

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

ISSN 2224-5227

Volume 1, Number 311 (2017), 107 – 111

R. NasirovAtyrau State University named after Kh.Dosmukhamedov
rnasirov.48@mail.ru**BINDING d-ELEMENTS OF THE 4TH PERIOD I-VIII
GROUPS OF THE PERIODIC SYSTEM**

Abstract. This article briefly reviews the connecting d-elements of the fourth period I-VIII groups of the periodic system. Also compares the main elements of the group VIIIA and VIIB transition group, their properties and electronic formulas. In its highest oxidation state these elements in the composition of the respective compounds have similar properties (XeO_4 and FeO_4).

Keywords: binding elements, d - elements, oxidation state, the terms of Klechkovskii, the characteristic elements.

УДК 546.6

Р. Насиров

Атырауский государственный университет им.Х.Досмухамедова

**О СВЯЗЫВАЮЩИХ d-ЭЛЕМЕНТАХ I-VIII ГРУПП 4-ГО ПЕРИОДА
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Аннотация. В статье вкратце рассматриваются связывающие d-элементы четвертого периода I-VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева. Сравниваются элементы VIIIA главной группы и VIIB побочной группы, их электронные формулы и свойства. В своей высшей степени окисления эти элементы в составе соответствующих соединений близки по свойствам (XeO_4 и FeO_4).

Ключевые слова: связывающие элементы, d-элементы, степень окисления, правило Клечковского, характеристические элементы.

При изучении d-элементов периодической системы Д.И. Менделеева, необходимо остановиться на их связи p- и s- элементами. Они называются переходными и расположены в больших периодах между p- и s- элементами, ионы которых характеризуются одним из состояний nd^x ($0 \leq x \leq 10$) (например, $\text{Sc}^{3+} - d^0$, $\text{Zn}^{2+} - d^{10}$).

Скандий и его аналоги в соответствующих периодах являются первыми d-элементами. У них начинает заполняться предвнешний слой. В отличие от других d-элементов для скандия и его аналогов характерна степень окисления +3. По своему химическому поведению скандий похож одновременно и на алюминий. Формула высшего оксида скандия- Sc_2O_3 проявляет основные свойства – $\text{Sc}(\text{OH})_3$. По электронному строению внешнего энергетического слоя скандий полностью соответствует второму правилу Клечковского. Следовательно, его валентные электроны находятся на 4s – и 3d- под уровнях. Поэтому высшая степень окисления равна +3, что соответствует номеру группы. Причем электронное строение атома заканчивается s-электронами, поэтому этот элемент проявляет металлические свойства. Остальные 9 d-элементы IV периода являются продолжением этого электронного слоя. Эти d-элементы в своем периоде первыми d-элементами, то есть у них начинают заполняться d - орбитали, завершается у атома Zn.

Часто используется так называемый длинный вариант периодической системы, предложенный Б.В. Некрасовым [1]. В этом варианте периоды не делят на части, а записывают полностью в

одну строчку. Сходные элементы соединяют прямыми линиями. Здесь необходимо сравнить степень окисления элементов, отвечающей номеру группы периодической системы. Основным достижением Б.В. Некрасова является то, что он установил Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn при максимальной валентности характеристические элементы, но осталось неопределенным, какие элементы триады являются аналогами для инертных газов при их максимальной степени окисления. Кроме того, в его таблице (рис.1) атом водорода вместе сF, Cl относится к VIIA группе[1].

Однако это ошибочным считать нельзя, так как экспериментальных фактов в то время было недостаточно.

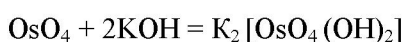
Водород по своему электронному состоянию аналогичен щелочным металлам, так как имеет электронную конфигурацию $1s^1$. В соответствии с электронным строением он должен находиться в первой группе периодической системы. Водород находится в свободном состоянии в верхних слоях атмосферы, а в виде соединения входит в состав воды, глины и минералов, в организме растений и животных, угля, торфа, нефти и т.д. По некоторым своим свойствам, например, по восстановительной способности, он имеет сходство с s-элементами первой группы. Способность принимать один электрон по сравнению с фтором и хлором низкая, в то же время водород не относится к p-элементам, поэтому его относят к IA группе (рис.1) [2-4].

В периодической системе ряд элементов объединяются в триады (триады железа, рутения и осмия). Внутри триады свойства элементов близки. В эту группу входит три триады металлов (девять d-элементов)

Период	4	5	6
Элементы	Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd	Os, Ir, Pt

и благородные газы, завершающие каждый период. Так же как и любой другой, члены VIII группы могут быть разделены на главную VIIIA- и побочную VIIIB – подгруппы.

В подгруппу железа входит рутений и осмий- каждый в своем периоде являются d-элементами, у которых начинается заполнение d- орбиталей предвнешнего слоя электроном. Максимальная степень окисления (+8) равна номеру группы периодической системы. Для железа наиболее характерны степени окисления +2 и +3, известны также производные железа, в которых степень окисления равна +4, +6 и +8. Имеются сведения о получении оксида железа - FeO_4 (+8). Это очень неустойчивое летучее соединение розового цвета[2]. Тетраоксиды осмия и рутения ядовиты. Благодаря кислотным свойствам OsO_4 при взаимодействии с основными соединениями:



образуются комплексы.

Элементы Fe Ru Os			
Степень	2, 3, 4,	2, 3, 4,	2, 3, 4,
Окисления	6, 8	5, 6, 7, 8	6, 8

По вертикалям первый d – элемент VIIIB группы – это железо(IV-й период), затем следует рутений (V-й период) и осмий (VI-й период). Их электронные конфигурации внешней оболочки у атомов Fe $[Ar]3d^64s^2$, Ru $[Kr] 4d^75s^1$ и Os $[Xe] 4f^{14}5d^66s^2$.

Между элементами вертикальных столбцов проявляются отдельные черты и более близкого сходства. Например, члены ряда Fe,Ru и Os являются особенно активными катализаторами при синтезе аммиака из элементов водорода и азота.

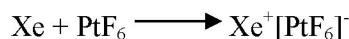
Если сопоставить VIIIB подгруппу элементов железа с валентными состояниями аргона, криптона VIIIA главной подгруппы, то аргон в степенях окисления 0, +2, +6 является аналогом криптона, а в степени окисления +8 Ag не будет аналогом криптона. Напротив, в низких степенях окисления железо отличается от аргона, а в степени окисления +8 железо является неполным аналогом аргона (см. таб.1). Приводятся электронные конфигурации Fe, Agи Kг в атомарном состоянии и степенях окисления +2, +6 и +8 (таб.1). Железо является как бы связующим

элементом между подгруппой VIIIA и подгруппой VIIIB по электронным конфигурациям при валентности, отвечающей номеру группы периодической системы.

Таблица 1 - Сравнение электронных конфигураций элементов железа, аргона и криптона VIII – группы

Степень окисления	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	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10}$

До недавнего времени считали, что благородные газы вообще не способны вступать в химические реакции и помещали их в «нулевую» группу периодической системы Д.И. Менделеева, где и должны были находиться элементы с «нулевой» валентностью. В 1962 году Канадский химик Н. Бертлетт удалось получить соединения инертных газов с фтором [5]:



Здесь PtF_6 отнимает одного электрона от ксенона. Исследуя химические свойства PtF_6 соединений VIIIB группы, Н.Бертлетт заметил, что при длительном выдерживании на воздухе он меняет цвет, в результате образуется $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$. Причина этого - первая энергия ионизации ксенона сравнима по величине с энергией ионизации молекулярного кислорода (1175 кДж/моль для $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e^-$). Поэтому в данном случае подобно к оксогексафторплатинату образуется ксенонгексафторплатинат.

Через несколько месяцев в других лабораториях были синтезированы XeF_4 и XeF_2 [6].

Как известно, что степень окисления ксенона равна (+8) [7].



ксенон относился к VIIIA группе.

Тетраоксид получают действием безводной H_2SO_4 на оксоксенат (+8) бария при комнатной температуре:

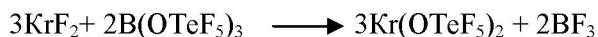


XeO_4 в обычных условиях газ изучен пока недостаточно, но данные электронографии и ИК-спектроскопии указывают на то, что его молекула тетраэдрическая. Его строение аналогично тетраэдрическому строению OsO_4 , RuO_4 . Производные ксенона (+6) – сильные окислители. Однако при действии на них еще более сильных окислителей можно получить соединения со степенью окисленности (+8). Из подобных соединений известны ксеноноктафторид XeF_8 , ксенонтетраоксид XeO_4 и ксеноноксиdifторид XeO_3F_2 . Эти соединения подобны кислотным соединениям OsO_4 и RuO_4 .

Элементы подгруппы криптона - криптон Kr, ксенон Xe, радон Rn характеризуются меньшей энергией ионизации атомов, чем типичные элементы неона и аргона VIIIB группы. Поэтому элементы подгруппы криптона дают соединения обычного типа. И в этом направлении элементы подгруппы криптона отличаются от других благородных газов большими размерами атомов (молекул) и большой поляризуемостью в ряду атомов He-Ne-Ar-Kr-Xe. Вследствии большой устойчивости электронной структуры атома (энергия ионизации 15,76эВ) соединения валентного типа для аргона не получены.

Для He, Ne и Ar устойчивые соединения неизвестны [8]. А следующий благородный газ – криптон имеет химические соединения, но их значительно меньше, чем у ксенона. Помимо KrF_2 ,

KrF₄, образование первых соединений, содержащих связи Kr-O, было зафиксировано [9] методом ЯМР – спектроскопии (¹⁹F, ¹⁷O) для контроля за синтезом устойчивого соединения [Kr(OTeF₅)₂]:



Группы

I II III IV V VI VII VIII

1 H He 1

2 Li Be B C N O F Ne 2

3 Na Mg Al Si P S Cl Ar 3

Периоды

Триады

4 K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr 4

5 Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe 5

6 Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn 6

7 Fr Ra Ac 7

1 2 3

Ряды аналогов

Рисунок 1 - Дополнение к длинному варианту периодической системе, предложенный Б.В. Некрасовым

Имея относительно больший размер атома, аргон более склонен к образованию межмолекулярных связей, чем гелий и неон. Поэтому наиболее известны клатраты, образованные Ar, Kr и Xe с гидрохиноном 1,4-C₆H₄(OH)₂ образованию межмолекулярных связей, чем гелий и неон. Поэтому наиболее известны клатраты, образованные Ar, Kr и Xe с гидрохиноном 1,4-C₆H₄(OH)₂ и водой. Клатраты могут служить для хранения запасов благородных газов.

Можно предположить что железо является связующим элементом между подгруппой VIIIВ и подгруппой VIIА при максимальной валентности (+8). Feи Ar при максимальной валентности (+8) соединены мельким пунктиром (рис.1). Для остальных III, IV, V, VI, VII, IIи I групп четвертого периода связующими элементами являются Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn [1, 10, 11].

Вещества, образованные элементами главных и побочных подгрупп, в ряде случаев отличаются своими свойствами. Однако в высшей степени окисления их свойства близки. Например, VIIА – подгруппа – галогены-окислители, VIIIВ – подгруппа – металлы-восстановители. Однако в своей высшей степени окисления эти элементы в составе соответствующих соединений близки по свойствам [11]. Так, галогены и металлы VII группы в высшей степени окисления образуют сильные кислоты: тетраоксохлорат (+7) водорода HClO₄ и тетраоксоманганат (+7) водорода HMnO₄, которые являются также сильнейшими окислителями.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Некрасов Б.В. Учебник общей химии (4-е изд., перераб.) М.: Химия, 1981. 560 с.
- [2] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М. Высшая школа. 2001. 743с.
- [3] Глинка Н.Л. Общая химия. Ленинград. Химия. 1987. 702 с.
- [4] Насиров Р. Общая и неорганическая химия. Алматы «Ғылым». 2003. 360с.
- [5] Bartlett N. Proc.Chem.Soc., 218 (1962).
- [6] Claassen H.H., Selig H., Malm J.G. J. Am. Chem. Soc., 84. 3593 (1962).
- [7] Huston J.L. Inorg. Chem., 21.685-688 (1982)

- [8] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. 2 том. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. 671с.
[9] J.C.P. Saunders, C.J. Schobilgen. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1576-1578(1989).
[10] Насиров Р., Матвеева Э.Ф. Приём сравнения при изучении химии элементов// Химия в школе. 2013. №10. С.49-52.
[11] Насиров Р. Сравнение p- и d- элементов VII групп периодической системы и применение их парамагнитных свойств // Доклады НАН РК. 2015. №4. С. 95-100.

REFERENCES

- [1] Nekrasov B.V. Uchebnik obshhej himii (4-e izd., pererab.) M.: Himija, 1981. 560 s.
[2] Ahmetov N.S. Obshhaja i neorganicheskaja himija. M. Vysshaja shkola. 2001. 743s.
[3] Glinka N.L. Obshhaja himija. Leningrad. Himija. 1987. 702 s.
[4] Nasirov R. Obshhaja i neorganicheskaja himija. Almaty «Fylym». 2003. 360с.
[5] Bartlett N. Proc.Chem.Soc., 218 (1962).
[6] Claassen H.H., Selig H., Malm J.G. J. Am. Chem. Soc., 84. 3593 (1962).
[7] Nuston J.L. Inorg. Chem., 21.685-688 (1982)
[8] Grinvud N., Jernsho A. Himija jelementov. 2 tom. M.: BINOM. Laborotorija znaniy. 2008. 671s.
[9] J.C.P. Saunders, C.J. Schobilgen. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1576-1578(1989).
[10] Nasirov R., Matveeva Je.F. Prijom sravnenija pri izuchenii himii jelementov// Himija v shkole. 2013. №10. S.49-52.
[11] Nasirov R. Sravnenie p- id- jelementov VII grupp periodicheskoj sistemy i primenenie ih paramagnitnyh svojstv //Doklady NAN RK. 2015. №4. S. 95-100.

ӘОЖ: 546.6

Р. Насиров

Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау қ., Қазақстан

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВТИҢ ПЕРИОДТЫҚ СИСТЕМАСЫНДАҒЫ IV - ПЕРИОДЫНЫҢ БАЙЛАНЫСТЫРУШЫ d - ЭЛЕМЕНТТЕРІ

Аннотация. Мақалада Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесінің IV-периодындағы I – VIII топтардың негізгі және қосымша топтарындағы элементтер қарастырылды. Мұнда VIII А негізгі және VIII В қосымша топша элементтерінің электрондық құрылымы және қасиеттері салыстырылып, олардың жоғарғы тотығу дәрежесінде (+8) қосылыстарының ұқсастығы тағайындалды (XeO_4 және FeO_4).

Түйін сөздер: байланыстырушы элемент, d - элемент, тотығу дәрежесі, Клечковскийдің ережелері, сипаттамалық элементтер.