

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Е.В. Гусева, Т.Е. Бусыгина, В.К. Половняк

УДИВИТЕЛЬНАЯ ДЕВЯТКА

(d-элементы VIII группы)

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 54(075)

ББК Гя7

Г 96

Гусева Е.В.

Удивительная девятка (d-элементы VIII группы): учебное пособие / Е.В. Гусева, Т.Е. Бусыгина, В.К. Половняк; М-во образ. и науки России, Казан. нац. иссл. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 112 с.

ISBN 978-5-7882-1326-2

Учебное пособие раскрывает историю открытия и процесс изучения свойств d-элементов VIII группы. Содержит обширный материал по химическим свойствам элементов семейства железа и платиновых металлов, методам получения и разделения.

Предназначено для предпрофильной и профильной подготовки учащихся старших классов, а также для подготовки к ЕГЭ.

Подготовлено на кафедре неорганической химии.

Рекомендовано Институтом развития образования Республики Татарстан

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: зав. отделом реализации стратегии развития образования ИРО РТ, канд. пед. наук, доц.
Т.В. Куренева
научный сотрудник отдела программ развития образования ИРО РТ *Л.В. Ефимова*

ISBN 978-5-7882-1326-2

© Гусева Е.В., Бусыгина Т.Е., Половняк В.К., 2012

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012

ПОСВЯЩАЕТСЯ А.Д. ТРОИЦКОЙ

*В Казанской химической школе
Немало прекрасных имён.
И по божественной воле
Тот ряд ещё не завершён...
Её незабвенное имя
С великими рядом стоит,
Своими трудами большими
Она нам всегда говорит:
«Шагайте путями своими
Сквозь тернии и сквозь года...»
Профессора Троицкой имя
Примером нам будет всегда!*

ВВЕДЕНИЕ

Побочная подгруппа восьмой группы периодической системы охватывает три триады d-элементов. Первую триаду образуют элементы железа, кобальт и никель, вторую – рутений, родий и палладий, третью – осмий, иридий и платина. По мере заполнения $(n-1)d$ -орбиталей вторым электроном усиливается сходство соседних элементов по периоду. Так, кобальт проявляет большое сходство с железом и никелем. Вследствие лантаноидного сжатия особая близость свойств наблюдается у пар: рутений-осмий, родий-иридий, палладий-платина. Поэтому эти элементы пятого и шестого периодов восьмой группы объединяют в семейство платиновых металлов. Железо, кобальт, никель объединяют в семейство железа.

Глава I

СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА (ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ)

Железо (Ferrum) – Fe, **кобальт** (Cobaltum) – Co и **никель** (Niccolum) – Ni – химические элементы VIII группы 4-го периода – представляют собой металлы.

Из этих элементов наиболее распространенным является железо: оно составляет 4% (масс.) земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов – Fe_2O_3 (гематит), сульфидов – FeS_2 (пирит), карбонатов – FeCO_3 (сидерит). В свободном состоянии железо находят только в метеоритах. Кобальт и никель являются менее распространенными по сравнению с железом. Содержание кобальта и никеля в земной коре составляет соответственно 0,01% (масс.) и 0,04% (масс.). Чаще всего кобальт и никель встречается в соединениях с мышьяком – CoAs_2 (кобальтовый шпейс), CoAs (кобальтовый блеск), NiAs (купферникель).

1. НЕМНОГО ИСТОРИИ

Железо, кобальт и никель играют важную роль в жизни человека.

Железо. Было время, когда железо на земле ценилось значительно дороже золота. Так, например, соотношение стоимостей меди, серебра, золота и железа у древних хеттов (Малая Азия, Средиземноморье) равнялось 1: 160: 1280: 6400. Эти цифры говорят о высоком значении и ценности железа. Как свидетельствует в «Одиссее» Гомер, победителя игр, устроенных Ахиллесом, награждали куском золота и куском железа. Железо было в равной степени необходимо и воину, и пахарю, а практическая потребность, как известно, лучший двигатель производства и технического прогресса. В настоящее время цифры, отражающие годовой уровень выплавки стали, в значительной степени определяют экономическую мощь

страны. Мировое производство стали превысило 600 млн.т., и пределов этому росту пока не видно.

Как получали железо в древности? Сначала так называемым сыродутным способом. Сыродутные печи устраивали прямо на земле, на склонах оврагов и канав; они имели вид трубы, которую заполняли углем и железной рудой. Уголь зажигали. Ветер, дувший в склон оврага, поддерживал горение угля. Железная руда восстанавливалась, и получалась мягкая крица – железо с включениями шлака. Такое железо называлось сварочным. Его ковали, и куски шлака отваливались, а под молотом оставалось железо, пронизанное шлаковыми нитями. Век сварочного железа был долгим. Но, в это же время, некоторым людям были известны способы изготовления булатного железа (дамасской стали). Однако рецепт его изготовления в древности держался в секрете.

Секрет изготовления булатного железа был раскрыт и объяснен в девятнадцатом веке русскими металлургами П.П. Аносовым и Д.К. Черновым. Для изготовления бралось чистое кричное железо и помещалось в открытом тигле в горн с древесным углем. Железо, плавясь, насыщалось углеродом, покрывалось шлаком из доломита, иногда с добавкой чистой железной окалины*. Под этим шлаком оно освобождалось от кислорода, серы, фосфора и кремния. Также его охлаждали как можно медленнее, чтобы в процессе кристаллизации могли образоваться крупные разветвленные структуры – дендриты. Затем шла осторожнаяковка, чтобы не нарушить разветвленной структуры. Уникальные свойства булата связаны именно со структурой. Дендриты состоят из тугоплавкой, но мягкой стали. Пространство между «ветвями» в процессе застывания заполняется более насыщенным углеродом, а, следовательно, более твердой сталью. Сыродутный способ изготовления стали зависел от погоды. С появлением мехов появились новые печи –

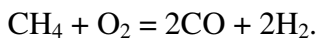
*Значения слов, помеченных *, приводятся в конце пособия в «словаре терминов».*

так называемые «волчьи ямы» и домницы. А когда одному из приказчиков Демидова пришла мысль подавать дутье в доменную печь не через одно сопло, а через два, расположив их по обеим сторонам печи, произошел поворот от домницы к домне. Поворотным моментом являлся также переход от отапливания древесным углем к отапливанию коксом, полученным из каменного угля, и вдувание в домны нагретого воздуха. Однако при извлечении крицы из печей выливался расплавленный чугун – железо, содержащее более 2% углерода и плавящееся при более низких температурах. Чугун нельзя ковать – он хрупок. Поэтому вначале он считался отходом производства (свинское железо). Затем придумали способ заливки жидкого чугуна в формы и получение из него различных изделий.

Процесс производства стали сводится, в сущности, к выжиганию из чугуна примесей. И то, что делают металлурги, химику может показаться бессмыслицей. Сначала восстанавливают оксиды железа и одновременно насыщают металл углеродом, фосфором, марганцем (производство чугуна) и затем эти примеси выжигают. Печи, в которых проводился этот процесс, также совершенствовались: от пудлинговой печи Корта* до мартена* и конвертера*, изобретенных и усовершенствованных рядом механиков, химиков и металлургов (Г. Бессемер, С.Д. Томас, П. Мартен, Э. Мартен, Д.К. Чернов, Р. Окерман). Причем усовершенствование процессов выплавки сталей и печей продолжается до сих пор.

Не проще ли сразу восстановить железо из руды? Этот способ получения железа прямым восстановлением, минуя доменный процесс, занимал умы ученых еще в девятнадцатом столетии, однако, во-первых, все предложенные способы прямого восстановления были малопродуктивными, а, во-вторых, полученный продукт – губчатое железо – был низкокачественным и загрязненным примесями. В современной промышленности для этих целей предложено использовать природный газ. Он оказался идеальным средством

восстановления железной руды. Основным компонент природного газа – метан – разлагают в присутствии катализатора в специальных аппаратах – реформерах по уравнению реакции:



Получается смесь восстановительных газов – окиси углерода и водорода. Эта смесь поступает в реактор, в который подается железная руда. Следует отметить, что формы и конструкции реакторов очень разнообразны, но суть их обычно одна и та же. Полученное губчатое железо подается в электропечи, в которых оно выплавляется. Установки прямого восстановления значительно дешевле и потребляют меньше энергии, чем доменные печи.

Таким образом, железный век, начавшись в глубокой древности, продолжается. Примерно 9/10 всех используемых человечеством металлов и сплавов – это сплавы на основе железа. Железу еще долго быть фундаментом цивилизации.

Кобальт. В 16-17 веках немецкая провинция Саксония была крупным, по тогдашним временам, центром добычи некоторых цветных металлов (серебра, меди). И часто находили руду, которая по внешним признакам напоминала серебряную, однако при плавке драгоценный металл из нее не получался. Хуже того, при обжиге такой руды выделялся газ, отравлявший рабочих. Саксонцы объясняли эти неприятности вмешательством коварного подземного гнома – кобольда. В 1735 году шведский химик Г. Брандт выделил из этой «нечистой» руды серый со слабым розоватым оттенком неизвестный металл, который был назван «кобольд», или «кобальт». Брандт отметил, что из металла можно изготавливать «сафру» – краску, придающую стеклу красивый синий цвет.

Однако секрет изготовления «сафры» известен был в Древнем Египте. В средние века этим секретом владели венецианские стекольные мастера. Только после исследований Брандта было выяснено, что «сафр» – продукт прокаливания

руды, богатой кобальтом, содержит оксиды кобальта и множество оксидов других металлов. Сплавленный затем с песком и поташом (K_2CO_3), «сафр» образует смальту, которая представляет краску для стекла. Кобальта в смальте мало (2-7%), но уже 0,0001% его в смальте придает стеклу голубоватый оттенок.

Впечатление чуда производила картина Парацельса (1493 – 1541г.г.) – профессора Базельского университета – химика и врача. Парацельс показывал написанную им картину. Она изображала зимний пейзаж – деревья и пригорки, покрытые снегом. Дав зрителям насмотреться, профессор слегка подогревал картину, и прямо на глазах у всех зимний пейзаж сменялся летним: деревья одевались листвой, на пригорках зеленела трава. Такой эффект могли дать только кобальтовые краски. Хлорид кобальта, к которому добавлено соответствующее количество хлорида никеля, почти бесцветен. Но при нагревании эти соли теряют кристаллизационную воду, и цвет их меняется.

В наше время кобальтовые краски имеют немаловажное значение, хотя существуют и более дешёвые красители. Например, оксид кобальта используется для окраски сигнальных стекол, колориметрического анализа, т.к. у стекол, окрашенных оксидом кобальта, нет соперников по прозрачности.

В настоящее время кобальт используется как легирующий металл* – он служит важнейшей составной частью инструментальных быстрорежущих сталей. Так, резцы, изготовленные из стали, содержащей до 18% кобальта, пройдя 1000 м, остаются в хорошем состоянии. Таким образом, для резкого повышения износостойчивости и режущих свойств стали кобальт должен входить в ее состав в значительных количествах.

И еще одна важная служба кобальта в настоящее время. Радиоактивный изотоп* кобальта – ^{60}Co дает наиболее однородное гамма-излучение* и заменяет радий. Поэтому его

используют в различных установках, где необходимо радиоактивное излучение.

Следует отметить, что и железо, и кобальт являются микроэлементами, необходимыми для нормального функционирования живых организмов.

Жизнь на планете Земля – это жизнь в экстремальных условиях: кислород один из сильнейших окислителей и в атмосфере его содержится 21%. Поэтому Природа создала аэробные* организмы, использующие кислород в процессе дыхания, противоположном фотосинтезу. В процессе дыхания происходит окисление сахаров с дальнейшим высвобождением энергии в виде АТФ*. Для выполнения этой задачи Природа создала белок гемоглобин*, связывающий и транспортирующий кислород. Гемоглобин – тетрамерный белок, состоящий из четырех молекул или субъединиц полипептидной цепи. Каждая субъединица содержит парамагнитный* координационный комплекс железа(II) с порфирином (рис. 1), называемый гемом или железопроtopорфирином. В процессе обратимого связывания центром железа(II) молекулы кислорода превращаются в супероксидный лиганд* ($O_2^{\bullet -}$) и диамагнитный* центр железо(III). Роль объемного белкового окружения (гемоглобина) сводится к сохранению активных центров (ионов железа) в высокоэнергетическом состоянии вдоль желаемой координаты реакции $[Fe(II) \rightleftharpoons Fe^{3+}(III) - O_2^{\bullet -}]$. Поэтому ионы железа находятся в шатком равновесии между двумя высокоэнергетическими состояниями $[Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III) - O_2^{\bullet -}]$ в комплексе. Таким образом, с помощью ионов железа осуществляется связывание и транспорт кислорода гемоглобином.

Основная роль солей кобальта в живых системах – участие в синтезе витамина* B_{12} . Именно нехватка этого витамина ведет к злокачественному малокровию: резко уменьшается число эритроцитов – переносчиков гемоглобина, связанного с кислородом. И поэтому количество гемоглобина в крови

снижается. Развитие болезни ведет к смерти. Витамин В₁₂ содержит до 4% кобальта.

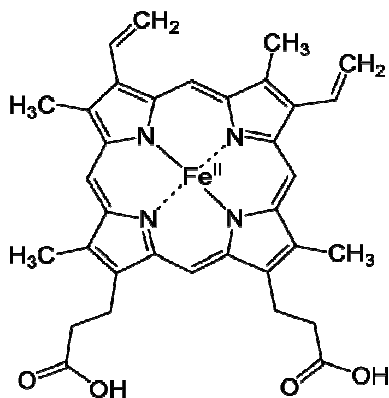


Рис. 1. Гем (железопроtopирин) – простетическая группа гемоглобина

Никель. Никель, впервые попавший в руки человека, – небесного происхождения и содержался в качестве примеси в метеоритном железе, которое шло на изготовление талисманов и оружия.

Элемент № 28 назван в честь насмешливого и любопытного гнома, старого Ника, который любил поддразнивать горняков Саксонии и нередко подсовывал им вместо полноценной медной руды похожий на нее минерал, из которого не удавалось выплавить ни меди, ни металла вообще. Открыл и описал никель шведский металлург А.Ф. Кронстед в 1751 г. Однако только в 1775 году, спустя десять лет после смерти Кронстеда, химик и металлург Т. Бергман опубликовал свои исследования, которые убедили многих, что никель действительно новый металл. Но окончательные споры улеглись, лишь, когда нескольким химикам удалось выделить чистый никель. И. Рихтер для получения чистого никеля после обжига купферникеля (NiAs) на воздухе, восстановления углем

и растворения королька* в кислоте проделал тридцать две перекристаллизации никелевого купороса*, и затем из этих кристаллов восстановил чистый металл.

Применение для никеля впервые придумали ювелиры. Поскольку никель не меркнет на воздухе и легко обрабатывается, его стали использовать для изготовления украшений, предметов утвари и звонкой монеты. Но скоро выяснилось, что элемент никель не только декоративный металл, но и является одним из самых перспективных металлов для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать разъедающее действие концентрированных рассолов, горячих щелочей, расплавленных солей хлора, брома, фтора и других агрессивных сред. Химическую пассивность никель сохраняет и при нагреве, поэтому никель используется в реактивной технике.

Никель обладает замечательными магнитными свойствами. Так прутки, изготовленные из железа или кобальта, удлиняются в магнитном поле, а из никеля – наоборот, укорачиваются. Это явление носит название магнитострикция. Сущность этого явления заключается в том, что при наложении внешнего магнитного поля беспорядочно расположенные микромагнетики металла (домены) выстраиваются в одном направлении, деформируя этим кристаллическую решетку. Эффект обратим. Если приложить механическое напряжение к металлу, то это меняет его магнитные характеристики. Явление магнитострикции позволяет создавать не боящиеся усталости сплавы для деталей, подвергающихся вибрации.

2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

В 4-ом периоде заполнение $(n-1)d$ -подуровня вторым электроном начинается у железа. Для железа в его соединениях наиболее характерны степени окисления +2, +3. Причем, соединения железа в степени окисления +3 более устойчивы,