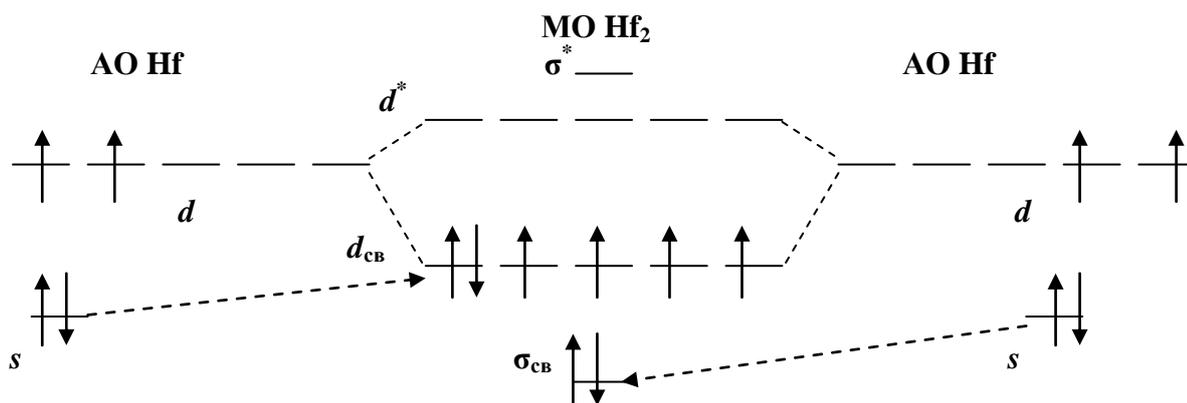
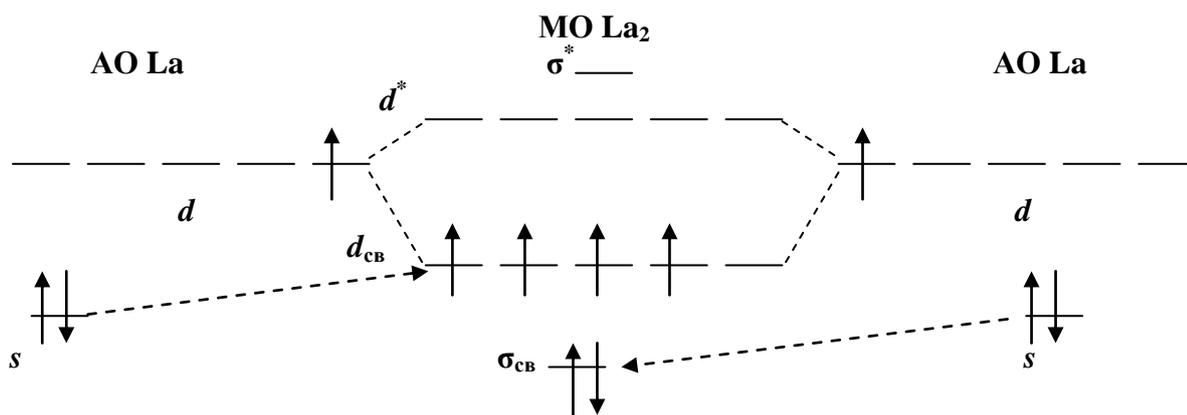
Рассмотрим и другие корреляции, которые позволяют объяснить прочностные свойства металлов в зависимости от их электронного строения. Для этого рассмотрим металлы IV - VI групп отдельно.

**Связь в металлах VI периода.** Из рис. 1 и рис. 2 следует, что максимальные  $T_{\text{пл}}$  и прочность металлов VI периода соответствует конфигурации внешних электронов  $d^3s^2$ ,  $d^4s^2$ ,  $d^5s^2$  (Ta, W, Re). На эти же электронные конфигурации приходятся и максимум энергии связи парных взаимодействий Me - Me (рис.2).

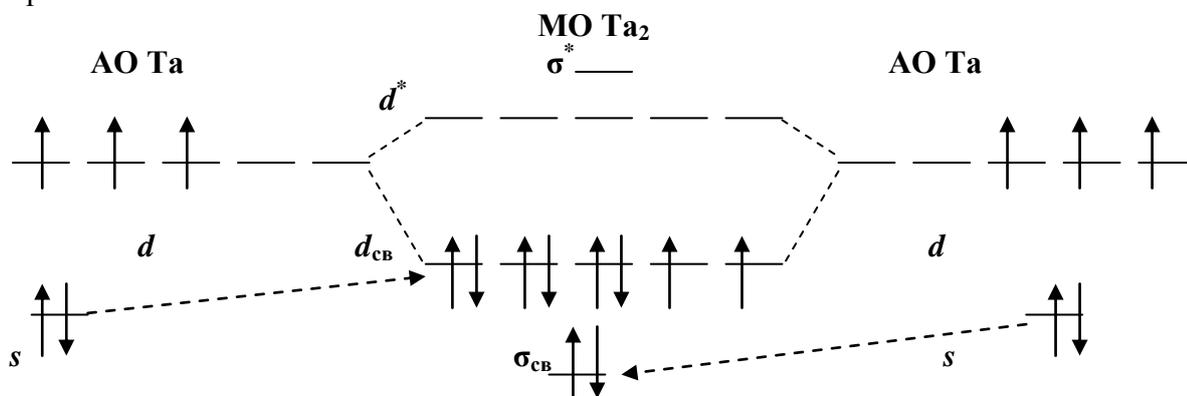
Очевидно, связь в переходных металлах VI периода можно рассматривать с позиций метода молекулярных орбиталей, в первом приближении, как связь двух соседних атомов. На этой основе можно оценить порядки связи в молекуле Me - Me в зависимости от электронного строения изолированного атома Me и ответить на вопрос, почему наиболее твердые металлы VI периода имеют электронную конфигурацию  $d^3s^2$ ,  $d^4s^2$  или  $d^5s^2$ . При этом следует иметь в виду, что для обсуждаемых периодов энергетические *d*- и *s*-зоны перекрываются и становятся возможными взаимные переходы электронов с *s*-подуровня на *d*-подуровень и обратно. Так, основное состояние никеля  $3d^84s^2$  имеет почти такую же энергию, что и первое возбужденное состояние с конфигурацией  $3d^94s^1$ . Согласно экспериментальным данным, переход от состояния  $3d^84s^2$  в состояние  $3d^94s^1$  сопровождается повышением энергии всего на 6,7 кДж/моль [6]. В [6] сопоставлены степени заселенности зон некоторых переходных металлов в сравнении с электронными конфигурациями соответствующих изолированных атомов. Степени заселенности были получены на основе данных по магнитным моментам атомов и представляют собой дробные величины.

Дробное число электронов в коэффициенте заселенности зон может говорить о следующем: 1) электронные плотности *3d*-электронов соседних атомов металла перекрываются достаточно сильно, что сопровождается образованием *d*-зон, которые перекрываются с *4s*-зоной; 2) атомы в кристалле металла могут обладать различными электронными конфигурациями. Например, у изолированного атома никеля электронная конфигурация соответствует  $3d^84s^2$ , а заселенность зон в металле -  $3d^{9,45}4s^{0,55}$ . По мнению [6], у атомов никеля ввиду близости энергий *d* и *s* подуровней в металле реализуется несколько электронных состояний, которые находятся в равновесии  $3d^84s^2 \leftrightarrow 3d^9s^1 \leftrightarrow 3d^{10}$  и вклад этих состояний для никеля примерно равен 55%, 35 % и 10 % соответственно.

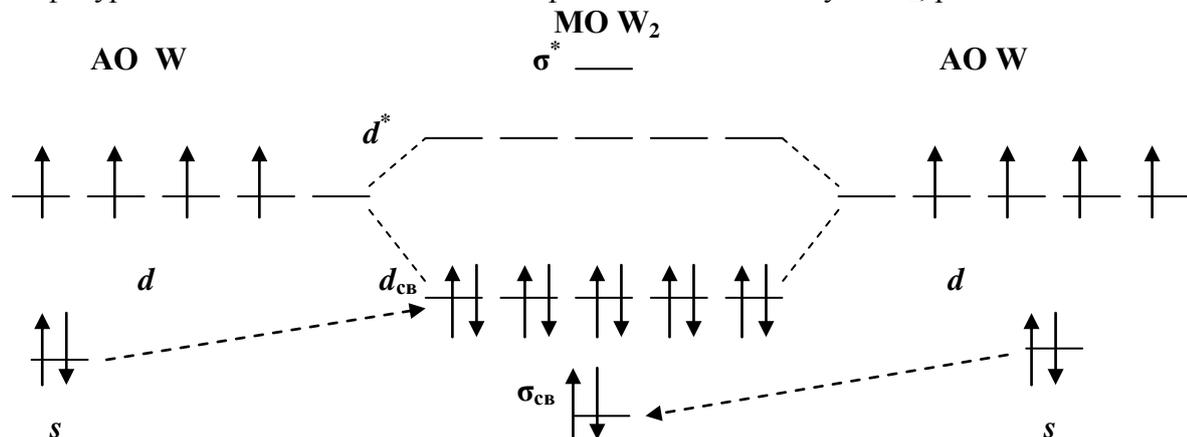
Далее выборочно представлены энергетические диаграммы для молекул  $\text{La}_2$  ( $5d^16s^2$ ) и  $\text{Hf}_2$  ( $5d^26s^2$ ). Из диаграмм видно, что порядки связи в этих молекулах равны 3 и 4 соответственно.



Для конфигурации  $d^3s^2$  (Ta) энергетическая диаграмма MO Ta<sub>2</sub> выглядит следующим образом:

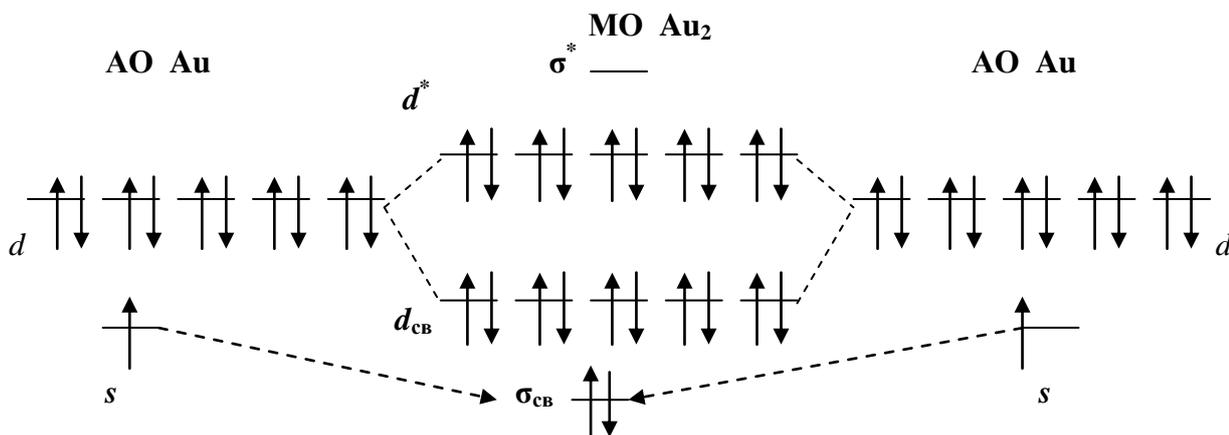


Из диаграммы следует, что порядок связи в молекуле Ta<sub>2</sub> ( $d^3s^2$ ) равен 5. Следующий за танталом, самым прочным и тугоплавким металлом является вольфрам, который имеет конфигурацию  $d^4s^2$  и самый большой порядок связи в молекуле W<sub>2</sub>, равный шести.



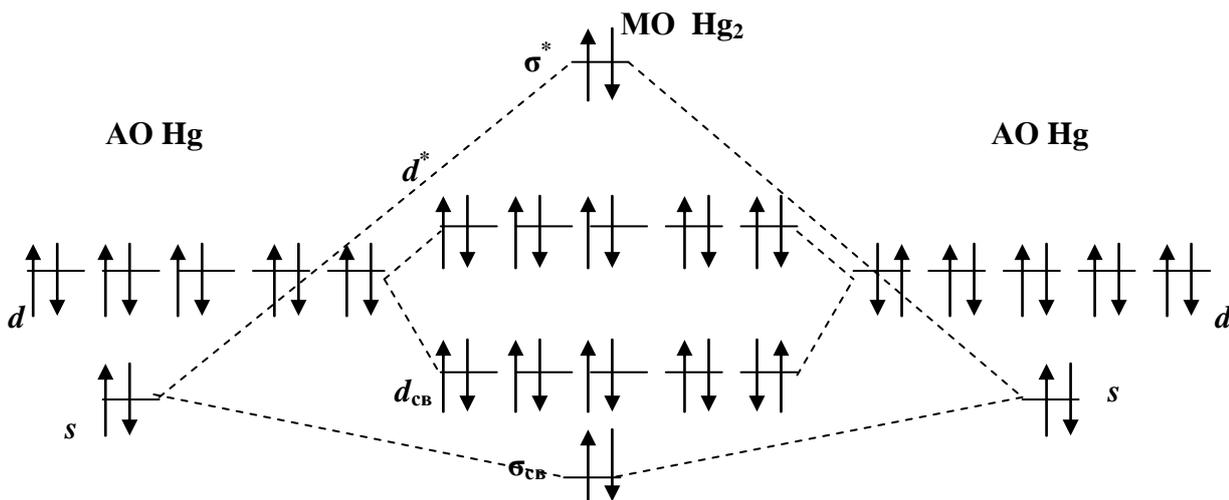
Следующий за вольфрамом рений имеет электронную конфигурацию  $d^5s^2$ , которая приводит к снижению порядка связи (ПС = 5) из-за заполнения двумя электронами разрыхляющей  $d^*$  молекулярной орбитали. У последующих за рением металлов (Os, Ir, Pt, Au, Hg) наблюдается дальнейшее заполнение разрыхляющих молекулярных орбиталей, снижение порядка связи (4, 3, 2, 1 и 0) и прочности.

Рассмотрим отдельно золото и ртуть. Эти металлы имеют свои особенности, связанные с полностью заполненными электронами  $d$  подуровнем (Au ... $5d^{10}6s^1$ ) и с полностью заполненными электронами  $d$ - и  $s$ -подуровнями (Hg ..... $5d^{10}6s^2$ ).



Для золота ПС =  $(12 - 10)/2 = 1$  за счет нескомпенсированной пары электронов, размещающихся на связывающей  $\sigma_{cb}$ -орбитали.

У ртути полностью заполнены связывающие и разрыхляющие орбитали и ПС = 0 (см. ниже энергетическую диаграмму). Ртуть является единственной жидкостью среди металлов при комнатной температуре ( $T_{пл} = -38,8$  °С). Из диаграммы следует, что порядок связи для ртути равен нулю и, по-видимому, соседние атомы ртути связаны между собой только силами Ван-дер-Ваальса, что приводит к низким температурам плавления ртути и высоким парциальным давлениям ее паров при комнатных температурах.



В [7] на основе рентгенограмм твердой и жидкой ртути было установлено, что в кристаллическом и жидком состояниях ртуть обладает одинаковым координационным числом, равным шести, что свидетельствует о том, что в твердой и жидкой фазах ртуть состоит из обособленных атомов, связанных между собой только силами Ван-дер-Ваальса.

Из построенных нами энергетических диаграмм следует, что для металлов VI периода в зависимости от числа валентных электронов порядки связи (рис. 5) проходят через макси-

мум при числе суммы ( $s + d$ ) электронов равной шести, что соответствует электронной конфигурации  $d^4s^2$  (W) и качественно согласуется с данными, представленными на рис. 1 и 2.

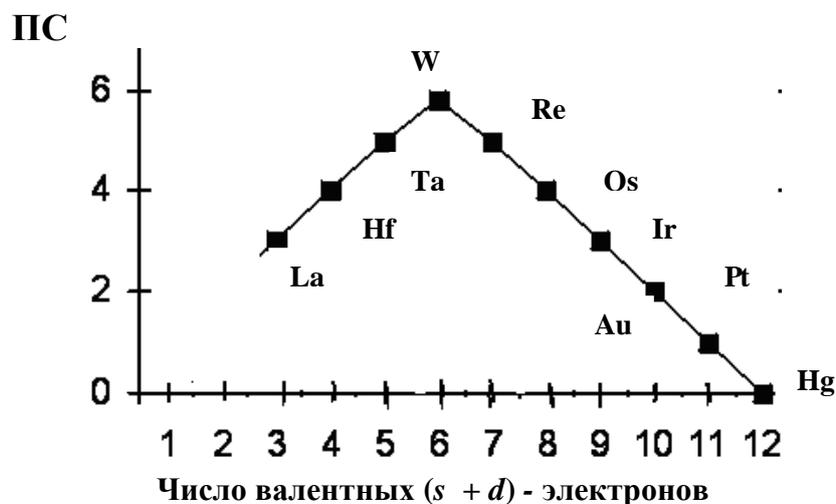


Рис. 5. Зависимость ПС от числа валентных электронов для металлов VI периода

Таким образом, ясно, что прочностные и термические характеристики переходных металлов VI периода в основном определяются энергией парных взаимодействий соседних пар атомов Me-Me.

Показано, что поведение переходных металлов IV периода существенно отличается от поведения металлов VI периода: на зависимостях имеются два максимума, разделенных минимумом, который приходится на Mn; сами значения величин (прочность, энтальпии сублимации и температуры плавления) для металлов IV периода значительно меньше, чем у металлов VI периода. В этой связи следует рассмотреть электронные характеристики атомов этих металлов и характеристики их соединений, чтобы понять и выявить причины, приводящие к отличию поведения  $d$ -металлов IV и VI периода.

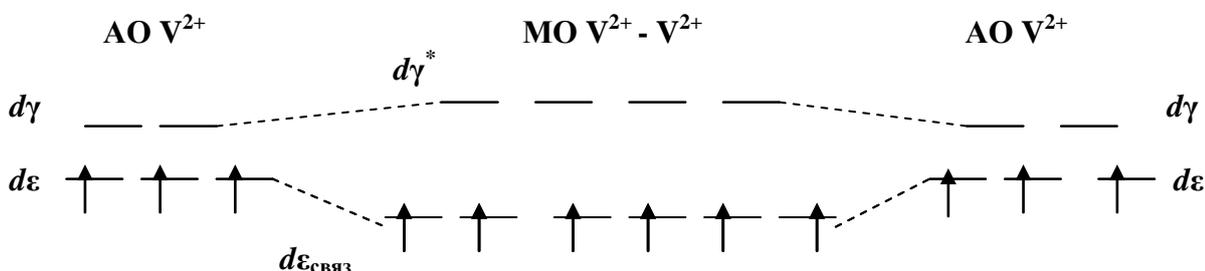
Известно, что: 1) эффективные заряды ядер переходных металлов меняются в ряду  $5d \gg 3d$ ; в этом же направлении меняются энергии ионизации  $I_1$  и  $I_2$  и их сумма  $I_1 + I_2$ ; это свидетельствует о том, что атомы  $3d$ -металлов легче теряют электроны и образование ионов  $Me^+$  или  $Me^{2+}$  становится более вероятным, чем для  $5d$ -металлов; 2) двугорбые зависимости прочности, температур плавления и кипения и энергий связи Me-Me (рис. 1 и 4) не отличаются по своему виду от кривых изменения энергий гидратации двухзарядных ионов этих металлов и энергий кристаллических решеток в оксидах и диалогенидах металлов IV периода [8 - 10], в которых металлы находятся в виде ионов  $Me^{2+}$ . Это подтверждается и данными по изменению радиусов ионов  $Me^{2+}$  [8 - 10], и при этом не наблюдается корреляции с ковалентными радиусами нейтральных атомов, которые имеют вид перевернутой правильной параболы [8].

Таким образом, характер изменения энергий связи в Me-O, Me -  $(H_2O)_n$ , Me -  $\Gamma_2$  (где  $\Gamma = F, Cl, Br, I$ ), энергий сублимации, парных взаимодействий Me-Me и температур плавления, подобен изменению ионных радиусов, что является доказательством того, что в узлах кристаллической решетки элементов IV периода преимущественно находятся ионы  $Me^{2+}$ , а не нейтральные атомы.

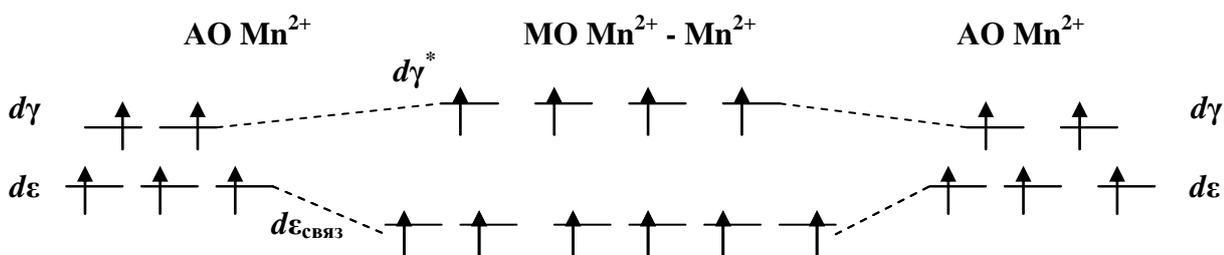
Приняв это за основу, рассмотрим с точки зрения образования молекул  $Me^{2+} - Me^{2+}$ , на примерах  $V^{2+} - V^{2+}$ ;  $Mn^{2+} - Mn^{2+}$  и  $Ni^{2+} - Ni^{2+}$  и некоторых других с помощью метода МО ЛКАО. При этом будем считать, что два электрона от каждого атома перешли в зону проводимости и участия в образовании связей не принимают, а сами металлы IV периода кристаллизуются в гранцентрированную кубическую (Mn, Ni, Cu), гексагональную (Sc, Ti, Co, Zn) и объемноцентрированную кубическую (V, Cr, Fe) упаковки, в которых каждый атом окружен 8 или 12 атомами, расположенными в вершинах кубооктаэдра [11].

Таким образом, каждый двухзарядный ион металла IV периода в кристаллической решетке находится в октаэдрическом поле, и  $d$  – подуровень в этом случае расщепляется на два подуровня  $d\varepsilon$  и  $d\gamma$  [ 8 ].

Учитывая это, для парных взаимодействий  $Me^{2+} - Me^{2+}$  будем иметь следующие, выборочно представленные далее, наиболее характерные энергетические диаграммы.

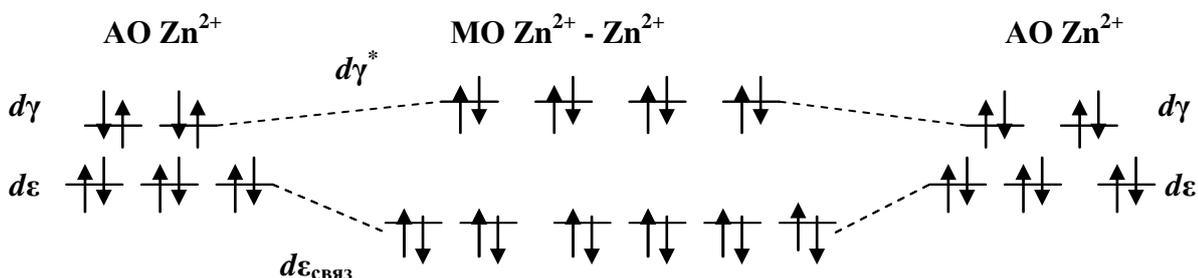


Из диаграммы видно, что порядок связи в соединении  $V^{2+}-V^{2+}$  равен ПС = 3. Для системы  $Mn^{2+} - Mn^{2+}$  схема образования МО будет выглядеть следующим образом:



Из диаграммы следует, что ПС = 1 и для этой системы суммарный спин является максимально возможным  $\Sigma s = 5$ , что согласуется с данными о том, что Mn по своим парамагнитным свойствам превосходит большинство переходных металлов. Для системы  $Ni^{2+} - Ni^{2+}$  порядок связи равен ПС = 4.

Крайнем в этом ряду является цинк, для которого ПС = 2.



Суммированные данные по порядкам связи, определенные из подобных энергетических диаграмм для систем  $Me^{2+} - Me^{2+}$ , составленных из металлов IV-го периода, представлены на рис.6. Из рисунка следует, что зависимости ПС характеризуются двумя максимумами, приходящимися на V и Ni и минимумом – на Mn. Радиусы ионов  $Me^{2+}$  этих металлов, наоборот, имеют минимумы для V и Ni и максимум, приходящийся на Mn. Порядки связи для металлов IV-го периода не превышают четырех, что свидетельствует об их меньшей прочности по сравнению с металлами VI-го периода, где в максимуме величина ПС равна 6 (для W).

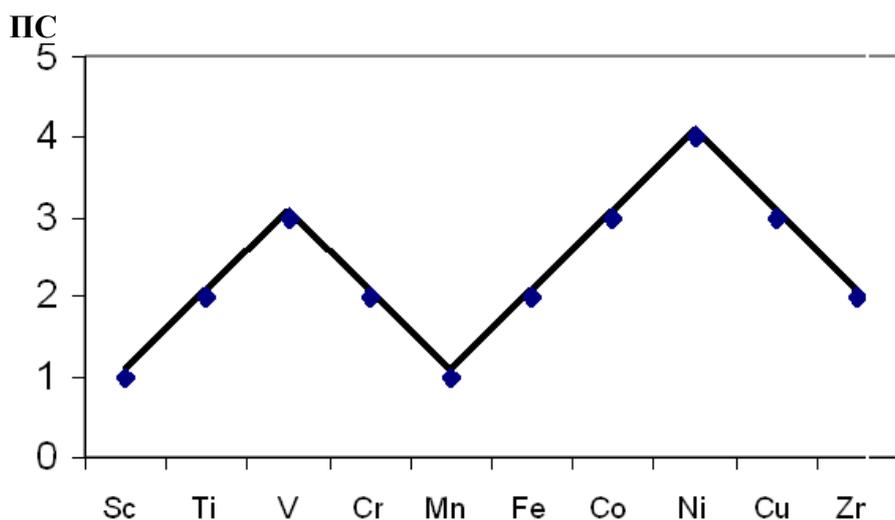


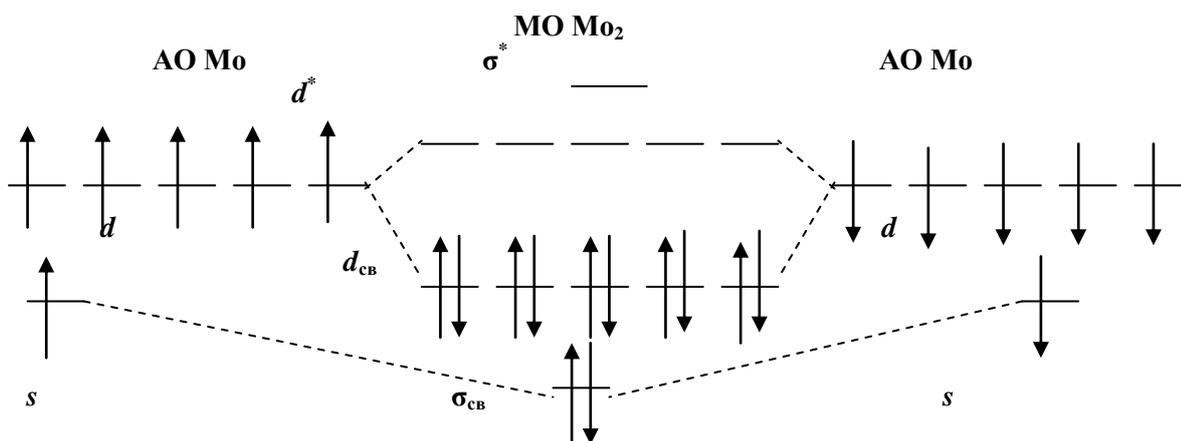
Рис. 6. Порядки связи в системах  $Me^{2+} - Me^{2+}$ , определенные из энергетических диаграмм для ионов  $Me^{2+}$  металлов 4-го периода

Таким образом, парные взаимодействия для металлов IV-го периода в кристаллических решетках этих металлов преимущественным образом обусловлены взаимодействием соседствующих пар ионов  $Me^{2+} - Me^{2+}$ .

V период, по всей видимости, является переходным, и в кристаллической решетке металлов этого периода химические связи, очевидно, образуются как по механизмам VI, так и IV периодов и по этой причине зависимости энтальпий сублимации, энергий связи  $Me-Me$  и температур плавления носят отпечатки аналогичных кривых в меньшей степени IV, и в большей степени VI периодов (см. рис. 1–4). На зависимостях имеется плохо выраженный минимум в центре  $d$ -серии, а сами значения величин ближе к аналогичным значениям, наблюдаемым для металлов VI периода.

Радиусы атомов  $d$ -элементов V-го и VI-го периодов одной подгруппы очень близки, а сами элементы одной группы схожи по многим химическим свойствам. Это связано с тем, что увеличение радиусов за счет возрастания числа электронных слоев при переходе от V к VI периоду компенсируется  $f$ -сжатием, вызванным заполнением  $4f$ -подслоя у  $f$ -электронов VI периода. По этой причине характер энергетических диаграмм для V-го периода следует считать аналогичным VI-му периоду.

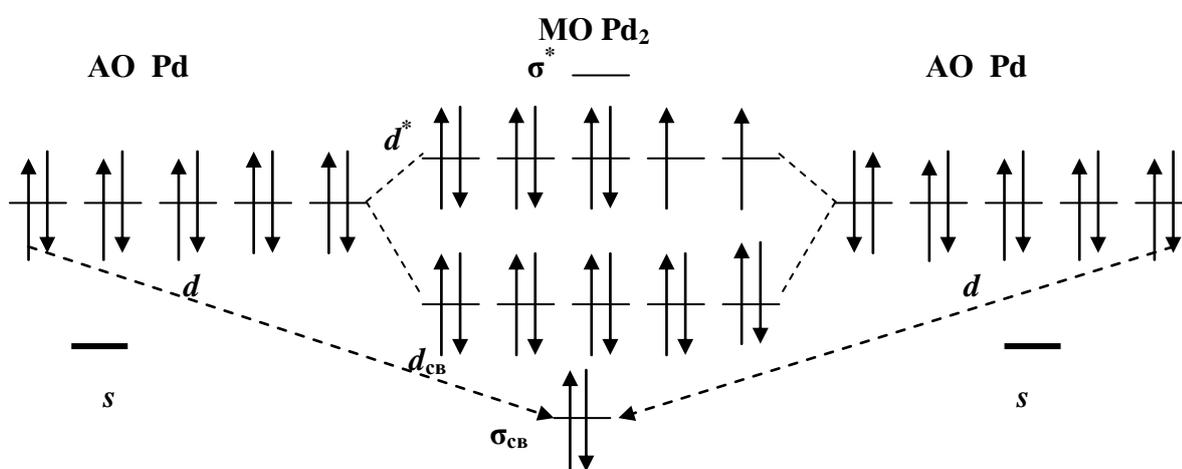
Рассмотрим лишь некоторые наиболее характерные молекулярные энергетические диаграммы для металлов V периода. Так, наиболее прочные металлы этого периода имеют высокие ПС и электронные конфигурации  $d^4s^1$  (Nb) (ПС = 5) и Mo (электронная конфигурация  $d^5s^1$ ), которому отвечает самая высокая прочность в V периоде (ПС = 6).



У последующих за Мо металлов этого периода Tc, Ru, Rh, Pd и Ag по мере заполнения разрыхляющих МО электронами порядки связи соответственно снижаются: 5 (Tc), 4 (Ru), 3 (Rh), 2 (Pd) и 1 (Ag).

Особого пояснения требует Pd, имеющий электронную конфигурацию  $4d^{10}5s^0$  и промежуточную прочность между Rh и Ag. Модуль упругости для Rh равен 280, для Pd - 115, для Ag -  $80 \text{ ГН/м}^2$ . Модуль упругости определяется межатомным взаимодействием и поэтому коррелируется с энергией связи  $E$  в металле.

В случае Pd, полностью заполненную  $d$ -оболочку нельзя рассматривать как внутреннюю, не участвующую в связях. В молекуле Pd<sub>2</sub>, в соответствии с сохранением минимума энергии, вначале заполняется свободная связывающая  $s$ -МО, в результате чего на двух разрыхляющих  $d$ -орбиталях оказываются 2 неспаренных электрона, что обеспечивает порядок связи в молекуле Pd<sub>2</sub> равный двум и кристалл является парамагнетиком, что соответствует эксперименту.



Таким образом, переходные металлы в кристаллическом состоянии связаны между собой ковалентной связью и большой вклад в образование кристаллических решеток переходных металлов вносят два механизма, вклады которых меняются при переходе от IV периода (превалирующий вклад  $\text{Me}^{2+} - \text{Me}^{2+}$  взаимодействий) к V и VI периодам (доминирующий вклад парных взаимодействий  $\text{Me} - \text{Me}$ ).

#### Библиографический список

1. Браун, Т. Химия – в центре наук / Т. Браун, Г.Ю. Лемей. – М.: Мир. 1983. Т. 1. – 448 с. Т. 2. – 520 с.
2. Фролов, В.В. Химия / В.В. Фролов. – М.: Высш. школа, 1979. – 559 с.
3. Займан, Дж. Физика металлов. Электроны / Дж. Займана. – М.: Мир. 1972. – 464 с.
4. Волков, А.И. Метод молекулярных орбиталей / А.И. Волков. – М.: Новое знание. 2006. – 133 с.
5. Шусторович, Е.М. Химическая связь / Е.М. Шусторович. – М.: Наука. 1973. – 231 с.
6. Аноганикум / под. ред. Л. Кольдиц. – М.: Мир. 1984. Т. 1. – 668 с.
7. Campbell, J.A., Hildebrand, J.H. / J.Chem. Phys. 1943. V. 2. – 330 p.
8. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа. 1988. – 640 с.
9. Крестов, Г.А. Теоретические основы неорганической химии / Г.А. Крестов. – М.: Высшая школа. 1982. – 295 с.

10. **Зайцев, О.С.** Общая химия. Состояние веществ и химические реакции / О.С. Зайцев. – М.: Химия. 1990. – 352 с.
11. **Пирсон, У.** Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Т. 1. / У. Пирсон. – М.: Мир. 1977. – 197 с.

*Дата поступления  
в редакцию 13.10.2011*

**V.I. Naumov**

### **CHEMICAL BOND OF TRANSITION METALS IV-VI PERIODS**

Were established correlations between melting points, sublimation energies and binding energies of diatomic molecules Me-Me and the electronic structure of transition metals IV-VI periods in comparison with the orders of bond of diatomic molecules. Found that the main contribution to the energy of the crystal lattice *d*-metals makes the energy of pair interaction Me-Me (VI period) and  $\text{Me}^{2+}$ - $\text{Me}^{2+}$  (IV period). There are two types of interactions in metals of the fifth period.

*Key words:* *d* – metals; chemical bond; bond order; pairs interactions.