

# Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 546.72

DOI: 10.14529/met170101

## ЖЕЛЕЗО В НЕЖИВОЙ И ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

**Г.Н. Еланский**

*Межрегиональная общественная организация «Ассоциация сталеплавателей»,  
г. Москва*

Рассмотрены кристаллическое строение железа и его химические свойства, степени окисления и участие железа в окислительно-восстановительных процессах в неживой и живой природе. Железо, в зависимости от температуры и давления, может иметь пять кристаллических структур:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$ . Приведены рисунки элементарных кристаллических ячеек. Выделены пустоты в кристаллических ячейках, в которых могут размещаться примесные атомы. Железо может иметь степени окисления от нулевой (чистое железо) до +8. Наиболее важными являются степени окисления 0, +2 и +3. Оксид железа +2 ( $\text{FeO}$ ) окрашен в черный цвет, а оксид железа +3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) окрашен в ярко-красный цвет. Железо является главным участником процесса переноса кислорода в сталеплавиельных процессах. Процесс переноса состоит из приобретения железом кислорода за счёт его окисления до  $\text{FeO}$  ( $\text{Fe}^{+2}$ ) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{+3}$ ) и передачи кислорода в расплавленный металл [O]. Окислительно-восстановительные процессы и процессы переноса кислорода связаны с изменением степени окисления железа. Выражено сомнение о присоединении кислорода к гемоглобину в молекулярной форме и предложена запись реакций в крови с участием гемоглобина на основе окислительно-восстановительных реакций. Предложены реакции переноса кислорода кровью. В лёгких, при высоком парциальном давлении кислорода, часть  $\text{Fe}^{+2}$  гемоглобина отдаёт электроны и окисляется до  $\text{Fe}^{+3}$ , что и приводит к изменению цвета крови:  $(\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+2}) + \text{O}_2 \leftrightarrow (\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+3} \cdot 2\text{O}^{-2})$ . В капиллярах  $\text{Fe}^{+3}$  присоединяет электроны, отдаёт кислород, который участвует в окислении, и восстанавливается до  $\text{Fe}^{+2}$ :  $(\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+3} \cdot 2\text{O}^{-2}) + \text{C}_{\text{среды}} = (\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+2}) + \text{CO}_2$ . В предложенной записи реакций нет места молекулярному кислороду. Окислительно-восстановительные реакции в лёгких и капиллярах протекают по предложенной электрохимической схеме с большой скоростью с участием и переносом электронов.

*Ключевые слова: железо; кристаллические структуры; пустоты в кристаллах; степень окисления железа; окисление железа; восстановление железа; перенос кислорода в сталеплавиельных процессах; кровь; гемоглобин; перенос кислорода кровью; изменение цвета крови.*

Среди многих металлов, используемых в народном хозяйстве, железо и его сплавы – сталь и чугун – занимают особое место, они – основа конструкционных материалов, без них невозможна современная цивилизация. Железо – активный участник процессов восстановления-окисления при производстве чугуна и стали.

Под железом понимают химический элемент и металл, содержащий от 99,99 до 99,999 % Fe, остальное – примеси. К свойствам чистого железа приближается сталь типа IF (Interstitial Free), в которой ферритная матрица свободна от атомов внедрения. Сталь содержит 0,0020–0,0035 % C, менее 0,03 % Si,  $(9\text{--}13) \cdot 10^{-5}$  % H [(1,0–1,5) см<sup>3</sup>/100 г]

и 0,002–0,003 % N. В мире производят свыше 100 млн т сталей с содержанием углеродом менее 0,01 %.

**Железо  $\text{Fe}^{26}_{55,847}$**  занимает после кислорода, кремния и алюминия четвертое место по распространённости в земной коре, его доля равна 5,1 %. Плотность железа при нормальных условиях равна 7872 кг/м<sup>3</sup>, давление пара при 1600 °C равно  $\approx 12$  Па. Железо расположено в периодической системе элементов Д.И. Менделеева в VIII группе в подгруппе Б (семейство железа). Железо является 3d-переходным металлом с незаполненным 3d-слоем электронов. Строение внешнего электронного слоя изолированного атома железа  $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Чистое железо в природе (за исключением

метеоритного) не встречается, оно связано с другими элементами в соединения (оксиды, карбонаты, сульфиды и др.) [1].

Железо обладает уникальными кристаллографическими, химическими и биологическими свойствами. Статья ставит своей целью представление краткой информации о кристаллическом строении железа, степенях окис-

ления железа и раскрытие с единых позиций процессов передачи кислорода в неживой и живой природе с участием железа.

**В твёрдом состоянии** железо может находиться в зависимости от температуры и давления в пяти кристаллографических формах:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$  (рис. 1–3) [2, 3].

Модификации  $\alpha$ -Fe,  $\beta$ -Fe и  $\delta$ -Fe являются

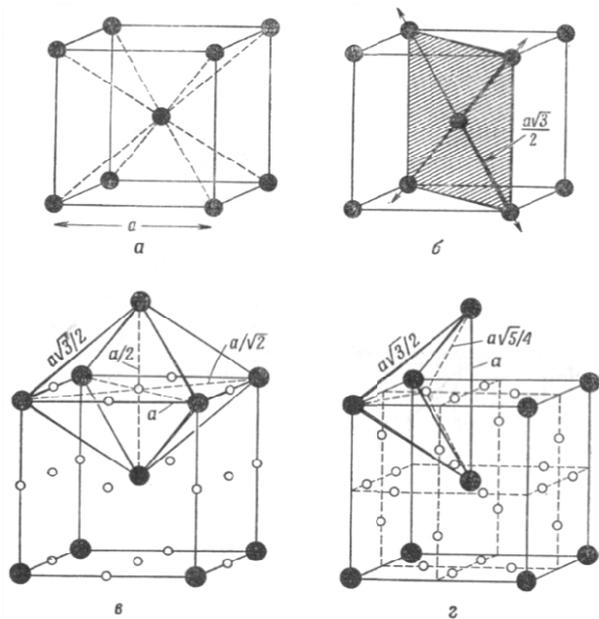


Рис. 1. Объёмноцентрированная кубическая решётка: а – элементарная ячейка; б – плотноупакованные плоскости {110}, в – октаэдрические пустоты (о); г – тетраэдрические пустоты (о); • – атомы металла

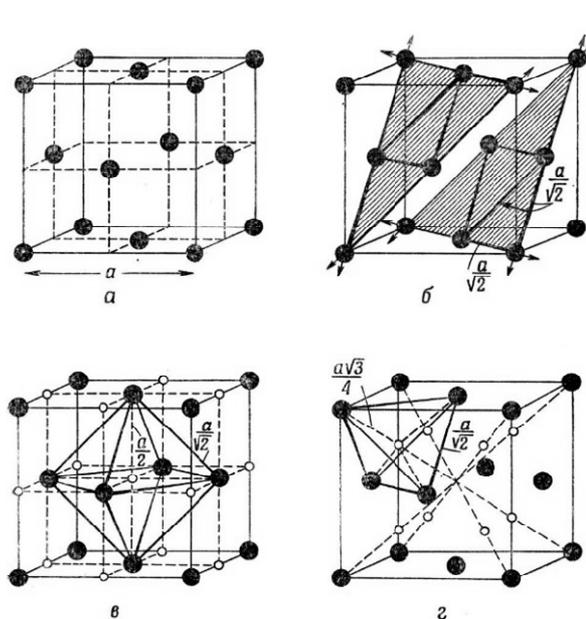


Рис. 2. Гранецентрированная кубическая решётка: а – элементарная ячейка; б – плотноупакованные плоскости {111}, в – октаэдрические пустоты (о); г – тетраэдрические пустоты (о); • – атомы металла

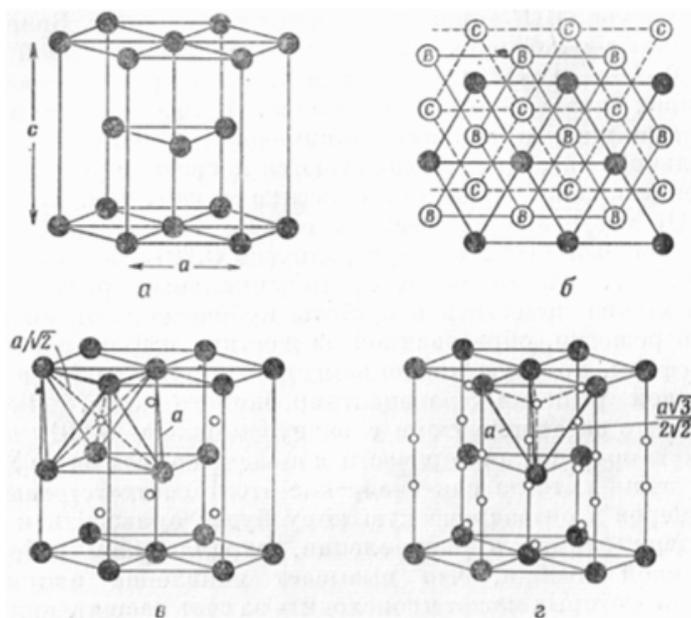


Рис. 3. Гексагональная плотноупакованная решётка: а – элементарная ячейка; б – последовательность чередования плотноупакованные плоскости {001} в структуре ГПУ и {111} в структуре ГЦК, в – октаэдрические пустоты (о); г – тетраэдрические пустоты (о); • – атомы металла

изоморфными, они обладают объёмно-центрированной кубической (о.ц.к.) кристаллической структурой (рис. 1). О.ц.к. структура характеризуется периодом кристаллической решётки  $a = 0,286645$  нм при  $20$  °С, числом атомов в элементарной решётке  $n = 2$ , координационным числом (числом ближайших соседей)  $Z = 8$ , пространственной кристаллической группой  $Im\bar{3}m$ . Низкотемпературная модификация  $\alpha(\beta)$ -Fe имеет наименование феррит.

При  $769$  °С (точка Кюри) магнитное  $\alpha$ -Fe переходит в парамагнитное (немагнитное) состояние  $\beta$ -Fe без изменения сингонии и др. свойств, кроме магнитных. Парамагнитное железо  $\beta$ -Fe устойчиво в интервале  $769$ – $909$  °С. Фазовый переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$  является фазовым переходом второго рода, он происходит без изменения теплосодержания системы,  $\Delta H = 0$ .

**Сингония** (гр. *syn* – вместе + *gonia* – угол) – кристаллографическая система, объединяющая кристаллы с одинаковой совокупностью углов между гранями. Кристаллы каждой сингонии характеризуются одинаковыми углами и относительными величинами рёбер и обладают подобным набором элементов – осями и плоскостями симметрии. По признаку точечной симметрии элементарной ячейки все кристаллы делят на семь сингоний по трём категориям: низшие категории – триклинная, моноклинная, ромбическая; средние категории – тетрагональная, гексагональная, ромбоэдрическая (тригональная), и высшая категория – кубическая. Железо при обычных давлениях относится к высшей кубической сингонии [3].

Модификация  $\gamma$ -Fe (аустенит, рис. 2) существует в интервале температур  $909$ – $1388$  °С. Она обладает гранцентрированной кубической (г.ц.к.) структурой. Её параметры: период кристаллической решётки  $a = 0,3656$  нм при  $950$  °С, число атомов в элементарной решётке  $n = 4$ , координационное число (число ближайших соседей)  $Z = 12$ , пространственная кристаллическая группа  $Fm\bar{3}m$ . Фазовый переход  $\alpha(\beta) \leftrightarrow \gamma$  является фазовым переходом первого рода, он протекает с изменением теплосодержания системы,  $\Delta H \neq 0$ .

В интервале температур  $1388$ – $1539$  °С существует парамагнитное  $\delta$ -Fe с о.ц.к. кристаллической решёткой (при  $1425$  °С  $a = 0,293$  нм, число атомов в элементарной решётке  $n = 2$ , координационное число (число ближайших соседей)  $Z = 8$ , пространственная кристаллическая группа  $Im\bar{3}m$ ). Переход  $\gamma \leftrightarrow \delta$  является фазовым переходом первого рода,  $\Delta H \neq 0$ .

Модификация  $\epsilon$ -Fe (рис. 3) существует при высоких давлениях  $13$  ГПа ( $128,3 \cdot 10^3$  атм), ей свойственна гексагональная плотноупакованная (г.п.у.) решётка. Число атомов в элементарной г.п.у.-решётке  $n = 8$ , координационное число (число ближайших соседей)  $Z = 12$ . Модификация  $\epsilon$ -Fe образуется и при нормальном давлении при легировании железа рядом элементов.

При температуре  $1539$  °С ( $1812$  К) происходит плавление железа. Имеются сведения о температуре плавления железа в  $1540$  °С. Фазовое превращение  $\delta$ -Fe  $\leftrightarrow$  Fe<sub>ж</sub> является фазовым переходом первого рода, оно сопровождается изменением энтальпии и энтропии системы:  $\Delta H_{пл}^0 = 15$  кДж/моль,  $\Delta S_{пл}^0 = 8,4$  Дж/(моль·К). Температура кипения чистого железа равна  $2880$  °С ( $3153$  К) при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм). Температура плавления железа в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса  $dp/dT = \Delta H_{пл} / (T\Delta V_{пл})$ , где  $\Delta V_{пл}$  – изменение объёма металла при плавлении, зависит от давления. М.А. Подурец определил, что при статическом повышении давления до  $200$  ГПа температура плавления достигает  $3700$  К. Динамическое повышение давления (взрыв) до  $235$  ГПа приводит к повышению температуры плавления железа до  $6300$  К (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость температуры плавления железа от давления (М.А. Подурец)

Кристаллическое строение твёрдых тел можно представить набором частиц-шаров, ориентированных в пространстве в соответствии со своей сингонией. Между шарами есть всегда пустоты. В плотнейших упаковках, свойственных металлам, возникают пустоты двух типов. Одни окружены четырьмя шарами и имеют, соответственно, координационное число 4. Центры четырёх шаров, между которыми образуется пустота первого типа,

располагаются по вершинам тетраэдра, поэтому пустоты между ними называют тетраэдрическими пустотами, их радиус  $r_{т.п} = 0,22r$ , где  $r$  – радиус шара плотнейшей упаковки. Другие пустоты располагаются между шестью шарами, т. е. имеют координационное число 6. Центры шести шаров, замыкающие пустоту второго типа, расположены по вершинам октаэдра, поэтому пустоты называют октаэдрическими. Их радиус равен  $r_{о.п} = 0,41r$  (см. рис. 1–3).

Пустоты представляют собой места, в которых могут размещаться примеси металла, в данном случае железа. При размещении примесного элемента (С, Н, N) в тетраэдрических или октаэдрических пустотах образуется твёрдый раствор внедрения, а примеси называют примесями внедрения. В автомобилестроении широко применяют стали типа IF (Interstitial Free), в которых ферритная матрица свободна от атомов внедрения (С, Н, N). Элемент, имеющий атомный диаметр примерно равный атомному диаметру железа (Mn, Ni, Co, Cr), замещает железо в узле кристаллической решётки железа. В этом случае образуется твёрдый раствор замещения.

Под влиянием примесей железо (сталь) изменяет свою кристаллическую структуру. Изменением состава стали и температуры термической обработки достигают желаемую структуру готового стального изделия с обеспечением высокого качества и необходимых служебных свойств.

Полиморфные превращения железа и стали при нагревании и охлаждении открыл в 1868 г. Д.К. Чернов.

Железо обладает многими химическими свойствами. Остановимся только на одном, а именно на степени окисления (в старой терминологии – валентности). Это связано с тем, что в процессе технологических переделов степень окисления железа подвержена изменениям.

В химической и металлургической литературе приводится информация о том, что железо может иметь степени окисления 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8 [1, 4–6].

Степень окисления 0 имеет чистое железо, а также соединения карбониллов  $Fe_3(CO)_{12}$ ,  $Fe_5(CO)_{15}$  и др. Железо имеет степень окисления +1 в нитрозных комплексах, в частности, в красной соли состава  $K[Fe(NO)_2S]$  и  $K[Fe(NO)_2S_2O_3]$ . Железо имеет степень окисления +2 в оксиде  $FeO$ , в гидроксиде  $Fe(OH)_2$ ,

солях  $FeF_2$ ,  $FeCl_2$  и других, в сложных комплексах. Степень окисления железа +3 соответствует оксиду  $Fe_2O_3$ , гидроксиду  $Fe(OH)_3$ , солям  $FeF_3$ ,  $FeBr_3$  и другим, комплексам  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  и другим. Железо со степенью окисления +4 образует ферраты IV  $K_2FeO_3$ ,  $Ba_3FeO_5$ . ИК спектр газообразного  $FeO_2$  наблюдали в матрице из аргона. Степень окисления железа +5 свойственна феррату V  $K_3FeO_4$ . Известен феррат железа VI  $Cs_2FeO_4$ . Зафиксировано появление  $Fe^{+7}$  и  $Fe^{+6}$  в матрице смешанновалентном (+6, +7) оксорутенате  $Cs_3(Ru(VI)_{1/2}Ru(VII)_{1/2}O_4)$ . В отношении  $Fe^{+7}$  можно было ожидать, что это состояние достижимо, так как нельзя исключить его наличия в механизме получения  $FeO_4$  на стадии диспропорционирования ионов в щелочных средах:  $2Fe(VI) \rightarrow Fe(VIII) + Fe(IV)$ . Для дальнейшего рассмотрения наиболее значимыми являются степени окисления 0, +2 и +3.

Степени окисления железа  $v_{Fe} +3$  соответствует оксид  $Fe_2O_3$ . Чистый оксид  $Fe_2O_3$  имеет ярко-красную окраску. Информация о цвете оксида понадобится далее. Оксид  $Fe_2O_3$  является основой железной руды под названием гематит (корень «гем»), или красный железняк.

Степени окисления железа  $v_{Fe} +2$  соответствует оксид  $FeO$ . Оксид  $FeO$  образует редко встречающийся минерал вюстит [7, 8], имеющий цвет от коричневого до чёрного. Оксид  $FeO$ , более известный как твёрдый раствор кислорода в железе  $FeO_n$ , нестехиометрического состава под названием вюстит при  $n > 1$ , занимает на диаграмме состояния Fe–O при температурах от 570 до  $\approx 1400$  °C большую область гомогенности (рис. 5) [1, 9]. Минерал и твёрдый раствор кислорода в железе получили свое название вюстит по имени немецкого исследователя Фритца Вюста (Fritz Wüst) [10], основателя исследовательского института кайзера Вильгельма, ныне исследовательский институт имени Макса Планка. Из рис. 5 видно, что повышение как температуры, так и парциального давления кислорода (на рисунке нанесены изобарические линии давления кислорода, выраженного в атмосферах) приводит к расширению области гомогенности. Правая восходящая ветвь вюстита (левая почти вертикальная) указывает на то, что повышение температуры и давления кислорода приводит к возрастанию концентрации кислорода в вюстите, коэффициента  $n$  в формуле  $FeO_n$ . Значение величины  $n > 1$  и её возрастание при повышении давления кислорода сви-

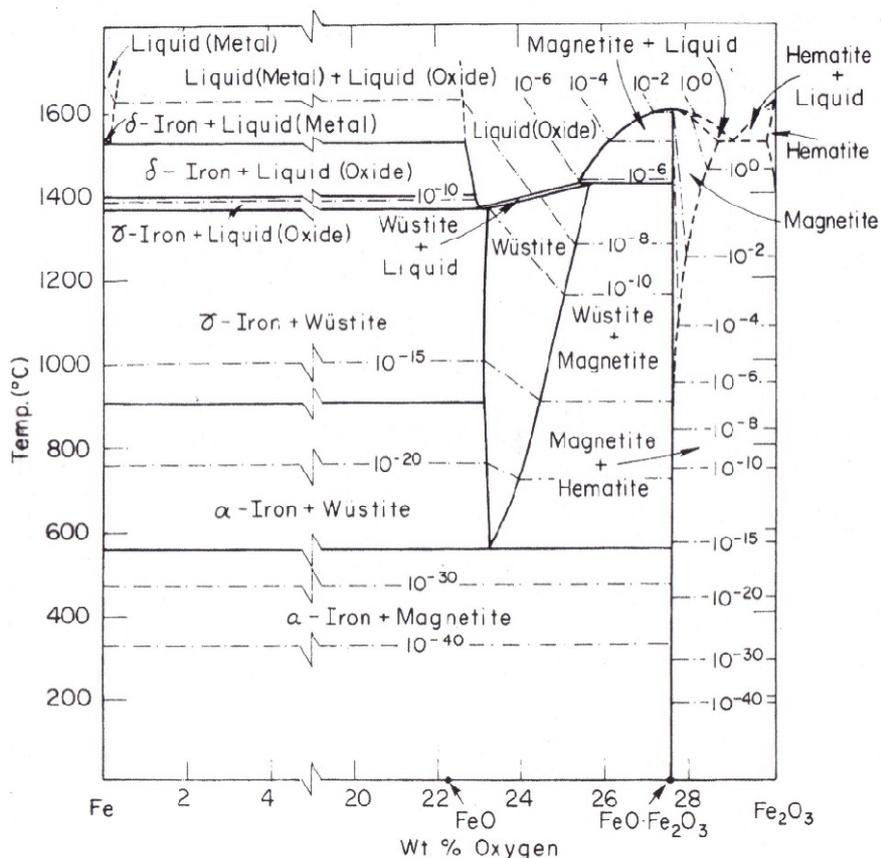


Рис. 5. Диаграмма состояния железо – кислород [9]

детельствует о том, что в гомогенном твёрдом растворе вюститита помимо оксида FeO возникают зародыши оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это можно трактовать как увеличение средней степени окисления железа  $v_{Fe}$ . Она равна, согласно нашему расчёту, при 570 °C (точка сходящихся ветвей вюститита) 2,1, при 1000 °C  $v_{Fe} = 2,30$ , а при 1200 °C  $v_{Fe} = 2,36$ . Следовательно, вюститит – твёрдый смешанновалентный раствор кислорода в железе с дробной осреднённой степенью окисления более +2, но менее +3.

Оксид FeO входит в состав железной руды под названием магнетит. Химическая формула магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или, как свойственно шпинели, FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то есть часть железа в магнетите имеет степень окисления +2, а другая часть +3. Расчёт по вкладу катионов Fe<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup> даёт среднюю степень окисления железа в магнетите +2,67. Магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за счёт присутствия оксида железа +2 окрашен в чёрный цвет.

В сталеплавильных шлаках окислительных процессов – кислородно-конвертерный, электросталеплавильный в высокомошных дуговых печах – всегда содержатся оксиды железа. Состав конечного шлака конвертер-

ного процесса следующий [11], % по массе: 8–25 FeO, 2–6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3–12 MnO, 43–52 CaO, 14–22 SiO<sub>2</sub>, 3–7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,5–4 MgO, 0,5–4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, < 1 CaS, < 3 CaF<sub>2</sub>. Для расчёта средней степени окисления железа в шлаке приняли его состав, %: 20 FeO, 5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10 MnO (оксид марганца приравняли эквивалентным оксиду железа FeO). Расчёт на 100 г шлака вели с учётом массы  $m$  железа Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> и Mn<sup>+2</sup> в шлаке и количества их молей  $n$ . Массы железа и марганца равны:  $mFe^{+2} = 15,55$  г,  $mFe^{+3} = 3,50$  г,  $mMn^{+2} = 7,75$  г; количество их молей равны:  $nFe^{+2} = 0,28$ ,  $nFe^{+3} = 0,06$ ,  $nMn^{+2} = 0,14$ , сумма молей 0,48. Средняя степень окисления железа в шлаке оказалась дробной и равной 2,13.

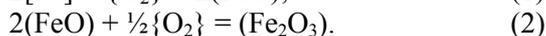
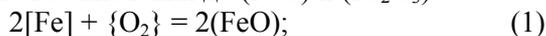
Л.Я. Левков [12] провёл тщательное исследование процесса электрошлакового переплава с непрерывным введением в расплавленный шлак раскислителей и замером парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  над расплавленным шлаком кислородными зондами. Расчётом установлено, что в зависимости от температуры шлака в пределах от 1525 до 1873 К и парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  в пределах от 10<sup>5</sup> до 10<sup>-10</sup> Па средняя степень окисления

железа  $v_{Fe}$  в оксидах в шлаке изменяется в пределах от +3 до +1 и является дробной. Л.Я. Левков трактует среднюю степень окисления элемента  $v_i$  как разность между общим числом электронов в атоме (порядковым номером в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева) и средним их числом на энергетических уровнях атомов элемента  $i$  в шлаковой фазе.

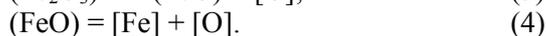
Проф. В.Е. Рошин [13] считает, что дробным заряд металлических ионов (катионов), например, железа, может быть не только потому, что отдельные катионы имеют разный заряд, но дробным может быть заряд и одного катиона. Это возможно потому, что в сложных системах, в частности в оксидных, не существует чисто ионной связи, а есть преимущественное распределение электронов вблизи аниона, например, кислорода. Ведь природа любой химической связи одна и та же – перемещение электронов к тому или иному иону.

Железо является главным (практически единственным) участником процесса переноса кислорода в сталеплавильных процессах. Процесс переноса состоит из этапов (здесь и далее квадратные скобки означают металлическую фазу, круглые скобки – шлаковую фазу, фигурные скобки – газовую фазу):

1. Приобретение железом кислорода за счёт его окисления до (FeO) и (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):



2. Передача кислорода в расплавленный металл:

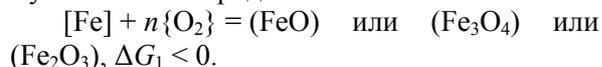


Эти реакции в электронной форме записываются следующим образом ( $e$  – электрон):



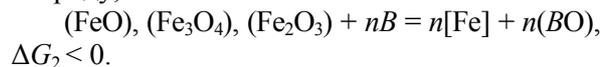
Процессы окисления и восстановления оксидов металлов (на примере железа, поскольку оно обладает разной степенью окисления) можно рассматривать по крайней мере с четырёх равнозначных позиций) [1]:

1. Окисление – это присоединение к атому железа кислорода:

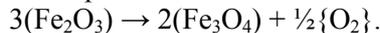


Восстановление – это отъём у оксида железа кислорода веществом-восстановителем  $B$ ,

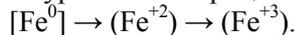
обладающим более высоким сродством к кислороду, чем железо:



2. Восстановление может также протекать при диссоциации оксидов, то есть без участия восстановителя. Для оксидов железа возможна только реакция:

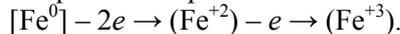


3. Окисление – это повышение степени окисления железа от нулевой (чистое железо) до максимальной +3, реально реализуемой в металлургических процессах:



Восстановление – это понижение степени окисления от максимальной +3 до нулевой (чистое железо):  $(Fe^{+3}) \rightarrow (Fe^{+2}) \rightarrow [Fe^0]$ .

4. Окисление – это потеря атомами железа электронов с образованием катионов:

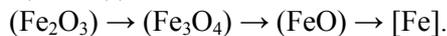


Восстановление – это присоединение катионами железа электронов:

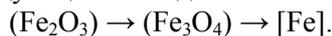


В качестве восстановителей  $B$  оксидов железа +3 и +2 выступают газы водород  $H_2$  и оксид углерода  $CO$ , а также углерод  $C$ . Восстановление оксидов железа газами называют косвенным, а углеродом – прямым. В качестве восстановителей оксидов железа могут выступать металлы кремний и алюминий (металлотермия), обладающие более высоким сродством к кислороду, чем железо.

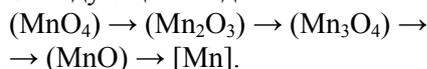
Согласно принципу превращений А.А. Байкова, переход высшего оксида в низший (и в конечном итоге в металл) происходит через последовательное образование всех устойчивых в данных условиях промежуточных оксидов. Восстановление оксидов железа при температуре более 570 °С происходит через следующие стадии:



При температуре менее 570 °С оксид железа (FeO) не образуется, поэтому реализуется следующая последовательность:



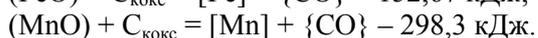
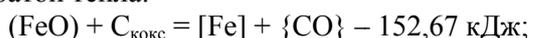
Марганец образует четыре оксида. Восстановление оксидов марганца происходит через следующие стадии:



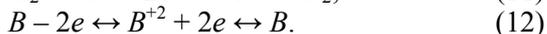
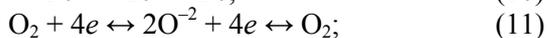
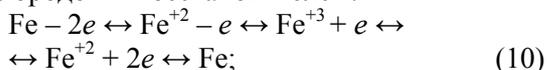
В основе физической концепции твёрдофазного восстановления металлов В.Е. Рошина [13] лежит представление о механизме восстановления как о процессе обмена электро-

нами между восстановителем и катионами металлов оксидов. Суть восстановления заключается в превращении ионной связи в кристаллической решётке оксида в металлическую связь с образованием ионной же решётки металла. Превращение оксида в металл не требует образования промежуточных оксидных фаз. Изъятие кислорода всегда происходит на поверхности оксида, а выделение металлического зародыша может происходить как на поверхности, так и в местах стока вакансий в объёме оксида. Образующийся металлический зародыш устойчив при любых размерах.

Термодинамически наиболее трудно восстанавливать низший оксид, в данном случае это (FeO) и (MnO). Восстановление этих оксидов в доменном и ферросплавном процессах идёт в зоне высоких температур по прямой реакции взаимодействия с углеродом с затратой тепла:



Таким образом, окислительно-восстановительные процессы с участием железа можно представить следующей схемой, основанной на обмене электронами между железом, кислородом и восстановителем:



Рассмотрим роль железа в живой природе на примере крови человека.

Кровь (ссылки по «Википедии») – жидкость, циркулирующая в кровеносной системе и переносящая газы и другие растворенные вещества, необходимые для метаболизма либо образующиеся в результате обменных процессов. Кровь состоит из плазмы (прозрачной жидкости бледно-желтого цвета) и взвешенных в ней клеточных элементов. Имеется три основных типа клеточных элементов крови: красные кровяные клетки (эритроциты), белые кровяные клетки (лейкоциты) и кровяные пластинки (тромбоциты). Красный цвет крови определяется наличием в эритроцитах красного пигмента гемоглобина. В артериях, по которым кровь, поступившая в сердце из легких, переносится к тканям организма, гемоглобин насыщен кислородом и окрашен в ярко-красный цвет; в венах, по которым кровь притекает от тканей к сердцу, гемоглобин практически лишен кислорода и темнее по цвету.

Металлы Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Mo (металлы жизни), входящие в состав крови, играют наиважнейшую роль в жизнедеятельности всех без исключения живых организмов. Они стимулируют обменные процессы, влияют на рост, наследственность, размножение, активно участвуют в кроветворении и выполняют целый ряд иных жизненно важных функций. Самым полезным из подобных микроэлементов для человеческого организма является железо. Несмотря на то, что содержание этого металла в человеческой крови ничтожно мало (до 5 г у взрослых и около 350 мг у новорожденных), именно благодаря ему в организме происходит бесперебойное снабжение кислородом всех внутренних органов и тканей. Примерно 70 % от общего объема содержащегося в организме железа используется для насыщения гемоглобина, скрытого в эритроцитах, 5–10 % приходится на миоглобин, участвующий в обмене кислорода и углекислого газа в мышечных тканях, 20–25 % резервируется в печени, а около 0,1 % металла связывается с белком трансферрином в кровяной плазме. Как недостаток железа в крови, так и его переизбыток влечет за собой ряд негативных последствий, способных значительно ухудшить общее самочувствие и качество жизни больного.

Гемоглобин является сложным белком класса хромопротеинов. В качестве простетической группы (небелковых частей белков) здесь выступает особая пигментная группа, содержащая железо – гем (от др.-греч. αἷμα – кровь), комплексные соединения порфиринов с железом II ( $\text{Fe}^{+2}$ ). Структурная формула гема представлена на рис. 6.

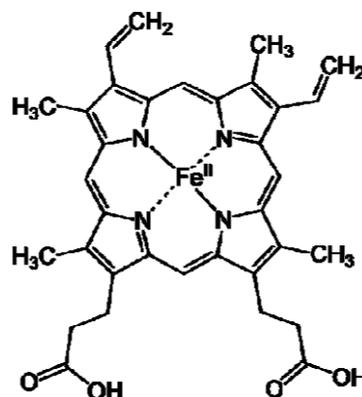


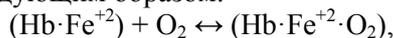
Рис. 6. Структурная формула гема В («Википедия»)

Железо II ( $\text{Fe}^{+2}$ ) в геме характеризуется октаэдрической координацией, то есть связы-

вается с шестью лигандами (лиганды (от лат. *ligo* – связываю) – нейтральные молекулы, ионы или радикалы, связанные с центральным атомом комплексного соединения). Четыре из них представлены атомами азота порфиринового кольца, лежащими в одной плоскости. Две другие координационные связи лежат на оси, перпендикулярной плоскости порфирина. Одна из них (пятая) занята азотом, другая (шестая) предназначена для связывания гемоглобином молекулы кислорода.

Всего в гемоглобине человека четыре участка связывания кислорода (по одному гему на каждую субъединицу), то есть временно может связываться четыре молекулы. Гемоглобин в лёгких при высоком парциальном давлении кислорода соединяется с ним, образуя оксигемоглобин. При этом кислород соединяется с гемом, присоединяясь к железу (II) гема на 6-ю координационную связь. На эту же связь присоединяется и монооксид углерода CO, вступая с кислородом в «конкурентную борьбу» за связь с гемоглобином, образуя карбоксигемоглобин. Связь монооксида углерода с гемоглобином более прочная, чем с кислородом. Поэтому часть гемоглобина, образующая комплекс с монооксидом углерода, не участвует в транспорте кислорода. Отдав кислород тканям, гемоглобин присоединяет к себе ионы водорода и углекислый газ, перенося их в лёгкие.

В работе [14] реакция обратимого присоединения кислорода гемоглобином (гемоглобин условно обозначен  $\text{Hb}\cdot\text{Fe}^{+2}$ ) записана следующим образом:



где  $(\text{Hb}\cdot\text{Fe}^{+2}) + \text{O}_2$  – дезоксигемоглобин,  $(\text{Hb}\cdot\text{Fe}^{+2}\cdot\text{O}_2)$  – оксигемоглобин.

Обратим внимание, что в такой записи кислород присоединяется к гемоглобину в молекулярной форме (4 молекулы кислорода), а степень окисления железа +2 не меняется. Изменение цвета крови с тёмной венозной на ярко-красную артериальную связывают с присоединением к гему молекулы кислорода. Но как разместить в кровеносных сосудах без раздутия большой объём молекулярного кислорода: в состоянии покоя человек потребляет 200–300 мл/мин кислорода. При работе этот объём увеличивается до 2000–3000, а у хорошо тренированных спортсменов – до 5000 мл/мин ( $\text{см}^3/\text{мин}$ ) [15], или  $5000/25\,390 = 0,197$  молей, или  $0,197 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,19 \cdot 10^{23}$  молекул кислорода, где 25390 мл – объём

1 моля газа при  $36,5^\circ\text{C}$ . Ответ очень простой: в природе есть способ тысячекратного сжатия объёма кислорода [16]. Он заключается в окислении металлов до оксидов (см. реакции (1) и (2), в частности в окислении  $\text{Fe}^{+2}$  до  $\text{Fe}^{+3}$  по реакции:



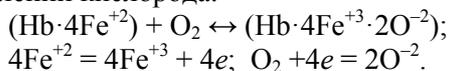
Прирост массы продукта  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  реакции (13) за счёт присоединения 1 моля кислорода составляет 32 г. При примерной плотности оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $4\text{ г}/\text{см}^3$  объём приращённой массы составит  $32/4 = 8\text{ см}^3$ , это в  $25\,390/8 = 3174$  раз меньше объёма потреблённого кислорода. И максимальный объём потребления кислорода в  $5000\text{ см}^3/\text{мин}$  в лёгких сжимается до  $1,575\text{ см}^3/\text{мин}$  за счёт прироста массы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что безболезненно для кровеносной системы. Здесь оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  выступает в роли хранителя (запаса) кислорода, который в дальнейшем высвобождается в капиллярах.

Выразим свою точку зрения на процессы, протекающие с участием крови в организме. Первое: почему кровь красная? Кровь красная потому, что в ней, в гемоглобине, присутствует как железо  $\text{Fe}^{+2}$ , так и железо  $\text{Fe}^{+3}$ . Напомним, что только железо  $\text{Fe}^{+3}$  может окрасить кровь в красный цвет. Второе. Соотношение долей железа  $\text{Fe}^{+2}$  и железа  $\text{Fe}^{+3}$  в гемоглобине зависит от парциального давления кислорода и объёма потребляемого кислорода. В лёгких высокое парциальное давление кислорода  $P_{\text{O}_2} = 0,21\text{ атм} = 0,21 \cdot 10^5\text{ Па}$ . В этом случае часть железа приобретает степень окисления +3, и артериальная кровь становится ярко красной. Из диаграммы Fe–O (см. рис. 5) следует, что при парциальных давлениях кислорода, свойственных воздуху, равновесному состоянию соответствует оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$  со средней степенью окисления железа 2,67. Третье. В капиллярах, при весьма низком парциальном давлении кислорода, согласно диаграмме на рис. 5, средняя степень окисления железа за счёт отдачи кислорода тканям снижается до +2,1, и цвет венозной крови темнеет. Но за счёт более высокой, чем +2, усреднённой степени окисления железа кровь сохраняет красный цвет. Теперь становится ясным, почему структуру гема строят вокруг катиона  $\text{Fe}^{+2}$ . Потому что все анализы, как мы предполагаем, проводили в состоянии покоя пациента с использованием венозной крови, в которой действительно преобладает  $\text{Fe}^{+2}$ . Отбор артериальной крови, в которой наличествует

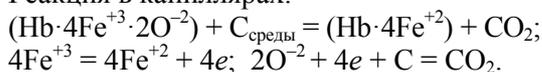
вует  $\text{Fe}^{+3}$ , инструментально сложный и фактически выполняется редко. И ясно, почему гем, если в нём железо будет в форме иона  $\text{Fe}^{+3}$ , не способен дальше присоединять кислород. Просто присоединение кислорода сопровождается повышением степени окисления железа, а степень окисления железа  $\text{Fe}^{+4}$  и выше реализуется только в сложных соединениях, которых нет в составе крови. В природе не существует конденсированный оксид железа  $\text{FeO}_2$  (аналогичный  $\text{MnO}_2$ ), в котором железо имело бы степень окисления +4.

Роль потребления кислорода человеком при дыхании на степень окисления железа в гемоглобине оценим по реакции (13):  $4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При избытке  $\text{FeO}$  количество образующегося  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  будет определяться потреблением кислорода: чем выше потребление кислорода, тем больше будет образовываться оксида железа  $\text{Fe}^{+3}$ , тем больше будет доставлено кислорода в капилляры. Не исключено, что с ростом потребления кислорода цвет крови становится всё более алой.

Можно предложить следующую запись реакций в крови с участием гемоглобина. Реакция в лёгких при высоком парциальном давлении кислорода:



Реакция в капиллярах:



В предложенной записи реакций нет места молекулярному кислороду. Да и сомнительно, что столь большой объём молекулярного кислорода  $\text{O}_2$  двигается по кровеносным сосудам, прикрепившись к гемму. Гораздо проще представить, что окислительно-восстановительные реакции в лёгких и капиллярах протекают по предложенной электрохимической схеме с большой скоростью с участием и переносом электронов (сравните предложенные записи реакций с участием гемоглобина с реакциями (10)–(12)). Подтверждение этому может быть высокая электрическая проводимость крови.

Оценим качественно термодинамическую сторону реакции (13). В лёгких за счет окисления  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит выделение теплоты. В капиллярах развиваются за счёт высвобождаемого кислорода окислительные процессы также с выделением теплоты. Выделяющаяся теплота, количество которой возрастает по мере роста потребления кислорода,

рассеивается организмом человека за счёт теплоизлучения и потовыделения. Кроме того, по-видимому, теплота преобразуется сложным путем в другие виды энергии и расходуется на совершение разнообразных движений организма.

У некоторых моллюсков и членистоногих кровь имеет голубой цвет за счёт наличия гемоцианина («Википедия»). Гемоцианин (от др.-греч. αἷμα – кровь и др. – греч. κυανός – лазурный, голубой) – дыхательный пигмент из группы металлопротеинов, является **медь-содержащим** функциональным аналогом гемоглобина.

Из рассмотренных примеров окислительно-восстановительных реакций с участием железа в неживой и живой природе следует их общность. В природе всё подчиняется общим законам. Главным аккумулятором и переносчиком кислорода является железо, которое в зависимости от внешнего парциального давления кислорода изменяет свою степень окисления.

### Литература

1. Еланский, Г.Н. *Сталь и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева* / Г.Н. Еланский. – М.: МГВМИ, 2012. – 196 с.
2. *Физическое металловедение* / под ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1967. – Вып. 1. – 333 с.
3. Бокий, Г.Б. *Кристаллохимия* / Г.Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
4. Карапетьянц, М.Х. *Общая и неорганическая химия* / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1981. – 632 с.
5. Некрасов, Б.В. *Курс общей химии* / Б.В. Некрасов. – М.: Изд-во хим. лит., 1954. – С. 971.
6. *Диоксид железа*. – <http://www.chem.msu.su/Zn/Fe/FeO2.html> (дата обращения: 19.12.2016).
7. *Wüstit*. – <https://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%BCstit> (дата обращения: 19.12.2016).
8. *Wüstit*. – <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&language=german&mineral=W%FCstit> (дата обращения: 19.12.2016).
9. Levin, E. *Phase Diagrams for Ceramists* / E. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie. – The American Ceramic Society, USA. 1969. – 625 с.
10. *Fritz Wüst*. – [https://de.wikipedia.org/wiki/Fritz\\_W%C3%BCst](https://de.wikipedia.org/wiki/Fritz_W%C3%BCst) (дата обращения: 19.12.2016).

11. Воскобойников, В.Г. *Общая металлургия* / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с.

12. Левков, Л.Я. *Теоретические предпосылки и практические методы управления физико-химическими и теплофизическими процессами при электрошлаковом переплаве, определяющие качество ответственных изделий: автореф. дис. ... д-ра техн. наук* / Л.Я. Левков. – М.: АО «НПО «ЦНИИТМАШ», 2015. – 45 с.

13. Роцин, В.Е. *Физическая концепция теории восстановления/окисления металлов* / В.Е. Роцин // *Сборник трудов XIV Конгресса сталеплавильщиков*. – М.: Электросталь, 2016. – С. 93–101.

14. *Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов* / Ю.А. Еришов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. – М: Высш. шк., 1993. – 560 с.

15. *Википедия. Дыхательная система человека*. – [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%8B%D1%85%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F\\_%D1%81%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%B0\\_%D1%87%D0%B5%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D0%BA%D0%B0](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%8B%D1%85%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%B0_%D1%87%D0%B5%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D0%BA%D0%B0) (дата обращения: 19.12.2016).

16. Цимбал, В.П. *Введение в теорию самоорганизации с примерами из металлургии* / В.П. Цимбал. – Новокузнецк: СибГИУ, 2001. – 254 с.

Еланский Геннадий Николаевич, д-р техн. наук, профессор, член правления, Межрегиональная общественная организация «Ассоциация сталеплавильщиков»; [elanskiy37@mail.ru](mailto:elanskiy37@mail.ru).

Поступила в редакцию 30 декабря 2016 г.

DOI: 10.14529/met170101

## IRON IN ANIMATE AND INANIMATE NATURE

G.N. Elanskii, [elanskiy37@mail.ru](mailto:elanskiy37@mail.ru)

Interregional Social Organization “Association of Steelmakers”, Moscow, Russian Federation

The paper considers crystal structure and chemical properties of iron, its oxidation numbers and participation of iron in redox processes in animate and inanimate nature. Depending on temperature and pressure, iron can have five crystal structures:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  and  $\epsilon$ . Sketches of unit crystal cells are drawn. Interstices that may be occupied by impurity atoms are shown. Iron may have oxidation numbers from zero (pure iron) to +8. The most important are oxidation numbers of 0, +2 and +3. Iron oxide +2 (FeO) has black colour, while iron oxide +3 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is bright red. Iron is the key participant in the process of oxygen transfer in steelmaking processes. The transfer processes consists of acquisition of oxygen by iron at the cost of its oxidation to FeO (Fe<sup>+2</sup>) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sup>+3</sup>), oxygen being transferred to the metal melt [O]. Redox processes and oxygen transfer processes are bound with the change of iron oxidation number. A doubt is expressed on oxygen attachment to hemoglobin in molecular form, and a writing of reactions involving hemoglobin in the blood based on redox reactions is proposed. Reactions of oxygen transfer by the blood are proposed. In the lungs, where partial oxygen pressure is high, a part of Fe<sup>+2</sup> of the hemoglobin gives electrons and oxidates to Fe<sup>+3</sup>, which results in the change of the blood colour:  $(\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+2}) + \text{O}_2 \leftrightarrow (\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+3} \cdot 2\text{O}^{-2})$ . In the capillars, Fe<sup>+3</sup> attaches electrons, gives oxygen participating in oxidation, and reduces to Fe<sup>+2</sup>:  $(\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+3} \cdot 2\text{O}^{-2}) + \text{C}_{\text{среды}} = (\text{Hb} \cdot 4\text{Fe}^{+2}) + \text{CO}_2$ . In this writing of reactions there is no place for molecular oxygen. In accordance with the present scheme, redox reactions in the lungs and capillars occur at a high rate with participation and transfer of electrons.

*Keywords:* iron; crystal structures; interstices in crystals; iron oxidation number; iron oxidation; iron reduction; oxygen transfer in steelmaking processes; blood; hemoglobin; oxygen transfer by blood; change of blood colour.

## References

1. Elanskii G.N. *Stal' i Periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva* [Steel and D.I. Mendeleev's Periodical System of Elements]. Moscow, MGVMI Publ., 2012. 196 p.
2. *Physical Metallurgy*. R.W.Cahn (Ed.). Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1965.
3. Bokiy G.B. *Kristalokhimiya* [Crystal Chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 400 p.
4. Karapet'yants M.Kh., Drakin S.I. *Obshchaya i neorganicheskaya khimiya* [General and Inorganic Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 632 p.
5. Nekrasov B.V. *Kurs obshchey khimii* [Course of General Chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1954. 971 p.
6. *Dioksid zheleza* [Iron Dioxide]. Available at: <http://www.chem.msu.ru/Zn/Fe/FeO2.html> (accessed 30 December 2016).
7. *Wüstit*. Available at: <https://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%BCstit> (accessed 30 December 2016).
8. *Wüstit*. Available at: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&language=german&mineral=W%FCstit> (accessed 30 December 2016).
9. Levin E., Robbins C.R., McMurdie H.F. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, 1969. 625 p.
10. *Fritz Wüst*. Available at: [https://de.wikipedia.org/wiki/Fritz\\_W%C3%BCst](https://de.wikipedia.org/wiki/Fritz_W%C3%BCst) (accessed 30 December 2016).
11. Voskoboynikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *Obshchaya metallurgiya* [General Metallurgy]. Moscow, Akademkniga Publ., 2005. 768 p.
12. Levkov L.Ya. *Teoreticheskie predposylki i prakticheskie metody upravleniya fiziko-khimicheskimi i teplofizicheskimi protsessami pri elektroshlakovom pereplave, opredelyayushchie kachestvo otvetstvennykh izdeliy. Avtoreferat dokt. diss.* [Theoretical Prerequisites and Practical Methods of Controlling Physico-Chemical and Thermophysical Processes in Electroslag Remelting That Determine the Quality of Critical Parts. Abstract of Doct. Diss.]. Moscow, 2012. 45 p.
13. Roshchin V.E. [Physical Concept of Metal Reduction/Oxidation Theory]. *Sbornik trudov XIV Kongressa staleplavil'shchikov* [Collection of Works of the 14th Steelmakers' Congress]. Moscow, Elektrostal', 2016, pp. 93–101. (in Russ.)
14. Ershov Yu.A., Popkov V.A., Berlyand A.S., Knizhnik A.Z., Mikhaylichenko N.I. *Obshchaya khimiya. Biofizicheskaya khimiya. Khimiya biogennykh elementov* [General Chemistry. Biophysical Chemistry. Chemistry of Biogenic Elements]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1993. 560 p.
15. *Dykhatel'naya sistema cheloveka* [Human Respiratory System]. Available at: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%8B%D1%85%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F\\_%D1%81%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%B0\\_%D1%87%D0%B5%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D0%BA%D0%B0](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%8B%D1%85%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%B0_%D1%87%D0%B5%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D0%BA%D0%B0) (accessed 30 December 2016).
16. Tsimbal V.P. *Vvedenie v teoriyu samoorganizatsii s primerami iz metallurgii* [Introduction to Self-Organization Theory with Examples from Metallurgy]. Novokuznetsk, SibGIU Publ., 2001. 254 p.

Received 30 December 2016

## ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Еланский, Г.Н. Железо в неживой и живой природе / Г.Н. Еланский // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 5–15. DOI: 10.14529/met170101

## FOR CITATION

Elanskii G.N. Iron in Animate and Inanimate Nature. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 5–15. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170101