

Лекція. 30.

Тема. Елементи VIII групи Періодичної системи.

Мета. Розглянути електронну будову атомів хімічних елементів VIII групи, способи отримання простих речовин, типові фізичні та хімічні властивості хімічних елементів, їх оксидів, гідроксидів та солей, а також основні області використання простих речовин та їх сполук.

Вступ.

Восьма група Періодичної системи елементів складається з двох підгруп: А-підгрупи – Гелій, Неон, Аргон, Криптон, Ксенон, Радон, і В-підгрупи – родини Феруму та платинових металів. А-підгрупу називають благородними газами. Елементи В-підгрупи VIII групи є металами. Важливість знань про ці елементи для хіміка зумовлена їх практичною значущістю, а також тих матеріалів, що виготовляються з їх сполук.

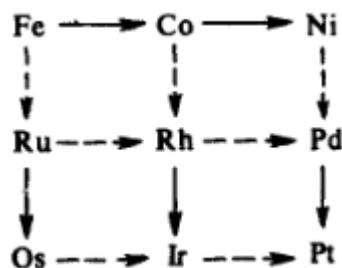
План.

1. Загальна характеристика VIII групи.
 - 1.1 Характеристика елементів підгрупи Феруму.
 - 1.2 Знаходження в природі елементів підгрупи Феруму.
 - 1.3 Фізичні властивості елементів підгрупи Феруму.
 - 1.4 Хімічні властивості елементів підгрупи Феруму.
 - 1.5 Сполуки елементів підгрупи Феруму.
 - 1.6 Отримання металів тріади Феруму.
 - 1.7 Застосування елементів підгрупи Феруму.
2. Загальна характеристика платинових металів.
 - 2.1. Знаходження в природі платинових металів.
 - 2.2. Фізичні властивості платинових металів.
 - 2.3. Хімічні властивості платинових металів.
 - 2.4. Отримання платинових металів.
 - 2.5. Застосування платинових металів.

Зміст лекції.

1. Загальна характеристика VIII групи

VIII-B група різко відрізняється у структурному відношенні від інших груп Періодичної системи. В її склад входять 9 елементів, які об'єднуються зазвичай в родину феруму (Fe, Co, Ni) та платинові метали, які включають інші елементи. Крім того, платинові метали доцільно розділити на три вертикальні діади (Ru-Os, Rh-Ir, Pd-Pt), в межах якої властивості елементів особливо близькі, що обумовлено лантаноїдним стисненням. Тому характер аналогії серед елементів VIII-B групи можна виразити схемою



де суцільними стрілками відображена близька аналогія властивостей, а пунктирними – більш віддалена.

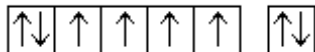
В даній групі спостерігається унікальне в періодичній системі явище: число валентних електронів елементів (Co, Ni) є більшим за номер групи. За цією ознакою тільки ферум можна було б вважати елементом 8-В групи. Проте існує і друга особливість, властива елементам тріади феруму: в жодній своїй сполуці вони не проявляють валентності (чи ступеня окиснення), які б відповідали номеру групи. З цієї точки зору, навіть Fe можна віднести до 8В-групи тільки формально. Третя особливість, як вже говорилося, полягає в тому, що в рамках однієї підгрупи об'єднується горизонтальна родина з трьох елементів.

Причини такої різноманітності структури 8В-групи в цілому та тріади феруму зокрема багатопланові. Суттєву роль тут відіграє та обставина, що в тріаді феруму найяскравіше проявляється відома горизонтальна аналогія, характерна для *d*-елементів в цілому. Важливим фактором також, який визначає подібність Fe, Co, Ni і їх відмінність від платинових металів, є кайносиметричність 3*d*-оболонки.

Кайносиметричні орбіта лі (від грец. «кайнос» - новий, тобто новий тип симетрії кристалів) – орбіта лі, які з'являються вперше. До таких орбіта лей належать 1*s*, 2*p*, 3*s*, 4*f* і т.д.

1.1. Характеристика елементів підгрупи Феруму.

Елементи родини Феруму (Ферум, Кобальт та Нікол), що входять до складу VIIIВ підгрупи, на відміну від платинових металів не мають вільного *f*-під-рівня, а *d*-підрівень передостаннього електронного рівня майже повністю добудовується:



Однак не всі електрони *d*-підрівня беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Тому максимальний ступінь окиснення заліза +6 (звичайно +3 та +2).

Як видно з таблиці, Fe, Co та Ni мають дуже близькі атомні та іонні радіуси, енергію іонізації і відносну електронегативність. Зовнішні електрони їх ізольованих атомів мають однакову будову 4*s*². При збільшенні заряду ядра атома у цих елементів добудовується 3*d*-підрівень, ступінь заповнення якого майже не впливає на розміри атомів та іонів. Найбільш типовими для них є ступені окиснення +2, +3. У заліза ступінь окиснення +3 більш стійкий, ніж +2, оскільки у даному випадку атом заліза набуває стійку енергетично вигідну *d*⁵-електронну конфігурацію. У кобальта стійкими є сполуки як у ступені окиснення +2, так і +3. Для нікелю найбільш характерним ступенем окиснення є +2. Для заліза відома ступінь окиснення +6, яка не характерна для кобальту та нікелю.

1.2. Знаходження в природі елементів підгрупи Феруму.

Залізо. Природна суміш складається із чотирьох стабільних ізотопів заліза, мас. %: ⁵⁴₂₆Fe 5,84; ⁵⁶₂₆Fe 91,68; ⁵⁷₂₆Fe 2,17; ⁵⁸₂₆Fe 0,31. Штучні ізотопи ⁵⁵₂₆Fe та ⁵⁹₂₆Fe застосовують як радіоактивні індикатори (періоди напіврозпаду 2,94 року і 45,1 дні).

Ферум – другий за розповсюдженням метал, який поступається лише алюмінію, і четвертий (після O, Si, Al) за наявністю у земній корі елемент. На його долю припадає 4 мас. % земної кори. У вільному стані залізо знаходиться лише в метеоритах і в самородному стані в Гренландії. Припускається, що ядро нашої планети складається, головним чином, із заліза, а земна куля в цілому приблизно на 40% складається із заліза.

Залізо входить до складу живих організмів, відіграючи в них дуже важливу роль біокатализаторів. Гемоглобін крові містить залізо у вигляді складної органічної сполуки.

Найважливішими рудами заліза є *магнітний залізняк* Fe_3O_4 , *червоний залізняк* Fe_2O_3 , *бурий залізняк* $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та *шпатовий залізняк* FeCO_3 . *Пірит*, або *залізний колчедан*, FeS_2 , який зустрічається у великій кількості, рідко застосовується в металургії, оскільки чавун з нього виходить дуже низької якості внаслідок великого вмісту сірки (в значних кількостях залізний колчедан використовують для виробництва сірчаної кислоти).

Кобальт і нікол – малопоширені елементи. $\text{Co} - 3 \cdot 10^{-3}\%$, $\text{Ni} - 8 \cdot 10^{-3}\%$.

Кобальт і нікель – малопоширені елементи. Їх важливі мінерали: кобальтовий блиск (кобальтин) CoAsS та нікелін NiAs . Ці мінерали, як правило, зустрічаються разом із сполуками заліза, міді та інших *d*-елементів у складі поліметалічних руд.

1.3. Фізичні властивості елементів підгрупи Феруму.

Це сріблясто-білі метали з сіруватим (ферум), рожевим (кобальт) і жовтуватим (нікол) відблиском. Чисті метали пластичні, але навіть незначна кількість домішок (головним чином С) підвищує їх твердість і крихкість, що особливо помітно у кобальту.

Для феруму і кобальту характерний поліморфізм, в той час як нікол – мономорфний. Відомі чотири поліморфні модифікації заліза: α -, β -, γ - та δ -залізо. Поліморфні перетворення заліза супроводжуються зміною кристалічної решітки та фізичних властивостей заліза. Наприклад, перехід α - і β -заліза в γ -модифікацію супроводжується зміною кристалічної решітки із об'ємно-центрованої на гранецентровану, причому густина металу зростає від 7,86 до 8,1 г/см³.

Всі три метали – феромагнітні. Магнітні моменти атомів однаково орієнтовані, тому самовільно намагнічуються навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля. Пр нагріванні до певної температури (точки Кюрі) феромагнітні властивості зникають і метали стають парамагнітними. Перехід феромагнетика в парамагнетик не супроводжується перебудовою кристалічної структури, і є фазовим переходом 2 роду.

У дрібнодисперсному стані ці метали пірофорні – самозаймаються на повітрі.

Це цікаво...

В 1925 р. англійський хімік М.Реней приготував сплав металу з алюмінієм, взявши обидва компоненти в еквімолярних кількостях (рівних по числу молей). Потім, подрібнивши сплав, він обробив його надлишком розчину лугу. Отримав чорний порошокподібний металічний порошок. Реней промив його водою і поставив сушитися на столі, а сам пішов обідати. Повернувшись пізніше, ніж зазвичай, з кафе, хімік виявив, що вся лабораторія в диму – загорівся лабораторний дерев'яний стіл, якраз в тому місці, де він залишив фільтрувальний папір з чорним порошком. Це свідчить про пірофорні властивості дрібнодисперсного порошокподібного нікелю, який стали називати нінель Ренея.

1.4. Хімічні властивості елементів підгрупи Феруму.

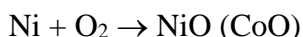
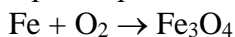
За хімічною поведінкою всі три метали відносять до металів середньої активності. В ряду стандартних електродних потенціалів вони розташовані лівіше водню, між цинком і станумом.

Наявність домішок сильно знижує стійкість металів, особливо феруму, до агресивної атмосфери у присутності вологи. Це призводить до корозії – іржавіння заліза. Схематично це можна записати так:

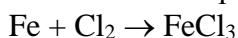


Кобальт та нікель в корозійному відношенні стійкіші.

При нагріванні метали реагують з киснем, хлором, сіркою, бромом, азотом та ін.

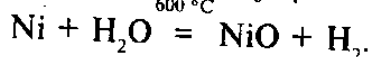
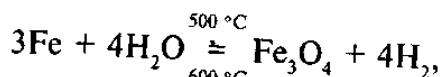


Особливо легко залізо взаємодіє з хлором, оскільки FeCl_3 леткий і не утворює захисної плівки на поверхні металу:



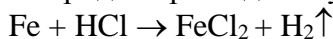
Фториди даних металів на відміну від хлоридів, нелеткі, тому Fe, Co, і особливо Ni стійкі до дії фтору. Нікель не руйнується фтором навіть при температурі кольору жару, тому з нього виготовляють хімічну апаратуру, яка стійка в атмосфері фтору.

При значному нагріванні метали тріади заліза активно реагують з водою:



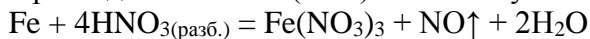
З воднем Fe, Co та Ni не утворюють стехіометричних сполук, але поглинають його в значній кількості. Найбільш активно поглинає водень дрібнодисперсний нікель, який використовують як катализатор у реакціях гідрування.

Хлоридна і розведена сульфатна кислоти окиснюють ферум до Fe (II):



У водних розчинах Fe (II) існує у вигляді аквакомплексів блідо-зеленого кольору $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

З розведеною HNO_3 (30%) залізо вступає в наступну реакцію:



Концентровані HNO_3 і H_2SO_4 пасивують три метали з утворенням на поверхні оксидного шару. Водні розчини лугів на залізо не діють.

1.5. Сполуки елементів підгрупи Феруму.

Метали утворюють оксиди FeO, CoO, NiO, які проявляють основні властивості, вони не розчиняються у воді та лугах, легко взаємодіють з кислотами, утворюючи солі E^{2+} . Слід мати на увазі, що FeO як такий не існує, існує нестехіометрична фаза $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ – вюстит, в якій крім Fe^{2+} міститься ще й Fe^{3+} .

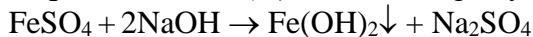
Даним оксидам відповідають наступні основи:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ – білий

$\text{Co}(\text{OH})_2$ – рожевий

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ – зелений

Гідроксид заліза (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ отримують дією лугів на розчини солей заліза (II):



Він легко окислюється киснем повітря до червоно-бурого **гідроксиду заліза (III)**:



Для того, щоб отримати неокиснений гідроксид, реакцію потрібно проводити, наприклад під шаром бензолу.

Для кобальту така реакція характерна в меншій мірі, а для ніколу взагалі не характерна.

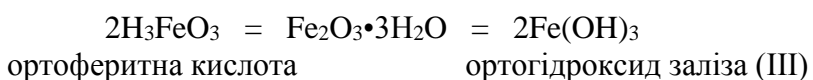
Ступінь окиснення +3 більш характерна для феруму, сполуки кобальту +3 і Ni^{+3} – сильні окисники.

Оксид заліза (III) Fe_2O_3 – червоно-бурий порошок, має амфотерні властивості:

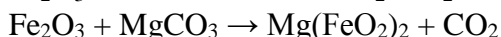
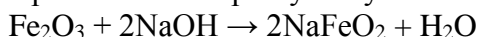


метаферитна кислота

метагідроксид заліза (III)



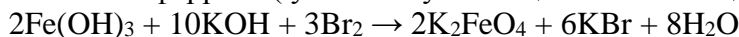
При сплавланні реагує з лугами і солями:



Ферити складу $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ належать до складу шпінелей. Сюди входить і Fe_3O_4 : $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$.

Крім того, відомі для феруму існують солі *залісної кислоти* H_2FeO_4 , у якій ступінь окиснення феруму дорівнює +6.

При окисленні гідроксиду заліза (III) у лужному середовищі утворюються солі залісної кислоти – феррати (у вільному стані ця кислота невідома).



Ферати термічно нестабільні і при невеликому нагріванні (100 – 200⁰C) перетворюються у метаферити:

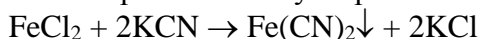


У вільному стані кислота H_2FeO_4 та оксид FeO_3 не виділені.

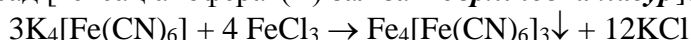
Всі ферати – сильні окисники (сильніші, ніж перманганат калію).

У заліза виражена здатність утворювати комплексні сполуки (координаційне число феруму – 6). Із комплексних сполук феруму особливий інтерес викликають гексаціаноферат(II) калію (*жовта кров'яна сіль*) та гексаціаноферат(III) калію (*червона кров'яна сіль*), які отримують дією ціаніду калію на хлорид заліза.

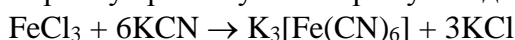
Жовта кров'яна сіль утворюється при дії ціаніду калію на хлорид заліза (II):



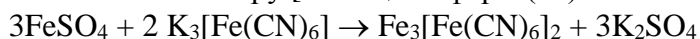
При обробці розчину цієї солі концентрованим розчином FeCl_3 утворюється синій осад [гексаціаноферат(II) заліза – *берлінська лазур*]:



Червону кров'яну сіль отримують дією ціаніду калію на хлорид заліза (III):



При обробці солей заліза (III) розчином червоної кров'яної солі отримують осад інтенсивно-синього кольору [гексаціаноферат(III) заліза – *турнбулеву синь*]:



Червона кров'яна сіль – якісний реактив на іони Fe^{2+} .

Для металів тріади феруму характерне утворення карбонілів – сполук із CO. Саме ці карбоніли були отримані найпершими (наприкінці 18- поч. 19 ст.).

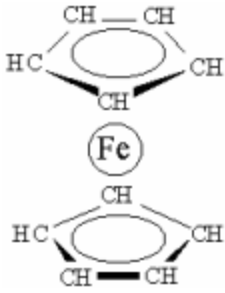
Пентакарбонілферум $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – летка рідина світло-жовтого кольору

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – кристалічна речовина жовтогарячого кольору

Тетракарбонілнікол $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – рідина, безбарвна

Елементи тріади феруму утворюють типові подвійні солі типу шенітів і галунів. З перших найбільш відомою є сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вона є найбільш стійкою сполукою феруму(II), яка не вивірюється, не втрачає воду на повітрі і використовується для приготування стандартних розчинів в лабораторній практиці. Галуни відомі тільки для феруму та кобальту, наприклад ферумамонійні галуни $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, кобальтокалієві галуни $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ і т.п.

Ще однією особливістю металів тріади феруму є утворення так званих сендвічевих сполук – наприклад комплексу феруму з циклопентадієном:

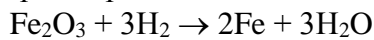


Дана сполука ще називається **фероцен**. Кільця можуть вільно обертатись в молекулі одне відносно іншого навколо осі, яка з'єднує центри обох кілець і атом феруму наскрізь. Фероцен є стабільним на повітрі при нагріванні до 400⁰С. На ринку на його годні вартість 1 граму фероцену складає приблизно 1 долар. Його використовують для регулювання процесів горіння, для

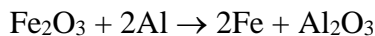
отримання полімерів з напівпровідниковими властивостями, для отримання ліків на основі фероцену, які використовують для лікування захворювань, викликаних дефіцитом заліза в організмі, для виготовлення барвників, пігментів.

1.6. Отримання металів тріади Феруму.

Залізо отримують із руд шляхом відновлення. Відновлення може проводитись воднем при нагріванні:

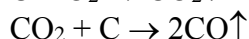
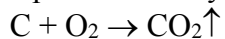


Чисте залізо отримують і термічним розкладом пентакарбонілу заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ без доступу повітря при температурі вище 140⁰С та електролізом водного розчину FeCl_2 при 30⁰С. Технічно чисте залізо одержують *алюмо- чи кремнійтермічним відновленням*:

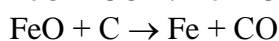
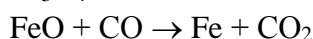
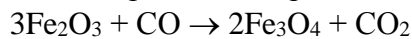


Залізо високого ступеня чистоти отримують методом *зонної плавки*. Виплавку чавуну проводять у доменних печах.

При неповному згорянні коксу утворюється оксид вуглецю (II):



Оксиди заліза відновлюють CO та вугіллям. Найважливіші стадії доменного процесу можна представити рівняннями:



Залізо при переміщенні у більш гарячу частину печі насичується вуглецем і утворюється чавун. **Чавун** плавиться і стікає в нижню частину, а шлаки у рідкому стані накопичуються на поверхні чавуну і запобігають його від окислення. Виплавка чавуну суттєво прискорюється і полегшується при вдуванні збагаченого киснем повітря.

Чавун містить близько 93 мас.% заліза, 4 мас.% вуглецю, а також домішки кремнію, фосфору, сірки. Із чавуну отримують **сталь**. В електричних печах, які дозволяють краще регулювати процес, виплавляють спеціальні леговані сталі. Легуючими добавками можуть слугувати хром, марганець, нікель, молібден, вольфрам, ванадій та ін. Такі сталі набувають твердості та в'язкості, жаростійкості та ін. цінних властивостей. Поверхні сталевих виробів іноді піддають цементації (насиченню вуглецем), азотуванню (нагріванню в атмосфері аміаку), ціануванню (збагаченню вуглецем та азотом). У результаті цього поверхня виробів набуває твердість, стійкість до зношування та корозії.

- сульфідні та арсенідні руди ніколу та кобальту шляхом обпалювання переводять в оксиди, а їх відновлюють до металів вугіллям в електропечах;

1.7. Застосування елементів підгрупи Феруму.

- ферум іде на виробництво сталі і чавуну (сталь містить менше 2 % карбону, чавун – 2-4 % карбону);

- кобальт – компонент сплавів;
- нікол – для отримання нікелевих стопів та як добавка до сталей;
- з нікеля виготовляють спеціальну апаратуру хімічних виробництв;
- нікель використовують для декоративно-захисних покриттів;
- ферум – високоефективний каталізатор;
- нікол – поглинає значні кількості водню, тому дрібнодисперсний нікель або його спеціально отримані форми, наприклад нікель Ренея, використовують для каталітичного відновлення.

Сплави заліза є основним конструкційним матеріалом, який застосовується майже у всіх галузях промисловості. Всі сплави заліза з вуглецем поділяються на **сталі** та **чавуни**. Сталі, у свою чергу, поділяються на групи за своїм хімічним складом і призначенням, а чавуни – за тим, у якому стані міститься в них вуглець.

За хімічним складом сталі поділяються на **вуглецеві** і **леговані**.

Вуглецеві сталі – це сплави заліза з вуглецем, причому вміст вуглецю не перевищує 2,14%. Проте у вуглецевій сталі промислового виробництва завжди є домішки багатьох елементів. Наявність одних домішок зумовлена особливостями виробництва сталі: наприклад, при розкисненні у сталь вводять невеликі кількості марганцю або кремнію, які частково переходять у шлак у вигляді оксидів, а частково лишаються в сталі. Наявність інших домішок зумовлена тим, що вони є у вихідній руді і в малих кількостях переходять в чавун, а потім і в сталь. Повністю позбутися їх важко. Внаслідок цього, наприклад, вуглецеві сталі звичайно містять 0,05 - 0,1% фосфору і сірки.

Кількість вуглецю в повільно охолодженій вуглецевій сталі дуже впливає на механічні властивості. Повільно охолоджена сталь складається з фериту і цементиту, причому кількість цементиту пропорційна вмісту вуглецю. Твердість цементиту набагато вища за твердість фериту. Тому при збільшенні вмісту вуглецю в сталі її твердість підвищується. Крім того, часточки цементиту ускладнюють рух дислокацій в основній фазі – у фериті. З цієї причини збільшення кількості вуглецю знижує пластичність сталі.

Вуглецева сталь має дуже широке і різноманітне застосування. Залежно від призначення застосовують сталь з малим або з більш високим вмістом вуглецю, без термічної обробки (у “сирому” вигляді – після прокатування) або з гартуванням і відпусканням.

Леговані сталі. Елементи, які спеціально вводять у сталь у певних концентраціях для зміни її властивостей, називаються **легуючими елементами** або **“присадками”**, а сталь, що містить такі елементи, називається **легованою сталлю**. До найважливіших легуючих елементів належать хром, нікель, марганець, кремній, ванадій, молібден. При додаванні кремнію збільшується еластичність сплавів, марганцю – в’язкість, вольфраму – твердість.

Для виготовлення ріжучих інструментів, різців, свердел застосовують спеціальні сталі (присадка 18% W, 4% – Cr, 1% V), які зберігають свою твердість навіть при температурі червоного жару.

Для виготовлення деталей, поверхня яких має витримувати значний опір тертю і мати високу твердість, здійснюють **цементацію сталі**. Це явище полягає у тривалій обробці деталі із звичайної вуглецевої сталі при високій температурі (900°C) у присутності вуглецю, оксиду вуглецю. В результаті цементації поверхневий шар деталі глибиною 0,5-2 мм набуває необхідної твердості та міцності (колінчасті вали та шестерні механізмів).

Азотування сталей здійснюється аналогічним шляхом при обробці деталей при температурі 500-600°C у атмосфері азоту. Азотована сталь має міцність більшу за інструментальні сталі і дуже велику стійкість до стирання.

Для отримання сталей, які мають невеликі термічні коефіцієнти розширення, додають нікель у кількості 38-46%. Такі сплави використовують для виготовлення точних приладів.

За своїм призначенням сталі поділяються на конструкційні, інструментальні і сталі з особливими властивостями.

Конструкційні сталі застосовують для виготовлення деталей машин, конструкцій і споруд. Як конструкційні можуть бути використані вуглецеві і леговані сталі. Конструкційні сталі мають високу міцність і пластичність. Разом з тим вони повинні добре піддаватися обробці тиском, різанням, добре зварюватися. Основні легуючі елементи конструкційних сталей – це хром (близько 1%), нікель (1-4%) і марганець (1-1,5%).

Інструментальні сталі – це вуглецеві і леговані сталі, що мають високу твердість, міцність і стійкість проти спрацювання. Їх застосовують для виготовлення різальних та вимірювальних інструментів, штампів. Потрібну твердість забезпечує наявний у цих сталях вуглець (в кількості від 0,8 до 1,3%). Основний легуючий елемент інструментальних сталей – хром; іноді до цих сталей вводять також вольфрам і ванадій. Особливу групу інструментальних сталей становить швидкорізальна сталь, що зберігає різальні властивості при великих швидкостях різання, коли температура робочої частини різця під-вищується до 600-700°C. Основні легуючі елементи цієї сталі – хром і вольфрам.

Сталі з особливими властивостями. До цієї групи належать нержавіючі, жаростійкі, жароміцні, магнітні і деякі інші сталі. **Нержавіючі сталі** стійкі проти корозії в атмосфері, волозі і в розчинах кислот, жароміцні – в корозійно-активних середовищах при високих температурах. **Жароміцні** сталі зберігають високі механічні властивості при нагріванні до значних температур, що важливо для виготовлення лопатей газових турбін, деталей реактивних двигунів і ракетних установок. Найважливіші легуючі елементи жароміцних сталей – хром (15-20%), нікель (8-15%), вольфрам. Жароміцні сталі належать до аустенітних сплавів.

Магнітні сталі використовують для виготовлення постійних магнітів магнітних приладів, що працюють у змінних полях. Для постійних магнітів застосовують високовуглецеві сталі, леговані хромом або вольфрамом. Вони добре намагнічуються і тривалий час зберігають залишкову індукцію. Ці сталі легко перемагнічуються і характеризуються малим значенням електричних втрат.

Для позначення марок легованих сталей використовують літерно-цифрову систему. Кожний легуючий елемент позначають літерою: Н – нікель, Х – хром, Г – марганець і т.д. Перші цифри в позначенні показують вміст вуглецю в сталі (в сотих частках відсотка). Цифра, що після літери, вказує вміст певного елемента (якщо його є близько 1% або менше, то цифри не ставлять).

Наприклад, сталь складу 0,10-0,15% вуглецю і 1,3-1,7% марганцю позначається 12Г2. Марка Х18Н9 означає сталь, що містить 18% хрому і 9% нікелю. Крім цієї системи іноді застосовують і нестандартні позначення.

Чавун відрізняється від сталі своїми властивостями. Він дуже малою мірою здатний до пластичної деформації (в значних умовах не піддається куванню), але має добрі ливарні властивості. Чавун дешевший за сталь.

Як уже зазначалося, в процесі кристалізації рідкого чавуну, а також при розпаді аустеніту, вуглець, що є в цих фазах, звичайно виділяється у вигляді цементиту. Але в таких умовах цементит термодинамічно нестійкий. Його утворення зумовлено лише тим, що зародки його кристалізації утворюються значно легше і потребують менших змін, ніж зародки графіту. Тому в умовах дуже повільного охолодження рідкого чавуну вуглець може кристалізуватися не у вигляді цементиту, а у вигляді графіту. Утворення графіту дуже полегшується також при наявності дрібних часточок домішок (особливо домішок графіту) в розплавленому чавуні.

Отже, залежно від умов кристалізації, чавун може містити вуглець у вигляді цементиту, графіту, або у вигляді їхньої суміші. Форма графіту, що утворюється, також може бути різною.

Білий чавун містить увесь вуглець у вигляді цементиту. Він має високу твердість, крихкий, і тому має обмежене застосування. В основному його виплавляють для подальшої переробки на сталь.

У **сірому чавуні** вуглець міститься, головним чином, у вигляді пластинок графіту. Сірий чавун характеризується високими ливарними властивостями (низька температура кристалізації, текучість у рідкому стані, мала усадка) і є основним матеріалом для лиття. Його широко застосовують в машино-будуванні для відливання станин верстатів і механізмів, поршнів, циліндрів. Крім вуглецю, сірий чавун завжди містить інші елементи. Найважливіші з них – кремній і марганець. У більшості марок сірого чавуну вміст вуглецю лежить у межах 2,4-3,8, кремнію – 1-4 і марганцю – до 1,4%.

Високоміцний чавун добувають присадкою до рідкого чавуну деяких елементів, зокрема, магнію, під впливом якого графіт під час кристалізації набуває сферичної форми. Сферичний графіт поліпшує механічні властивості чавуну. З високоміцного чавуну виготовляють колінчасті вали, кришки ци-ліндрів, деталі прокатних станів, прокатні валки, насоси, вентилі.

Ковкий чавун добувають тривалим нагріванням відливок з білого чавуну. Його застосовують для виготовлення деталей, що працюють при ударних і вібраційних навантаженнях (наприклад, картери, задній міст автомобіля). Пластичність і міцність ковкого чавуну зумовлені тим, що вуглець перебуває в ньому у формі пластівчастого графіту.

2. Загальна характеристика платинових металів.

Шість елементів восьмої групи періодичної системи: рутеній, родій, паладій, осмій, іридій та платина об'єднуються під загальною назвою **плати-нових металів**.

Структури валентних електронних оболонок платинових елементів відрізняються значною різноманітністю внаслідок можливості провалу ns-електронів на (n-1)d-орбіталі. Досить часто провали не пов'язані з досягненням стабільної d^{10} -конфігурації. Нормальне заповнення валентних орбіталей (без провалів електрону) спостерігається тільки у Os і Ir.

Pd – єдиний елемент в періодичній системі, який в нормальному стані не має електронів на s-оболонці. У Pt стабільна d^9 конфігурація, що також не спостерігається у інших елементів періодичної системи.

Усі 6 платинових елементів мають близькі значення атомних радіусів, відносно високі значення електронегативностей (2 – 2,2). Це свідчить про благородність даних металів, та близькість їх хімічних властивостей.

Для платинових металів в сполуках характерні практично всі ступені окиснення від 0 до +8. При цьому спостерігається тенденція до пониження максимальних ступеней окиснення в горизонтальних рядах. Так, елементи першої діади (Ru-Os) можуть проявляти максимальну ступінь окиснення +8, елементи другої діади – Rh-Ir досягають ступеня окиснення +6, а паладій і платина мають типові ступені окиснення +2 і +4. Елементи першої діади нагадують за властивостями елементи 7В групи (Tc, Re), а елементи останньої діади – проявляють подібність до елементів 1В групи.

2.1. Знаходження в природі платинових металів.

Платинові метали – рідкісні і розсіяні. Природний вміст найбільш поширеного з них – платини складає 10^{-6} %, а вміст інших порядку 10^{-7} %. У природі платинові метали трапляються майже виключно в самородному стані; ці метали малоактивні і дуже стійкі до хімічних впливів. Часто зустрічаються у сплавах з іншими металами, найчастіше один з одним, або з нікелем, міддю, сріблом, золотом.

У самородному стані платина знаходиться у вигляді сплаву, що містить ~ 80% Pt, ~10 % інших платинових металів і ~10 % Fe, Au, Cu та ін.

2.2. Фізичні властивості платинових металів.

Всі платиноїди являють собою сріблясто-білі метали, які за зовнішнім виглядом нагадують срібло. Вони мономорфні. Перша тріада відноситься до так званих легких платиноїдів, метали другої тріади називаються важкими платиноїдами. Вони мають найбільшу густину серед усіх металів. Важкі платиноїди володіють вищими температурами плавлення, ніж легкі.

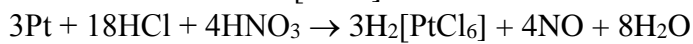
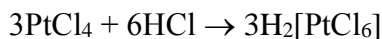
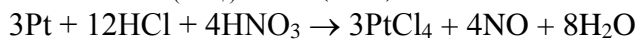
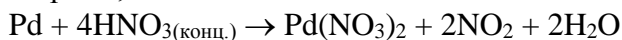
Це цікаво...

Якщо б вдалося отримати півлітрову банку з порошком металу осмію (дуже рідкісного і дорогого), то вона б важила більше, ніж 10-літрове відро з водою.

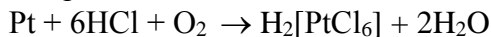
Найбільш пластичними є паладій і платина. Назва платина з іспанського перекладається як «сріблечко» (зменшувальне значення). Тому що платина подібна на срібло, але не володіє корисними властивостями останнього – легкоплавкістю (1770⁰C) та ковкістю.

2.3. Хімічні властивості платинових металів.

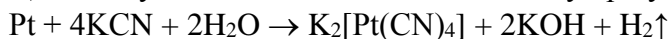
Платиноїди належать до благородних металів і в ряду напруг розташовуються після водню. Вони стійкі до дії кислот-неокисників. Паладій розчиняється в гарячій нітратній кислоті, платина – в царській горілці. Решта елементів теж розчиняються в царській горілці, а осмій - стійкий до дії цих кислот.



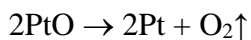
Хлоридна кислота, що містить кисень, взаємодіє при нагріванні з платиною:



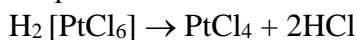
Ціаніди лужних металів діють на платину при участі парів води:



Оксид платини PtO розпадається на метал і кисень при 823K:

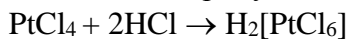


Хлорид платини (IV) PtCl₄ одержують при прожарюванні платинохлористоводневої кислоти в атмосфері хлору:



Безводний PtCl₄ – червоно-бурий порошок, при взаємодії з водою він утворює гідрат PtCl₄·5H₂O. Хлорид платини (IV) – широко розповсюджений лабораторний реактив.

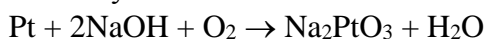
Взаємодія хлориду платини (IV) із соляною кислотою дає H₂[PtCl₆]:



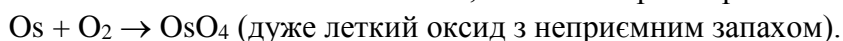
Одержують H₂[PtCl₆] звичайно взаємодією платини з “царською горілкою”.

Платинохлористоводнева кислота виділена з розчину, їй відповідає гідрат H₂[PtCl₆] · 6H₂O – кристали оранжево-червоного кольору, що розпливаються на повітрі, отримані жовті малорозчинні хлорплатинати M₂[PtCl₆], де M⁺ – K⁺, Rb⁺, Cs⁺, (NH₄)⁺.

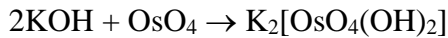
Всі метали взаємодіють з розплавами лугів в присутності окисників, переходячи в розчинні сполуки:



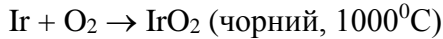
Платиноїди відрізняються по відношенню до кисню. Елементи першої діади (Ru, Os) порівняно легко окислюються киснем, особливо при нагріванні:



Це єдиний приклад сполук, в яких ступінь окиснення елемента 8В групи +8, тобто дорівнює номеру групи. Через координаційну насиченість ці оксиди не приєднують воду, тому їм не відповідають гідроксиди. Вони здатні розчинятись у воді хімічно не взаємодіючи з нею. Кислотний характер цих оксидів проявляється в їх здатності утворювати комплексні солі – осмати:

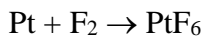
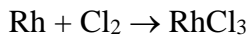


Елементи другої діади (Rh, Ir) реагують з киснем при сильному нагріванні:



Спорідненість до електрону у елементів третьої діади (Pd, Pt) найменша. Вони практично не окислюються навіть при нагріванні.

Реакційна здатність платинових металів по відношенню до неметалів вражена слабо. Навіть при нагріванні вони не взаємодіють з азотом, галогени тільки викликають їх підвищену корозію:

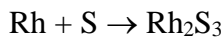
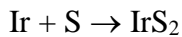


При взаємодії платини з фтором отримують гексафторид платини (IV) PtF_6 – темно-червоні леткі кристали. Це дуже сильний окисник: реагує бурхливо з металічним ураном (UF_6), реагує зі склом, окиснює молекулярний кисень:



Водень з платиновими металами хімічно не взаємодіє і погано розчинється. Винятком є паладій, який здатний поглинати великі кількості водню (1 об. паладію поглинає до 900 об. водню при кімнатній температурі).

При сильному нагріванні взаємодіють з халькогенами, силіцієм:



Платинові метали є найкращими комплексоутворювачами в періодичній системі. У них більш віддалені від ядра валентні орбіта лі, що полегшує донорно-акцепторну взаємодію з лігандами. Для них характерні галогенні дні комплекси, ацидокомплекси (з аніонами слабких кислот CN, CNS, CH_3COO та ін.), аква- та амінокомплекси. Відомі також карбоніли.

2.4. Отримання платинових металів

Виділення, розділення та очистка платинових металів – це одне з найскладніших завдань в неорганічній хімії. Основну масу платинових металів отримують з анодного шламу, який утворюється при електролітичному рафінуванні нікелю та міді.

Відділення платинових металів один від одного (афінаж) проводять складною хімічною переробкою, яка складається з наступних операцій:

- на анодний шлам діють «царською горілкою», при цьому всі платино їди, крім Os, переходять в розчин у вигляді комплексних хлор металічних кислот ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ і т.п.), а осмії у вигляді нерозчинного OsO_4 залишається в осаді;
- із розчину дією NH_4Cl осаджують $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, а потім $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ та $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$. Після ряду операцій дією NH_3 осаджують Pd і Rh у вигляді аміачних комплексів;
- осад, який не розчинився в царській горілці, сплавляють з BaO_2 . При цьому утворюється OsO_4 , який відганяють. Аналогічно поступають при відділенні Ru від Ir;
- при прожарюванні отриманих сполук у відновній атмосфері (часто в присутності водню) виділяють вільні метали.

Платину одержують *гідрометалургійним шляхом* із сирої платини і концентратів, платинових руд у вигляді жовтого осаду $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. При термічному

розкладанні хлорплатинату амонію $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ і платинохлористоводневої кислоти $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ одержують порошкоподібну платину. **Спіканням** порошку платини одержують компактну платину.

Дисперсну платину в лабораторії звичайно одержують **відновленням** $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ воднем при нагріванні. Для одержання платини високого ступеня чистоти використовують **метод зонної плавки**.

Перспективним є використання іонообмінних смол для поділу та очищення платинових металів, а також застосування органічних екстрагентів.

Виробництво платинових металів вимірюється в унціях. Унція – одиниця маси в англійській системі $\text{мір} = 31,1 \text{ г}$. Ціни змінюються навіть не по роках, а по місяцях і днях. Найдешевший з металів платинової групи – рутеній : при ціні на платину за 1 унцію 500 доларів, рутеній коштує за унцію не більше 2 доларів).

2.5. Застосування платинових металів

Платинові сплави використовуються як жароміцні і конструкційні матеріали. Ці сплави застосовуються також для виготовлення хірургічних інструментів і еталонів.

Широке застосування платинові сплави знайшли як корозійностійкі матеріали. Добавка 10% іридію до платини підвищує її хімічну стійкість і твердість. Такі сплави мають виняткову корозійну стійкість, з них роблять жаростійкі тиглі, що витримують сильне нагрівання в агресивних середовищах, у них вирощують кристали для лазерної техніки.

Важливою областю застосування платини стали хімічна і нафтопереробна промисловість.

Платинові метали і сплави зарекомендували себе як матеріали для виготовлення хімічної апаратури і лабораторного посуду.

Паладій використовується для очистки водню, тому що тільки водень може дифундувати через цей метал.

Осмій – найрідкісніший з платинових елементів випускається в кілограмових кількостях. Витрачається переважно на випуск надтвердих спеціальних стопів, які відрізняються підвищеною стійкістю до стирання, для виробництва осей, частин точних інструментів, які постійно труться, та дорогих кулькових ручок.

Важливою властивістю платинових еталів є здатність каталізувати хімічні реакції – гудрування і дегідрування, полімеризації та ізомеризації, окиснення та відновлення. Виробництво нітратної кислоти: на стадії окиснення амоніаку каталізатором служить сітка із сплаву платини і родію 10%. Проте найяскравішим прикладом використання каталітичних властивостей платинових елементів є процес очистки викидних газів автомобілів. Проблему автомобільних каталізаторів породило саме життя – з ростом числа автомобілів різко погіршилась екологічна ситуація.

Сполуки платинових металів володіють протимікробною та антивірусною активністю.

За кордоном паладій використовують в зубних протезах, де він витіснив повністю золото, оскільки є легшим.

В деяких країнах використовують «біле золото» - стоп золота з платиною, паладієм або з обома металами в різних співвідношеннях. Оправи для діамантів виготовляють з білого золота або платини, оскільки вони дають кращий блиск. В звичайній золотій оправі діаманти здаються жовтими.

Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001.– 743 с., ил.

2. Березан О.В. Збірник задач з хімії. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2009. – 320 с.
3. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи. Навч.посібник. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред.Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
5. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
6. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
7. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
8. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
9. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
10. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
11. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
12. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
13. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Електронні конфігурації атомів.
2. Розповсюдженість та знаходження у природі. Природні сполуки Феруму: магнетит, гематит, маггеміт. Мінерали Кобальту та Ніколу.
3. Біологічна роль Феруму.
4. Принципи промислового отримання заліза.
5. Стопи на основі Феруму (чавун, сталь).
6. Фізичні властивості Феруму, Кобальту, Ніколу. Магнітні властивості. Пірофорність металів.

7. Хімічні властивості. Взаємодія з неметалами. Відношення до кисню, води, кислот, лугів. Пасивація поверхні заліза.
8. Іржавіння заліза та методи захисту від іржі.
9. Оксиди Феруму, Кобальту, Ніколу. Оксиди елементів (II, III). Змішані оксиди. Відношення до води, кислот, лугів.
10. Гідроксиди Феруму, Кобальту, Ніколу. Гідроксиди елементів (II, III). Методи отримання. Кислотно-основні і оксидаційно-відновні властивості. Відношення до води, кислот, лугів.
11. Солі Феруму, Кобальту, Ніколу (II). Безводні солі і кристалогідрати. Подвійні солі. Сіль Мора. Залізний купорос. Ферити. Ферати.
12. Комплексні сполуки Феруму, Кобальту, Ніколу (II, III).
13. Кров'яні солі: калію гексаціаноферат (II) (жовта кров'яна сіль) і гексаціаноферат (III) (червона кров'яна сіль).
14. Якісні реакції на йони Fe^{2+} і Fe^{3+} . Турнбулева синь і берлінська блакить.
15. Карбоніли Феруму, Кобальту, Ніколу.
16. Застосування елементів родини Феруму та їх сполук.