

МЕТАЛЛУРГИЯ ВА МАВОДШИНОСӢ - МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ - METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE

УДК: 669÷665.64÷628.166÷544.473÷504.75

DOI: 10.65599/ENG1224

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.А. Иззатуллоев

Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан

В данной статье приведены результаты прогноза каталитической активности химических элементов на основании применения положений периодического закона Д.И. Менделеева и кристаллохимической теории наследственности в неорганической природе. Установлено, что порядковый номер, расположение химического элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева и наличие соответствующего генетического кода позволяют заведомо прогнозировать каталитическую активность его двойных соединений. На основании полученных результатов установлен ряд критериев, облегчающий выбор веществ-катализаторов для внедрения в различные отрасли промышленности. Это позволило авторам предложить составы более четырех тысяч соединений, которые должны проявлять каталитическую активность.

Ключевые слова: химические элементы, порядковый номер, Периодическая система Д.И. Менделеева, период, группа, подгруппа, прогноз каталитической активности, вертикальные, горизонтальные и диагональные аналогии элементов.

ОИД БА ФАӢОЛНОКИИ КАТАЛИТИКИИ ЭЛЕМЕНТӢОИ СИСТЕМАИ ДАВРИИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВ

Т.Ҷ. Чураев, Э.Р. Газизова, М.А. Иззатуллоев

Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ, ш. Душанбе, Ҷумҳурии Тоҷикистон

Дар мақолаи мазкур натиҷаҳои пешгӯии фаъолнокии каталитикии элементҳои химиявӣ дар асоси татбиқи қонунҳои ҷадвали даврии Д.И. Менделеев ва назарияи кристаллохимиявии ирсият дар табиати ғайриорганикӣ оварда шудаанд. Муайян гардид, ки рақами тартибӣ, ҷойгиршавии элементҳои химиявӣ дар Системаи даврии Д.И. Менделеев ва мавҷудияти коди генетикии мувофиқ имкон медиҳанд фаъолнокии каталитикии пайвастагиҳои дучандаи он пешгӯӣ карда шаванд. Дар асоси натиҷаҳои бадастомада як қатор меъёрҳо муайян карда шуданд, ки интиҳоби моддаҳои катализаторро барои татбиқ дар соҳаҳои гуногуни саноат осон мегардонанд. Ин ба муаллифони имкон дод, ки таркиби зиёда аз чор ҳазор пайвастагиро пешниҳод намоянд, ки бояд фаъолнокии каталитикӣ нишон диҳанд.

Калидвожаҳо: элементҳои химиявӣ, рақами тартибӣ, элементҳои системаи даврии Д.И. Менделеев, давр, ғурӯҳ, зерғурӯҳ, пешгӯии фаъолнокии каталитикӣ, монандиҳои амудӣ, уфуқӣ ва диагоналии элементҳо.

ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE ELEMENTS OF D. I. MENDELEEV'S PERIODIC SYSTEM

T.J. Juraev, E.R. Gazizova, M.A. Izzatulloev

Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan

This article presents the results of predicting the catalytic activity of chemical elements based on the application of the principles of D. I. Mendeleev's Periodic Law and the crystal-chemical theory of heredity in inorganic nature. It has been established that the atomic number, the position of a chemical element in D. I. Mendeleev's Periodic Table, and the presence of a corresponding genetic code make it possible to predict in advance the catalytic activity of its binary compounds. Based on the obtained results, a number of criteria have been developed to facilitate the selection of catalyst substances for implementation in various branches of industry. This enabled the authors to propose the compositions of more than four thousand compounds that are expected to exhibit catalytic activity.

Keywords: chemical elements, atomic number, D. I. Mendeleev's Periodic Table, period, group, subgroup, prediction of catalytic activity, vertical, horizontal, and diagonal analogies of elements.

Введение

Распределение химических элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева (ПС) сравнимо с математическим упорядочением множества её составляющих [1, 2], при котором каждый порядковый номер нового элемента отвечает за его важные характеристики. Они в свою очередь могут быть заведомо определены и в соединениях, образуемых им с другими элементами. Исходя из того, что порядковый номер отвечает за заряд ядра и общее число электронов элемента по атомным орбиталям, можно ориентируясь на их показания определить валентную структуру атома, позволяющую прогнозировать все физико-химические свойства его обладателя. Учитывая прямую взаимосвязь между номером и положением химического элемента в ПС с его свойствами [3, 4],

существует вероятность составить относительно полную картину о химической природе элемента и образуемых им соединений, что легло в основу периодического закона, примененного с большим успехом Д.И. Менделеевым.

Методика и результаты исследований

Теоретический фундамент для предсказания неизвестных свойств элементов и их соединений состоит в общности квантово-механических принципов электронного строения атомов (и молекул). В связи с этим актуальной становится разработка методики прогноза каталитической активности элементов ПС с использованием кристаллохимической теории наследственности (КХТН) в неорганической природе, предложенной и распространенной нами для прогноза каталитической активности и др. свойств химических веществ. Было установлено [5], что каталитическую активность проявляют как простые, так и сложные неорганические и органические химические вещества. Согласно КХТН в качестве материальных носителей информации представляются химико-структурированные единицы наследственности (ХСЕН) – гены в виде тетраэдрических (ТЭ) и октаэдрических (ОЭ) гибридных орбиталей с определённой электронной конфигурацией с четырьмя sp^3 -, sd^3 -, sp^2d - и шестью s^2p^4 -, s^2d^4 -, spd^4 -, sp^3d^2 -эквивалентными связями, углами между ними в 109.5° и 90° и координационными числами (КЧ) 4 и 6, соответственно. Они являются ближним порядком в кристалле, энергетически выгодными формами при структурообразовании и генетическим кодом наследственной информации каталитической активности веществ [5].

На основе методики прогноза каталитических свойств химических веществ разработан следующий ряд критериев, характеризующих склонность элементов к проявлению каталитической активности, которая, аналогично многим другим характеристикам, является периодическим свойством элемента, зависящем от его положения в ПС, где проявляются вертикальные, горизонтальные и диагональные аналогии:

- чистые элементы IVB (C, Si, Ge, Sn) и VIIIB (He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn) групп ПС, отличающиеся от других элементов своим стабильным электронным строением и кристаллизующиеся в ТЭ-кой и ОЭ-кой конфигурациях гибридных орбиталей с КЧ 4 и 6, соответственно, заведомо обладая генетическим кодом, проявляют каталитическую активность;

- чистые металлы ПС практически не проявляют каталитическую активность, так как их кристаллы не имеют генетического кода;

- чистые элементы ПС при взаимодействии с другими элементами образуют сплавы (механические смеси, твердые растворы, химические соединения и промежуточные фазы), кристаллы которых могут приобретать соответствующий генетический код и проявлять каталитическую активность;

- чистые элементы ПС, имеющие магические числа, а их атомные ядра, отличающиеся значительно более стабильной и прочной связью, чем другие ядра (например, 2-He, 8-O, 20-Ca, 28-Ni, 82-Pb) в соединениях приобретают соответствующий генетический код и проявляют каталитическую активность.

Рисунок 1 – ПТ с двумя осями [6]

Figure 1 – Two-axis periodic table [6]

Вышеупомянутые элементы IVB и VIIIB групп ПС образуют две вертикальные аналогии, одна из которых принадлежит подгруппе углерода, а другая – благородных газов. Наличие отличительных характеристик в электронном строении этих элементов стало поводом изображения ПС в виде двух «осей» (рис. 1).

В свою очередь, этот признак помогает эмпирически прогнозировать по правилу «поперечного замещения» [6] состав образования двухкомпонентных эквивалентных полновалентных четырехэлектронных соединений (ПЧЭС) между элементами, расположенными вокруг этих осей [7, 8], например, A^1B^7 (LiH, NaF, KCl, RbBr и др.), A^2B^6 (BeO, MgO, CaO, SrO и др.), A^3B^5 (BN, AlP, GaAs, InSb и др.). Образовавшиеся ПЧЭС, имитирующие характеристики элементов IVB и VIIIB групп ПТ и являющиеся их аналогами, имеют соответствующий генетический код и проявляют каталитическую активность.

Еще более удобной для рассмотрения образования подобных соединений является ПС с расположением элементов по спирали (рис. 2), в которой обе оси находятся одна над другой [6]. Справа на рисунке 2 расположены общие анионы элементов для прогнозируемых ПЧЭС. Слева находятся их катионы. Катионы, расположившиеся в верхней части рисунка, образуют соединения с ОЭ конфигурацией, а в нижней части – катионы, образующие соединения с ТЭ конфигурацией генетического кода. В результате взаимодействия оба атома соединения приобретают конфигурацию элементарных прототипов элементов VIIIB и IVB групп. Лантаниды и актиниды участвуют в образовании подобных соединений, проявляя горизонтальные аналогии. Переходные металлы (ПМ) IVA-VIIA групп не участвуют в образовании ПЧЭС. Палладий и платина, имеющие большие энергии связи и схожее с элементами VIIIB группы электронное строение, также могут быть предельными прототипами ПЧЭС [9]. Оценка количества ПЧЭС при учете только характеристичной валентности элементов ПТ составила 4555 соединений [8], которые должны проявлять каталитическую активность.

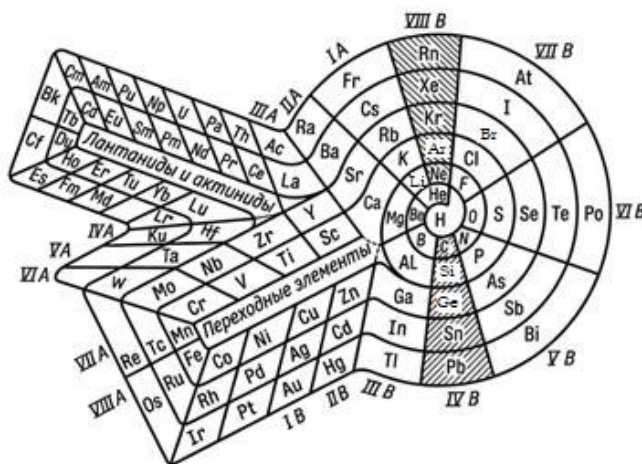


Рисунок 2 – ПС с расположением элементов по спирали [6]

Figure 2 – Substation with a spiral arrangement of elements [6]

Уникальное расположение водорода в ПС, где он занял место сразу в двух группах (IA и VIIB) и ещё в самом центре по спирали (рис. 2), указывает на его универсальные свойства быть одновременно элементарным прототипом элементов IVB и VIIIB групп, а также участником двухкомпонентных ПЧЭС как катион H^+ (галогеноводород) и как анион H^- (гидрид), катализирующий многие химические реакции. Это подтверждает тот факт, что в водных и других растворителях присутствуют гидратированные и сольватированные протоны с ТЭ и ОЭ конфигурациями гибридной орбитали с КЧ 4 и 6 в зависимости от концентрации растворителя. Проще говоря, ионы водорода H^+ и H^- тоже обладают генетическим кодом [10], поэтому они проявляют каталитическую активность.

Известно [9-11], что при комнатной температуре водород, взаимодействуя со многими металлами ПС, образует прочные тонкие пленки гидридов на их поверхностях. Оказалось, что они

проявляют каталитическую активность. При вынесении такого утверждения мы склонялись на результаты нейтронографического анализа, с помощью которого у гидридов установили [9-11] ГЦК структуру типа NaCl, обладающую ближним порядком, указывающим на наличие в них генетического кода с ОЭ конфигурацией гибридной орбитали и $KЧ = 6$. Поэтому многие каталитические процессы с участием металлических катализаторов протекают не на поверхности металла, а на поверхности прочной пленки твердого раствора или химического соединения гидрида металла.

Помимо сходства, проявляемого химическими элементами в вертикальных и горизонтальных столбцах ПС существует аналогия в свойствах элементов, расположенных на ее диагональных сечениях, которые могут образовывать химические соединения, приобретающие соответствующий генетический код и проявляющие каталитическую активность в химических реакциях. Так, ХСЕН с ТЭ конфигурацией присутствуют в сплавах систем щелочных и щелочноземельных металлов IA и IIA групп с элементами IV и III подгрупп (C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In и Tl), соответственно. В структурах NaSi, BaSi₂, KGe, KSn, Na₂Tl установлено [12] наличие ХСЕН с ТЭ конфигурацией. В двойных сплавах переходных металлов с Al, B, C, P, N, O и S могут образовываться химические соединения, например: алюминиды MeAl₃ структурного типа TiAl₃ с ТЭ кофигурацией генетического кода (КГК) ближнего порядка (табл. 1); дибориды MeB₂ типа AlB₂ с ОЭ КГК (табл. 2); монокарбиды MeC типа NaCl с ОЭ КГК (табл. 3); монофосфиды MeP типа сфалерита ZnS с ТЭ КГК и типа NaCl с ОЭ КГК; моноксиды MeO типа NaCl с ОЭ КГК; моносulfиды MeS типа NaCl с ОЭ КГК.

Таблица 1 – Характеристики генетического кода кристаллов алюминидов, для которых прогнозируются свойства катализаторов

Table 1 – Genetic code characteristics of aluminide crystals predicted to exhibit catalytic properties

Соединение	Алюминид					
	титана	циркония	ванадия	тантала	ниобия	хрома
Химическая формула	TiAl ₃	ZrAl ₃	VAI ₃	TaAl ₃	NbAl ₃	CrAl ₃
Структурный тип (дальний порядок)	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК
Конфигурация генетического кода (ближний порядок)	ТЭ	ТЭ	ТЭ	ТЭ	ТЭ	ТЭ
Координационное число	4	4	4	4	4	4
Тетраэдрический угол	109.5°	109.5°	109.5°	109.5°	109.5°	109.5°
Теплота образования из элементов, ΔH_{298} в Кдж/моль	146.3	–	108.68	109.51	118.71	50.16
Температура плавления, $T_{пл}$ в К	1628	1853	1633	1900	2023	1213

Таблица 2 – Характеристики генетического кода кристаллов боридов, для которых прогнозируются свойства катализаторов

Table 2 – Genetic code characteristics of boride crystals predicted to exhibit catalytic properties

Соединение	Борид						
	Al	Ti	Zr	Nb	Ta	V	Cr
Химическая формула	AlB ₂	TiB ₂	ZrB ₂	NbB ₂	TaB ₂	VB ₂	CrB ₂
Структурный тип (дальний порядок)	ПУГ	ПУГ	ПУГ	ПУГ	ПУГ	ПУГ	ПУГ
Конфигурация генетического кода (ближний порядок)	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ
Координационное число	6	6	6	6	6	6	6
Октаэдрический угол	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°
Теплота образования из элементов, ΔH_{298} в Кдж/моль	–	292.6	320.6	246.62	192.28	259.16	125.4
Температура плавления, $T_{пл}$ в К	2973	3253	3473	3273	3310	2673	2473
Микротвёрдость, ГПа	–	30.0	28.0	19.0	20.0	23.0	19.0

Таблица 3 – Характеристики генетического кода кристаллов карбидов, для которых прогнозируются свойства катализаторов

Table 3 – Genetic code characteristics of carbide crystals predicted to exhibit catalytic properties

Соединение	Карбид								
	Sc	Ti	V	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Химическая формула	ScC	TiC	VC	ZrC	NbC	MoC	HfC	TaC	WC
Структурный тип (дальний порядок)	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ПУГ	ГЦК	ГЦК	ПУГ
Конфигурация генетического кода (ближний порядок)	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ	ОЭ
Координационное число	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Октаэдрический угол	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°	90.0°
Теплота образования из элементов, ΔH_{298} в Кдж/моль	–	187.3	101.0	184.7	129.9	- 40.6	–	140.9	35.2
Температура плавления, $T_{пл}$ в К	2073	3413	3433	3448	3873	3113	4163	4073	2873
Микротвёрдость, ГПа	27.2	31.5	28.5	35.8	35.0	15.0	23.0	16.0	17.8

Заключение

Предложен метод прогноза каталитических свойств химических веществ, на основе которого разработан ряд критериев, характеризующих склонность элементов к проявлению каталитической активности, которая, аналогично многим другим характеристикам, является периодическим свойством элемента, зависящем от его положения в ПС, где проявляются вертикальные, горизонтальные и диагональные аналогии.

Рецензент: Самихов Ш.Ф.-д.т.н., профессор кафедры “Технология химических производств” Таджикского национального университета.

Литература

1. Корольков, Д. В. Основы неорганической химии: пособие для учителей / Д. В. Корольков. – М.: Просвещение, 1982. – 270 с.
2. Дикерсон, Р. Основные законы химии: в 2 т. Т. 1 / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – 644 с.
3. Князев, Д. А. Неорганическая химия / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – М.: Высшая школа, 1990. – 430 с.
4. Павлов, Н. Н. Теоретические основы общей химии / Н. Н. Павлов. – М.: Высшая школа, 1978. – 304 с.
5. Джураев, Т. Д. Применение кристаллохимической теории наследственности в неорганической природе для прогноза катализаторов химических реакций / Т. Д. Джураев, Э. Р. Газизова, М. А. Иззатуллоев, Б. С. Сафаров // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2025. – № 1(69). – С. 32–37.
6. Горюнова, Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова. – М.: Советское радио, 1968. – 228 с.
7. Вигдорович, В. Н. Анализ изоэлектронных изоядерных рядов полновалентных четырёхэлектронных соединений как системы двухкомпонентных химических соединений / В. Н. Вигдорович, Т. Д. Джураев // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 406–410.
8. Вигдорович, В. Н. Оценка числа и систематизация двухкомпонентных ионно-ковалентных химических соединений / В. Н. Вигдорович, Т. Д. Джураев, В. А. Ханин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 71–75.
9. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. Т. 2 / Н. П. Лякишев, О. А. Банных, Л. Л. Рохлин [и др.]. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
10. Wells, A. F. Structural Inorganic Chemistry / A. F. Wells. – 5th ed. – Oxford: Clarendon Press, 1986. – Vols. 1–3. – 1670 p.

Reference

1. Korolkov, D. V. Fundamentals of Inorganic Chemistry: A Teacher's Manual / D. V. Korolkov. Moscow: Prosveshchenie, 1982. 270 p.
2. Dickerson, R. Fundamental Laws of Chemistry: in 2 volumes. Vol. 1 / R. Dickerson, G. Gray, J. Heit. Moscow: Mir, 1982. 644 p.

3. Knyazev, D. A. Inorganic Chemistry / D. A. Knyazev, S. N. Smargin. Moscow: Vysshaya shkola, 1990. 430 p.
4. Pavlov, N. N. Theoretical Foundations of General Chemistry / N. N. Pavlov. Moscow: Vysshaya shkola, 1978. 304 p.
5. Dzhuraev, T. D. Application of the crystal-chemical theory of heredity in inorganic nature for predicting catalysts for chemical reactions / T. D. Dzhuraev, E. R. Gazizova, M. A. Izzatulloev, B. S. Safarov // Polytechnic Bulletin. Series: Engineering Research. - 2025. - No. 1 (69). - P. 32-37.
6. Goryunova, N. A. Complex diamond-like semiconductors / N. A. Goryunova. - Moscow: Sovetskoye Radio, 1968. - 228 p.
7. Vigdorovich, V. N. Analysis of isoelectronic isonuclear series of full-valent four-electron compounds as a system of two-component chemical compounds / V. N. Vigdorovich, T. D. Dzhuraev // Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Inorganic materials. - 1985. - Vol. 21, No. 3. - P. 406-410.
8. Vigdorovich, V. N. Estimation of the number and systematization of two-component ionic-covalent chemical compounds / V. N. Vigdorovich, T. D. Dzhuraev, V. A. Khanin // Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Inorganic materials. - 1989. - Vol. 25, No. 1. - P. 71-75.
9. Lyakishev, N. P. State diagrams of binary metallic systems: in 3 vols. Vol. 2 / N. P. Lyakishev, O. A. Bannykh, L. L. Rokhlin [et al.]. - Moscow: Mashinostroenie, 1997. - 1024 p.
10. Wells, A. F. Structural Inorganic Chemistry / A. F. Wells. - 5th ed. - Oxford: Clarendon Press, 1986. - Vols. 1-3. - 1670 p.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН-СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ-INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Ќураев Тухтасун Ќураевич	Джураев Тухтасун Джураевич	Juraev Tukhtasun Juraevich
доктори илмҳои химия, профессор	доктор химических наук, профессор	doctor of chemical sciences, professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
E-mail: mcm45@mail.ru		
TJ	RU	EN
Газизова Эльвира Рашитовна	Газизова Эльвира Рашитовна	Gazizova Elvira Rashitovna
номзади илмҳои техникӣ, дотсент	кандидат технических наук, доцент	candidate of technical sciences, associate professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
E-mail: mcm45@mail.ru		
TJ	RU	EN
Иззаутуллоев Мубориз Акрамхонович	Иззаутуллоев Мубориз Акрамхонович	Izzatulloev Muboriz Akramkhonovich
номзади илмҳои техникӣ	кандидат технических наук	candidate of technical sciences
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
E-mail: muboriz88@bk.ru		