

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 4, Number 302 (2015), 95 – 100

UDK 541.13

**COMPARISON OF P- AND D-ELEMENTS OF GROUP VII
OF THE PERIODIC SYSTEM AND USING OF THEIR
PARAMAGNETIC PROPERTIES**

R. Nasirov

Atyrau State University named after H. Dosmukhamedov
rnasirov.48@mail.ru

Key words. d-elements, periodic, system, ESR- spectroscopy, method.

Abstract. In this paper, from a comparison of the p- and d-elements of group VII of the periodic system follows that the manganese in the oxidation state +7 is chloro-analogue with similar chemical properties. Manganese in oxidation state +2 has paramagnetic properties and in the geologic features with its anomalous content are found deposits of oil. The presence of fluorine and chlorine free radicals and their elemental composition is detected by ESR- spectroscopy method.

ӘОЖ 541.13

**ПЕРИОДТЫҚ ЖҮЙЕНІН VII ТОБЫНЫҢ p – ЖӘНЕ d – ЭЛЕМЕНТТЕРІН БІР –
БІРІМЕН САЛЫСТЫРУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ПАРАМАГНИТТІК ҚАСИЕТТЕРІНІң
ҚОЛДАНЫЛУЫ**

Р.Насиров

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті
rnasirov.48@mail.ru

Кілт сөздер: p –, d – элементтер, марганец металы, тотығу дәрежесі +7, парамагниттік қасиеттері, марганец +2, геологиялық мұнай кеніштері.

Анотация. Мақалада периодтық жүйенін VII тобының p – және d- элементтерін бір –бірімен салыстыру кезінде марганец өзінін тотығу дәрежесінде +7, хлордың аналогы болып табылады, олардың химиялық қасиеттері бір – біріне ұқсас. Марганец +2 тотығу дәрежесінде парамагниттік қасиетке ие болып, оның Каспий маны шөгінді жыныстарындағы аномаль мөлшері кездесетін геологиялық қималарда мұнай қабаты кездеседі. Ал фтор, хлор ядроларын құрайтын еркін радикалдарды ЭПР – спектроскопиямен зерттеу, олардың элементті құрамын анықтауда үлкен рөль атқарады.

s-, p- элементтер және d-металдар химиясын Д.И.Менделеевтің қысқа периодты жүйесі бойынша оқыту кезінде байкалатын d-металдардың сәйкесті негізгі топ элементтерімен электрондық құрылымдарының ұқсастықтары мен қатар физикалық және химиялық қасиеттеріндегі ерекшеліктер қарастырылады [1-5]. Мәселен, VB топтың бастапқы d элементі V, ал оның толық аналогтары Nb және Ta. Бұлардың электрондық құрылымы және валенттіктері бірдей. Ал егер VA негізгі тобы элементтері фосфорды, мышьякты VB тобының элементі ванадиймен салыстырсақ, онда олардың электрондық құрылымын салыстыру нәтижесінде -3, 0, +3 валенттіктері үшін мышьяк фосфордың аналогы, ал +5 валенттілігі үшін аналог еместігіне көзіміз

жетеді. Оған керісінше, фосфордан өзгеше ванадий, өзінің +5 валенттігінде фосфордың толық аналогы екеніне қөзіміз жетеді [6]. Мұндай жайлар III, IV, VI және VII топтары элементтері үшін де орын алады. Міне, осылайша элементтердің Д.И.Менделеев жасаған қысқа түрдегі периодтық жүйесің құрылымы заңдылығына теориялық түсінік беруге болады. Мұндай жай бірінші топ элементтерінің s- және d- топша элементтерінің өзара байланысын [7], VII период тобы ішінде р-және d- элементтерін салыстыру кезінде орын алды. Мұның нәтижесінде Д.И.Менделеевтің қысқа түрдегі периодтық жүйесінен топтар бойынша терең түсінік алуға болады.

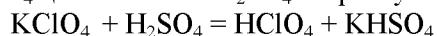
Марганец металы VIIIB және VIIA тобының байланыстыруышы элементі. Марганец VIIIB қосымша тобының d – элементі, оның аналогтары технеций және рений. Егер де марганецтің валенттік құйін хлор мен не бром мен салыстырсақ, онда бром хлордың аналогы болып -1, 0, +2, +3, +4 тотығу дәрежелерінде табылады, ал +7 тотығу дәрежесінде аналог емес (1 – кесте). Кересінше хлордан өзгеше марганец өзінің тотығу дәрежесінде +7 хлордың толық аналогы болып табылады.

Марганец үшін тотығу дәрежелері +2, +4 және +7 өте орнықты электрондардың конфигурациялары d^5 немесе d^3 және d^0 береді. Сол сияқты марганецтың тотығу дәрежелері -1, 0, +3, +5 және +6 болатын қосылыстары бар. Ал технеций және рений үшін +7 жоғарғы тотығу дәрежесі орнықты.

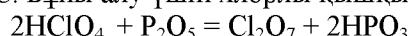
1 – кесте. Марганец, хлор және бромның валенттік күйлерін салыстыру.

Тотығу дәрежесі	Mn (VIIIB)	Cl (VIIA)	Br (VIIA)
-1	-	2,8,8	2,8,18,8
0	2,8,13,2	2,8,7	2,8,18,7
+2	2,8,13	2,8,5	2,8,18,5
+3	2,8,12	2,8,4	2,8,18,4
+4	2,8,11	2,8,3	2,8,18,3
+7	2,8,8	2,8	2,8,18

Ал, хлордың тотығу дәрежесі +7 хлор тотығында Cl_2O_7 және перхлоратта KClO_4 байқалды. KClO_4 қойылтылған H_2SO_4 әсерлесуі кезінде өте күшті қышқыл хлорлы қышқыл түзіледі:



Хлор тотығы – түссіз сұйық, оның балқу температурасы -93,4 °C, қайнау температурасы + 83°C. Бұны алу үшін хлорлы қышқылды фосфор тотығымен қыздырамыз:

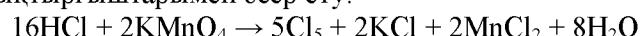


Хлор тотығы Cl_2O_7 орнықты, бірақта қыздырған кезде (120 °C) копарылыс бере ыдырайды. Mn_2O_7 тотығы орнықсыз көк майлы сұйық. Оны марганец перманганатына қойылтылған H_2SO_4 әсер етіп алуға болады:



Mn_2O_7 – жарылғыш зат, ал Te_2O_7 және Re_2O_7 – орнықты, сары түсті кристалл заттар.

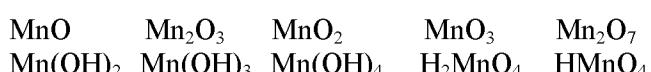
Зертхана жағдайында хлор газын алудын тиімді жолы – тұз қышқылына күшті тотықтырғыштарымен әсер ету:



Бөлінген хлорды хлорлы сутек қалдығынан бөлу үшін оны су арқылы өткізіп, содан кейін оны судан айыру мақсатында әрі карай концентрленген күкірт қышқылы арқылы өткізеді. Тазаланған хлорды төңкерілген ыдыста жинап алады.

Марганец әртүрлі температурада оттегімен бірнеше тотықтар түзеді. Бұлардың көмегі бойынша марганецтің барлық тотығу дәрежелерінің, олардың қасиеттеріне әсерін жақсы бақылауға болады.

Негіздік қасиеті күшейеді

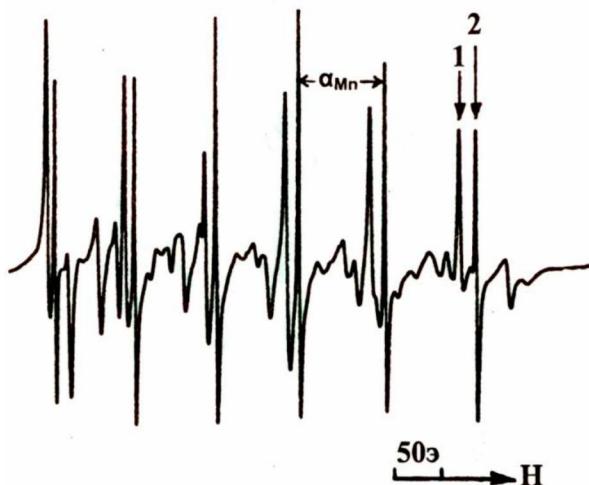


Қышқылдық қасиеті күшейеді

Марганецтің тотығу дәрежесінің өсуіне қарай, оның гидрототықтарының қышқылдық сипаты күшінеді. Марганец тотығы MnO негіздік тотық, $Mn(OH)_4$ - гидрототығы амфотерлі қосылыс болса, ал $HMnO_4$ - өте күшті қышқыл.

Геологтар үшін мұнай кездесетін қабаттардың толық минералдық құрамын анықтау ісі өте күрделі және ол көптеген физикалық және химиялық әдістердің қолдану нәтижесінде шешіледі. Бұрылау ұнғылары алып шығатын кен жыныстарының үлгісінің (керн) толық минералдық құрамын білудің, зерттелетін геологиялық қиманың мұнай бергіштігін анықтаудағы ролі өте зор.

Енді ЭПР спектрометрінің шөгінді тау жынысының минералдық құрамын анықтаудағы қолданылуына мысалдар келтірейік. 1 – суретте Бекболат мұнай кенішінің тау жынысының спектрі берілген (бұл үлгідегі рентгенфазалық қондырғы көмегімен анықталған доломит мөлшері 98%). Мұнда Mn^{+2} ионының g факторы мен ($2,0100$ және $2,0028$) анықталатын екі түрлі спектрі көрсетілген. Ал марганец ионының дара электронының, оның магниттік қасиеті бар ядроны мен ($I=5/2$) нәзік әсерлесу ($H\Theta$) константасы $\alpha_{Mn}=95$ (бұл 3 және 4 – сызықтар арақашықтығы). Марганец ядронының спині $I=5/2$ екенін ескеріп, $N=2nI+1$ өрнегі бойынша 8 сызықтан тұратын екі марганец ионының спектрлерінің қоспасын аламыз. Сыртқы магнит өрісі кернеулітінің шамасы өсу бағытында 1 және 2 – сызықтар доломит минералды құрамындағы Mg^{2+} және Ca^{2+} иондарын алмастыратын Mn^{+2} иондарының сәйкес 8 – сызықтары. Осы 1 және 2 – сызықтары интенсивтілігінің бір – біріне қатынасы $\alpha=15I_1/I_2$ көмегімен эктасты кен жыныстарынан доломиттің пайда болу механизмін айтуда болады.



1 – сурет. Бекболат мұнай кенішіндегі доломиттің $CaMg(CO_3)_2$ (3825 – 3827 м) ЭПР спектрі. Спектрдің маңызды константасы $\alpha=15I_1/I_2$, мұндағы I_1 және I_2 , Mg^{2+} және Ca^{2+} иондарын алмастыратын тиесті Mn^{+2} иондары сызықтарының интенсивтілігі (Р. Насиров, 1998).

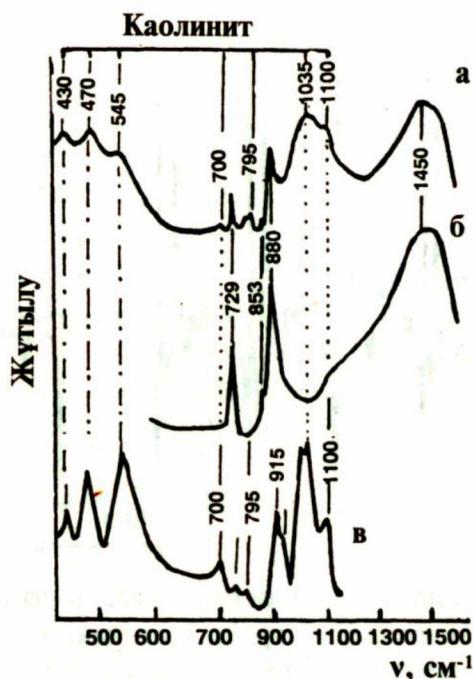
Бекболат кеніші доломиті үшін $\alpha = 8,31$ – ге тең болып, оның теңіз суымен тұщы судың араласу аймағында эктасты кен жыныстарынан тәмендегідей реакция негізінде түзілгенін айқын дәлелдейді ($\alpha > 5$).



Яғни зерттелген доломит химиялық жолмен түзілген шөгінді доломитке жатады. Ал егер $\alpha < 5$ болса, онда ондай доломиттер метасоматикалық доломиттер тобына жатады.

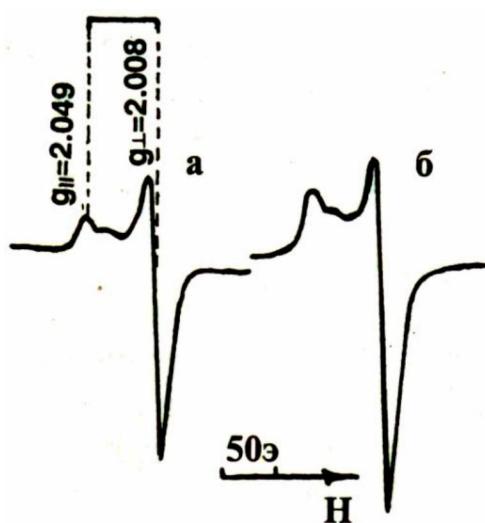
Осы стандартты үлгінің көмегімен басқа да кен жыныстары құрамындағы доломитті зерттеуге болады. 2 – суретте Имашев (Батыс Қазақстан) мұнай кенішінің 1 – бұрылау ұнғысының (3801 – 3804 м) кен жынысының (α) ИК спектрі көрсетілген. Бұл күрделі спектрді талдау жасау үшін оны жоғарыдағы зерттелген стандартты үлгінің ИК спектрімен салыстаралық (б). Бұл спектрлердің салыстырмалы талдау және екі үлгінің де ЭПР спектрлерінің негізінде Имашев кен жынысы үлгісінің ИК спектрінде доломиттің жолақтарынан басқа, каолинит минералының инфрақызыл

сәулені жұту жолақтары барын дәлелдеді (в). Каспий маңы ойпатының тұз үсті мұнаилары орналасатын бөлігінің геологиялық қабаттарында жиі кездесетін каолинит минералының ЭПР спектрі 3 – суретте көрсетілген. Сонымен,



2 – сурет. Доломиттің және каолиниттің ИК спектрлері: а) Имашев кенішінің 1 – бұргылау ұғымынан алынған тау жынысы; б) таза доломиттен тұратын ұлғі; в) таза каолиниттен тұратын ұлғі (Р. Насиров, С.П. Солодовников, 1996).

корыта айтқанда, кен жынысынан (курделі қоспа) бөлмей, ЭПР спектроскопия көмегімен тікелей бұлардан да басқа арагонит, кальцит, саз құрамында кездесетін монтмориллонит, дала шпаты т.б. көптеген минералдары идентификациялауға болады [8].



3 – сурет. Каолиниттің ЭПР спектрлері: а) Оңгар кенішінің шөгінді кен жынысы, б – бұргы (655 м); б) стандартты каолинит ұлғасы, ол К. Сәтбаев атындағы Геология институтының минералдар коллекциясынан алынған

Жер қыртысында кездесетін марганец қосылыстарында болатын тотығу-тотықсыздану тепе-тепеңдігі

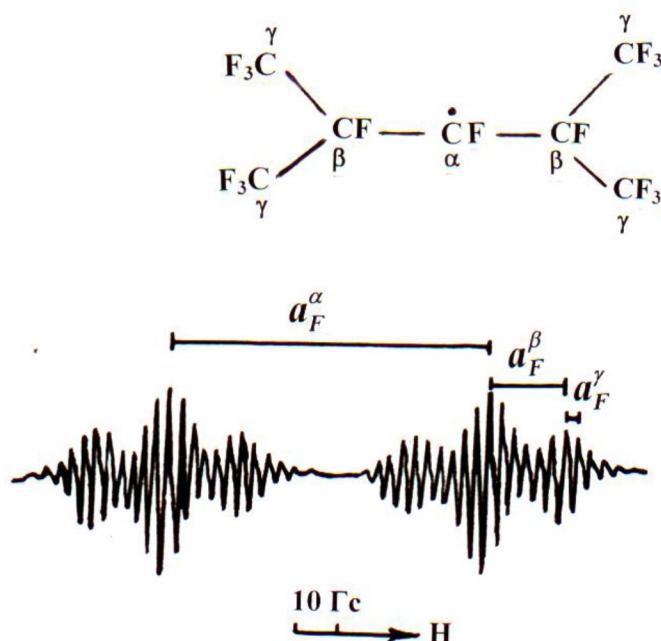


мұнаидың тотықсыздандырығыш әсеріне байланысты, мұнай орналасқан көршілес, не үстінгі

шөгінді тау жынысы қабаттарында марганецтің парамагниттік ионы Mn^{2+} мөлшері көп болатындығы ЭПР-спектроскопия және рентген-флуоресценттік анализ (РФА) әдістерінің нәтижелерін салыстыру арқылы дәлелденді [9]. Каспий маңы ойпатының тұз үсті қабаты және оның астындағы терен геологиялық қымаларынан алынған шөгінді тау жыныстары үлгілерін ЭПР-әдісімен кең көлемде зерттеу Mn^{2+} және асфальтендік құрылымды еркін радикалдың ($\cdot R$) көп жерінде мұнай және газ қабаты болатыны анықталды. Бұл жаңа әдіс мұнай мен газды табудың дәстүрлі геохимиялық әдістерін толықтырып, өзінің көп жағдайларда дәлдігімен және тиімділігімен ажыратылады [10,11].

Дара электрон молекула құрамындағы атомдардың магниттік моментімен эсерлеспесе, онда оның ЭПР – спектрі 1 сзықтан тұрады. Мысал ретінде төртхlorсемихинонның ион - радикалын алуға болады [12].

Бұнда ^{16}O , ^{35}Cl , ^{32}C ядроларының спиндері 0 – ге тең. Олармен дара электрон магниттік эсерлеспейді, сондыктan ЭПР – спектрінде дара электронның жалғыз сзығы байқалады. Егер де еркін радикал құрамындағы дара электрон озінің айналасында орналасқан ядролардың магниттік моментімен эсерлессе онда ЭПР – спектріде бірнеше сзықтар пайда болады, олар спектрдің нәзік эсерлесуін (НЭ) береді. $\cdot\text{CF}_3$ радикалын қарастырайық [13], оның нәзік эсерлесу коэффициенті $a_F = 144,75$ Гс. ^{19}F және ^1H ядроларының магниттік моменті $\mu_F = 2,12$ және $\mu_H = 2,79$. $\cdot\text{CH}_3$ еркін радикалында НЭ тұрақтысы $a_H = 23$ Гс. Бұл екі радикалдың НЭ тұрақтысы айырмашылығы F және H электротерістілгінің айырмашылығымен түсіндіріледі.



4 – сурет. Перфторкөміртегі радикалының ЭПР – спектрі.

Өте күрделі жай 4 - суретте перфторкөміртегі еркін радикалының ЭПР – спектрімен түсіндіріледі [14]. Бұл радикалдағы дара электронның фтор ядросымен НЭ тұрақтысы

$$a_F^\alpha = 64,5 \text{ Гс}; a_F^\beta(2F) = 14,8 \text{ Гс}; a_F^\gamma(12F) = 2,5 \text{ Гс}$$

Ал ЭПР – спектріндегі сзықтар саны мынаған тең

$$(2n_\alpha I + 1)(2n_\beta I + 1)(2n_\gamma I + 1) = 78$$

мұндағы I – фтор ядросының спині, ол $\frac{1}{2}$ тең. 4 – суретте көрсетілген тәжірибелік спектрде сзықтар санының аз болуы, ол перфторкөміртегі радикалының дара электронның γ - фтор ядросымен (олардың саны 12) НЭ кезіндегі пайда болған сзықтар бір – бірімен қаптасып, жалпы сзықтар санын 78 – дең азайтады.

Міне осылайша ЭПР – спектроскопия көмегімен еркін радикалдар құрамындағы галогендер бойынша оның элементтік құрылымынан мәліметтер алуға болса, ал марганец (II) ионы бойынша Каспий маңы ойпаты құмасынан мұнай қабатын табуға болады.

ӘДЕБІЕТ

- [1] Насиров Р. Жалпы және анионикалық химия. Алматы «Ғылым». 2003. 360б.
[2] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М. Высшая школа. 2001. 743с.
[3] Lee J.D. A new concise inorganic chemistry. New York, 1977, 503р.
[4] Raymond Chang. General Chemistry. New York: Higher Education. 2006, 734р.
[5] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. II том. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. 671с.
[6] Насиров Р., Матвеева Э.Ф. Приём сравнения при изучении химии элементов// Химия в школе. 2013. №10. С.49-52.
[7] Насиров Р. Д.И:Менделеевтің периодтық заңын оқыту. Алматы. Нұрай – Принт. 2015.78с.
[8] Насиров Р., Белинский Б.И., Берберова Н.Т., Бубнов Н.Н., Соловьев С.П.// Нефтяное хозяйство, 1998. №4. С.8-9.
[9] Насиров Р., Соловьев С.П. Двухвалентный марганец спутник нефтеносных горизонтов// Нефтяное хозяйство, 1992. №11. С.31-32.
[10] Насиров Р., Соловьев С.П., Стрельченко В.В., Тавризов В.Е. (1996): Патент Российской Федерации. №2068186. Бюл. №29.
[11] Насиров Р., Соловьев С.П., Стрельченко В.В., Тавризов В.Е. (1996): Патент Российской Федерации. №2068190. Бюл. №29.
[12] Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М. Высшая школа. 1969.
[13] Fessenden R.W., Schuler R.H. // J.Chem.Phys. 43. 1965. 2704.
[14] Туманский Б.Л., Соловьев С.П., Бубнов Н.Н., Постовой С., Зейфман Ю.В. Изв.АН СССР. сер.хим. 1989. 8.1929.

REFERENCES

- [1] Nasirov R. Zhalpy zhəne anorganikalıq himija. Almaty «Fylym». 2003. 360b.
[2] Ahmetov N.S. Obshchaja i neorganicheskaja himija. M. Vysshaja shkola. 2001. 743s.
[3] Lee J.D. A new concise inorganic chemistry. New York, 1977, 503r.
[4] Raymond Chang. General Chemistry. New York: Higher Education. 2006, 734p.
[5] Grinvud N., Jernsho A. Himija elementov. II tom. M.: BINOM. Laborotorija znanij. 2008. 671s.
[6] Nasirov R., Matveeva Je.F. Prijom sravnjenija pri izuchenii himii elementov// Himija v shkole. 2013. №10. S.49-52.
[7] Nasirov R. D.I:Mendeleevtih periodtyk zañyn okuty. Almaty. Nyraj – Print. 2015.78s.
[8] Nasirov R., Belinskij B.I., Berberova N.T., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P.// Neftjanoe hozjajstvo, 1998. №4. S.8-9.
[9] Nasirov R., Solodovnikov S.P. Dvuhvalentnyj marganec sputnik neftenosnyh gorizontov// Neftjanoe hozjajstvo, 1992. №11. S.31-32.
[10] Nasirov R., Solodovnikov S.P., Strel'chenko V.V., Tavrizov V.E. (1996): Patent Rossijskoj Federacii. №2068186. Bjuł. №29.
[11] Nasirov R., Solodovnikov S.P., Strel'chenko V.V., Tavrizov V.E. (1996): Patent Rossijskoj Federacii. №2068190. Bjuł. №29.
[12] Jemanujel' N.M., Knorre D.G. Kurs himicheskoy kinetiki. M. Vysshaja shkola. 1969.
[13] Fessenden R.W., Schuler R.H. // J.Chem.Phys.43.1965.2704.
[14] Tumanskij B.L., Solodovnikov S.P., Bubnov N.N., Postovoj S., Zejfman Ju.V. Izv.AN SSSR. ser.him. 1989. 8.1929.

Сравнение р- и d- элементов VII группы периодической системы и применение их парамагнитных свойств

Резюме

В данной статье, при сравнении р- и d- элементов VII группы периодической системы следует, что марганец в степени окисления +7 является аналогом хлора, с аналогичными химическими свойствами. Марганец в степени окисления +2 обладает парамагнитным свойством и в местах его аномального содержания в геологических отложениях встречаются залежи нефти. Присутствие фтор и хлорсодержащих свободных радикалов устанавливается методом ЭПР – спектроскопии, и тем самым обнаруживается их элементный состав.

Поступила 12.07.2015 г.