

NEWS**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 59 – 63

**IRON AS THE BINDING ELEMENT OF THE SUBGROUP VIIIB AND
THE SUBGROUP VIIIA IN THE D.I.MENDELEEV PERIODIC SYSTEM****R. Nasirov¹, A. D. Kalimukasheva¹, S. A. Tugaeva¹, B. K. Kuspanova²**¹Atyrau state university named after H. Dosmukhamedov, Kazakhstan,²Atyrau Institute of Oil and Gas, Kazakhstan.

Keywords: transition metals, degree of oxidation, binding element, the terms Klechkovskii, characteristic elements.

Abstract. In the article iron is regarded as a binding element between the subgroups VIIIB and VIIIA of the periodic system of D.I.Mendeleev and it is implemented as addition of the table of B.V.Nekrasov. This table can be used as an additional material in the independent work of students and undergraduates.

УДК 546.6

**Д. И. МЕНДЕЛЕЕВТІҢ ҚЫСҚА ПЕРИОДТЫ ЖҮЙЕСІНДЕ VIIIB
ЖӘНЕ VIIIA ТОПТАРЫН БАЙЛАНЫСТЫРУШЫ ЭЛЕМЕНТ – ТЕМІР****Р. Насиров¹, А. Д. Қалимұқашева¹, С. А. Тоғаева¹, Б. Қ. Құспанова²**¹Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан,²Атырау мұнай және газ институты, Қазақстан

Тірек сөздер: ауыспалы металдар, тотығу дәрежесі, байланыстыруышы элемент, Клечковскийдің ережелері, сипаттамалық элементтер.

Аннотация. Макалада Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесінде VIIIB және VIIA топтарын байланыстыруышы элемент – темір екендігі және сол сияқты Б. В. Некрасов кестесіне толықтыру енгізілді. Бұл кестені студенттер және магистранттардың жеке жұмыс жасауы кезінде қосымша материал ретінде пайдалануға болады.

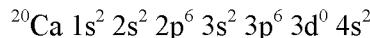
Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесі бойынша d- металдарды скандий элементінен бастап оку кезінде, олардың p- және s-элементтермен байланысына да тоқтаған жөн.

Д. И. Менделеев жасаған элементтердің периодтық жүйесіндегі I-VIII топтардың қосымша топшаларын d-элементтер құрайды. Бұлар көбінесе ауыспалы металдар деп аталады. Өйткені d-элементтер үлкен периодтарда s және p элементтері аралығында орналасқан және олардың иондары nd^x ($0 \leq x \leq 10$) күйлерінің бірімен сипатталады (мысалы, Sc^{3+} -d⁰, Zn^{2+} -d¹⁰).

Д. И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі d-элементтердің алғашқысы-III топтың қосымша топшасында орналасқан реттік нөмері z=21, скандий металы болғандықтан ауыспалы металдар химиясын осы элементтен бастауды жөн көрдік.

Бұлайша қарастыруға ең алдымен скандийден бастап келесі элементтерде олардың реттік нөмірінің өсуіне сәйкес атомдарының сыртқы қабаттағы 4s орбиталының электрондармен толық болуына қарамастан, оған көршілес ішкі қабаттағы 3d орбитальдарының Клечковскийдің 2-ші ережесіне сәйкесті (бұл ереже алғаш рет скандийде және оның топшасында қолданысқа ие болды) біртінде жаңа электронмен толуы себеп болды. Бұл жерде айта кететін жай кальций ауыспалы

металдардың бірінші қатарындағы скандийдің алдыңда тұрған s-металл. Оның атомының электрондық құрылымы:



Калий және кальций металдары атомдарының 19-шы және 20-шы электрондары бос тұрған 3d және 4p орбиталдарға орналаспай Клечковскийдің бірінші ережесіне бағынып 4s орбитальға орналасуы, s және d-металдардың электрондық құрылымдары айырмашылықтарын көрсетумен қатар, терең байланысқа негіз болады. Өйткені, келесі 10 ауыспалы металдар қатары осы электрондық құрылымның жалғасы болып табылады.

Қосымша топтардағы металдарды Д. И. Менделеев кестесіндегі скандийден бастап оқытудың тағы бір басты негізі, ол IV периодтың бұл он элементі Д. И. Менделеев кестесіндегі қосымша топтар металдарының бастапқы элементтері және олар ауыспалы металдардың бірінші қатарын түзеді.

Келесі басты негіз, ол d-металдар химиясын Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесі бойынша оқыту кезінде байқалатын d-металдардың сәйкесті негізгі топ элементтерімен электрондық құрылымдарының ұқсастықтары мен қатар физикалық және химиялық қасиеттеріндегі ерекшеліктер. Мәселен, марганец металы VIIIB және VIIIA тобының байланыстыруышы элементі. Марганец VIIIB қосымша тобының d-элементі, оның аналогтары технегий және рений. Егер де марганецтің валенттік құйін хлор мен бром салыстырсақ, онда бром хлордың аналогы болып -1, 0, +2, +3, +4 тотығу дәрежелерінде табылады, ал +7 тотығу дәрежесінде аналог емес. Керісінше хлордан өзгеше марганец өзінің тотығу дәрежесінде +7 хлордың аналогы болып табылады [1].

Сол сияқты [2, 3] жұмыста +5 тотығу дәрежесінде V-ші топтың V және P, As d- және p-элементтерінің электрондық құрылымы және түзетін қосылыстарының ұқсастықтары мен ерекшеліктері сөз болады. Сонымен қатар олардың парамагниттік қасиеттері қарастырылады.

Б. В. Некрасов [4] ұсынған кесте бойынша I-VIIA негізгі топ элементтерін қосымша топша I-VIIB элементтерінің электрондық формуласымен салыстырамыз. Оndaғы мақсат олардың арасындағы ұқсастықтары мен ерекшеліктерді ажырату. Бұнда қосылыс кезіндегі элементтердің тотығу дәрежелерін ескеру қажет.

Б. В. Некрасов ұсынған кестенің артықшылығы мұндағы Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn элементтер өздерінің ең жоғары оң тотығу дәрежесінде сипаттамалық элементтер екендігі айтылды, ал бірақ аргон элементінің триадтың қайсысымен жоғарғы тотығу дәрежесінде ұқсас екендігі айтылмаған, сонымен қатар сутегі аталған кестеде F, Cl мен бірге VIIA топқа жатқызылады. Бірақ бұларды қателік деп айту қыын, ол тек тәжірибелік дәлелдердің сол кезде аздау болуынан деп ойлау қажет. Сутегі бос қүйінде атмосфераның жоғарғы қабатында, ал қосылыс түрінде судың, саз балшықтың және кейбір минералдардың, өсімдік пен жануарлар денесінің, көмірдің және мұнайдың құрамына кіреді. Сутегі өзінің электрондық құрылымы жағынан сілтілік металдарға ұқсас, оның атомында сілтілік металдардың сыртқы қабатына ұқсас жалғыз s-электроны бар. Реакцияға тұсу кезінде ол осы дара электронын беріп, оң зарядталған ион түзеді. Сутегінің тотығу дәрежесі +1 болғандықтан, оны Д. И. Менделеевтің периодтық жүйесінде сілтілік металдар мен бірге бірінші негізгі топтың жоғарысына орналастырады. Бірақ осыған қарамастан, сутегі элементінің химиялық қасиеттері жағынан галогендерге ұқсастау. Ескерте кетер жай: ол p элемент емес және оның өзіне электронды қосып алу қабілеті фторға және хлорға қарағанда анағұрлым төмен, сондықтан оны галогендер тобына қосу дұрыс емес [5-9].

Периодтық жүйенін VIIIB тобы үш триадқа біріккен (темір, рутений және осмий триадтары)

Период	4	5	6
Элементтер	Fe, Co, Ni	Ru, Ph, Pd	Os, Ir, Pt

Басқа топтар сияқты VIII топта, негізгі VIIIA және қосымша VIIIB топшага бөлінеді. VIIIB топ элементтерін тік қатарға біріктірсек, онда олардың жеке айырмашылықтарын және өте жақын қасиеттерін білеміз. Мысалы, Fe қатары Ru, Os болады. Олардың максимал тотығу дәрежесі, групраның тік қатарының нөміріне тең. Рутений тетратотығы (RuO_4) қатты кристалды, сары түсті, ал осмий тетратотығы (OsO_4) түссіз. Екі қосылыста құшті тотықтырыштар және улы болып табылады. Бұлар қышқылды қасиеті арқасында сілтілермен әрекеттесіп кешенді қосылыстар түзеді: $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$.

Элементтер Fe Ru Os
Тотығу дәрежесі 2, 3, 4, 6, 8 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 2, 3, 4, 6, 8
Темірдің жиі кездесетін тотығу дәрежесі +2 және +3, ал көптеген туындыларында +4, +6 тотығу дәрежесін көрсетеді. Қазіргі кезде Fe (+8) темірдің тетратотығы (FeO_4) алынғаны жөнінде мәлімет бар. Бұл алқызыл түсті өте тұрақсыз қосылыс [9]. Fe, Ru, Os бұл қатар элементтерден аммиакты синтездеуде өте активті катализаторлар болып табылады. Ал, Ag және Kr (VIIIA) элементтерімен көршілес бірінші d-элемент болып табылатын VIIIB топтагы темірдің Fe электрондық құрылымын қарастырайық. Олардың атом күйіндегі және +2, +6, +8 тотығу дәрежелеріндегі электрондар саны берілген (1-кесте).

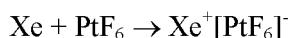
1-кесте – Темір, аргон және криптонның электрондық үйлесімін салыстыру

Тотығу дәрежесі	Fe (VIIIB)	Ar (VIIIA)	Kr (VIIIA)
0	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ⁶ 4s ²	[1s ² 2s ² 2p ⁶] 3s ² 3p ⁶	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
+2	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ⁶	[1s ² 2s ² 2p ⁶] 3s ² 3p ⁴	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
+6	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ²	[1s ² 2s ² 2p ⁶] 3s ²	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰ 4s ²
+8	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	1s ² 2s ² 2p ⁶	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰

Мұнда VIIIB топтың бастапқы d-элементі темір, ал оның аналогтары рутений және осмий. Бұлардың электрондық құрылымы және валенттіліктері бірдей. Ал, егер VIIIA негізгі тобы элементтері аргонды, криптонды VIIIB тобының элементі темірмен салыстырсақ, онда олардың электрондық құрылымын салыстыру нәтижесінде 0, +2, +6 тотығу дәрежелері үшін криптон аргонның аналогы, ал +8 тотығу дәрежесі үшін олар аналог еместігі белгілі. Оған көрісінше бұл максимал валенттілікте темір аргонның аналогы. Міне, бұл бізге темір металы VIIIA және VIIIB топтарын байланыстыруышы элемент екендігіне күмән келтірмейді (+8 тотығу дәрежесінде).

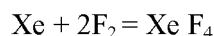
Ксенон химиясы басқа инертті газдарға қарағанда біршама дамыған: оның тотығу дәрежесі +1 ден +8-ге дейін өзгереді.

Химия ғылымының даму тарихында көптеген уақыт бойы инертті газдардың реакцияға тұсу қабылеті жоқ деп есептелгенмен 1962 жылы Канада химигі Н. Берллетт PtF_6 буымен Xe тотықтырып қызығылт сары түсті қатты өнімді синтезден күтпеген жаналық ашты [10].

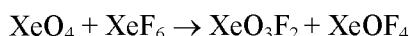


Мұнда PtF_6 ксенонның бір электронын өзіне қосып алады. Әрине, VIIIB топшаның қосылысы PtF_6 химиялық қасиетін ауада да зерттей отырып, оның қоныр-қызығылт түсі өзгеріп, нәтижесінде $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ түзілетінін байқады. Оның себебі оттек молекуласының иондалу энергиясымен ксенонның иондалу энергиясы шамалас ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e^-$, иондалу энергиясы 1135 кДж/моль). Сондықтан да оттек гексафтороплатинатына ұқсас ксенон гексафтороплатинаты түзіледі.

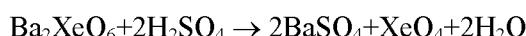
Іле шала ксенон не криптонды қыздырғанда фтормен орнықты қосылыс түзілетіні анықталды:



Ал, ксенонның жоғарғы тотығу дәрежесі +8 белгілі болған соң [10]:



оны VIIIA топқа жатқызыды, сейтіп нөльдік топ жойылды. Ксенон тетратотығын (+8) ксенат тотығына (+8) сусыз H_2SO_4 әсер етіп белме жағдайында алуға болады:



XeO_4 толығымен зерттелген жоқ, бірақ электронография және ИК-спектрокопиялық зерттеулер оның молекуласында OsO_4 , RuO_4 сияқты тетраэдрлік құрылымға ие болатындығын көрсетті.

2-кесте. Б.В. Некрасов бойынша элементтердің периодтық жүйесі

Группалар								Периодтар										
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	He	Ar									
H																		
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne											
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
1	2	3																

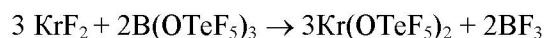
Триадтар

Аналогтар қатары

Ксенонның туындылары (+6) – күшті тотықтырыштар. Егерде оларға оданда күштірек тотықтырыштарменен әсер етсек, онда түзілген қосылыстардағы ксенон +8 тотығу дәрежесіне ие болады. Бұндай қосылыстарға ксенонның тетра тотығы XeO_4 және екіфториді тотығы XeO_3F_2 жатады. Бұларда OsO_4 және RuO_4 сияқты қышқылды қосылыстар.

Неон мен аргонға қарағанда криптон тобының асыл газдары ксенон мен радонның белсенділігі олардың атомдарының төмөн ионизация потенциалынан болу керек деп түсінү қажет және олардың атомдарының үлкен мөлшерімен, сол сияқты $\text{He}-\text{Ne}-\text{Ar}-\text{Kr}-\text{Xe}$ қатарында поляризациялану дәрежесінің өсуімен түсіндіріледі. Өзінің иондалу энергиясының (15,76 эВ) жоғарылығынан аргонның электрондық құрылымы өте орнықты, сондықтанда одан валенттік қосылыстар алу өте қыын.

Не, Не және Ar үшін орнықты қосылыстар белгісіз [5]. Ал, асыл газ криптон үшін химиялық қосылыстар ксенонға қарағанда азырақ. Криptonның фторлы қосылыстарынан KrF_2 , KrF_4 басқа, ЯМР-спектроскопия көмегімен ^{19}F , ^{17}O ядролары бойынша алғаш рет құрамында Kr-O байланысы бар қосылыс синтезі бақыланды [12]:



Өзінің салыстырмалы түрде атом (молекула) мөлшерінің үлкендігіне байланысты, аргон гелий мен неонға қарағанда молекула аралық байланыстар түзуге өте икемді.

Ar, Kr және Xe үшін гидрохинон $1,4-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ және сумен клатратты қосылыстары белгілі болды. Клатраттар инертті газдарды сақтау үшін пайдаланылды.

VIII және V топта болған жайларға үқсас III, IV, VI, VII, I және II топтардағы Si, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn – элементтер байланыстыруыш элементтер екендігі дәлелденді [1, 13, 14]. Осы айтылғандарды ескеріп, Б. В. Некрасов кестесіне (2-кесте) толықтыру енгізіп, оны студенттер және магистранттармен жеке жұмыс жасау кезінде қосынша материал ретінде пайдаланамыз.

Бұл кестені пайдаланып, элементтердің Д. И. Менделеев жасаған қысқа түрдегі периодтық жүйесі құрылымы заңдылығына теориялық түсінік беруге болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Насиров Р. Периодтық жүйенің VII тобының р- және d-элементтерін бір-бірімен салыстыру және олардың paramagnittik қасиеттерінің қолданылуы// Доклады НАН РК, 2015. №4. С.95-100.
- [2] Насиров Р. Жұбандық А.С. Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесіндегі V топтың р- және d-элементінің elektronдық құрылымын және қасиеттерін салыстыру// Известия НАН РК, Сер. химии и технологии. 2013. №3. С.44-51.
- [3] Насиров Р., Матвеева Э.Ф. Приём сравнения при изучении химии элементов// Химия в школе. 2013. №10. С.49-52.
- [4] Некрасов Б.В. Учебник общей химии (4-е изд., перераб.) М.: Химия, 1981. 560 с.
- [5] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. 2 том. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. 671с.
- [6] Глинка Н.Л. Общая химия. Ленинград. Химия. 1987. 702 с.
- [7] Бірімжанов Б.А., Нұрахметов Н. Жалпы химия. Алматы. Ана тілі.1991. 639 б.
- [8] Насиров Р. Жалпы және анорганикалық химия. Алматы «Ғылым». 2003. 360б.
- [9] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М. Высшая школа. 2001. 743с.
- [10] Bartlett N. Proc.Chem.Soc., 218 (1962).
- [11] Huston J.L. Inorg. Chem., 21.685-688 (1982)
- [12] J.C.P. Saunders, C.J. Schobilingen. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1576-1578(1989).
- [13] Құспанова Б.К., Насиров Р., Баймұқашева Ф.Қ. IA negizgi top zhәne IV kosymsha topsha jelementteriniң paramagnittik қасиеттері және оларды пайдалану// Известия НАН РК, Сер. химии и технологии. 2015. №4. С.61-65.
- [14] Насиров Р. Жоғарғы оқу орындарының химия мамандығы студенттеріне қосымша топ металдары химиясын оқыту// Известия НАН РК, Сер. химии и технологии. 2015. №4. С.66-71.

REFERENCES

- [1] Nasirov R. Periodtyk zhyjeniň VII tobupuň r- zhәne d-jelementterin bir-birimen salystyru zhәne olardyn paramagnittik қasietteriniң koldanyluy// Doklady NAN RK, 2015. №4. S.95-100.
- [2] Nasirov R. Zhymbandyq A.S. D.I.Mendeleevtiң periodtyk zhyjesindegi V toptun r- zhәne d-jelementiniң elektronдық құтулымын zhәne қasietterin salystyru// Izvestija NAN RK, Ser. himii i tehnologii. 2013. №3. S.44-51.
- [3] Nasirov R., Matveeva Je.F. Prijom sravnjenija pri izuchenii himii jelementov// Himija v shkole. 2013.№10. S.49-52.
- [4] Nekrasov B.V. Uchebnik obshhej himii (4-e izd., pererab.) M.: Himija, 1981. 560 s.
- [5] Grinvud N., Jernsho A. Himija jelementov. 2 tom. M.: BINOM. Laborotorija znanij. 2008. 671s.
- [6] Glinka N.L. Obshhaja himija. Leningrad. Himija. 1987. 702 s.
- [7] Birimzhanov B.A., Nyrahemetov N. Zhalpy himija. Almaty. Ana tili.1991. 639 b.
- [8] Nasirov R. Zhalpy zhәne anorganikalық himija. Almaty «Fylym». 2003. 360b.
- [9] Ahmetov N.S. Obshhaja i neorganicheskaja himija. M. Vysshaja shkola. 2001. 743s.
- [10] Bartlett N. Proc.Chem.Soc., 218 (1962).
- [11] Nuston J.L. Inorg. Chem., 21.685-688 (1982)
- [12] J.C.P. Saunders, C.J. Schobilingen. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1576-1578(1989).
- [13] Құспанова Б.К., Насиров Р., Ваймұқашева Ф.Қ. IA negizgi top zhәne IV kosymsha topsha jelementteriniң paramagnittik қasietteri zhәne olardy pajdalanyu// Izvestija NAN RK, Ser. himii i tehnologii. 2015. №4. S.61-65.
- [14] Nasirov R. Zhofarfy oku oryndarynyň himija mamandyfy studentterine қosymsha top metaldary himijasyn okytu // Izvestija NAN RK, Ser. himii i tehnologii. 2015. №4. S.66-71.

**ЖЕЛЕЗО КАК СВЯЗУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ В ПОДГРУППЕ VIII^B И ПОДГРУППЕ VIII^A
В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Р. Насиров¹, А. Д. Калимукашева¹, С. А. Тогаева¹, Б. К. Куспанова²

¹Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамбетова, Казахстан,

²Атырауский институт нефти и газа, Казахстан

Ключевые слова: переходные металы, степень окисление, связывающий элемент, правила Клечковского, характеристические элементы.

Аннотация. В статье железо рассматривается как связующий элемент между подгруппой VIII^A и подгруппой VIII^B в периодической системе Д. И. Менделеева и внедряется как дополнение в таблицу Б. В. Некрасова. Данную таблицу можно использовать в качестве дополнительного материала в самостоятельной работе студентов и магистрантов.

Поступила 03.12.2015г.