

О.Б. Чалова, А.М. Сыркин

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

УФА
Издательство УГНТУ
2019

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

О.Б. Чалова, А.М. Сыркин

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

УФА
Издательство УГНТУ
2019

УДК 54(07)
ББК 24.1
Ч 12

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

Заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» Грозненского
государственного нефтяного технического университета

кандидат химических наук Д.З. Маглаев

Кандидат химических наук доцент кафедры «Технология органического и
нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического
университета В.С. Саркисова

Ч 12 Чалова, О.Б. Общие свойства металлов: учеб. пособие / О.Б. Чалова,
А. М. Сыркин. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. — 136 с.

ISBN 978-5-7831-1894-4

Учебное пособие включает изложение теории и описание лабораторных
опытов, посвященных изучению химических свойств металлов.

Предназначено для студентов очной, очно-заочной и заочной форм обучения
вузов, изучающих дисциплины «Химия», «Общая и неорганическая химия» в том
числе для бакалавров направления 04.03.01 «Химия».

УДК 54(07)
"*****" ББК 24.1

ISBN978-5-7831-1894-4

© ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет», 2019
© Чалова О.Б., Сыркин А.М., 2019

Содержание

| | | |
|-------|---|----|
| | Введение | 5 |
| 1 | Деление элементов на металлы и неметаллы. Периодический закон и периодические свойства атомов | 6 |
| 1.1 | Периодические свойства атомов и ионов | 8 |
| 1.2 | Деление элементов на металлы и неметаллы | 12 |
| 1.3 | Классификация простых веществ по составу | 14 |
| 2 | Металлическая химическая связь. Металлические структуры | 19 |
| 2.1 | Упрощенная модель металлической химической связи | 20 |
| 2.2 | Резонанс ковалентных связей в металлах | 22 |
| 2.3 | Зонная теория проводимости. Зонные структуры в металлах | 25 |
| 2.4 | Металлические структуры | 30 |
| 2.5 | Поликристаллическая структура металлов | 36 |
| 2.6 | Сплавы и интерметаллические соединения металлов | 37 |
| 3 | Химические свойства металлов | 42 |
| 3.1 | Общие тенденции изменения химической активности металлов | 42 |
| 3.2 | Взаимодействие металлов с неметаллами | 45 |
| 4 | Взаимодействие металлов с водными растворами окислителей | 52 |
| 4.1 | Ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов | 52 |
| 4.2 | Взаимодействие металлов с водой | 56 |
| 4.3 | Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей | 58 |
| 4.4 | Взаимодействие металлов с растворами кислот, окисляющими ионом H^+ | 60 |
| 4.5 | Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой | 62 |
| 4.6 | Взаимодействие металлов с азотной кислотой | 65 |
| 4.7 | Взаимодействие металлов с «царской водкой» и другими смесями кислот | 68 |
| 4.8 | Взаимодействие металлов с растворами солей | 69 |
| 4.9 | Окисление металла растворенным кислородом | 71 |
| 4.10 | Окисление металла в растворах, содержащих анионы – лиганды | 72 |
| 5 | Основные способы получения металлов | 74 |
| 5.1 | Распространенность химических элементов в природе | 74 |
| 5.2 | Геохимическая классификация элементов по их химическому состоянию в природе | 75 |
| 5.3 | Химическое состояние элементов в природе и периодическая система | 77 |
| 5.4 | Металлургия | 82 |
| 5.4.1 | Предварительная обработка | 82 |
| 5.4.2 | Классификация способов получения простых веществ | 84 |
| 5.4.3 | Получение самородных металлов | 87 |
| 5.4.4 | Процессы восстановления оксидов металлов | 89 |
| 5.4.5 | Восстановление галогенидов металлов | 97 |
| 5.4.6 | Получение металлов из сульфидов | 98 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.4.7 | Получение металлов электролизом | 99 |
| 5.5 | Рафинирование (очистка) металлов | 106 |
| 5.5.1 | Перегонка | 106 |
| 5.5.2 | Удаление примесей и изменение состава | 106 |
| 5.5.3 | Электрорафинирование | 107 |
| 5.5.4 | Получение металлов высокой чистоты | 109 |
| 6 | Экспериментальная часть | 111 |
| 6.1 | Общие рекомендации для подготовки к лабораторным занятиям | 111 |
| 6.2 | Основные правила безопасной работы в химической лаборатории | 112 |
| 6.3 | Лабораторная работа «Химические свойства металлов» | 114 |
| | Варианты контрольных заданий | 128 |
| | Библиографический список | 136 |

Введение

Современная технология основана на использовании металлов. Благодаря таким свойствам, как прочность, твёрдость, пластичность, коррозионная стойкость, жаропрочность, высокая электрическая проводимость и многое др., металлы играют огромную роль в современной технике, причём число металлов, находящихся применение, постоянно растёт. Хотя широко используемые в последнее время пластмассы частично заменяют металлы, производство металлов все время возрастает. С наступлением атомного века, при постройке сверхзвуковых самолетов и космических ракет требования к металлическим материалам резко повысились. Уже в начале прошлого века потребности авиационной промышленности привели к развитию производства легких металлов: алюминия и магния; титана и циркония, которые встречаются часто, но в основном рассеяны в горных породах и редко встречаются в виде чистых руд. Без металлов не было бы электротехники. Хорошая проводимость электрического тока характерна для всех «настоящих металлов» и не присуща неметаллическим материалам.

Инструменты для обработки металлов (токарные резцы, сверла, специальные пилы и т. д.) должны обладать повышенной твердостью, а листовые или винтовые рессоры, напротив, отличаться эластичностью и одновременно прочностью. От зубчатых колес, валов, болтов и гаек требуется особая прочность на излом, от тросов и цепей — чрезвычайное сопротивление растяжению, а колбам, цилиндрам, котлам высокого давления приходится переносить высокую температуру, огромное давление и воздействие химически агрессивных веществ.

Большая часть машин и транспортных средств изготовлена из сплавов металлов. Способность металлов к образованию многочисленных соединений разного типа, к различным фазовым превращениям создаёт возможность для получения разнообразных сплавов, характеризующихся требуемым сочетанием полезных свойств. Сплавления металлы или вводя в них небольшие добавки неметаллов, можно получать материалы, отвечающие специальным требованиям. Число используемых в технике сплавов превысило уже 10 тысяч. Значение сплавов как конструкционных материалов, электротехнических материалов, материалов с особыми физическими свойствами непрерывно возрастает.

Настоящее пособие подготовлено с целью систематизировать, упростить и облегчить студентам 1-го курса изучение и ознакомление с основным содержанием раздела «Химия металлов», являющегося одним из важнейших для подготовки специалиста технического направления. Пособие окажется полезным и интересным молодым, начинающим преподавателям и научным сотрудникам для подготовки к лекциям, лабораторным и практическим занятиям. Рекомендуем данное пособие учителям, преподавателям средних школ, техникумов, колледжей, а также школьникам-старшеклассникам, заинтересованным в углубленном изучении химии.

1. Деление элементов на металлы и неметаллы. Периодический закон и периодические свойства атомов

Теоретической основой неорганической химии является Периодический закон:

Свойства атомов элементов, состав и свойства образуемых ими простых и сложных соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Конфигурации **валентных электронов** атомов элементов главных подгрупп представлены в табл. 1.

В периоде с увеличением заряда ядра атома происходит закономерное изменение конфигурации валентных электронов и, следовательно, закономерное изменение свойств атомов и их соединений (*горизонтальная периодичность*).

Число валентных электронов и максимальная положительная степень окисления у атомов элементов главных подгрупп совпадает с номером группы. Элементы одной подгруппы имеют подобные конфигурации валентных электронов, поэтому свойства их атомов и соединений близки, схожи. Элементы одной подгруппы называют «**электронными аналогами**». Это справедливо и для элементов побочных подгрупп. При изучении свойств элементов рассматривают их изменение по подгруппе (*вертикальная периодичность*).

*С увеличением заряда ядра у атомов элементов Периодической системы закономерно, периодически повторяются конфигурации валентных электронов (табл. 1). Это обуславливает основной закон химии – **Периодический закон**.*

Таким образом, свойства аналогичных, однотипных соединений сравнивают для элементов:

- одной подгруппы (вертикальная периодичность);
- одного периода (горизонтальная периодичность);
- элементов, расположенных по диагонали (диагональное сходство);
- элементов малых и больших периодов (вторичная периодичность).

Химические свойства металлов связаны в первую очередь со строением электронных оболочек атомов. А именно последнего и предпоследнего электронных слоев. Увеличение количества электронов в третьем снаружи слое мало влияет на химические свойства элемента. Так, атомы лантаноидов и актиноидов различаются между собой в основном по степени заполнения электронами третьего наружного слоя, поэтому лантаноиды и актиноиды очень близки по химическим свойствам.

Примечание к табл. 1:

а Верхняя строка — конфигурация внешних электронных оболочек (основное состояние);

средняя строка — первый потенциал ионизации $E_{\text{ион}}$, эВ (все величины соответствуют поглощению энергии);

нижняя строка — энергия сродства атома к электрону (первая ступень) $E_{\text{срод ат к е}}$ эВ (отрицательные величины — поглощение энергии, положительные — выделение энергии).

1.1. Периодические свойства атомов и ионов

Радиусы атомов и ионов

Атом не имеет четких границ, поэтому радиус атома или иона – величина условная. Существуют разные методы их расчета и экспериментального определения.

Эффективные радиусы атомов определяют **экспериментально**, по межъядерным расстояниям в твердых кристаллах или молекулах газа. Эффективные радиусы зависят от природы химической связи между атомами, поэтому существует несколько типов радиусов.

1) Ковалентные радиусы определяют как половину длины ковалентной связи в молекулах. Например:

$$r_{\text{Cl}} = \frac{1}{2} l_{\text{Cl-Cl}} = \frac{1}{2} 1,99 = 0,995 \text{ \AA}^0.$$

2) Металлические радиусы определяют как половину межъядерного расстояния в металлических кристаллах.

3) Вандерваальсовы радиусы определяют как половину межъядерного расстояния в кристаллах «благородных газов».

4) Ионные радиусы катионов и анионов рассчитывают по межъядерным расстояниям в ионных кристаллах, основываясь на большой базе экспериментальных данных и учитывая, что межъядерное расстояние (l) равно сумме радиуса катиона (r_+) и радиуса аниона (r_-):

$$l = r_+ + r_-, \text{ где } r_+ \text{ — радиус катиона, } r_- \text{ — радиус аниона.}$$

Межъядерные расстояния (l) в соединениях зависят от типа химической связи. Следовательно, величины металлического, ковалентного, ионного радиусов для одного элемента отличаются, и сравнивать можно только однотипные радиусы. Металлическая связь, как правило, значительно слабее ковалентной, поэтому все без исключения металлические радиусы больше, чем ковалентные радиусы тех же элементов. Эта разница заметнее проявляется у непереходных элементов главных подгрупп по сравнению с переходными элементами побочных подгрупп.

На рис. 1 представлена зависимость радиусов атомов от заряда ядра. Она имеет экстремальный характер. У элементов одного периода происходит заполнение электронами одного и того же энергетического уровня. С увеличением заряда ядра (слева направо) у элементов одного периода электронные оболочки как бы «сжимаются» и радиусы атомов уменьшаются. При переходе к новому периоду у элементов начинается заполнение нового

энергетического уровня, поэтому в подгруппе с увеличением заряда ядра, как правило, радиусы увеличиваются. Исключение составляют некоторые побочные подгруппы; d- и f-элементы характеризуются близкими значениями радиусов атомов. Таким образом, *радиус атома является периодической функцией заряда ядра*.

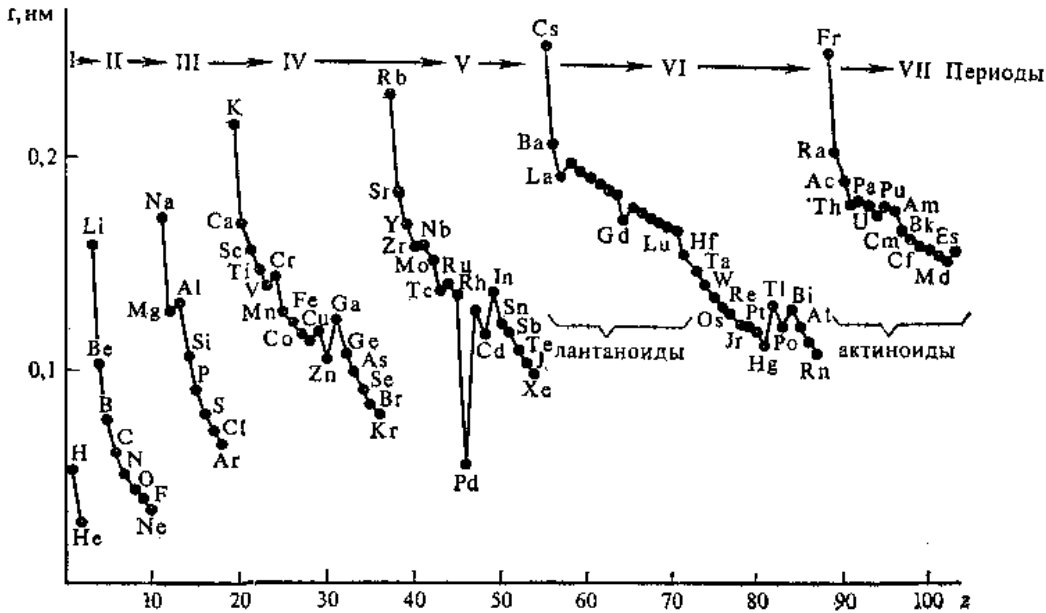


Рис. 1. Зависимость радиусов атомов от заряда ядра

У катиона электронов меньше, чем в соответствующем атоме, поэтому радиус катиона меньше, чем радиус атома. У аниона электронов больше, чем в соответствующем атоме, поэтому радиус аниона больше, чем радиус атома. Например:

| | | | | |
|----------------------|----------|----------|------|----------|
| Частица: | S^{+6} | S^{+4} | S | S^{-2} |
| Радиус, \AA | 0,3 | 0,37 | 1,02 | 1,86 |

Энергия ионизации

Энергия ионизации ($E_{\text{ион}}$) - это энергия, необходимая для отрыва наименее прочно удерживаемого электрона от атома в основном состоянии:



На рис. 2 представлена зависимость первой энергии ионизации от заряда ядра. В периоде с увеличением заряда ядра (горизонтальная периодичность в направлении слева направо) радиусы атомов уменьшаются, и, следовательно, энергия ионизации возрастает, поскольку валентный электрон оказывается ближе к ядру и сильнее к нему притягивается.

В подгруппе с увеличением заряда ядра (вертикальная периодичность в направлении сверху вниз) энергия ионизации уменьшается, так как происходит отрыв электрона с внешнего, более удаленного уровня. Причем уменьшение энергии ионизации в главной подгруппе (s- и p-элементы) происходит более резко и заметно. У элементов одной побочной подгруппы разница в энергиях

ионизации не столь велика, причем не прослеживается отчетливой закономерности. В побочных подгруппах (d-металлы) сверху вниз радиус атомов почти не меняется, а заряд ядра сильно возрастает, поэтому энергия ионизации в этом направлении увеличивается, следовательно, металлические свойства элементов уменьшаются. В периодах слева направо у d - металлов радиус атомов почти не меняется, заряд ядра возрастает незначительно, энергия ионизации также возрастает незначительно, следовательно, металличность в этом направлении несколько уменьшается.

Таким образом, энергия ионизации – периодическая функция заряда ядра (рис. 2).

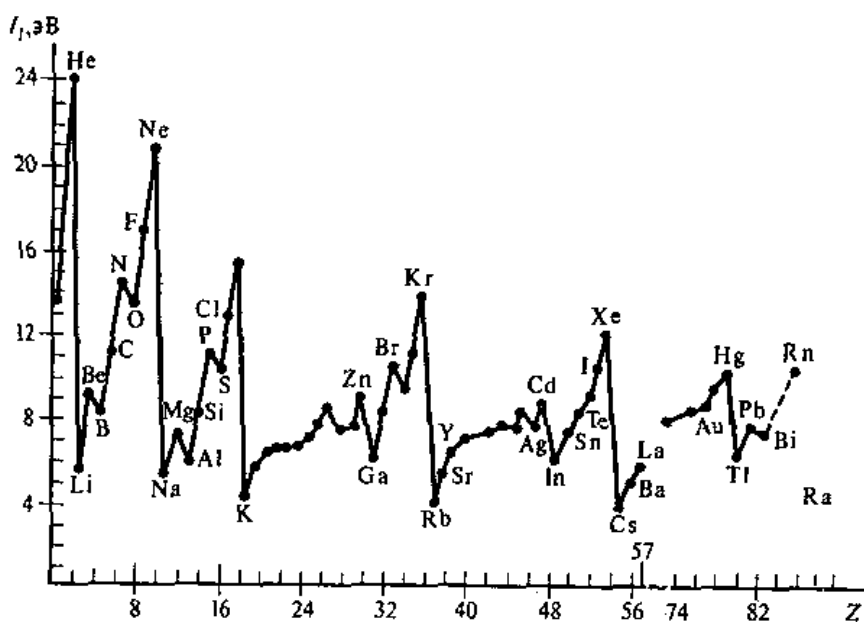
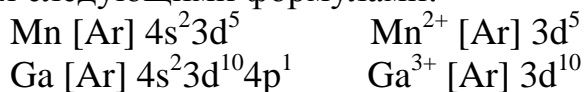


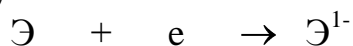
Рис. 2. Зависимость первой энергии ионизации атома (потенциала ионизации) от заряда ядра атома элемента

Последовательный ряд энергий ионизации – энергии ионизации, необходимые для отрыва нескольких – от 1 до n – электронов. Первым отрывается электрон с внешнего подуровня внешнего уровня, на предвнешнем подуровне электрон ближе к ядру, и его отрыв требует больших энергетических затрат. Электронные конфигурации для атомов и соответствующих катионов описываются следующими формулами:



Сродство атома к электрону

Энергия сродства атома к электрону ($E_{\text{срод ат к е}}$) это энергия, которая выделяется или поглощается в результате процесса присоединения электрона к атому:



Если энергия выделяется ($E_{\text{срод ат к е}} < 0$), атом обладает «высоким сродством к электрону», и образующийся анион устойчивее, чем атом.

Если энергия поглощается ($E_{\text{срод ат к е}} > 0$), атом обладает «низким сродством к электрону», и атом устойчивее, чем образующийся анион.

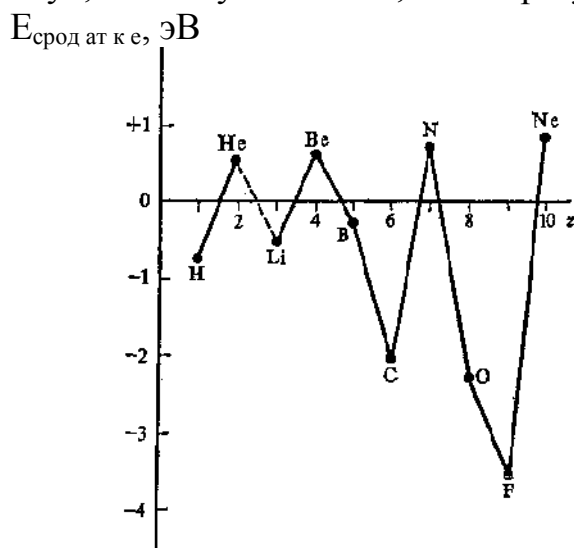


Рис. 3. Зависимость сродства к электрону ($E_{\text{срод ат к е}}$, эВ) атомов химических элементов 1 и 2 периодов от заряда ядра

На рис. 3 приведены энергии сродства атомов к электрону. В целом наблюдается следующая закономерность. В периоде с ростом заряда ядра «сродство атома к электрону» возрастает; в подгруппе – «сродство атома к электрону» уменьшается. На величину энергии сродства атома к электрону влияет электронная конфигурация атома. «Низкое сродство к электрону» имеют атомы с полностью или наполовину заполненными подуровнями – элементы IА-, VА-, VIIА – подгрупп.

Электроотрицательность

Электроотрицательность – это качественная характеристика способности атома удерживать свои и «притягивать» электроны соседних атомов. Она непосредственно определяется энергией ионизации и «сродством атома к электрону». Величину электроотрицательности вычисляют, используя различные данные. Наибольшее распространение получила шкала относительных электроотрицательностей Полинга (табл. 2).

Электроотрицательность — периодическая функция заряда ядра: в периоде в направлении слева направо - увеличивается и в подгруппе сверху вниз уменьшается (рис. 4).

Таблица 2

Электроотрицательности элементов по Полингу

Главные подгруппы

| Период | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| 1 | H 2,1 | | | | | | | He |
| 2 | Li 1,0 | Be 1,5 | B 2,0 | C 2,5 | N 3,0 | O 3,5 | F 4,0 | Ne |
| 3 | Na 0,9 | Mg 1,2 | Al 1,5 | Si 1,8 | P 2,1 | S 2,5 | Cl 3,0 | Ar |
| 4 | K 0,8 | Ca 1,0 | Ga 1,6 | Ge 1,8 | As 2,0 | Se 2,4 | Br 2,8 | Kr |
| 5 | Rb 0,8 | Sr 1,0 | In 1,7 | Sn 1,8 | Sb 1,9 | Te 2,1 | I 2,5 | Xe |
| 6 | Cs 0,7 | Ba 0,9 | Tl 1,8 | Pb 1,8 | Bi 1,9 | Po 2,0 | At 2,2 | Rn |
| 7 | Fr 0,7 | Ra 0,9 | | | | | | |

Побочные подгруппы

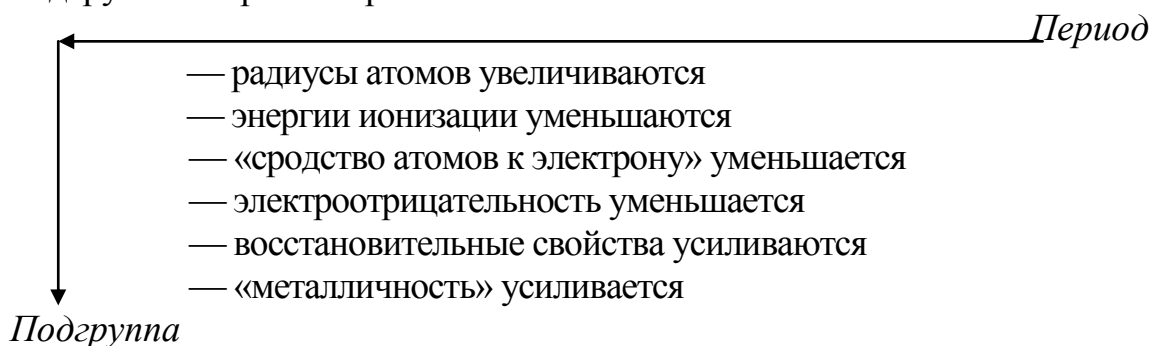
| | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIБ | VIIIБ | IB | IIБ | | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4 | Sc 1,3 | Ti 1,5 | V 1,6 | Cr 1,6 | Mn 1,5 | Fe 1,8 | Co 1,8 | Ni 1,8 | Cu 1,9 | Zn 1,6 |
| 5 | Y 1,2 | Zr 1,4 | Nb 1,6 | Mo 1,8 | Tc 1,9 | Ru 2,2 | Rh 2,2 | Pd 2,2 | Ag 1,9 | Cd 1,7 |
| 6 | La 1,1 | Hf 1,3 | Ta 1,5 | W 1,7 | Re 1,9 | Os 2,2 | Ir 2,2 | Pt 2,2 | Au 2,4 | Hg 1,9 |
| 7 | Ac 1,1 | | | | | | | | | |

Примечания к табл. 2:

а — Лантаноиды: 1,1-1,3; с увеличением атомного номера электроотрицательность слегка возрастает;
б — Actinoidy: 1,2 – 1,5 (приблизительные данные).

1.2. Деление элементов на металлы и неметаллы

Из рассмотрения периодических свойств атомов следует (рис. 4), что в начале периодов расположены элементы с низкими электроотрицательностями, в конце периодов - с высокими электроотрицательностями. Элементы VIIIA – подгруппы не рассматриваются.



Таким образом, в «левом нижнем углу» Периодической системы находятся элементы, которые легко отдают свои электроны и проявляют только восстановительные свойства. В «правом верхнем углу» Периодической системы расположены элементы, которые лучше принимают электроны и могут проявлять окислительные свойства.

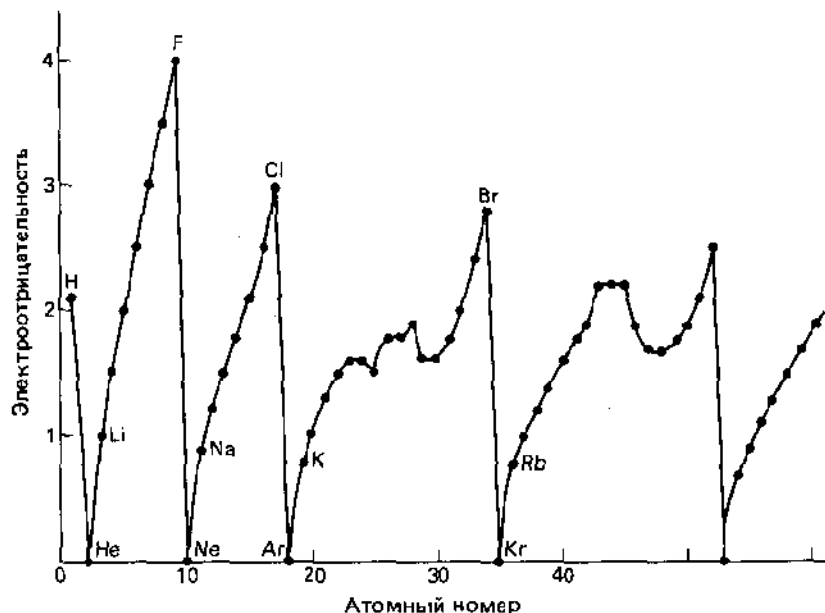


Рис. 4. Периодические изменения электроотрицательностей элементов

Таким образом, все элементы Периодической системы делят на две группы: металлы и неметаллы. Границей в этой классификации служит намеченная на рис. 5 штрихпунктирная линия, которая спускается вправо от клетки, занимаемой бором, и условно проходит по диагонали от В до At.

Следует оговориться, что для элементов, ближайших к этой границе, наблюдается немало отклонений и в металлических и в неметаллических свойствах, так что провести однозначное различие затруднительно. Элементы вблизи этой диагонали выделяют в отдельную группу металлоидов (амфигены). Они обладают свойствами как металлов так и неметаллов. Кроме того, разделение на металлы, металлоиды и неметаллы распространяется и на химическое поведение при взаимодействии и образовании этими элементами различных соединений.

Понятие о металлической или неметаллической природе элемента является основным, так как оно очень тесно связано со всеми остальными общими химическими свойствами. В химических взаимодействиях элементы-металлы легко дают положительно заряженные ионы (катионы). Элементы-неметаллы, более склонны превращаться в отрицательно заряженные ионы (анионы), состоящие из одного или нескольких атомов.

Понятие «металличность» трудно определить одной какой-либо характеристикой. С точки зрения химических свойств количественно «металличность» и «неметалличность» определяется электроотрицательностью элемента. Чем ниже электроотрицательность, то есть чем меньше способность

удерживать «свои» и притягивать «чужие» валентные электроны, тем более выражены металлические свойства элемента. И наоборот, чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее выражены его неметаллические свойства.

По периодам «металличность» (горизонтальная периодичность в направлении слева направо) уменьшается, «неметалличность» увеличивается. По группам «металличность» (вертикальная периодичность в направлении сверху вниз) возрастает. Таким образом, самым ярко выраженным металлом является цезий. Неметаллические свойства сильнее всего выражены у фтора. Сравнение свойств металлов и неметаллов приведено в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение свойств металлов и неметаллов

| Характерные свойства | |
|--|--|
| металлов | неметаллов |
| Металлическая связь в кристаллах | Ковалентная связь в большинстве простых веществ |
| Металлический блеск | Различная окраска |
| Хорошие теплопроводность и электрическая проводимость | Плохие теплопроводность и электрическая проводимость |
| Ковкость и пластичность | Как правило, хрупкость твердых тел |
| Восстановители | Как восстановители, так и окислители |
| В соединениях, как правило, образуют положительно заряженные катионы | В соединениях, как правило, образуют отрицательно заряженные анионы |
| Оксиды имеют ионный характер и при растворении в воде образуют основные растворы | Большинство оксидов – ковалентные соединения, при растворении в воде образуют кислотные растворы |

1.3. Классификация простых веществ по составу

Простые вещества состоят из атомов одного элемента, их делят на металлы и неметаллы. Металлы находятся в начале периодов (исключение – 1 период), неметаллы в конце периодов, правее диагонали от В до At (рис. 5).

Металл

Одноэлементное вещество, характерными свойствами которого являются высокая теплопроводность, высокая электропроводимость и металлический блеск и которое, как правило, поддается обработке путем прокатки, прессования,ковки и волочения. В табл.4 приведена классификация металлов.

Неметалл

Одноэлементное вещество, которое не проявляет свойства, являющиеся характерными для металлов.

Неметаллы, как правило, имеют плохие теплопроводность и электропроводимость.

н е м е т а л л ы

| | IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIБ | VIIIБ | IB | IIБ | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA | | | |
|---|----|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 1 | H | | | | | | | | | | | | | | 2 He | | | |
| 2 | 3 | Li | Be | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | | | |
| 3 | 11 | Na | Mg | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | | |
| 4 | 19 | K | Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 5 | 37 | Rb | Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 6 | 55 | Cs | Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 7 | 87 | Fr | 88 Ra | 89 Ac | 0012 | | | | | | | | | | | | | | |

Щелочные металлы
Щелочно-земельные
Редко-земельные

Группа титана

Группа ванадия

Группа хрома

Группа

марганца

Семейство железа (Fe, Co, Ni)

Группа платины (остальные элементы)

Группа меди

Группа цинка

Группа бора

Группа углерода

Группа азота

Халькогены⁶

Галогены

Благородные газы

м е т а л л ы

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|------------|--|
| 58 | Ce | 59 | Pr | 60 | Nd | 61 | Pm | 62 | Sm | 63 | Eu | 64 | Gd | 65 | Tb | 66 | Dy | 67 | Ho | 68 | Er | 69 | Tm | 70 | Yb | 71 | Lu | Лантаноиды | |
| 90 | Tr | 91 | Pa | 92 | U | 93 | Np | 94 | Pu | 95 | Am | 96 | Cm | 97 | Bk | 98 | Cf | 99 | Es | 100 | Fm | 101 | Md | 102 | No | 103 | Lr | Актиноиды | |

Рис. 5. Периодическая таблица с длинными периодами (под каждой подгруппой приведено её общепринятое название)

^aК щелочноземельным элементам относится Ca, Sr, Ba;

⁶В число халькогенов не включается кислород;

Выделены темным фоном элементы-амфилены (металлоиды)

Амфиген (металлоид)

Одноэлементное вещество, которое по своим свойствам занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами; иногда образует металлические и неметаллические модификации. Амфигены обозначены на рис. 5 темным фоном.

Таблица 4

Классификация металлов

| Свойство или признак классификации | Виды | Перечень металлов |
|--|---|--|
| Периодическая система | | |
| Электронные конфигурации | s-элементы (семейства) | IA-IIA подгруппы |
| | p-элементы (семейства) | IIIA-VIA подгруппы |
| | d-элементы (семейства) | IB – VIIIБ подгруппы |
| | f-элементы (семейства) | Лантаноиды и актиноиды |
| Химические свойства | | |
| Химическая стойкость | Благородные металлы (не реагируют с разбавленными кислотами) | Металлы, стоящие в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов правее водорода: Pt, Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Au, Ag |
| | Неблагородные металлы (реагируют с разбавленными кислотами с выделением водорода) | Металлы, стоящие в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов левее водорода |
| Совокупность химических свойств и закономерности их изменения по группам | Непереходные элементы | Металлы главных подгрупп* |
| | Переходные элементы | Металлы побочных подгрупп d – семейства, IB – VIIIБ подгруппы* |
| Физические свойства | | |
| Плотность | Легкие металлы ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$) | Щелочные и щелочноземельные металлы IA, IIA подгрупп, а также Be, Al, Sc, Ni, Y. ($\rho_{\min} = 0,53 \text{ у Li}$) |
| | Тяжелые металлы ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$) | Большинство металлов ($\rho_{\max} = 22,58 \text{ у Os}$) |
| Температура плавления | Легкоплавкие металлы ($t_{\text{пл}} < 1000^\circ\text{C}$) | Щелочные и щелочноземельные металлы, а также Hg, Ga, Cd, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Ag ($t_{\text{пл min}} = -39^\circ\text{C у Hg}$) |
| | Тугоплавкие металлы ($t_{\text{пл}} > 1500^\circ\text{C}$) | W, Os, Re, Ta, Mo, Ir, Ru... ($t_{\text{пл max}} = 3377^\circ\text{C у W}$) |
| Агрегатное состояние (при 22°C) | Жидкие | Hg |
| | Твердые | Все остальные |
| Распространенность элементов | | |
| Распределение в земной коре | Рассеянные | Ga, In, Tl, Ge, Re, Hf, а также вторичные элементы |

| Техническое назначение. Историческая традиция | | |
|---|------------------------|--|
| Применимость в технике | Черные металлы | Fe и сплавы** на его основе, а также компоненты сплавов –Mn, Cr, ... |
| | Цветные металлы | |
| | | |
| <p>*В некоторых пособиях металлы ПБ – подгруппы (Zn, Cd, Hg), в других ПБ – подгруппы (Sc, Y) – не относят к переходным металлам либо по признакам электронного строения, либо по химическим свойствам.</p> <p>**Сплавы – это многоэлементные твердые растворы различных металлов.</p> | | |

Аллотропные модификации – простые вещества одного и того же элемента, различающиеся составом структурных частиц (например кислород O_2 и озон O_3) или кристаллической решетки (например алмаз и графит для элемента углерода).

Полиморфные модификации — вещества, построенные из структурных частиц одного состава, но различающиеся их расположением в пространстве. Например, S_8 — сера моноклинная и сера ромбическая; модификации железа (α - Fe, β - Fe, γ – Fe), различающиеся типом «плотнейшей укладки шаров».

Непереходные и переходные элементы. Под названием *непереходных элементов* (элементов главных групп) объединяются элементы, у которых проявляется сходство в пределах одной и той же подгруппы.

Название *переходные элементы* (элементы побочных подгрупп) охватывает важную группу элементов, у которых сходство прослеживается не только в пределах одной подгруппы, но и вдоль горизонтальных строк — периодов. Чрезвычайно важным для понимания химической основы разграничения элементов главных и побочных подгрупп является то, что между ними существует значительное различие в способе заполнения внешней электронной оболочки.

Тривиальные названия семейств элементов. Похожие элементы в периодической таблице объединяются под общим исторически сложившимся названием. Групповые названия элементов приведены в таблице на рис.5. Сходство элементов со своими соседями по вертикали (по подгруппе) позволяет выделить подгруппы непереходных элементов, причем оказывается, что названия подгрупп и давно известных семейств почти совпадают. Наименования многих подгрупп даны по названию самого верхнего элемента. У переходных элементов аналогия по вертикали проявляется далеко не всегда, поэтому подгруппы, как правило, не имеют индивидуальных названий. Например, употребительны названия, которые отражают объединение соседей

независимо от направления. Например, группа (семейство) железа ($_{26}\text{Fe}$, $_{27}\text{Co}$, $_{28}\text{Ni}$), группа платины (остальные элементы VIIIБ - подгруппы).

Таблица 5

Сравнение непереходных и переходных элементов

| Непереходные элементы | Переходные элементы |
|---|--|
| Подгруппы IA – VIIA, IБ* | Подгруппы IB, IIB – VIIIБ* |
| <i>Свойства</i> | |
| Отчетливо выраженное сходство свойств по вертикали в пределах группы | Помимо сходства свойств по вертикали наблюдается также сходство свойств по горизонтали |
| В каждой подгруппе элемент имеет строго определенное, ограниченное число степеней окисления | Проявляются самые различные степени окисления |
| Окрашенные соединения малочисленны, преобладают желтый, оранжевый, розовый и коричневый цвета | Дают многочисленные соединения с разнообразной окраской |
| Соединения практически диамагнитны | Много соединений с парамагнитными свойствами |
| <i>Электронная конфигурация</i> | |
| В каждой подгруппе на внешней оболочке имеется одинаковое число <i>s</i> - и <i>p</i> -электронов | С увеличением атомного номера возрастает число электронов на внутренних <i>d</i> - или <i>f</i> -орбиталях |

*иногда IБ - подгруппу причисляют к переходным элементам.

Контрольные вопросы

1. Какие элементы Периодической системы относятся к металлам и какие к неметаллам?
2. Какие элементы относят к *s*-металлам и где они расположены в Периодической системе?
3. Укажите валентные электроны для *s*-металлов.
4. Какие степени окисления характерны для *s*-металлов?
5. Какие элементы относят к *p*-металлам и где они расположены в Периодической системе?
6. Укажите валентные электроны для *p*-металлов
7. Какие степени окисления характерны для *p*-металлов?
8. Какие элементы относят к *d*-металлам и где они расположены в Периодической системе?
9. Укажите валентные электроны для *d*-металлов.
10. Какие степени окисления характерны для *d*-металлов?
11. Как изменяются радиусы атомов элементов одного периода?
12. Как изменяются радиусы атомов элементов одной главной подгруппы?

13. Как изменяются радиусы атомов элементов одной побочной подгруппы?
14. Как изменяются энергии ионизации атомов элементов одного периода?
15. Как изменяются энергии ионизации атомов элементов одной главной подгруппы?
16. Как изменяются энергии ионизации атомов элементов одной побочной подгруппы?
17. Как изменяется «сродство атомов к электрону» элементов одного периода?
18. Как изменяется «сродство атомов к электрону» элементов одной главной подгруппы?
19. Как изменяется «сродство атомов к электрону» элементов одной побочной подгруппы?
20. Как изменяется электроотрицательность элементов одного периода?
21. Как изменяется электроотрицательность элементов одной главной подгруппы?
22. Как изменяется электроотрицательность элементов одной побочной подгруппы?
23. Что такое «металличность» и как она изменяется у элементов Периодической системы по периоду и по подгруппам?
24. Какие элементы относятся к непереходным и какие — к переходным?
25. По каким признакам и на какие группы классифицируют металлы?
26. Что такое аллотропные модификации?
27. Что такое полиморфные модификации?

2. Металлическая химическая связь. Металлические структуры

Металлы отличаются такими характерными макроскопическими свойствами, как блеск, ковкость, а также электропроводность и теплопроводность. Структурные исследования показывают, что большинству металлов в кристаллическом и жидком состояниях присущи высокие координационные числа (число ближайших соседних атомов) — 8 и больше.

Связи между атомами металлов должны иметь какие-то характерные черты, которые и придают металлам их специфические свойства. Многие металлы очень прочны и их можно деформировать без разрушения; многие — *ковкие* (их можно ковать) и *тягучие* (из них можно вытягивать проволоку). Металлы блестят на свежих срезах и проводят теплоту и электричество. Любая теория связи в металлах должна быть способной объяснить все эти физические свойства. Для металлов, их сплавов и интерметаллических соединений характерна металлическая связь.

Существует несколько подходов к трактовке металлической связи, однако законченной теории к настоящему времени не создано. Для интерпретации электрических свойств предложена зонная теория, для объяснения прочности

связей используется представление о резонансе валентных связей, а также часто используют упрощенную модель металлической химической связи.

2.1. Упрощенная модель металлической химической связи

Экспериментальные данные показывают, что характерные свойства, которые принято называть металлическими, обусловлены присутствием в конденсированной фазе вещества, жидкой или кристаллической, делокализованных электронов. В таких веществах электроны не связаны с какими-либо конкретными атомами или небольшими группами атомов, а перемещаются по всей конденсированной фазе, преодолевая при этом лишь небольшие затруднения.

Металлы характеризуются низкой электроотрицательностью. Электроны внешних оболочек металла (валентные электроны) относительно легко удаляются, из атомов образуются катионы металла. При сближении двух атомов металла, как это происходит в твердых телах, орбитали их внешних оболочек перекрываются, образуя молекулярные орбитали. Если подходит третий атом, его атомные орбитали могут перекрываться с орбиталями первых двух атомов, давая еще одну молекулярную орбиталь. В случае большого числа атомов возникает большое число трехмерных молекулярных орбиталей, простирающихся во всех направлениях. Вследствие многократного перекрывания атомных орбиталей внешние электроны каждого атома испытывают влияние большого числа атомов. Они могут свободно двигаться по всей решетке, то есть не локализованы, как прежде, во внешней оболочке какого-то одного атома: они *делокализованы*. Оставшиеся катионы металлов «не разлетаются» вследствие отталкивания между ними, потому что каждый катион притягивается делокализованным электронным облаком, заполняющим пространство между ними (рис. 6,а).

Рассмотренная картина электронного строения твердых металлов показывает, что валентные электроны, осуществляющие химическую связь, принадлежат не двум или нескольким определенным атомам, а всему кристаллу металла. При этом валентные электроны способны свободно перемещаться в объеме кристалла. По аналогии с молекулами газообразного вещества, совершающими хаотическое движение, подвижные электроны рассматривают как «*электронный газ*» в металле. Образованную подобным образом химическую связь называют *металлической связью*, а совокупность делокализованных электронов в металле — *электронным газом*.

Металлическая связь ненасыщена и ненаправлена. Первое следует уже из того, что она объединяет очень большое число атомов и при дальнейшем их увеличении главный ее признак — делокализация электронов — не исчезает, а усиливается. Ненаправленность металлической связи обусловлена сферической симметрией облаков s-электронов: перекрывание, например, трех и более сфер зависит только от расстояний между ними и не зависит от направлений, по которым они сближаются. В этом причина того, что многие металлы могут менять свою форму (ковкость) без потери прочности.

Свойства металлов определяются природой металлической связи. Упрощенная модель металлической связи позволяет объяснить физические свойства металлов.

Устойчивость металлической решетки обеспечивается наличием электростатического притяжения между положительно заряженными катионами и отрицательно заряженными подвижными электронами. Связывающие кулоновские силы действуют на все соседние катионы равномерно и поэтому они менее прочные, чем силы направленного, химического связывания в атомных ковалентных каркасных кристаллических решетках (например, в алмазе, кварце). Вследствие этого большинство металлических простых веществ, в отличие от алмазоподобных веществ, имеют более низкие температуры плавления (Т. пл.). Например:

| Металл | Cs | Na | Sn | Pb | Al | Ba | Ag | Cu | Fe | C _{алмаз} |
|------------|------|------|-----|-------|-------|-----|-----|--------|------|--------------------|
| Т. пл., °C | 28,5 | 97,8 | 232 | 327,5 | 660,4 | 725 | 962 | 1084,5 | 1535 | >3550 |

Важнейшие исключения: Мо (Т. пл. = 2610°C), Re (Т. пл. = 3180°C), W (Т. пл. = 3387 °C).

Подобно атомам в атомных решетках и ионам в ионных решетках, катионы в металлических решетках, не обладающие поступательным движением, постоянно совершают колебания вокруг положения узлов решетки. Амплитуда этих колебаний при нагревании возрастает, и при достижении температуры плавления металла решетка разрушается. Температура плавления металлов, как правило, возрастает с увеличением числа валентных электронов в их атомах и с уменьшением расстояния между атомами в решетке.

Пластичность металлов также объясняется специфическими свойствами металлической связи. При механическом воздействии на твердое тело отдельные слои его кристаллической решетки смещаются относительно друг друга. Под действием деформирующей силы решетка металла может изменять свою форму, не давая трещин (рис. 6,б). В результате делокализации электронов при смещении отдельных слоев кристаллической решетки происходит лишь некоторое перераспределение электронной плотности, связывающей друг с другом атомы металла, но разрыва химических связей не происходит — металл деформируется, не разрушаясь.

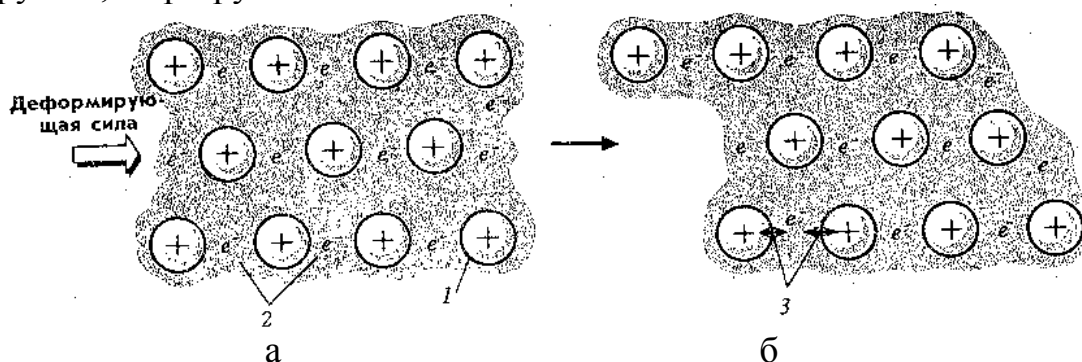


Рис. 6. Простейшая модель кристаллической решетки металла (а) и ее деформация (б):

1 – катион металла; 2 – делокализованные валентные электроны; 3 – притяжение между катионами и делокализованным электроном

Можно объяснить и высокую теплопроводность металлов. Если нагреть кусок металла с одной стороны, то кинетическая энергия электронов увеличится. Это увеличение энергии распространяется через систему делокализованных электронов по всему образцу.

Становится понятной и электрическая проводимость металлов. Валентные электроны, отделившиеся от атомов металлов и оставившие в узлах решетки соответствующие катионы, более или менее свободно перемещаются в пространстве между катионами и обуславливают металлическую электрическую проводимость металлов. Если к концам металлического образца приложить разность потенциалов, то облако делокализованных электронов будет сдвигаться в направлении положительного потенциала. Характерный металлический блеск хорошо согласуется с природой связи в металлах. В металле образуется большое число молекулярных орбиталей, значения энергий которых лежат в широком интервале. Освещение металла возбуждает электроны. Число возможных переходов между энергетическими уровнями велико, поэтому может поглощаться свет практически любой длины волны. Возвращение электронов на более низкие уровни сопровождается испусканием света, т. е. появлением блеска.

2.2. Резонанс ковалентных связей в металлах

Металлические кристаллы характеризуются высокими координационными числами атомов металлов. В плотноупакованных структурах оно равно 12, в объемноцентрированной кубической решетке — 8, что намного превышает число валентных электронов атома металла и не дает возможности использовать представление о простой двухцентровой связи. За счет своих валентностей атомы образуют ковалентные связи с атомами в ближайшей координационной сфере, и если допустить, что между партнерами происходит исключительно быстрое обменное перераспределение таких связей, это явление и называется *резонансом ковалентных связей*.

Простейшая модель, которая позволяет объяснить химическую связь в металлах, основана на представлении о перекрывании атомных орбиталей в условиях, когда нет достаточного числа электронов, чтобы заполнить все орбитали. При этом электроны могут статистически перемещаться с орбитали на орбиталь так, чтобы прочность связи каждого атома со всеми окружающими его атомами была в среднем одинаковой. Например, у атомов щелочных металлов в валентном слое одна s - и три p -орбиталей, что делает возможной sp^3 -гибридизацию. Гибридные sp^3 -орбитали могут быть направлены «лобовыми» частями к четырем из восьми окружающих атомов, а «хвостовыми» частями к четырем другим координированным атомам. Таким образом, простое периодическое обращение системы sp^3 -гибридных орбиталей дает возможность описать связь с восемью координированными атомами, которые расположены в вершинах куба, окружающего рассматриваемый атом. Обмен электронов между соседними атомами может объяснить, по крайней мере качественно, делокализацию электронов. Становится понятно, почему в щелочных металлах осуществляется координационное число 8, а не 12. Если

принять во внимание, что набор из восьми связей, образованных sp^3 -гибридными орбиталями, на которых расположено в среднем по одному электрону на атом, должен быть прочнее, чем набор из двенадцати связей, необходимых для образования плотнейшей упаковки, но также содержащих только по одному связывающему электрону на атом и, следовательно, менее прочных. Несмотря на значительные упрощения, применяемые при таком подходе, он позволяет правильно объяснить более распространенное координационное число 12 при увеличении числа валентных электронов, например, в группе щелочноземельных металлов — бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Однако остается неясным, почему металлы группы железа, ванадий, хром характеризуются координационным числом 8.

Важной характеристикой является **энергия металлической связи** — энергия необходимая для образования изолированных атомов металла из одного моля монокристалла металла. Энергия металлической связи зависит от электронной конфигурации металла, радиуса атома металла и типа кристаллической решетки.

Таблица 6

Энергия образования изолированных атомов (энергия связи)^a

Главные подгруппы

| Период | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|---------|
| 1 | H 217,99 | | | | | | | He 0 |
| 2 | Li 160,7 | Be 324,3 | B 555,6 | C 715,0 | N 472,8 | O 249,4 | F 78,99 | Ne 0 |
| 3 | Na 108,7 | Mg 147,7 | Al 326,4 | Si 450,6 | P 314,6 | S 279,0 | Cl 121,3 | Ar 0 |
| 4 | K 89,1 | Ca 178,2 | Ga 277,0 | Ge 376,6 | As 302,5 | Se 205,69 | Br 111,88 | Kr 0 |
| 5 | Rb 81,6 | Sr 164,4 | In 243,3 | Sn 302,1 | Sb 262,3 | Te 190,5 | I 106,84 | Xe 0 |
| 6 | Cs 76,65 | Ba 180 | Tl 182,2 | Pb 195,0 | Bi 207,1 | Po - | At - | Rn 0 |
| 7 | Fr - | Ra 150 | | | | | | |

Побочные подгруппы

| | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | VIIIB | | | IB | IIIB |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|--------------|-------------|
| 4 | Sc 377,8 | Ti 472,8 | V 514,2 | Cr 396,6 | Mn 280,7 | Fe 416,3 | Co 424,7 | Ni 429,7 | Cu 338,3 | Zn 130,7 |
| 5 | Y 421,3 | Zr 620,5 | Nb 725,9 | Mo 658,1 | Tc 678 | Ru 642,7 | Rh 556,9 | Pd (378,2) | Ag 284,55 | Cd 112 |
| 6 | La 431,0 | Hf 619,2 | Ta 782,0 | W 851,0 | Re 769,9 | Os 791 | Ir 665 | Pt 568,3 | Au 366,1 | Hg 61,32 |
| 7 | Ac - | | | | | | | | | |

a – все величины энергий эндотермические, выражены в кДж/моль

Используя данные по энергиям связи металлов (табл. 6), для каждого из больших периодов можно построить график, показанный на рис. 7. Приняв инертные газы за нулевой уровень, получается два больших максимума с минимумом между ними, соответствующим подгруппе IIБ. Можно выделить большой пик в области подгрупп VB — VIБ и меньший пик в районе IVA — подгруппы.

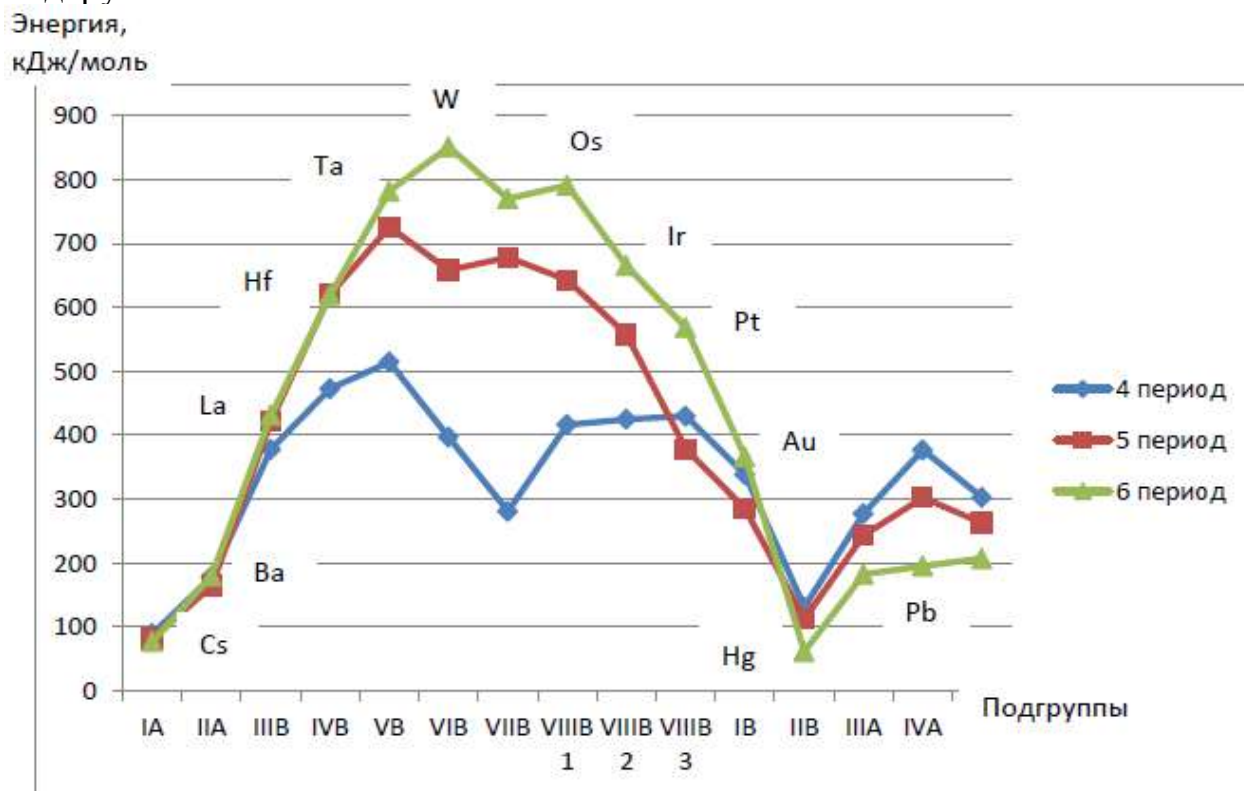


Рис. 7. Зависимость энергии металлической связи от положения элементов в периодической системе

Объясняют эту зависимость следующим образом. Можно считать, что, когда в изолированных атомах совершенно не заполнены $(n-1)d$ - и ns -орбитали (n — главное квантовое число внешней оболочки), связь образуется за счет этих орбиталей. Если они заняты, то образование связи обусловлено ns - и np -орбиталями. Для образования связи от каждого атома требуется один электрон, причем в том случае, когда $(n-1)d$ - и ns -орбитали в сумме дадут 6 неспаренных электронов, число ковалентных связей достигает максимума. Именно так можно объяснить появление максимума в области подгруппы VIБ. При дальнейшем увеличении числа электронов число неспаренных электронов в d -оболочке будет уменьшаться за счет спаривания. Можно полагать, что у элементов IIБ-подгруппы, характеризующихся конфигурациями $(n-1)d^{10}ns^2$, прочность связи будет в значительной степени ослаблена. У элементов IVA - подгруппы структуры простых веществ образованы связями, для которых предполагается sp^3 -гибризованное состояние, и их энергия достигает максимума. Таким образом, энергия металлической связи у элементов малых периодов в направлении слева

направо увеличивается. В больших периодах — изменяется немонотонно: сначала увеличивается, достигает максимума у металлов VB — VIB - подгрупп, уменьшается до минимального значения у металлов IIБ - подгруппы и вновь возрастает у металлов IIIА — VA — подгрупп.

По мере возрастания n разность энергий между уровнями $(n-1)d$ и ns уменьшается, а между ns и np — увеличивается. В связи с этим, при движении по подгруппе в периодической таблице сверху вниз, гибридные атомные орбитали конфигурации $d^q s$ дают прочную связь, а атомные орбитали конфигурации sp^q — слабую связь, т. е. тенденции в изменении прочности металлической связи в главной и побочной подгруппе прямо противоположны. В побочных подгруппах (за исключением IIБ – подгруппы) в направлении сверху вниз энергия металлической связи увеличивается, в главных и во IIБ – подгруппах — уменьшается.

Таким образом, энергия металлической связи является периодической функцией заряда ядра.

Энергией металлической связи определяются такие физические свойства металлов, как температура плавления, температура кипения, теплота плавления, теплота испарения, твердость, плотность, механические свойства, например коэффициент прочности на растяжение (модуль Юнга). Кривые зависимости этих характеристик металлов ($T_{пл.}$, $T_{кип.}$, $\Delta H_{пл.}$, $\Delta H_{кип.}$ и др.) от положения в периодической системе имеют аналогичный вид и хорошо согласуются с кривой зависимости энергии металлической связи от положения металла в периодической системе (рис. 7).

Однако подход с позиций резонанса ковалентных связей оказался не в состоянии объяснить магнитные свойства, а также не смог дать полного объяснения явлению электропроводности. Модель, позволяющая трактовать химическую связь в металлах на основе представления о перекрывании атомных орбиталей и их заселении делокализованными электронами, весьма проста и даёт возможность качественно объяснить многие экспериментальные наблюдения. Однако многие экспериментальные свойства металлов эта модель все же не в состоянии описать; кроме того, существуют еще и другие модели, более удачные, чем модель валентных связей.

2.3. Зонная теория проводимости. Зонные структуры в металлах

Для интерпретации металлической проводимости, характеризующейся уменьшением электропроводности с повышением температуры, разработана *зонная модель* (зонная теория).

Химическую связь и свойства кристаллических тел можно объяснить с использованием метода молекулярных орбиталей. Согласно этому методу, при образовании химической связи образуются молекулярные орбитали (МО), охватывающие всю «молекулу» – кристалл, причем происходит расщепление энергетических состояний на связывающие МО с низкой энергией и разрыхляющие МО с более высокой энергией. Таким образом, орбитали одного типа у всех атомов комбинируются, образуя «молекулярные

орбитали», причем прежние уровни энергии атомных орбиталей (рис. 8) расщепляются, и степень этого расщепления зависит от межатомных расстояний и от пространственной направленности каждой орбитали. При взаимодействии большего числа атомов образуется соответственно и большее число МО и уменьшается разность энергий между ними (рис. 8).

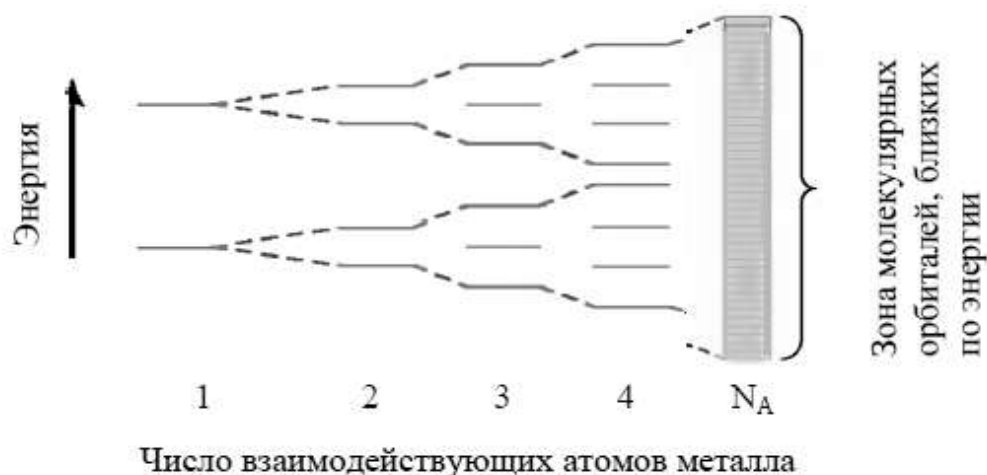


Рис. 8 Изменение энергий молекулярных орбиталей при увеличении числа реагирующих атомов

Каждый тип атомных орбиталей соответственно группируется в определенное число «молекулярных орбиталей», очень мало отличающихся друг от друга по энергии. Такие «молекулярные орбитали» (сюда включаются связывающие и несвязывающие орбитали) образуют *энергетическую зону*.

При образовании кристаллов в химические связи вступает огромное число частиц (N). Соответственно образуется огромное число МО, охватывающих весь кристалл, разность между энергетическими уровнями МО чрезвычайно мала. В результате образуются энергетические зоны, состоящие из огромного числа подуровней (рис. 8). Разность между верхней и нижней энергиями зоны называется шириной зоны. Например, если ширина зоны составляет 96,48 кДж, а в кристалле содержится 1 моль частиц, то разница между энергиями соседних МО будет иметь порядок 10^{-21} кДж.

Заполнение электронами МО, составляющих энергетическую зону, происходит в соответствии с принципом минимальной энергии в порядке последовательного возрастания энергии МО. При этом, в соответствии с принципом Паули, на каждой МО может быть размещено не более двух электронов, причем с антипараллельными спинами. Соответственно в s - зоне может быть не более $2N$ электронов, в p - зоне — не более $6N$ электронов, а в d - зоне — не более $10N$ электронов.

Зона, полностью заполненная электронами, называется валентной. Зона, свободная от электронов и находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется зоной проводимости. Валентная зона и зона проводимости могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг с другом. Если эти зоны не

перекрываются друг с другом, то между ними существует **запрещенная зона** с шириной ΔE (рис. 9).

Ширина запрещенной зоны (ΔE) определяет тип кристалла: металла, полупроводника или диэлектрика. Теория, с помощью которой объясняют свойства кристаллов, получила название зонной теории.

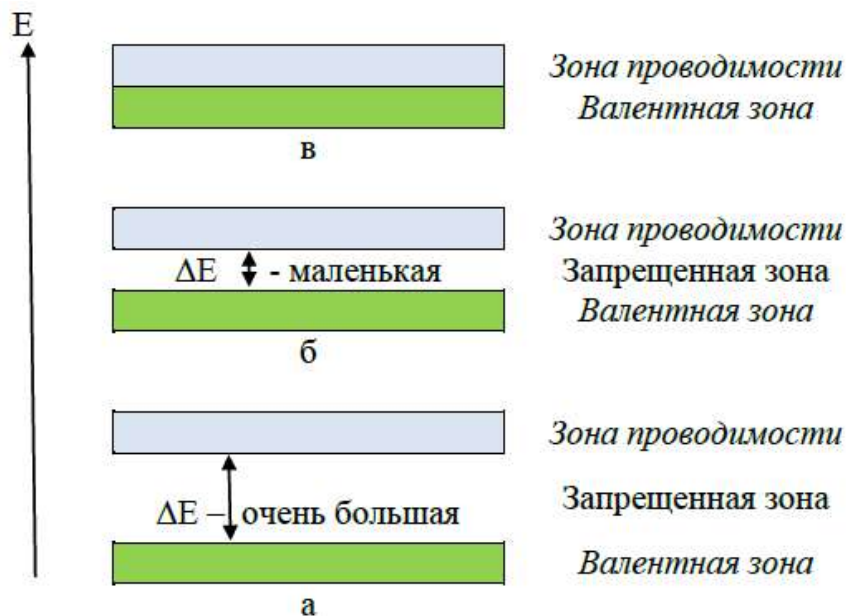


Рис. 9. Зонная структура диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в)

Металлы. У металлов валентные зоны и зоны проводимости перекрываются (рис. 9, в). Так, у s - и p -металлов перекрываются внешние s - и p -орбитали. Так как число электронов на этих орбиталях меньше удвоенного числа МО, то имеется большое число незанятых МО в зоне проводимости. Энергии МО в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, поэтому электроны при очень незначительных возбуждениях легко переходят с одной МО на следующую МО, что и обеспечивает электрическую проводимость и теплопроводность. При повышении температуры все большее число электронов переходит на вакантные МО в зоне проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных МО и соответственно к снижению электрической проводимости. У d -элементов происходит перекрывание ns -, np - и $(n-1)d$ -зон. Но d -зона относительно неширокая, поэтому можно считать, что часть d -электронов в металлах локализованы, т.е. образуются ковалентные связи между соседними атомами и обуславливают повышение температуры плавления и механической прочности d -металлов и особенно IVБ — VIIIБ подгрупп.

С ростом числа атомов возрастает число разрешенных энергетических состояний, а разность энергий между соседними энергетическими уровнями уменьшается. При большом числе атомов N (в макроскопическом кристалле N имеет порядок постоянной Авогадро) соседние уровни настолько мало различаются, что образуется практически непрерывная энергетическая зона, и

переход электрона на ближайший более высокий уровень может осуществиться при затрате ничтожно малой энергии. Если такой ближайший уровень не занят электронами, то находящийся на предшествующем уровне электрон ведет себя как «свободный»; вследствие делокализованности орбиталей он может перемещаться по кристаллу при очень малых энергетических воздействиях.

Вследствие теплового движения электроны могут переходить с верхних уровней валентной зоны на нижние уровни зоны проводимости. Способность этих электронов свободно передвигаться по кристаллу и переносить энергию из одной его части (нагретой) в другую (холодную) служит причиной высокой теплопроводности металлов. Таким образом, и электрическая проводимость и теплопроводность металлов, обусловлены возможностью свободного передвижения электронов в зоне проводимости. Именно поэтому для большинства металлов наблюдается параллелизм между этими свойствами. Например, лучшие проводники электричества — серебро и медь — обладают и наиболее высокой теплопроводностью.

При нагревании колебания атомов металла около их равновесных положений в кристаллической решетке становятся более интенсивными, что затрудняет движение электронов. Поэтому с повышением температуры электрическое сопротивление металлов возрастает.

Непрозрачность и характерный металлический блеск металлов обусловлены структурой энергетических уровней металлов. Близость энергий большого количества занятых и свободных уровней приводит к тому, что любому кванту видимого света с энергией ($E = h\nu$) соответствует пара энергетических уровней с разностью их энергий, равной E , один из которых находится в валентной зоне, а другой — в зоне проводимости. Электрон из валентной зоны, поглощая квант света, переходит в зону проводимости. Свет не отражается, а поглощается. Поэтому металлы непрозрачны. В то же время металлам характерен блеск, который появляется в результате испускания света при возвращении возбужденных светом электронов на более низкие энергетические уровни.

Полупроводники. Кристаллические вещества при ширине запрещенной зоны ниже 400 кДж/моль проявляют полупроводниковые свойства. При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости (рис. 10, б). В результате в зоне проводимости появляются подвижные электроны, а в валентной зоне вакансии или положительно заряженные «дырки». Наличие подвижных электронов и «дырок» обеспечивает собственную проводимость полупроводников. При наложении внешнего электрического поля происходит движение электронов в одном, а «дырок» — в противоположном направлении. В тех случаях, когда энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости достаточно мала, электроны за счет поглощения тепловой энергии могут перейти из валентной зоны в зону проводимости, обеспечивая появление электронной проводимости.

Примерами таких *собственных полупроводников* являются ${}_{14}\text{Si}$ (3s- и 3p-зоны), ${}_{32}\text{Ge}$ (4s- и 4p-зоны) ($\Delta E = 106$ кДж/моль), у которых с повышением температуры величина сопротивления уменьшается. Если разность энергий между зонами может быть скомпенсирована энергией света, то появляется фотоэлектрическая проводимость.

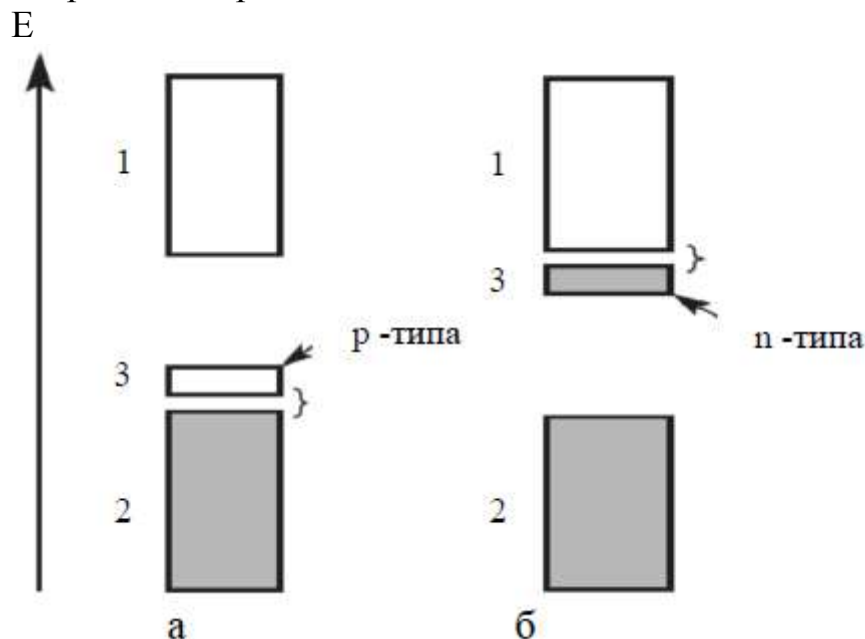


Рис. 10. Схема, поясняющая модель зонной структуры примесных полупроводников: а — полупроводник р-типа; б — полупроводник n-типа.

1 — зона проводимости; 2 — валентная зона; 3 —зоны, обусловленные примесями

Во многих практически применяемых полупроводниках содержатся малые количества примесей. Так, в Si и Ge присутствуют B, Ga, As, Sb и др. Эти примеси образуют примесную зону. Между примесными зонами, с одной стороны, и зоной проводимости и валентной зоной - с другой, становится возможным переход электронов и появляется электрическая проводимость (*примесные полупроводники*).

Если в кремний ввести какой-либо элемент пятой группы, например сурьму, у которой имеется пять валентных электронов, то четыре электрона образуют пары с четырьмя электронами кремния, а один из электронов сурьмы остается свободным и при возбуждении переходит в зону проводимости (рис. 10, б), сообщая кристаллу электронную проводимость. Примесь сурьмы в этом случае называют донорной, а полупроводник — полупроводником n-типа. То есть в случае примесей As, Sb образуется заполненная электронами примесная зона, размещающаяся чуть ниже зоны проводимости.

Если к кремнию добавить примесь элемента IIIA - подгруппы, например индия, имеющего три валентных электрона, то в этом случае образуются три связи кремния с индием. Для полного октета (8 электронов) в атоме кремния необходим еще один электрон, который может перейти из валентной зоны кремния при небольшом возбуждении. В этом случае в валентной зоне появится

положительно заряженная вакансия («дырка»). Появление дырок обеспечивает проводимость полупроводника. Примесь индия является акцепторной, а полупроводник называют полупроводником р-типа (рис. 10, а). То есть в случае примесей В, Ga, In образуется пустая примесная зона, располагающаяся немного выше валентной зоны, полупроводник принадлежит к р-типу.

Диэлектрики. У диэлектриков (изоляторов) валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной (см. рис. 9,а), ширина которой превышает 400 кДж/моль. Для возбуждения электронов, т.е. их перехода из валентной зоны в зону проводимости, требуется очень значительная энергия, при подведении которой кристалл либо расплавится, либо разрушится. К диэлектрикам относятся многие вещества с ионными и молекулярными кристаллами. Ширина запрещенной зоны в ионных бинарных кристаллах возрастает с увеличением разности электроотрицательностей компонентов.

Например, если ширина запрещенной зоны у NaI составляет около 580 кДж/моль, то у NaCl — 770 кДж/моль. К диэлектрикам относятся некоторые вещества, образующие ковалентные кристаллы, например алмаз ($\Delta E = 492$ кДж/моль) и кварц ($\Delta E = 502$ кДж/моль).

Следует отметить, что при некоторых внешних условиях, например при сверхвысоком давлении, атомы кристаллов настолько сближаются друг с другом, что валентная зона и зона проводимости перекрываются, и полупроводники и даже диэлектрики, например водород, могут превращаться в металлические кристаллы.

Итак, зонная теория позволяет объяснить электрические и тепловые свойства металлов, полупроводников и диэлектриков.

2.4. Металлические структуры

Рентгеноструктурные исследования позволили выявить три основных типа структур металла, строение которых показано на рис. 11 и рис. 12. Металлы и сплавы металлов кристаллизуются в форме *металлических решеток*. Названия решеток соответствуют упаковке атомов в вершинах и серединах граней элементарного куба (рис. 11,е), в виде гексагональной призмы (рис. 11,д) и в вершинах и геометрическом центре элементарного куба (рис. 12).

Атомы в металлах упакованы плотно и образуют правильные (регулярные) структуры. Упаковать сферы так, чтобы они заполнили все пространство и промежутков между ними не было, невозможно. Если эти промежутки сведены к минимуму, говорят о *плотно упакованных структурах*. Заполнение *гранецентрированной кубической и гексагональной решеток* атомами является максимально возможным при данных геометрических размерах атомов металлов, поэтому такие виды упаковок атомов называются *плотнейшими*. Плотнейшим упаковкам атомов соответствует и максимальное *координационное число*, т. е. число ближайших соседей, окружающих данный атом в пространстве. Для *гранецентрированной кубической и гексагональной* плотнейших упаковок координационное число равно 12 (рис. 11). В *объемно центрированной кубической решетке* координационное число равно 8 (рис. 12). В *гексагональной плотной*

упаковке и в *гранецентрированной кубической плотной* упаковке атомы металла упакованы так, что занимают 74% всего объема, в *объемноцентрированной кубической структуре* атомы занимают 68 % всего объема.

Как возникают эти структуры, можно понять, если рассмотреть упаковку сфер. Представим слой А из одинаковых сфер, плотно уложенных на плоской поверхности. Каждая сфера соприкасается с шестью другими (рис. 11, а). Между сферами имеются пустоты. Если положить на слой А второй слой В (рис. 11, б), каждая сфера слоя В займет место в углублении между тремя сферами слоя А. Пустоты в слое В будут двух видов. Тетраэдрические пустоты 1 в слое В лежат над сферами слоя А, а октаэдрические 2 слоя В лежат над пустотами слоя А:

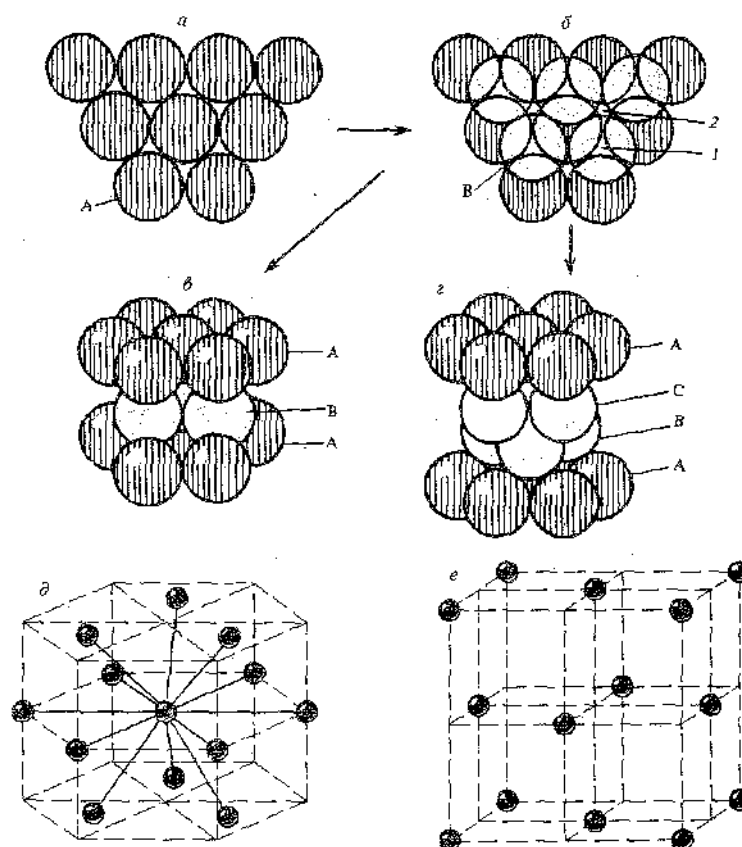


Рис. 11. Расположение сфер в гексагональной плотной упаковке (АЗ) и кубической гранецентрированной плотнейшей упаковке (А1):

а — слой А; б — слой В; в — размещение третьего слоя над тетраэдрическими пустотами сопровождается образованием структуры с гексагональной плотной упаковкой; г — размещение сфер третьего слоя над октаэдрическими пустотами сопровождается образованием структуры с кубической гранецентрированной плотной упаковкой; д - *элементарная* ячейка гексагональной решетки с плотной упаковкой; линии, изображающие связи между атомами, показывают, что координационное число равно 12; е - *элементарная* ячейка кубической гранецентрированной решетки

Третий слой можно уложить на слой В двумя способами; его сферы могут расположиться над тетраэдрическими пустотами — в этом случае третий слой будет таким же, что и первый. Структуры такого типа строятся из чередующихся слоев **АВАВ** и известны как гексагональная плотная упаковка (рис. 11, в). Так как каждый атом соприкасается с двенадцатью другими (шесть

в том же слое, три из верхнего слоя и три из нижнего слоя), то его координационное число $n = 12$.

При втором способе построения сферы третьего слоя С будут располагаться над октаэдрическими пустотами слоя В, и слой С будет отличаться от слоя А. Если на слой С положить четвертый слой сфер, то он будет таким же, как первый. Этот тип структуры с последовательностью слоев **АВСАВС** представляет собой гранецентрированную плотную упаковку (см. рис. 11,г). Координационное число равно 12. Высокие координационные числа в этих структурах — следствие ненаправленного характера металлической связи.

На рис. 11, д и 11,е изображены элементарные ячейки для этих двух типов структур. *Элементарная ячейка* — наименьшая часть кристалла, которая содержит все характеристики его структуры. Структура всего кристалла может быть получена путем последовательного повторения элементарной ячейки в трех направлениях.

При совершенно одинаковой плотности упаковки в гексагональной и гранецентрированной кубической плотнейших структурах они различаются не только расположением шаров, но и последовательностью чередования пустот.

Менее плотно упакованная объемноцентрированная кубическая структура показана на рис. 12,а. В каждой из восьми вершин куба находится по одному атому, а один атом расположен в центре куба и имеет, таким образом, восемь ближайших соседей.

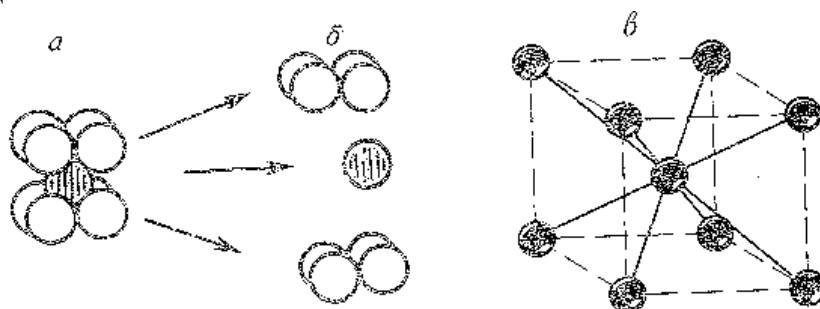


Рис. 12. Объемноцентрированная кубическая решетка (А2) (а), та же структура в «разобранном виде» (б) и элементарная ячейка с изображенными связями (в)

Координационное число в этом случае равно 8. На рис. 12,б эта структура показана как бы в разобранном виде, а на рис. 12,в дана ее элементарная ячейка, причем центральный атом соединен линиями с ближайшими соседями; видно, что координационное число действительно равно 8. Половину расстояния между ядрами соседних атомов металла называют *металлическим радиусом*. В объемноцентрированной кубической решетке все пустоты между шарами октаэдрические.

Один и тот же металл может кристаллизоваться в различных типах структур с плотнейшей упаковкой, то есть образует полиморфные модификации. Полиморфные модификации одного вещества различаются физическими свойствами. Каждая из них устойчива при определенных

условиях. При изменении внешних условий возможно превращение одной модификации в другую. Например, при 769 °С α - Fe превращается в β - Fe, при 906 °С β - Fe превращается в γ - Fe. Многие металлы в зависимости от температуры имеют различное строение, и величина выделяющейся и поглощаемой энергии (теплота перехода), если ограничиться взаимными переходами между структурами типа A1, A2 и A3, не превышает 1 кДж/моль. По сравнению с теплотой плавления, составляющей 10—40 кДж/моль, эта величина чрезвычайно мала, и, таким образом, энергетическое состояние различных кристаллических структур отличается очень мало.

В табл. 7 и на рис. 13 представлены данные о координационных числах и типах кристаллических структур, характерных для металлов.

Таблица 7

Структуры элементарных веществ (в твердом состоянии)

Главные подгруппы

| Период | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
|--------|----------------------|---|-------------------------------------|------------------------|---|---|----------------------|---|
| 1 | H | | | | | | | He γ -A1 α' -A2 α -A3 |
| 2 | Li A3 A1 A2 | Be A3 | B β Tr T α Tr | C A4 Г | N ₂ A1 A3 | O ₂ P Г T | F ₂ M | Ne A1 |
| 3 | Na A3 A2 | Mg A3 | Al A1 | Si A4 | P Черный фосфор P ₄ | S ₈ Tr M P | Cl ₂ P | Ar A1 |
| 4 | K A2 | Ca A2 A3 A1 | Ga P ^a | Ge A4 | As Tr As ₄ | Se Se ₈ M Г | Br ₂ P | Kr A1 |
| 5 | Rb A2 | Sr γ -A2 β -A3 α -A1 | In T ^b | Sn A4 β -T | Sb Tr | Te A3 Г | I ₂ P | Xe A1 |
| 6 | Cs A2 | Ba A2 | Tl β -A2 α -A3 | Pb A1 | Bi Tr | Po β -Tr ^r α -K | At | Rn A1 |
| 7 | Fr | Ra A2 | | | | | | |

Побочные подгруппы

| | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIIB | VIII B | | | IB | II B |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|----------|----------------------|--|---|----------------|----------------|----------|----------|
| 4 | Sc A1 A3 | Ti A2 A3 | V A2 | Cr A3 A1 A2 | Mn ^d γ -A1 β -K α -K | Fe γ -A1 β -A2 α -A2 | Co A1 A3 | Ni A3 A1 | Cu A1 | Zn A3 |
| 5 | Y β -A2 α -A3 | Zr β -A2 α -A3 | Nb A2 | Mo A1 A2 | Tc A3 | Ru A3 | Rh A1 | Pd A1 | Ag A1 | Cd A3 |

| | | | | | | | | | | |
|---|--|--------------------|----------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------------------|
| 6 | La ^e A1 A3 A3 ¹ | Hf β-A2 α-A3 | Ta A2 | W ^ж K A2 | Re A3 | Os A3 | Ir A1 | Pt A1 | Au A1 | Hg ^B β-T α-Tr |
| 7 | As A1 | | | | | | | | | |

Примечание к табл. 7

Внизу каждого столбца — форма, стабильная при комнатной температуре. По мере продвижения вверх — высокотемпературные стабильные формы.

A1 — гранецентрированная кубическая решетка с плотнейшей упаковкой;

A2 — объемноцентрированная кубическая решетка;

A3 — гексагональная структура с плотнейшей упаковкой;

A4 — алмазоподобная структура;

A3' — структурная разновидность гексагональной плотнейшей упаковки с чередованием слоев по вертикали по типу АВАСАВАС.

Кристаллографические сингонии обозначаются следующим образом: К — кубическая (равноосная кристаллическая система); Т — тетрагональная; Г — гексагональная; Тр — тригональная; Р — ромбоэдрическая; М — моноклинная, α, β, γ, и т. д. — модификации, существующие при обычных температурах.

а - 7 неэквивалентных положений.

б - Вытянутая вдоль оси с структура A1.

в - Для α - формы ртути — структура A1, сплюснутая вдоль телесной диагонали.

г - Для β -формы полония реализуется сплюснутая форма.

д - В α -форме марганца содержится 4 различных вида соприкасающихся атомов. β - Форма марганца образует икосаэдрическую структуру, которая содержит 2 вида атомов Mn с неравноценными валентностями. γ -Форма марганца образует структуру A1, сжатую вдоль оси с.

е - Образует также структуру A2.

ж - β -Форма вольфрама, получаемая электролизом расплавленной соли, содержит атомы вольфрама двух видов.

Между типом структуры и положением элемента в периодической системе трудно обнаружить отчетливую закономерность. Даже если принять во внимание температурные области существования, можно убедиться, что иногда структура A2 является низкотемпературной формой, а структуры A1 и A3 — высокотемпературными; но есть и противоположные примеры, и в этом также нет определенной закономерности. Перечисленные факты показывают, что, несмотря на различия в пространственной упаковке структур A1, A2 и A3, все они очень близки по энергиям, и достаточно самого незначительного перераспределения в электронной конфигурации атомов, чтобы произошла взаимная перестройка этих структур.

Некоторые металлы имеют структуры, отличные от структур A1, A2 и A3. Согласно примечанию к табл.7, можно выделить структурные особенности, по крайней мере, трех видов. Несколько отличающиеся структуры имеют галлий (7 неэквивалентных атомов), β-форма вольфрама (кристаллизуется из расплава, образуя икосаэдрическую решетку, которая содержит атомы вольфрама двух неравноценных видов), а также α-форма марганца (содержит 4 неэквивалентных

атома марганца), причем соответствующие теплоты перехода довольно велики — порядка 2 кДж/моль.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------|----------|----------|--------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------------------|-------------|-------------------------|--------------|
| H 1(1) | | | | | | | | | | | | | | | | | | H ₂ 1(1) | He 12 |
| Li 8(10) | Be 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | F ₂ 1(1) | Ne 12 |
| Na 8(10) | Mg 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | Cl ₂ 1(1) | Ar 12(10) |
| K 8(8) | Ca 12 | Sc 12 | Ti 12 | V 8 | Cr 8 | Mn 12 | Fe 12 или 8 | Co 12 | Ni 12 | Cu 12 | Zn 12(11) | Ga 1 | Ge 4 | As 3(3) | Se 2(2) | Br ₂ 1(1) | Kr 12(8) | | |
| Rb 8 | Sr 12 | Y 12 | Zr 12 | Nb 8 | Mo 8 | Tc 12 | Ru 12 | Rh 12 | Pd 12 | Ag 12 | Cd 12(8) | In 12(8) | Sn 4(10) | Sb 3(3) | Te 2(2) | I ₂ 1(1) | Xe 12(9) | | |
| Cs 8 | Ba 8 | Редкие земли 8 или 12 | | Hf 12 | Ta 8 | W 8 | Re 12 | Os 12 | Ir 12 | Pt 12 | Au 12 | Hg 12(7) | Tl 12 | Pb 12 | Bi 3(3) | | | | |
| | | | | Ac 12 | Th 12 | Pa 10 | U 4 | | | | | | | | | | | | |

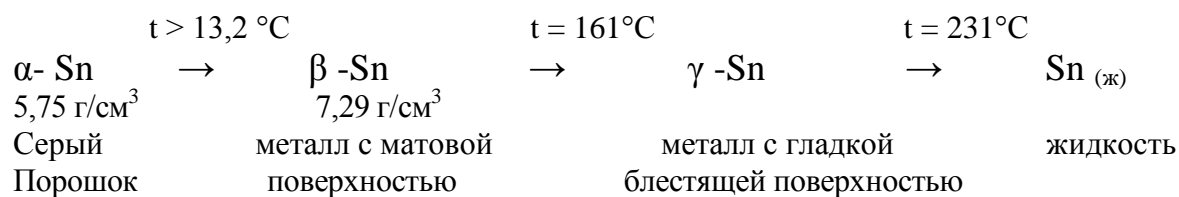
Рис. 13. Координационные числа (КЧ) элементов в кристаллической и в жидкой фазах (значения в скобках) при температуре плавления

КЧ указывает число ядер, находящихся (с точностью до $\pm 5\%$) в пределах среднего расстояния от данного атома до ближайших к нему ядер соседних атомов. Для кристаллов наиболее распространенным является значение КЧ=12, затем в порядке уменьшения распространенности следуют КЧ=8, 1, 4, 3 и 2. Другие значения КЧ встречаются лишь для отдельных элементов. КЧ почти всех жидкостей не превышает КЧ того же вещества в кристаллическом состоянии. Если в кристаллическом и жидком состояниях элемент обладает одинаковым КЧ, это значит, что в обеих фазах вещество состоит из хорошо обособленных небольших молекул

По электронной конфигурации атома сложно предположить симметрию кристаллической решетки данного металла.

На симметрию кристаллической решетки d-металлов ($n - 1$)d-электроны атомов практически не влияют. Но если атом металла содержит неспаренные d-электроны, то эти электроны могут взаимодействовать с d-электронами соседних атомов металла и образовывать дополнительные ковалентные связи. Аналогичное взаимодействие возможно и для p-металлов. В этих металлах связь имеет переходный характер, можно говорить о существовании одновременно вклада металлической и ковалентной связи. Ковалентная локализованная связь обладает свойством направленности, а металлическая — ненаправленная связь. Поэтому первый вид связи обуславливает более упорядоченное состояние, а второй — менее упорядоченное. Поэтому при более высоких температурах на структуре кристаллической решетки и свойствах простого вещества сказывается, в основном, наличие металлической связи. Понижение температуры приводит к преобладанию более упорядоченной локализованной ковалентной связи. Типичным примером является олово. Так, стабильной модификацией олова при ($t > 13,2^\circ\text{C}$) является мягкий металл («белое» олово), в то время как при более низких температурах устойчивее

«серое» олово, представляющее собой твердый и хрупкий порошок с кристаллической решеткой типа алмаза — кристалла с ковалентной связью:



2.5. Поликристаллическая структура металлов

При затвердевании металлических расплавов происходит массовая кристаллизация и возникает одновременно множество мелких кристалликов, они называются кристаллитами. Рост кристаллита протекает в окружении подобных же мелких кристаллов; значительное увеличение размеров кристаллитов исключается, поэтому обычно они имеют небольшие размеры. Растущие кристаллы мешают друг другу принять правильную форму. Поэтому кристаллы в обычном металле имеют неправильную форму и в отличие от правильно ограненных кристаллов называются *кристаллитами* или *зернами*. Зерна различаются между собой пространственной ориентацией их кристаллических решеток (рис. 14).

Кристаллиты не видны визуально на изломе металла и образец металла кажется монолитным. При травлении шлифа границы зерен разъедаются сильнее; они становятся углубленными. Свет, падая на них, рассеивается, и в поле зрения микроскопа границы зерен представляются темными, а сами зерна — светлыми (рис. 15).

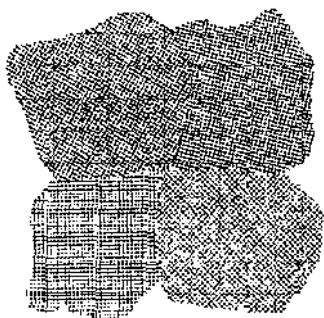


Рис.14. Схема различной ориентации кристаллических решеток в поликристаллическом теле



Рис.15. Микроструктура металла (стократное увеличение)

Таким образом, почти все известные металлы представляют собой поликристаллы, то есть агрегаты, состоящие из большого числа беспорядочно соединенных монокристаллов небольшого размера. Такая структура называется *поликристаллической*.

Величина монокристаллов и характер их соединения различны и определяются технологией получения, очистки и последующей обработкой

металла и количеством примесей. Понятно, что поликристаллическая структура сказывается на тепловых, электрических и механических свойствах металлов.

Специальными способами получают металлы, представляющие собой один кристалл — монокристаллы. Монокристаллы металлов, а также неметаллов изготавливают для научных исследований и для специальных отраслей техники (полупроводники, лазеры и др.).

Внутренняя структура зерна металла не является строго правильной. Металлам, как и всем реальным кристаллам, присущи дефекты структуры. Даже в монокристалле наряду с существованием строго регулярной решетки имеют место различные нарушения, так называемые дефекты решетки.

При этом многие свойства металлов сильно зависят от характера и от числа имеющихся в металле дефектов. Так, в процессах диффузии важную роль играют вакансии. Процессы диффузии протекают, например, при насыщении в горячем состоянии поверхностного слоя металлического изделия другими элементами для защиты от коррозии или для придания поверхности изделия твердости. Проникновение атомов постороннего элемента в глубь металла происходит, в основном, по местам вакансий. С повышением температуры число вакансий возрастает, что служит одной из причин ускорения процесса диффузии. Физические и химические константы металлов могут несколько отличаться для данного металла вследствие различной точности методов, применяемых при их измерениях.

2.6. Сплавы и интерметаллические соединения металлов

Вопросы химического взаимодействия металлов между собой, а также с неметаллами, если продукты их взаимодействия сохраняют металлические свойства, изучает один из разделов неорганической химии — *металлохимия*.

Смеси двух или более индивидуальных металлов называются сплавами. В сплавах могут присутствовать в небольших количествах и некоторые неметаллы (C, Si, S). Распространенным методом получения сплавов является совместное нагревание их составных частей до полного расплавления смеси. Однако есть металлы, которые не сплавляются друг с другом в любых отношениях.

Если расположить металлы в порядке усиления их химического взаимодействия друг с другом, то получится следующий ряд:

- а) не взаимодействующие друг с другом, ни в жидком, ни в твердом состоянии;
- б) взаимно растворяющиеся в жидком состоянии, а в твердом состоянии образующие эвтектику;
- в) образующие друг с другом жидкие и твердые растворы любого состава;
- г) образующие между собой одно или несколько металлических соединений, называемых *интерметаллическими*.

Металлические сплавы можно классифицировать следующим образом: твердые растворы внедрения; твердые растворы замещения; смеси

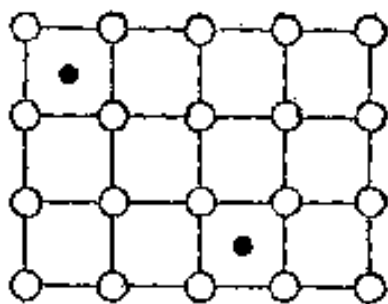
индивидуальных кристаллов металлов; смеси кристаллов интерметаллических соединений.

Металлические твердые растворы

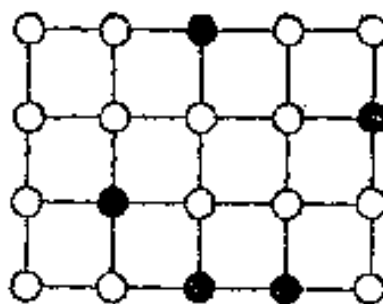
В сплавах, представляющих собой *твердые растворы внедрения* (рис. 16, а), часть межузельных полостей (пустот) металлической кристаллической решетки занята атомами другого элемента (например, углерода). Такие примеси часто упрочняют сплав; например, чугун, сталь — железо, содержащее примесные атомы углерода, — значительно тверже, чем чистое железо.

В сплавах — *твердых растворах замещения* (рис. 16, б) — часть атомов основного вещества заменена на атомы примесного элемента.

Сплавы, состоящие из смеси индивидуальных кристаллических компонентов, образуются при соблюдении строго определенного соотношения; такие сплавы называются также *эвтектическими смесями*. Эвтектической смесью является широко известный оловянный припой — третник (64 % Sn и 36% Pb) с т. пл. 181 °С.



а



б

Рис. 16. Структура твердых растворов внедрения (а) и замещения (б), содержащих атомы двух металлических элементов

Образованию твердых растворов благоприятствуют близость химических свойств, атомных радиусов и типов кристаллической структуры исходных веществ. Несоблюдение одного из этих условий приводит к тому, что твердые растворы между компонентами образуются лишь в ограниченных пределах концентраций или же не образуются вообще.

Близкие по химическим свойствам и размерам атомов никель, кобальт, железо и марганец образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов. В ряду Cr—V—Ti по мере увеличения различий в химических свойствах растворимость металлов в никеле падает (табл. 8). Кальций и калий, которые резко отличаются от никеля по свойствам и атомным размерам, твердых растворов с ним практически не образуют.

Предельная растворимость ряда металлов в никеле (конфигурация валентных электронов: $3d^8 4s^2$, $r = 0,124$ нм) выражается в виде следующего ряда:

Таблица 8

Растворимость металлов в никеле

| Металл | Co | Fe | Mn | Cr | V | Ti | Ca | K |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|--------|
| Валентные электроны | $3d^7 4s^2$ | $3d^6 4s^2$ | $3d^5 4s^2$ | $3d^6 4s^1$ | $3d^3 4s^2$ | $3d^2 4s^2$ | $4s^2$ | $4s^1$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,125 | 0,126 | 0,130 | 0,127 | 0,134 | 0,146 | 0,197 | 0,24 |
| Растворимость, мол. доли, % | 100 | 100 | 100 | 50 | 43 | 15 | Практически нерастворимы | |

Металлы характеризуются повышенной склонностью растворять металлы и в меньшей степени неметаллы. Эта способность — следствие делокализованности металлической связи. Вследствие дефицита электронов валентная зона металлического кристалла может принимать некоторое число дополнительных электронов, не вызывая изменений структуры и металлических признаков кристалла. Например, в кристалле серебра, атомы которого имеют по одному валентному $5s^1$ электрону, электронная концентрация (отношение общего числа валентных электронов к общему числу атомов в кристалле) равна 1. Но она может возрастать до 1,4 за счет электронов, вносимых атомами других элементов.

Подобному увеличению электронной концентрации в валентной зоне до 40% соответствует предельная растворимость металлов в серебре; например, твердый раствор на основе серебра может содержать (мол. доли, %): до 40% $Cd(s^2)$, 20% $In(5s^2 5p^1)$, 13,3% $Sn(5s^2 5p^2)$ или 10% $Sb(5s^2 5p^3)$.

Таким образом, по мере увеличения числа валентных электронов растворимость металлов в серебре падает. В случае же растворения в серебре золота (один валентный электрон $6s^1$) электронная концентрация не изменяется, поэтому золото и серебро растворяются друг в друге неограниченно.

Образование энергетических зон возможно лишь при условии энергетического и пространственного соответствия перекрывающихся орбиталей. Поэтому растворимость веществ в металлах зависит не только от числа валентных электронов, но и от их типа (s , p , d или f) и энергетического состояния. Вследствие сложной взаимосвязи этих факторов в многоатомных системах рассчитать предельную растворимость приведенным выше путем для большинства случаев не представляется возможным.

Увеличение числа электронов сверх оптимально допустимого приводит к энергетической неустойчивости данного типа кристаллической структуры металла — растворителя и к возникновению структуры нового типа. Это уже свидетельствует о превращении твердого раствора в

интерметаллическое соединение или при полном завершении валентной зоны — в соединение с ковалентной или ионной связью.

Интерметаллические соединения

Сплавляемые металлы могут образовывать между собой химические соединения – *интерметаллиды*. Например, в бронзе — сплав на основе Cu и Sn, содержащем также Al, Be, Pb, присутствует интерметаллическое соединение состава Cu_3Sn . В латуни — сплав на основе Cu и Zn, содержащем также Al, Fe, Mn, — интерметаллид CuZn_3 . Важнейшей составной частью стали является карбид железа Fe_3C (цементит). Состав интерметаллидов обычно не отвечает стехиометрической валентности элементов. Интерметаллиды — это нестехиометрические соединения, составляющие обширный класс неорганических веществ. Формулы этих соединений указывают лишь на то, что для кристаллических решеток характерно определенное соотношение компонентов, например в Fe_3C на каждые три атома железа приходится один атом углерода.

В противоположность твердым растворам интерметаллические соединения, как правило, имеют сложную кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Свойства интерметаллидов также существенно отличаются от свойств исходных компонентов (табл. 9). Так, в обычных условиях интерметаллиды уступают чистым металлам по электрической проводимости и теплопроводности, но превосходят их по твердости и температуре плавления. Например:

Таблица 9

Сравнение свойств интерметаллида и металлов

| Свойство | Mg | β - Sn | Mg_2Sn |
|--|-----|--------------|------------------------|
| Т. пл., °C | 650 | 232 | 778 |
| Электрическая проводимость* | 21 | 8 | 0,1 |
| Ширина запрещенной зоны, эВ | - | - | 0,34 |
| *Электрическая проводимость ртути принята за единицу | | | |

Все это показывает, что интерметаллиды можно рассматривать как соединения со смешанной межатомной связью (металлической, ковалентной и ионной). При этом в разных интерметаллидах относительная доля того, или иного типа связи меняется в широких пределах.

Для большинства интерметаллических соединений, в особенности для d-элементов, закономерности сложны и теоретически предсказать их состав и структуру невозможно. Сведения о составе и структуре интерметаллидов обычно получают экспериментально.

На рис. 17, а показана кристаллическая решетка Cu_3Au . Атомы золота занимают вершины куба, а атомы меди располагаются в центре граней. Следовательно, каждый атом золота находится в координации с 12 атомами меди, а каждый атом меди — с 4 атомами золота (рис. 17, б), что отвечает средней формуле Cu_3Au .

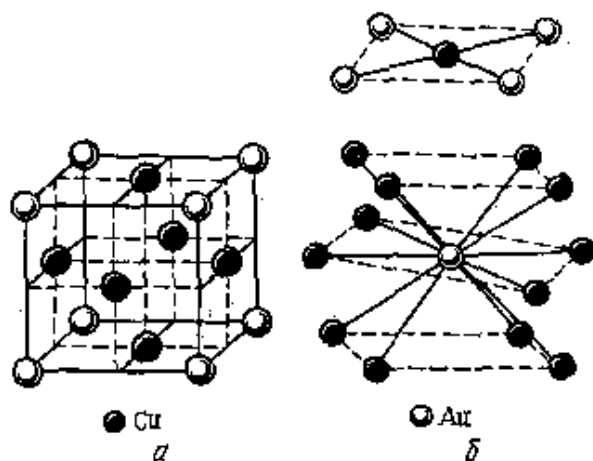


Рис. 17. Кристаллическая решетка Cu_3Au (а) и взаимная координация атомов в кристалле (б)

Разнообразие типов химической связи и кристаллических структур обуславливает у интерметаллических соединений широкий спектр физико-химических, электрических, магнитных, механических и других свойств. Так, их электрические свойства могут иногда изменяться от сверхпроводимости в жидком гелии до полупроводимости при обычных условиях.

Своеобразны механические свойства интерметаллидов, весьма чувствительные к воздействию температур. Большинство из них очень твердые и хрупкие при обычных условиях. При температуре же, составляющей 70—90% от их температуры плавления, интерметаллиды ведут себя как пластичные тела. Основная причина этого — возрастание доли металлической связи при нагревании.

Многие интерметаллические соединения отличаются высокой теплотой образования и химической стойкостью.

Контрольные вопросы

1. Какая связь образуется между атомами металлов, какова ее природа и свойства?
2. Как объясняет природу металлической связи теория резонанса ковалентных связей в металлах?
3. Что такое энергия металлической связи и как она изменяется у элементов Периодической системы по периоду и по подгруппам?
4. Каковы основные положения теории зонной проводимости?
5. Что такое координационное число и какие координационные числа наиболее характерны для металлов?
6. Какие «структуры с плотнейшей упаковкой шаров» наиболее характерны для металлических кристаллов?
7. Что такое «тетраэдрическая пустота», «октаэдрическая пустота»?
8. Что такое «поликристаллическая структура» металлов, кристаллит?
9. Что такое сплавы и как их классифицируют?
10. При каком условии металлы образуют твердые растворы?

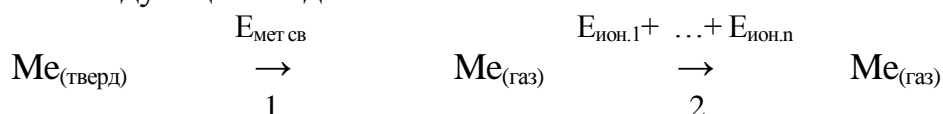
11. Что такое «твердый раствор внедрения», «твердый раствор замещения»?
12. Что такое «интерметаллические соединения (интерметаллиды)»?
13. Различаются ли свойства чистых металлов, сплавов и интерметаллидов?
14. Чем различаются свойства чистых металлов и интерметаллидов?

3. Химические свойства металлов

Химические свойства металлов связаны в первую очередь со строением электронных оболочек атомов, а именно валентных последнего и предпоследнего электронных слоев. Увеличение количества электронов в третьем снаружи слое мало влияет на химические свойства элемента. Так, атомы лантаноидов и актиноидов различаются между собой в основном по степени заполнения электронами третьего наружного слоя, поэтому лантаноиды и актиноиды очень близки по химическим свойствам.

3.1. Общие тенденции изменения химической активности металлов

Взаимодействие простого вещества металла с любым другим простым или сложным веществом — это **окислительно-восстановительный** процесс, в котором металл является **восстановителем**. В процессе окисления металла можно выделить следующие стадии:



1 стадия: разрыв связей в металлическом кристалле и образование изолированных атомов металла в газовой фазе; сопровождается затратами энергии, равными энергии металлической связи.

2 стадия: образование изолированных катионов металла в газовой фазе. Энергетические затраты на 2-й стадии определяются суммарной энергией ионизации атомов металла.

Таким образом, восстановительная способность (химическая активность) металла определяется прежде всего двумя факторами:

- энергией металлической связи;
- энергией ионизации атомов металла.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атома элементов (вертикальная периодичность в направлении сверху вниз) уменьшаются энергия металлической связи и энергия ионизации, вследствие этого восстановительная способность (химическая активность) металла возрастает. Величина энергии ионизации может служить мерой металличности элемента. Чем меньше эта величина, тем ярче выражены металлические свойства элемента.

В главных подгруппах периодической системы по направлению сверху вниз металлические свойства элементов усиливаются, поскольку в том же направлении уменьшается потенциал ионизации атомов элементов. Это

объясняется тем, что с ростом числа электронных слоев увеличивается радиус атома, следовательно, ослабляется связь электронов с ядром (табл. 10).

В побочных подгруппах с увеличением заряда ядра атома элементов (вертикальная периодичность в направлении сверху вниз) энергия металлической связи увеличивается. В побочных подгруппах у d-элементов сверху вниз радиус атомов почти не меняется, а заряд ядра сильно возрастает, поэтому энергия ионизации в этом направлении увеличивается, следовательно, металлические свойства элементов уменьшаются. То есть восстановительная способность (химическая активность) d-металлов в подгруппе уменьшается. Исключением являются металлы ШБ-подгруппы. В периодах слева направо у d - элементов радиус атомов почти не меняется, заряд ядра возрастает незначительно, потенциал ионизации также возрастает незначительно, следовательно, металличность в этом направлении несколько уменьшается.

Атомы элементов одного и того же периода имеют одинаковое число электронных слоев. Однако ввиду возрастания заряда ядра от элемента к элементу электронные слои все сильнее притягиваются к ядру, радиусы атомов уменьшаются. Это приводит к увеличению энергии ионизации, а следовательно, и к ослаблению металлических свойств элементов в периодах по направлению слева направо. **В малых периодах (во 2-м и 3-м)** с увеличением заряда ядра атома элементов (горизонтальная периодичность в направлении слева направо) увеличивается энергия металлической связи и энергия ионизации, вследствие этого восстановительная способность (химическая активность) металлов уменьшается.

Таблица 10

Сравнение активности металлов главных и побочных подгрупп

| Свойство | Главные подгруппы | Побочные подгруппы |
|---|--------------------------|---------------------------|
| <i>Энергия металлической связи</i> | Уменьшается | Увеличивается |
| <i>Энергии ионизации атомов металла</i> | Уменьшаются | Изменяются незначительно |
| <i>Химическая активность металлов (восстановительная способность)</i> | Увеличивается | Уменьшается |

В больших периодах (с 4-го по 7-ой) с увеличением заряда ядра атома элементов (горизонтальная периодичность в направлении слева направо) увеличивается энергия ионизации, тогда как энергия металлической связи изменяется немонотонно: возрастает от IА- до VIВ - подгруппы, далее уменьшается до минимального значения у элементов IIВ—подгруппы и вновь возрастает у металлов IIIА—подгруппы (рис.7). Вследствие этого восстановительная способность (химическая активность) металлов в больших периодах изменяется также немонотонно: уменьшается от IА- до IIВ—подгруппы, увеличивается у металлов IIВ- и вновь падает у металлов от IIIА- до VA-подгруппы.

Химическая активность вещества характеристика относительная. В некоторых случаях названные выше тенденции изменения восстановительной способности металлов не соблюдаются. Например, по отношению к F и O в IA-подгруппе наиболее активным является Li, о чем свидетельствует наименьшее значение стандартной свободной энергии образования ($\Delta G^{\circ}_{298,обр}$) продуктов реакции – фторида и оксида лития – среди элементов IA-подгруппы (табл. 11).

Это объясняется тем, что на результат реакции оказывает влияние устойчивость продукта. На завершающей стадии взаимодействия катионы металла соединяются с анионами (молекулами) окислителя с выделением энергии, равной энергии образующегося, как правило, ионного кристалла (для реакций между металлами и неметаллами). Чем прочнее связь в образующемся соединении, то есть чем больше энергия кристаллической решетки ($E_{кр.реш.}$), тем энергичнее протекает взаимодействие.

Таблица 11

Стандартная свободная энергия Гиббса образования оксидов и фторидов щелочных металлов

| Вещество | $\Delta G^{\circ}_{298,обр}$, кДж/ моль | Вещество | $\Delta G^{\circ}_{298,обр}$, кДж/ моль |
|----------|--|-------------------|--|
| LiF | - 588 | Li ₂ O | - 562 |
| NaF | - 547 | Na ₂ O | - 379 |
| KF | - 539 | K ₂ O | - 322 |
| RbF | - | Rb ₂ O | |
| CsF | - 528 | Cs ₂ O | - 276 |

Энергия ионной кристаллической решетки зависит от типа структуры, зарядов ионов и расстояния между ионами. Энергия ионной кристаллической решетки определяется как потенциальная энергия взаимодействия ионов, образующих ионный кристалл: притяжения противоположно заряженных ионов и отталкивания одинаково заряженных ионов. Относительные размеры катионов и анионов оказывают влияние на экранирование одинаково заряженных ионов противоположно заряженными ионами. В случае близких значений радиусов катионов и анионов отталкивание одинаково заряженных ионов наименьшее, следовательно, образующийся продукт более устойчив. От Li⁺ к Cs⁺ радиус катионов увеличивается, поэтому с небольшими по размерам анионами F⁻ и O²⁻ более устойчивые продукты образует сравнимый с ними по размерам Li⁺.

Для реакций, протекающих в водных растворах, на конечной 3 - й стадии взаимодействия выделяется энергия, равная энергии гидратации катиона металла, которая зависит от размеров катиона. С уменьшением радиуса катиона энергия ион - дипольного взаимодействия катиона металла с молекулами воды увеличивается. Поэтому литий, образующий среди элементов IA-подгруппы наименьший по размерам катион Li⁺, характеризуется наименьшим значением окислительно-восстановительного потенциала ($\varphi^{\circ}_{Li^{+}/Li} = - 3,0$ В).

Кроме того, взаимодействие металла с любым окислителем — гетерофазный процесс, поэтому состояние поверхности металла влияет на его активность. Как

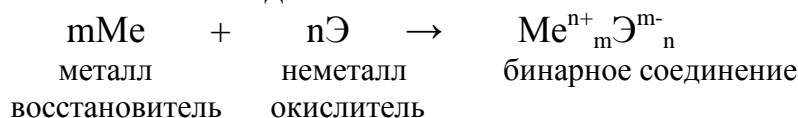
правило, порошкообразные металлы характеризуются большей химической активностью, чем компактные металлы.

Контрольные вопросы

1. Какие свойства в химических реакциях проявляют металлы?
2. От каких факторов зависит химическая активность металлов?
3. Как изменяется химическая активность металлов одного малого периода? Большого периода?
4. Как изменяется химическая активность металлов одной главной подгруппы?
5. Как изменяется химическая активность металлов одной побочной подгруппы?

3.2. Взаимодействие металлов с неметаллами

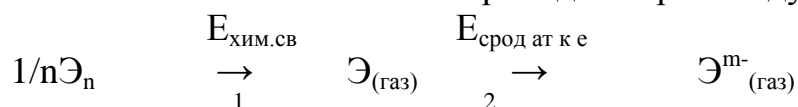
Металлы взаимодействуют с неметаллами с образованием бинарных – двухэлементных - соединений.



Реакция может протекать самопроизвольно, если изменение свободной энергии Гиббса имеет отрицательное значение: $\Delta G_T < 0$. Для стандартных условий это соответствует отрицательному значению стандартной энергии образования Гиббса ($\Delta G_{298,0\text{бр}}^0 \text{Me}_m\text{Э}_n$) соответствующего бинарного соединения. Результат реакции зависит от восстановительной способности металла, окислительной способности неметалла и устойчивости образующегося продукта.

Общие тенденции изменения окислительной способности неметаллов

Восстановление неметалла проходит через следующие стадии:



1 стадия: разрыв химической связи между атомами неметалла в простом веществе и образование изолированных атомов в газовой фазе, сопровождается затратами энергии, равными энергии химической связи ($E_{\text{хим.св}}$). Энергия химической связи ($E_{\text{хим.св}}$) неметалла зависит от радиуса атомов, кратности связи, структуры простого вещества неметалла. Как правило, полимерные модификации имеют большую энергию химической связи, чем молекулярные.

2 стадия: присоединение электронов к атомам неметаллов и образование изолированных простых анионов в газовой фазе сопровождается выделением (VIIA – подгруппа) или поглощением энергии, равной суммарной энергии сродства атома к электрону ($E_{\text{срод.ат.к е}}$).

В подгруппах с увеличением заряда ядра атома элемента (вертикальная периодичность **в направлении сверху вниз**) радиус атома увеличивается, вследствие чего энергия химической связи в аналогичных аллотропных модификациях уменьшается. Однако определяющим фактором является уменьшение для элементов одной подгруппы «средства атомов к электрону».

В подгруппах с увеличением заряда ядра атома элемента (вертикальная периодичность **в направлении сверху вниз**) окислительная способность неметаллов уменьшается. Для одного и того же элемента химическая активность различных аллотропных модификаций может сильно различаться. Например, фосфор белый, состоящий из молекул P_4 чрезвычайно реакционно-способное вещество, тогда как фосфор черный – полимерная модификация - инертный.

Таблица 12

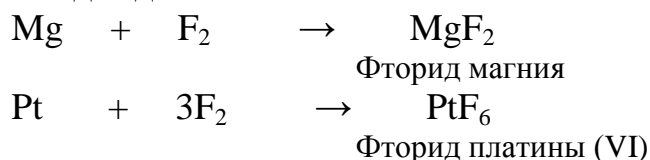
Структура и химическая активность простых веществ
элементов 2-го периода

| | | | | |
|--|-----------------------|-------------------|---------------|------------------|
| Простое вещество | $C_{\text{(графит)}}$ | N_2 | O_2 | F_2 |
| Структура | C_n | $N \equiv N$ | $O=O$ | $F-F$ |
| | полимерная (слоистая) | молекулярная | молекулярная | молекулярная |
| Кратность (порядок) связи | 1,5* | 3 | 2 | 1 |
| $E_{\text{хим.св, кДж/моль}}$ | 715,6 | 472,8 | 249,4 | 79 |
| $E_{\text{срод.ат.к е, эВ}}$ | -1,27 | 0 | -1,47 | -3,37 |
| $\Delta G_{298, \text{обр}}^0$ кДж/моль | CaC_2 -67 | Ca_3N_2 -369 | CaO -604 | CaF_2 -1163 |
| <div style="text-align: center;">  Увеличение окислительной способности неметаллов </div> | | | | |
| *Каждый атом углерода образует 4 связи. | | | | |

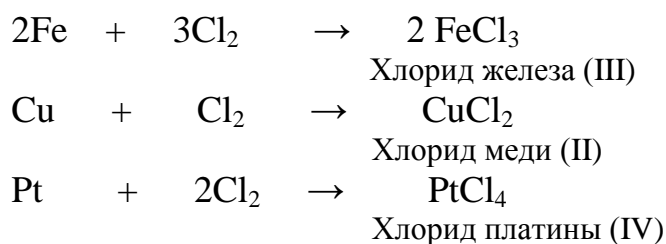
В периодах с увеличением заряда ядра атома элемента (горизонтальная периодичность **в направлении слева направо**) окислительная способность неметаллов увеличивается. Это связано как с увеличением «средства атомов к электрону», так и с уменьшением энергии химической связи в простых веществах неметаллов в результате либо уменьшения кратности связи, либо изменения структуры простого вещества от полимерной к молекулярной. Например, для элементов 2-го периода (табл. 12).

Взаимодействие металлов с галогенами

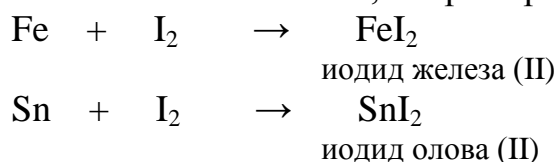
К галогенам относятся неметаллы VIIA – подгруппы, простые вещества которых образуют двухатомные молекулы: F₂, Cl₂, Br₂, I₂, At₂. Очень высокой реакционной способностью обладает фтор, что связано с низкой энергией связи в молекуле и высоким сродством атома фтора к электрону. Большинство металлов реагируют с фтором при комнатной температуре, причем окисление металла идет до высших степеней окисления.



Некоторые металлы - алюминий, железо, никель, медь и цинк — в отсутствие влаги в первый момент образуют плотные пленки фторидов, защищающие металлы от дальнейшего окисления. По той же самой причине и в тех же условиях железо пассивируется в реакции с хлором. Активные металлы (IA – IIIA - подгрупп) взаимодействуют с хлором и бромом при комнатной температуре, большинство металлов при нагревании. Окисление протекает до меньших степеней окисления.

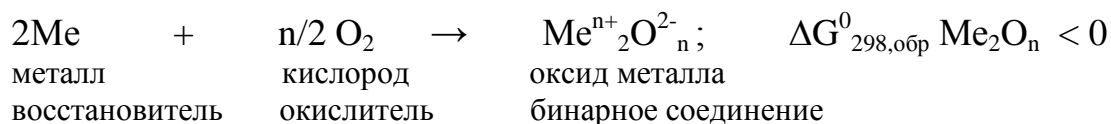


Йод реагирует с металлами при нагревании с образованием соединений в меньшей степени окисления, например:



Взаимодействие металлов с кислородом

Большинство металлов взаимодействуют с кислородом с образованием оксидов - бинарных соединений, в которых степень окисления атома кислорода равна -2.



Исключение составляют некоторые благородные металлы (Pt, Au), которые характеризуются положительными значениями стандартной энергии образования Гиббса ($\Delta G^0_{298, \text{обр}} \text{Me}_2\text{O}_n > 0$) и не окисляются кислородом.

В отличие от остальных металлов щелочные (IA-подгруппа) и щелочноземельные (IIA-подгруппа) — s-металлы взаимодействуют с

кислородом первоначально с образованием пероксидов (O_2^{2-} - анион) и надпероксидов (O_2^{1-} - анион), устойчивость которых увеличивается с ростом радиуса катиона металла (табл. 13).

Таблица 13

Продукты взаимодействия s – металлов с кислородом

| Подгруппа | Элемент | Оксид | Пероксид | Надпероксид |
|-----------|---------|---------|-----------|-------------|
| IA | Li | Li_2O | | |
| | Na | Na_2O | Na_2O_2 | |
| | K | | K_2O_2 | KO_2 |
| | Rb | | | RbO_2 |
| | Cs | | | CsO_2 |
| IIA | Be | BeO | | |
| | Mg | MgO | | |
| | Ca | CaO | | |
| | Sr | SrO | SrO_2 | |
| | Ba | | BaO_2 | |

Однако в обычных условиях большинство металлов устойчивы по отношению к кислороду. Это объясняется следующими факторами.

1. Кислород - «медленный окислитель». Поскольку двойная связь $O=O$ прочная, процессы окисления характеризуются высокими энергиями активации, и с большинством металлов кислород реагирует при повышенной температуре.

2. Реакция металла с кислородом гетерофазная, идет на поверхности металла, состояние которой оказывает влияние на скорость реакции. Продукт – оксид металла – может образовать плотную защитную пленку на поверхности и это предотвращает дальнейшее взаимодействие, металл «пассивируется».

3. Чем больше площадь поверхности металла, тем активнее идет взаимодействие металла с кислородом. Компактный металл и порошкообразный (мелкодисперсный) характеризуются разной реакционной способностью. Некоторые металлы (Al, Mg, Cr, Mn, Ti, V и др.) в мелкодисперсном состоянии пирофорны, то есть способны самовоспламеняться на воздухе.

При окислении металлов большое значение играет процесс диффузии реагентов. В начальный момент реакции на поверхности металла образуется слой его окисленной формы. Если дефектов в кристаллической решетке оксида металла мало, то реакция протекает очень медленно (например, алюминий, покрытый плотной и мало дефектной пленкой оксида алюминия). Если же в кристаллической решетке оксида преобладает тот или иной тип дефекта (например, вакансии по металлу — катионные вакансии, вакансии по кислороду — анионные вакансии и др.), то характер поведения образца металла при окислении будет отличаться. Если преимущественным типом дефектов является наличие катионных вакансий, то для дальнейшего

осуществления процесса окисления должна происходить диффузия ионов металла из металлической кристаллической решетки к поверхности окисленной фазы (рис. 18, а).

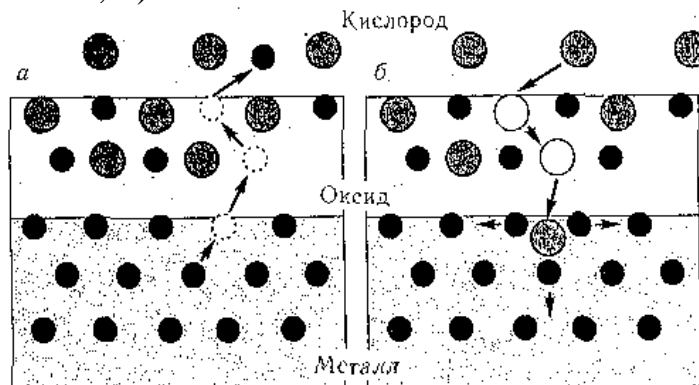


Рис. 18. Диффузионный механизм окисления металла:

а — при наличии катионных вакансий; б — при наличии анионных вакансий в кристаллической решетке оксида

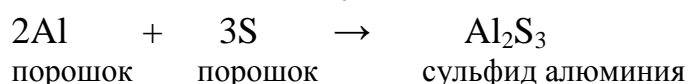
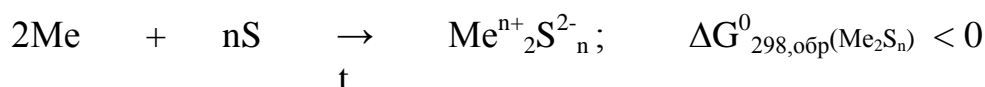
При этом молекулярный кислород адсорбируется на поверхности оксидной фазы, захватывает электроны и превращается в восстановленную форму O^{2-} . Ушедшие с оксидной фазы электроны компенсируются электронами, поступающими на эту фазу из металла. При этом в металлической кристаллической решетке облегчается подвижность катиона металла, который по катионным вакансиям оксидной фазы продвигается к ее поверхности и, захватывая анион кислорода, превращается в оксид. В результате слой оксида металла увеличивается в размерах в том направлении, откуда поступает кислород. Говорят, что кислород как бы «всасывает» металл через оксидный слой, выводя все новые и новые его порции на поверхность.

Если же основным типом дефектов являются анионные вакансии, то ионы кислорода движутся к поверхности раздела оксидной и металлической фаз по этим вакансиям. Окисление происходит на границе раздела фаз, а оксидная пленка «растет в сторону металла» и расслаивается из-за увеличения количества атомов элементов в единице объема (рис. 18, б).

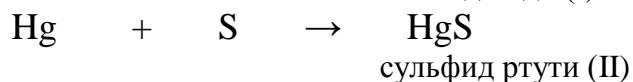
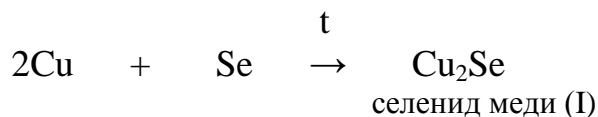
Способность металла сопротивляться воздействию окислителей (обычно кислородсодержащих газов, кислорода, воздуха и др.) при высоких температурах называется *жаростойкостью*. Понятие жаростойкости широко используется при изучении свойств различных металлов и других материалов.

Взаимодействие металлов с халькогенами

К халькогенам относятся элементы VIA — подгруппы — электронные аналоги кислорода: S, Se, Te. Их окислительная способность меньше, чем у кислорода. Халькогены взаимодействуют с большинством металлов только при нагревании, обычно реакцию проводят между порошкообразными исходными реагентами. Продуктами реакции являются соответствующие бинарные соединения: сульфиды, селениды, теллуриды. Например, для реакции с серой:

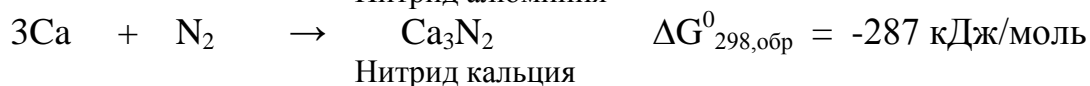
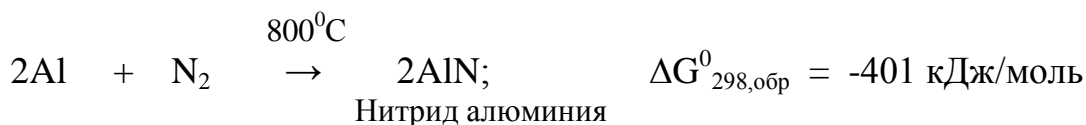


Высоким сродством к халькогенам обладают металлы IB- и IIБ-подгрупп.

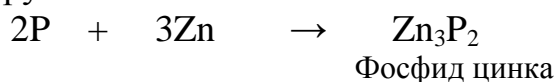


Взаимодействие металлов с азотом и фосфором

Молекулярный азот (N_2) инертное вещество, поскольку тройная связь $\text{N}\equiv\text{N}$ очень прочная. С активными металлами IA – IIIA – подгрупп и некоторыми d-металлами 4 периода азот реагирует, как правило, при нагревании с образованием нитридов. При комнатной температуре с азотом взаимодействуют литий, магний.



Фосфор существует в виде трех аллотропных модификаций: $\text{P}_{\text{белый}}$, $\text{P}_{\text{красный}}$, $\text{P}_{\text{черный}}$. Наибольшей реакционной способностью обладает $\text{P}_{\text{белый}}$, состоящий из молекул P_4 , полимерная модификация $\text{P}_{\text{черный}}$ — инертное вещество. Белый фосфор более реакционноспособный, чем азот. Например, металлы IIБ – подгруппы (Zn, Cd) реагируют с белым фосфором, но не реагируют с азотом.

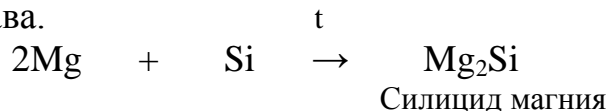


Взаимодействие металлов с углеродом, кремнием, водородом

Устойчивая при стандартных условиях модификация углерода – графит – обладает полимерной слоистой структурой и поэтому характеризуется низкой реакционной способностью. Тем не менее, металлы образуют с углеродом соединения под общим названием «карбиды», как правило, нестехиометричного состава. Например, в процессе получения железа образуется нестехиометричное соединение – цементит Fe_3C . Активный металл алюминий образует стехиометричный карбид ряда метанидов – Al_4C_3 .

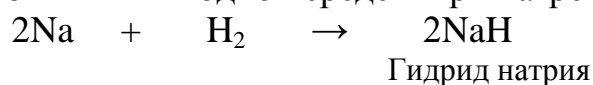
Известны соединения металлов с углеродом ряда ацетиленидов, например карбид кальция состава CaC_2 .

Порошкообразный кремний по отношению к металлам проявляет окислительные свойства, образуя при нагревании с ними бинарные соединения — силициды, с активными металлами IA - , IIА – подгрупп стехиометричного состава.



Менее активные металлы побочных и IIIА – VA – подгрупп могут образовать силициды нестехиометричного состава.

Водород взаимодействует с s- и p- металлами (металлы главных подгрупп) с образованием стехиометричных гидридов, соединений неустойчивых в водной среде и при нагревании.



Металлы побочных подгрупп (d- и f-металлы) поглощают водород с образованием «гидридов» нестехиометричного состава, обладающих металлоподобными свойствами. Металлы IIIB – VB подгрупп поглощают водород с выделением тепла и образованием фаз внедрения состава MeH_2 (табл. 14)

Таблица 14

Стандартная теплота образования ($\Delta H^\circ_{\text{обр}}$) гидридов некоторых металлов

| Гидрид | ScH_2 | YH_2 | LaH_2 | TiH_2 | ZrH_2 | FeH_2 |
|---|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$, кДж/моль | -69,5 | -185,6 | -207,7 | -144,2 | -169,2 | -0,84 |

Металлы VIB – VIIIB – подгрупп по отношению к водороду малоактивны, за исключением палладия.

Контрольные вопросы

1. Какие свойства в химических реакциях проявляют неметаллы?
2. От каких факторов зависит химическая активность неметаллов?
3. Как изменяется химическая активность неметаллов одного периода?
4. Как изменяется химическая активность неметаллов одной главной подгруппы?
5. Что образуется при взаимодействии металлов с неметаллами?
6. Как определить возможность протекания реакции между металлом и неметаллом?
7. Что такое «пассивирование» металла?
8. Какие соединения образуют металлы с галогенами?
9. Какие продукты образуются при взаимодействии металлов с кислородом?
10. Какие соединения называют оксидами, пероксидами, надпероксидами?

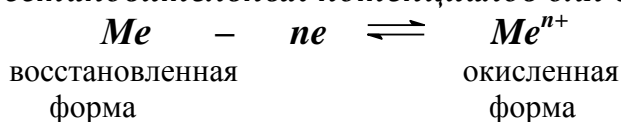
11. Какие металлы при взаимодействии с кислородом могут образовывать пероксиды, надпероксиды?
12. Что такое стехиометричные соединения и нестехиометричные соединения?
13. Какие неметаллы образуют с металлами преимущественно нестехиометричные соединения?
14. Какие металлы образуют с водородом нестехиометричные соединения?
15. Что такое гидриды металлов?
16. Какие металлы образуют стехиометричные гидриды?
17. Какие соединения образуют металлы с халькогенами?
18. Какие соединения образуют металлы с азотом?
19. Какие соединения образуют металлы с фосфором?
20. Какие соединения образуют металлы с углеродом?
21. Какие соединения образуют металлы с кремнием?

4. Взаимодействие металлов с водными растворами окислителей

4.1. Ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов

Металлы в реакциях с любыми простыми или сложными веществами проявляют восстановительные свойства. Химическую активность металлов в реакциях с водными растворами окислителей характеризует окислительно-восстановительный потенциал $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ (табл. 11, приложение)

Ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов (ряд напряжений металлов, ряд стандартных электродных потенциалов металлов) – последовательность, в которой металлы расположены в порядке увеличения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для систем



Восстановительная способность металлов увеличивается

← не благородные металлы

Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Ni Pb H₂ Cu Ag Hg Au

Li⁺ K⁺ Ca²⁺ Na⁺ Mg²⁺ Al³⁺ Mn²⁺ Zn²⁺ Cr³⁺ Fe²⁺ Cd²⁺ Ni²⁺ Pb²⁺ H⁺ Cu²⁺ Ag⁺ Hg²⁺ Au³⁺

$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ -3,04 -2,92 -2,87 -2,71 -2,36 -1,66 -1,18 -0,76 -0,74 -0,44 -0,40 -0,25 -0,13 0 +0,34 +0,80 +0,85 +1,41

Окислительная способность катионов металлов увеличивается

Стандартный электродный потенциал пары металл/катион металла увеличивается →

Анализ ряда стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов

1. Чем левее металл в ряду, тем он химически активнее, легче окисляется и труднее восстанавливается из ионов.

Чем правее стоит металл в ряду, тем меньше его восстановительная способность и тем более выражена окислительная способность катионов металла.

Взаимное положение некоторых металлов в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и в периодической системе на первый взгляд не соответствует друг другу. Например, согласно положению в периодической системе химическая активность калия должна быть больше, чем натрия, а натрия — больше, чем лития. В ряду же стандартных окислительно-восстановительных потенциалов наиболее активным оказывается литий, а калий занимает среднее положение между литием и натрием. Цинк и медь по их положению в периодической системе должны иметь приблизительно равную химическую активность, но в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов цинк расположен значительно левее меди. Причина такого рода несоответствий состоит в следующем.

При сравнении металлов, занимающих то или иное положение в периодической системе, за меру их химической активности — восстановительной способности — принимается величина энергии ионизации свободных атомов. Действительно, при переходе, например, сверху вниз по главной подгруппе I группы периодической системы энергия ионизации атомов уменьшается, что связано с увеличением их радиусов (т. е. с большим удалением внешних электронов от ядра) и с возрастающим экранированием положительного заряда ядра внутренними электронными оболочками. Поэтому атомы калия проявляют большую химическую активность — обладают более сильными восстановительными свойствами, чем атомы натрия, а атомы натрия — большую активность, чем атомы лития.

При сравнении же металлов в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов за меру химической активности принимается работа превращения металла, находящегося в твердом состоянии, в гидратированные ионы в водном растворе. Эту работу можно представить как сумму трех слагаемых: энергии металлической связи — превращения кристалла металла в изолированные атомы, энергии ионизации свободных атомов металла и энергии гидратации образующихся ионов. Энергия металлической связи характеризует прочность кристаллической решетки данного металла. Энергия ионизации атомов — отрыва от них валентных электронов — непосредственно определяется положением металла в периодической системе. Энергия, выделяющаяся при гидратации, зависит от электронной структуры иона, его заряда и радиуса. Ионы лития и калия, имеющие одинаковый заряд, но различные радиусы, будут создавать около себя неодинаковые электрические поля. Поле, возникающее вблизи маленьких ионов лития, будет более сильным, чем поле около больших ионов калия, и, следовательно, *ион – дипольное взаимодействие* иона лития с молекулами

воды более сильное. Следовательно, ионы лития будут гидратироваться с выделением большей энергии, чем ионы калия. Таким образом, в ходе рассматриваемого превращения затрачивается энергия на атомизацию и ионизацию и выделяется энергия при гидратации. Чем меньше будет суммарная затрата энергии, тем легче будет осуществляться весь процесс.

Таким образом, в отличие от периодической системы элементов, ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов не является отражением общей закономерности, на основе которой можно давать разностороннюю характеристику химических свойств металлов. Ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов характеризует лишь окислительно-восстановительную способность электрохимической системы «металл — ион металла» в строго определенных условиях: приведенные в нем величины относятся к водному раствору, температуре 25°C и концентрации (активности) ионов металла равной 1 моль/л.

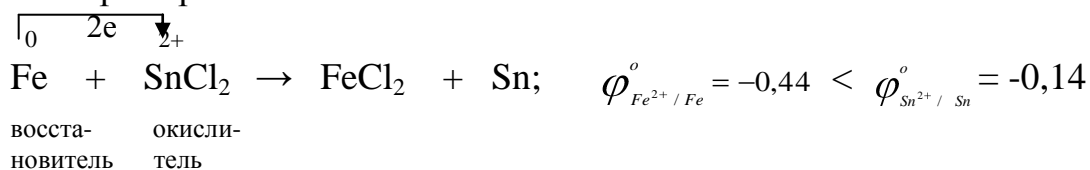
Металлы можно разделить на три условные группы:

| МЕТАЛЛЫ | | |
|----------|------------------------|------------------------|
| Активные | Средней активности | Малоактивные |
| Li - Al | Mn — (H ₂) | (H ₂) - Au |

К активным относятся металлы, имеющие значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов от наиболее отрицательного значения до потенциала алюминия. Это, в основном, все s-элементы и элементы, атомы которых имеют электронную конфигурацию Э ... (n — 1)d¹ns². К металлам средней активности относят металлы, располагающиеся по значениям стандартных электродных потенциалов после алюминия и до водорода. В основном, это остальные металлы, атомы которых не испытывают ни лантаноидного сжатия, ни стабилизации внешних s-электронов. Наконец, малоактивные металлы имеют положительные значения стандартного электродного потенциала и стоят в ряду правее водорода. Эти элементы располагаются в шестом периоде (значит, испытывают лантаноидное сжатие), и характеризуются большой энергией металлической связи. (Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au).

2. *Активный металл, не разлагающий воду, вытесняет все менее активные, правее стоящие металлы из растворов их солей.*

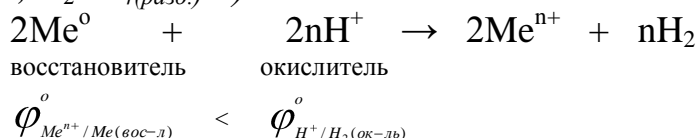
Например



Рассматривая конкретные случаи таких реакций, следует помнить, что активные металлы вытесняют водород не только из воды, но и из любого

водного раствора. Поэтому взаимное вытеснение металлов из растворов их солей практически происходит лишь в случае металлов, расположенных в ряду после магния.

3. Металлы, стоящие в ряду левее водорода, характеризуются отрицательными значениями окислительно-восстановительных потенциалов и вытесняют молекулярный водород из растворов кислот (HCl , CH_3COOH , RCOOH , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \dots$)



Например: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}(\text{вос-л})}^0 = -0,44 < \varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{ок-ль})}^0$$

Металлы, стоящие в ряду правее водорода, характеризуются положительными значениями окислительно-восстановительных потенциалов и не вытесняют молекулярный водород из растворов кислот.

Например: $\text{Cu} + \text{HCl} \not\rightarrow$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 = +0,34 > \varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^0$$

При переходе от воды к неводным растворителям взаимное положение металлов в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов может изменяться. Причина этого лежит в том, что энергия сольватации ионов различных металлов по-разному изменяется при переходе от одного растворителя к другому.

В частности, ион меди энергично сольватируется в некоторых органических растворителях, в присутствии избытка некоторых неорганических ионов. Это приводит к тому, что в таких растворителях медь располагается в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов до водорода и вытесняет его из растворов кислот. В других условиях: щелочная среда, наличие других ионов и молекул, более прочно связывающих окисленную форму металла в виде комплексного соединения или осадка, будут иметь место другие соотношения восстановительных активностей металлов. Рассматриваемый ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов составлен **для водных растворов солей в нейтральной или кислой средах** как самых распространенных и практически важных систем.

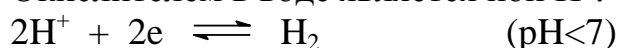
Контрольные вопросы

1. Что является мерой химической активности металла в реакции с водными растворами?
2. Какие электрохимические системы характеризует ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов?

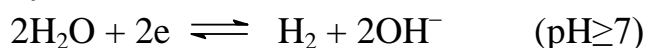
3. Как по положению металла в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов определить химическую активность металла?
4. Как по положению металла в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов определить окислительную способность катиона металла?
5. Для реакций в какой среде – кислой или щелочной – составлен ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металла?
6. Какие металлы относятся к «активным металлам»?
7. Какие металлы относятся к «неактивным металлам»?
8. Какие металлы относятся к «металлам средней активности»?
9. Какие металлы могут вытеснять водород из кислот?
10. Какие металлы могут вытеснять неактивные металлы из растворов их солей?

4.2. Взаимодействие металлов с водой

Окислителем в воде является ион H^+ . Окислительные свойства системы



или



зависят в соответствии с уравнением Нернста от pH раствора (для $T=298K$ и $P_{H_2} = 101,3 kPa$):

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2 = 0 + 0,059 \lg[H^+],$$

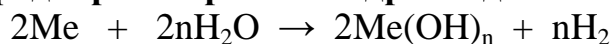
$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,059 pH.$$

В нейтральной водной среде $pH=7$ и $\varphi_{H^+/H_2} = -0,41B$. Термодинамически возможна реакция воды с металлами, для которых

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 < \varphi_{H^+/H_2} = -0,41B,$$

то есть с металлами, находящимися в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов левее Cd. Однако большинство (от Mg до Cd) из них покрыты защитными оксидными пленками, нерастворимыми в воде, которые и «пассивируют» металлы. Взаимодействие с водой металлов, стоящих в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов правее Cd, термодинамически невозможно.

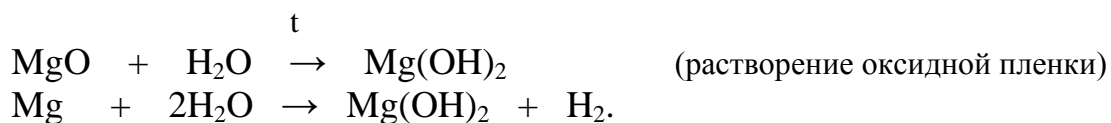
Таким образом, активно взаимодействуют с водой только щелочные (IA-подгруппа) и щелочно - земельные металлы, оксиды которых хорошо растворимы в воде. Продуктами реакции являются молекулярный водород и растворимые гидроксиды металлов.



Me: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (IA – подгруппа)

Ca, Sr, Ba, Ra (IIA – подгруппа)

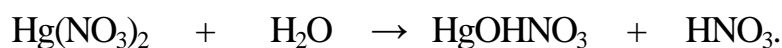
Ближайший аналог щелочно - земельных металлов – магний – активный металл, при комнатной температуре пассивирован оксидной пленкой, но при кипячении оксидная пленка частично растворяется и магний взаимодействует с водой:



Защитная оксидная пленка может быть удалена механически или химическим способом, например амальгамированием.

Амальгамирование – это обработка поверхности металла солью ртути, в результате на поверхности металла выделяется ртуть, препятствующая образованию защитной оксидной пленки. Например, при обработке алюминиевой проволоки нитратом ртути (II) протекают следующие реакции.

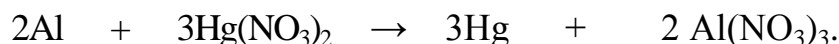
В растворе соли ртути (II) подвергаются гидролизу по катиону и среда в растворе кислая:



Оксидная пленка на поверхности алюминиевой проволоки растворяется:



Далее происходит восстановление ртути на поверхности алюминиевой проволоки:



На поверхности «амальгамированного» алюминия защитная оксидная пленка не образуется, на воздухе алюминий окисляется, но оксид алюминия получается в виде отдельных белых кристаллов.



Незащищенный «амальгамированный» алюминий взаимодействует с водой в соответствии с уравнением реакции:



Образующийся гидроксид алюминия нерастворим в воде, но имеет «рыхлую» структуру и не проявляет защитных свойств.

В побочных подгруппах с водой способны взаимодействовать металлы ШБ-подгруппы – ближайшие соседи щелочно - земельных металлов. Скандий подобно алюминию покрыт плотной оксидной пленкой, которая его пассивирует. Однако растворимость оксидов и гидроксидов элементов одной подгруппы с ростом заряда ядра увеличивается. Поэтому иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды медленно реагируют с водой уже при обычных условиях.

Контрольные вопросы

1. Как определить возможность взаимодействия металла с водным раствором окислителя?
2. Какой элемент является окислителем в воде и что образуется при восстановлении воды?

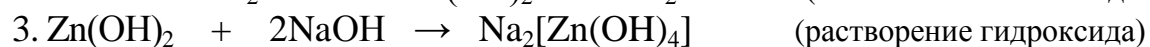
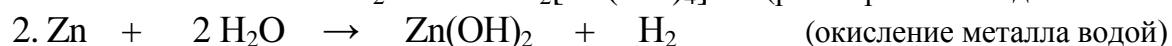
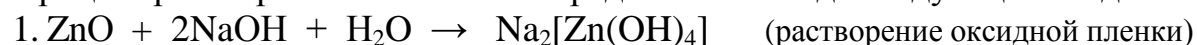
3. Как зависят окислительно-восстановительные свойства «водородного электрода» от кислотности (pH) раствора?
4. Для каких металлов термодинамически возможна реакция с водой и почему большинство из них в обычных условиях водой не окисляются?
5. Какие металлы легко взаимодействуют с водой при комнатной температуре?
6. Какие продукты образуются при взаимодействии металла с водой?
7. Взаимодействие металлов с водой протекает с выделением или с поглощением тепла?
8. Как можно удалить пассивирующую защитную оксидную пленку с поверхности металла?
9. Что такое «амальгамирование»?
10. Какие реакции протекают в растворе соли ртути при «амальгамировании» металла?

4.3. Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей

Щелочами называют водные растворы хорошо растворимых сильных оснований – гидроксидов щелочных и щелочно - земельных металлов.

Щелочами металлы окисляться не могут, так как щелочные металлы являются одними из наиболее сильных восстановителей. Поэтому их ионы — одни из наиболее слабых окислителей и в водных растворах практически свойств окислителя не проявляют. Окислителем в щелочном растворе является вода. При окислении металлов водой образуются гидроксиды и водород. Если оксид и гидроксид относятся к амфотерным соединениям, то они будут растворяться в щелочном растворе. В результате пассивные в чистой воде металлы могут энергично взаимодействовать с растворами щелочей:

Процесс растворения может быть представлен в виде следующих стадий:



Общее уравнение реакции записывается следующим способом:



| H ₂ O (окислитель H ⁺) + щелочь (например, NaOH) | | |
|---|---------------------------------|----------------------|
| Активные металлы | Средней активности металлы | Малоактивные металлы |
| <i>реагируют только</i> Al, Ga, Be | <i>реагируют:</i> Zn, Sn, Pb | <i>не реагируют</i> |

С водными растворами щелочей (кроме щелочных металлов, взаимодействующих с водой) взаимодействуют металлы, оксиды и гидроксиды которых растворимы в щелочах, и выполняется условие протекания окислительно-восстановительных реакций:

$$\varphi_{[Me(OH)_4]^{n-4} / Me}^o < \varphi_{H_2O / H_2} = -0,82.$$

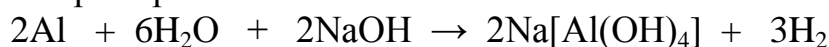
К ним относятся «амфотерные» металлы : Be, Al, Ga, Sn, Pb, Zn.

Следует обратить внимание, что в присутствии щелочи окислительно-восстановительные потенциалы для «амфотерных» металлов значительно уменьшаются в результате связывания катионов металлов в гидроксокомплексы. Например, для алюминия в кислой среде: $\varphi_{Al^{3+} / Al}^o = -1,66V$; в щелочной среде: $\varphi_{[Al(OH)_4]^- / Al}^o = -2,31 V$. Следовательно, в щелочной среде восстановительные свойства «амфотерных» металлов значительно усиливаются.

Продуктами реакции являются молекулярный водород и гидроксокомплексы:

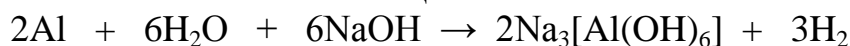


Например:



Тетрагидроксоалюминат
натрия

или в большом избытке щелочи:



Гексагидроксоалюминат
натрия

Контрольные вопросы

1. Растворы каких веществ называют щелочами?
2. Какие металлы взаимодействуют с водными растворами щелочей?
3. При выполнении каких условий возможно взаимодействие металлов с водными растворами щелочей?
4. Какие металлы относят к «амфотерным»?
5. Как изменяется величина окислительно-восстановительного потенциала электрохимической системы: $Me - ne^- \rightarrow Me^{n+}$ при переходе от кислой к щелочной среде для «амфотерного» металла?
6. Как изменяется восстановительная способность «амфотерного» металла при переходе от кислой к щелочной среде?
7. Какие продукты образуются при взаимодействии «амфотерного» металла с водными растворами щелочей?

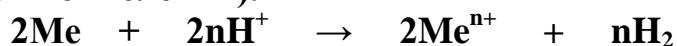
4.4. Взаимодействие металлов с растворами кислот, окисляющими ионом H^+

К этой группе относятся кислоты, анионы которых не проявляют окислительных свойств. Например, HF, HCl, HBr, HI, H_2CO_3 , H_2S , H_3PO_4 , $H_2SO_{4(разб.)}$, RCOOH (карбоновые кислоты)....

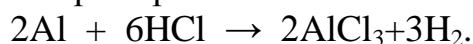
Окислителем в них является ион H^+ , по отношению к которому термодинамически неустойчивы все металлы, стоящие в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов левее водорода. Для них выполняется условие:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{H^+/H_2}^o = 0.$$

Продуктами реакции металлов с растворами кислот, окисляющими ионом H^+ , являются молекулярный водород и соль металла (в невысокой степени окисления).



Например:

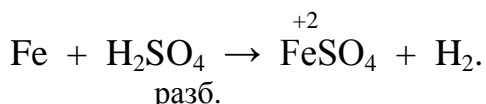


Термодинамически предпочтителен процесс, характеризующийся наибольшей электродвижущей силой:

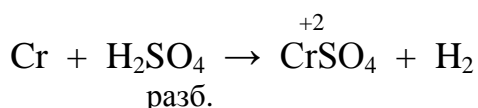
$$ЭДС = (\varphi_{H^+/H_2}^o - \varphi_{Me^{n+}/Me}) = -\varphi_{Me^{n+}/Me}.$$

Из сравнения окислительно-восстановительных потенциалов:

$\varphi_{Fe^{3+}/Fe} = -0,04$ В и $\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ В следует, что железо ионом H^+ окисляется до соли железа(II):

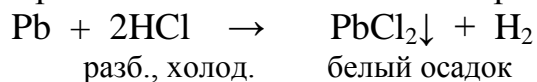


Аналогично хром сначала окисляется ионом H^+ до соли хрома(II), которая на второй стадии превращается в соль хрома(III):



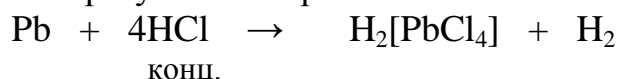
| HCl (окислитель H^+) | | |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Активные металлы | Средней активности металлы | Малоактивные металлы |
| Li - Al | Mn — (H_2) | (H_2) - Au |
| <i>реагируют</i> | <i>реагируют, пассивируется Pb</i> | <i>не реагируют</i> |

Большинство металлов покрыто оксидами основного или амфотерного характера, растворимыми в кислотах. Поэтому оксидные пленки в большинстве случаев не пассивируют металлы в кислой среде. Пассивирование металлов в кислой среде возможно, прежде всего, продуктом реакции, если образующаяся на поверхности металла соль плохо растворима. Например:



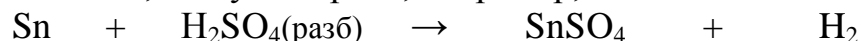
Пассивация свинца возникает из-за того, что образующийся в начале реакции хлорид свинца (II) трудно растворим в воде и, оставаясь на поверхности металла, защищает его от доступа новых порций кислоты. В результате реакция останавливается. Хлорид свинца (II) растворяется в горячей воде и поэтому при кипячении свинец не пассивируется и взаимодействует с соляной кислотой.

Некоторые плохо растворимые соли способны растворяться в избытке кислоты в результате образования комплексов. Например:



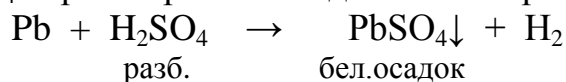
Взаимодействие серной кислоты с металлами протекает различно в зависимости от ее концентрации. Взаимодействие металлов с разбавленной серной кислотой осуществляется так же, как и с соляной кислотой.

Разбавленная серная кислота окисляет ионом водорода, поэтому она взаимодействует только с теми металлами, электродные потенциалы которых отрицательнее, чем у водорода, например,



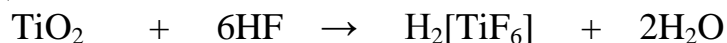
| $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$ (окислитель H^+) | | |
|--|------------------------------------|-----------------------|
| Активные металлы | Средней активности металлы | Малоактивные металлы |
| Li - Al | Mn — (H_2) | (H_2) - Au |
| <i>реагируют</i> | <i>реагируют, пассивируется Pb</i> | <i>не реагируют</i> |

Свинец не растворяется в серной кислоте при ее концентрации ниже 80%, так как образующаяся при взаимодействии свинца с серной кислотой соль PbSO_4 нерастворима и создает на поверхности металла защитную пленку.

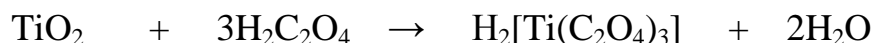


Пассивирование оксидными пленками в растворах кислот возможно для некоторых металлов побочных подгрупп. Металлы IVБ - (Ti, Zr, Hf), VB - (V, Nb, Ta) и VIБ - (Mo, W) - подгрупп покрыты оксидными пленками кислотного характера. Например, на поверхности молибдена, вольфрама находятся оксиды — MoO_3 , WO_3 — с кислотными свойствами. Кислотные оксиды устойчивы по отношению к воде и минеральным кислотам.

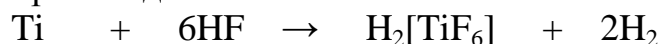
Исключением является растворение оксидных пленок в результате комплексообразования. Для металлов IVБ - (Ti, Zr, Hf) подгруппы характерно образование комплексных соединений с анионами некоторых неорганических (HF, H₃PO₄) и органических (уксусной, щавелевой) кислот. Поэтому эти металлы растворяются в указанных кислотах. Например, после растворения оксидной пленки:



или



происходит окисление металла:



или



Аналогично ванадий покрыт плотной оксидной пленкой, близкой по составу к V₂O₅, способной растворяться в плавиковой кислоте с образованием комплексного соединения:



Далее ванадий окисляется

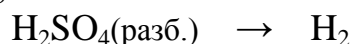


Контрольные вопросы

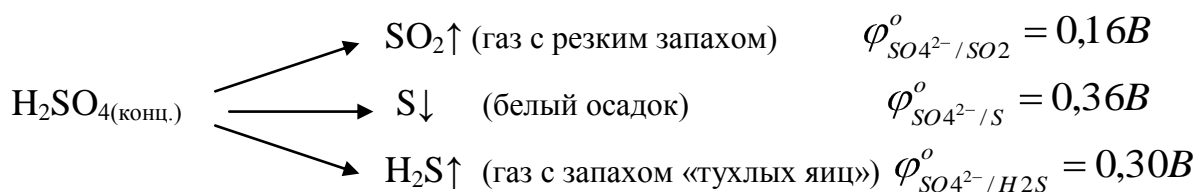
1. Какие кислоты окисляют только ионом H⁺?
2. Какие металлы могут окисляться ионом H⁺ при pH = 0?
3. Какие продукты образуются при взаимодействии металлов с кислотами, окисляющими ионом H⁺?
4. До каких степеней окисления металлы окисляются ионом H⁺?
5. Возможно ли пассивирование s – и p –металлов в кислой среде оксидными пленками?
6. При каком условии возможно пассивирование s – и p –металлов в кислой среде?
7. Какие d – металлы пассивированы в кислотах оксидными пленками?
8. В каких кислотах металлы IVБ - VB - подгрупп окисляются с образованием комплексных соединений и выделением водорода?
9. Какие продукты образуются при взаимодействии металлов с разбавленной серной кислотой?

4.5. Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой

Серная кислота проявляет окислительные свойства в зависимости от концентрации либо за счет иона H⁺, либо за счет аниона SO₄²⁻. В разбавленной серной кислоте окислителем является ион H⁺, в концентрированной – анион SO₄²⁻, за счет S⁺⁶.



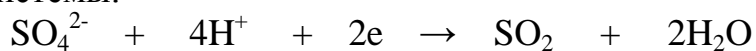
Восстановление сульфат - аниона возможно до серы (S), диоксида серы (SO₂) или сероводорода (H₂S) и может быть отражено схемой:



Концентрированная серная кислота (S^{+6}) — более сильный окислитель, чем ион H^+ . Концентрированной кислотой окисляются все металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше, чем электродный потенциал окислителя:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}}^o = 0,36\text{В}.$$

Максимальное значение стандартного электродного потенциала в электродных процессах с участием сульфат - иона в качестве окислителя равно 0,36 В для растворов серной кислоты с концентрацией 1 моль/л. С увеличением концентрации серной кислоты значение окислительно-восстановительных потенциалов возрастает, как следует из анализа уравнения Нернста. Например, для системы:



$$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2} = \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2}^o + \frac{0,059}{2} \lg[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4.$$

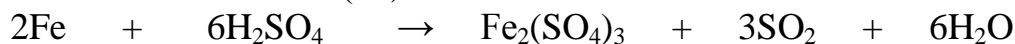
Поэтому с концентрированной серной кислотой реагируют и малоактивные металлы. **Концентрированная серная кислота окисляет металлы, стоящие в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов левее серебра.** В горячей концентрированной серной кислоте растворяется ртуть с образованием сульфатов ртути (I) и ртути (II). В кипящей концентрированной серной кислоте медленно растворяется даже серебро.

Некоторые металлы (Be, Al, Fe, Co, Ni, V, Nb, Cr...) «на холоде» концентрированной серной кислотой пассивируются в результате образования на поверхности металла плотных пленок оксидов.

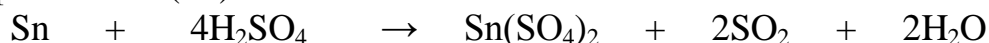
| $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ (окислитель S^{+6}) | | | |
|---|---|---|---|
| Активные металлы | Средней активности металлы | Малоактивные металлы | |
| <i>реагируют</i> | <i>Реагируют; пассивируются конц кислотой «на холоде»</i> Al, Fe, Co, Ni, V, Nb, Cr | <i>реагируют:</i> Cu, Hg, Ag (при кипячении) | <i>не реагируют:</i> Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt |
| Кислота восстанавливается, в основном, до следующих продуктов: | | | |
| H_2S | S | SO_2 | — |

Продуктами реакции металлов с концентрированной серной кислотой являются соль – сульфат металла в более высокой степени окисления, вода и продукт восстановления S^{+6} (SO_2 , S или H_2S).

Например, железо окисляется серной кислотой с высокой концентрацией с образованием соли железа (III):

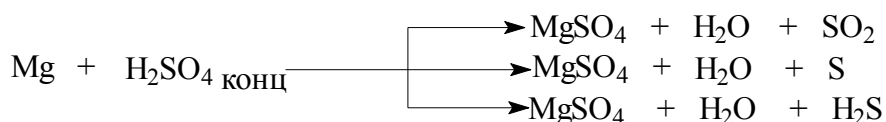


Олово окисляется до четырехвалентного состояния с образованием сульфата олова (IV):

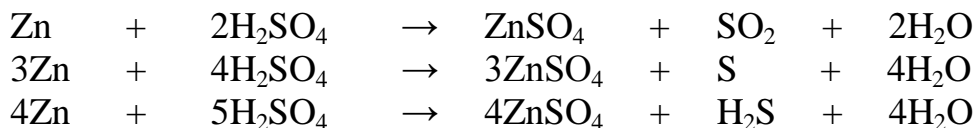


Свинец - до двухвалентного состояния с образованием растворимого гидросульфата свинца.

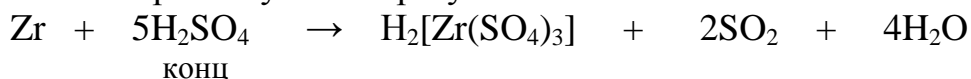
Взаимодействие, как правило, протекает не селективно, по нескольким направлениям. Например,



Во всех случаях справедливо правило: чем активнее металл, тем глубже степень восстановления серной кислоты. С активными металлами кислота восстанавливается до сероводорода, хотя присутствуют и другие продукты. Например, при взаимодействии с цинком могут одновременно протекать реакции:



В некоторых случаях образуются комплексные соли:



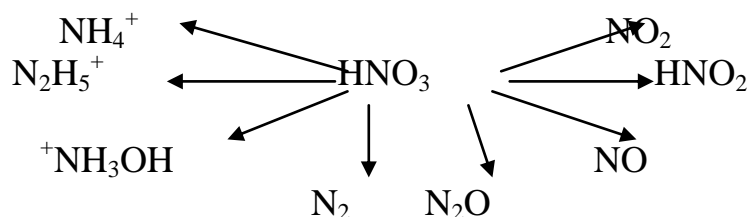
Контрольные вопросы

1. Какой элемент является окислителем в концентрированной серной кислоте?
2. Какие продукты образуются при восстановлении концентрированной серной кислоты?
3. Какие металлы могут окисляться концентрированной серной кислотой?
4. Какие металлы пассивированы концентрированной серной кислотой «на холоде»?
5. Какие продукты образуются при взаимодействии металлов с концентрированной серной кислотой?
6. От чего зависит состав продуктов взаимодействия металлов с концентрированной серной кислотой?
7. Что означает термин «неселективный процесс»?

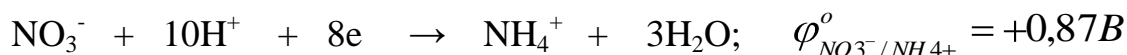
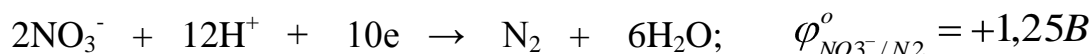
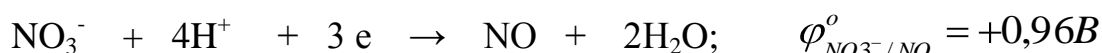
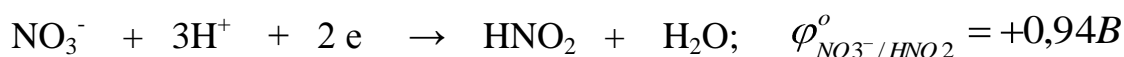
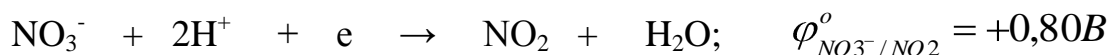
8. Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой является селективным процессом?

4.6. Взаимодействие металлов с азотной кислотой

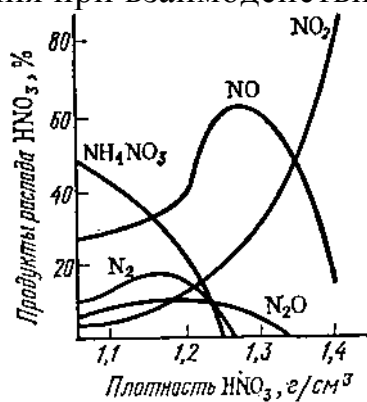
Азотная кислота обладает сильно выраженными окислительными свойствами. Она разрушает животные и растительные ткани, окисляет почти все металлы и неметаллы. В азотной кислоте окислителем является анион – NO_3^- , восстановление которого возможно до любого из продуктов, в соответствии со схемой



Окислительно-восстановительные потенциалы для всех реакций восстановления HNO_3 близки, поэтому процессы взаимодействия металлов и азотной кислоты неселективные.



Образование тех или иных продуктов взаимодействия зависит от концентрации HNO_3 , активности простого вещества и температуры. На рис. 19 показано влияние концентрации HNO_3 на характер образующихся продуктов ее восстановления при взаимодействии с железом.



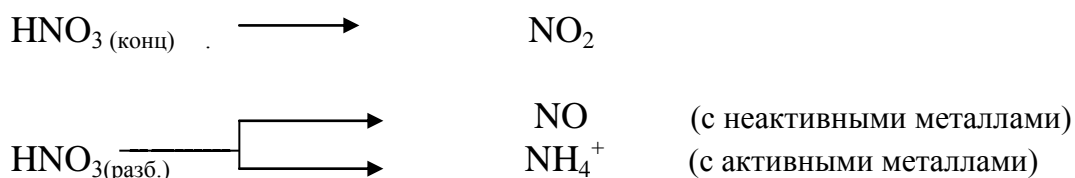
17% 33% 47% 68% (масс. доля HNO_3 , %)

Рис. 19. Влияние концентрации HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом

Чем меньше концентрация азотной кислоты, тем больше в смеси продуктов более глубокого восстановления, например NH_4NO_3 . В разбавленных растворах концентрация нитрат - иона меньше и каждый атом азота(+V) принимает больше электронов от восстановителя, а потому происходит более глубокое восстановление. В концентрированных растворах, наоборот, много атомов азота (+V), в результате чего каждая молекула HNO_3 может принять меньше электронов от восстановителя.

Поэтому достаточно разбавленная кислота в основном восстанавливается до NH_4NO_3 ; с повышением ее концентрации становится более характерным образование продуктов восстановления NO и NO_2 .

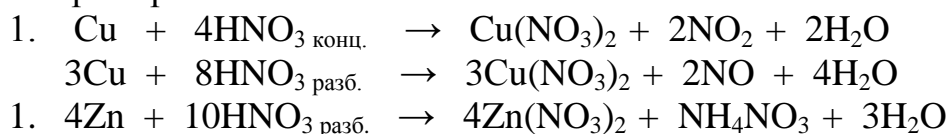
Условно можно считать, что концентрированная азотная кислота восстанавливается преимущественно до оксида азота (IV); разбавленная — преимущественно до NO с неактивными металлами или до NH_4^+ — с активными металлами



Окисляются азотной кислотой металлы, стоящие в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов до палладия включительно. Некоторые металлы (Be, Al, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, V, Nb, Ta ...) концентрированной азотной кислотой на холоде пассивируются.

Продуктами взаимодействия металла с азотной кислотой являются соль — нитрат металла в высокой степени окисления, вода и продукты восстановления N^{+5} (NO_2 , HNO_2 , NO ..., NH_4^+), состав которых определяется активностью металла и концентрацией кислоты.

Например:



Взаимодействие с разбавленной азотной кислотой. Максимальное значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала для нитрат - иона разбавленной кислоты как окислителя равно 0,96 В. Даже разбавленная азотная кислота — более сильный окислитель, чем серная. Восстанавливается кислота тем глубже, чем активнее металл и чем более разбавлена кислота:

При окислении железа обычно получается нитрат железа (III),



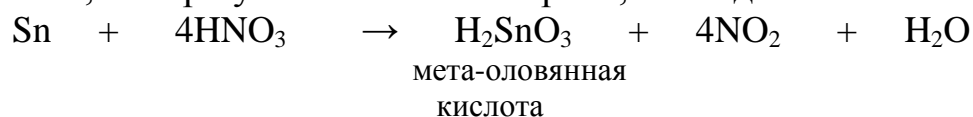
Однако в очень разбавленной азотной кислоте железо первоначально окисляется до двухвалентного состояния. Олово очень разбавленной кислотой окисляется до нитрата олова (II) и далее до мета-оловяной кислоты.

| HNO ₃ (разб) (окислитель N ⁺⁵) | | | |
|--|---|---------------------------------|--|
| Активные металлы | Средней активности металлы | Малоактивные металлы | |
| <i>реагируют</i> | <i>реагируют, пассивируются</i> Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W | <i>реагируют:</i> Cu, Hg, Ag | <i>не реагируют:</i> Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt |
| Кислота восстанавливается, в основном, до следующих продуктов: | | | |
| NH ₄ NO ₃ | N ₂ , N ₂ O | NO | — |

Взаимодействие с концентрированной азотной кислотой.
Концентрированная азотная кислота, в отличие от разбавленной, восстанавливается преимущественно до диоксида азота:

| HNO ₃ (конц) (окислитель N ⁺⁵) | | | |
|---|---|---|--|
| Активные металлы | Средней активности металлы | Малоактивные металлы | |
| <i>реагируют</i> | <i>реагируют, пассивируются холодной кислотой</i> Be, Al, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, V, Nb, Ta | <i>реагируют:</i> Bi, Cu, Hg, Ag, Pd | <i>не реагируют:</i> Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt |
| Кислота восстанавливается, в основном, до NO ₂ | | | |

Если элемент металла может иметь устойчивые высокие степени окисления, то образуются не соли - нитраты, а оксиды или кислоты, например,



Контрольные вопросы

1. Какой элемент является окислителем в азотной кислоте?
2. Какие продукты образуются из азотной кислоты при ее восстановлении?
3. Какие факторы влияют на состав продуктов восстановления азотной кислоты?
4. Какие металлы могут окисляться концентрированной азотной кислотой?
5. Какие металлы пассивированы концентрированной азотной кислотой «на холоде»?

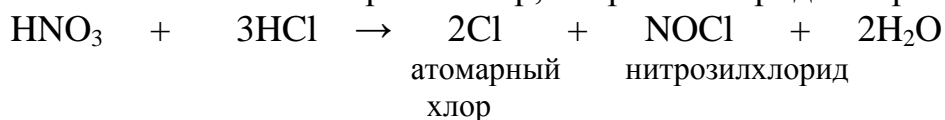
6. Какие продукты образуются при взаимодействии металлов с разбавленной азотной кислотой?
7. Какие продукты образуются при взаимодействии металлов с концентрированной азотной кислотой?
8. До каких степеней окисления металлы окисляются азотной кислотой?

4.7. Взаимодействие металлов с «царской водкой» и другими смесями кислот

Окислительная способность азотной кислоты усиливается добавлением к ней фтороводородной или хлороводородной кислоты. В последнем случае образующаяся смесь называется «царской водкой» (ранее кислоты называли водками). Эти смеси растворяют самые малоактивные металлы, чему способствует образование промежуточных реакционноспособных частиц и в качестве продуктов — комплексных соединений. При действии «царской водки» растворяются золото и платина, однако Ru, Os, Rh, Ir с ней не взаимодействуют.

«Царская водка» это смесь одного объема концентрированного раствора азотной кислоты (68% - масс.) и трех объемов концентрированного раствора соляной кислоты (38% - масс.) «Царская водка» действует на металлы гораздо активнее, чем каждая из кислот в отдельности, и окисляет даже благородные металлы. Это связано с двумя факторами.

Во-первых, в смеси соляной и азотной кислоты образуются более сильные окислители - атомарный хлор, нитрозилхлорид - по реакции:



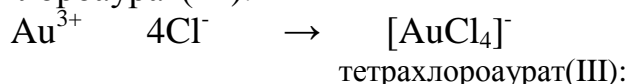
Во-вторых, хлорид-анион связывает катионы металла в комплекс, тем самым, снижая концентрацию «свободных» катионов металла в растворе, и значение соответствующего окислительно-восстановительного потенциала уменьшается. Следовательно, восстановительные свойства металла в присутствии хлорид-аниона усиливаются. Например, для электрохимической системы:



Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации ионов Au^{3+} описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = \varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 + (0,059/3)\lg[\text{Au}^{3+}].$$

В присутствии хлорид-ионов образуется устойчивый комплекс тетрахлороаурат(III):



Значение окислительно-восстановительного потенциала уменьшается:

$$\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,498\text{В} > \varphi_{[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}}^0 = 1,0\text{В}.$$

Поэтому становится возможным окисление золота смесью соляной и азотной кислот – «царской водкой»:



В смесях кислот, одна из которых является окислителем, а другая – источником лигандов: ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) или ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) растворяются металлы IVБ – подгруппы (Ti, Zr, Hf), устойчивые в концентрированных растворах азотной и серной кислот. Взаимодействие идет с образованием комплексных соединений:



Универсальным реагентом, растворяющим все три металла VB – подгруппы (V, Nb, Ta), является смесь азотной и плавиковой кислот:



Смесь азотной и плавиковой кислот при нагревании окисляет вольфрам с образованием смеси гексафторида вольфрама (WF_6) и окситетрафторида вольфрама (WOF_4).

Контрольные вопросы

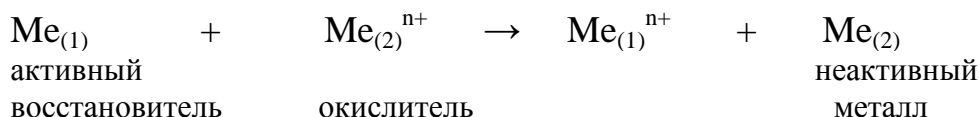
1. Что входит в состав «царской водки»?
2. Что является окислителем в «царской водке»?
3. Какую роль в процессе окисления металлов «царской водкой» выполняет соляная кислота?
4. Почему «царская водка» является более сильным окислителем, чем азотная кислота?
5. Какие металлы окисляются «царской водкой»?
6. Какие продукты образуются при взаимодействии металлов с «царской водкой»?
7. Какие еще смеси кислот взаимодействуют с металлами подобно раствору «царской водки»?

4.8. Взаимодействие металлов с растворами солей

Взаимодействие металлов с растворами солей может протекать по разному типу в зависимости от свойств металла и растворенных солей.

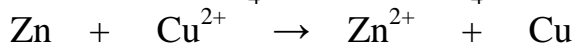
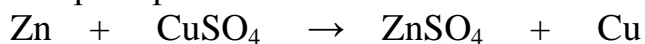
Окисление катионом неактивного металла в растворах солей

Активный металл вытесняет из раствора соли менее активный металл, стоящий правее в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.



Реакции этого типа термодинамически возможны, если выполняется условие: $\text{ЭДС} = (\varphi_2 - \varphi_1) > 0$ или $\varphi_2 > \varphi_1$.

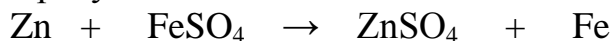
Например:



$$\text{ЭДС} = (0,34 + 0,76) = 1,1 \text{ В} > 0.$$

Кроме того, выделяющийся металл должен быть термодинамически устойчив в водной среде.

В данной реакции, помимо окисления и перехода активного, левее стоящего в ряду электродных потенциалов, металла в раствор в виде соли, происходит восстановление, то есть выделение в свободном виде неактивного металла. Однако последнее явление не всегда наблюдается в подобных реакциях. Так, цинк при взаимодействии с раствором соли сульфата железа(II) переходит в раствор, но железо в свободном виде не образуется, хотя реакция характеризуется положительным значением ЭДС.



$$\text{ЭДС} = -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ В} > 0$$

Кажущиеся отклонения от ряда электродных потенциалов в этих реакциях объясняются влиянием кинетического фактора.

Выделившиеся первоначально атомы металла (железа) быстро окисляются ионами H^+ , образующимися в растворе вследствие гидролиза соли, а также кислородом воздуха, всегда находящимся в жидкости.



При этом образуются основные соли и гидроксиды. На скорость взаимодействия металлов с растворами солей влияет, помимо разности электродных потенциалов, также температура.

Окисление металлов в растворах солей, подвергающихся гидролизу по катиону

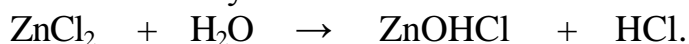
В растворах солей, подвергающихся гидролизу по катиону, ионом H^+ окисляются металлы, стоящие в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов левее водорода.

Менее активный металл, стоящий правее в ряду электродных потенциалов, может взаимодействовать с раствором соли более активного, левее стоящего в ряду металла. Это объясняется гидролизом соли. Так, Fe растворяется в растворе ZnCl_2 , хотя цинк активнее железа и по этой причине Zn^{2+} не может окислить Fe.

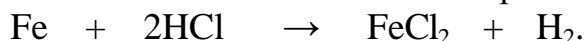


$$\text{ЭДС} = (-0,76 + 0,44) = -0,32 \text{ В} < 0$$

Раствор хлористого цинка обладает кислотными свойствами вследствие гидролиза по катиону соли:



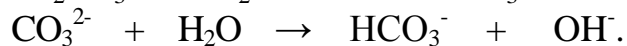
Активный металл окисляется образовавшейся кислотой:



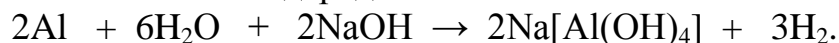
Окисление металлов в растворах солей, подвергающихся гидролизу по аниону

В растворах солей, подвергающихся гидролизу по аниону, окисляются «амфотерные» металлы.

Например, алюминий растворяется в растворе карбоната натрия, так как этот раствор обладает вследствие гидролиза по аниону щелочными свойствами:



В щелочном растворе алюминий окисляется с образованием гидроксокомплекса и водорода:



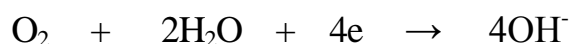
Вследствие того, что концентрация кислоты или щелочи в растворе соли является незначительной, взаимодействие металла с таким раствором протекает сравнительно медленно. Повышение температуры увеличивает степень гидролиза и ускоряет растворение металла.

4.9. Окисление металла растворенным кислородом

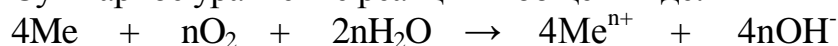
Содержание кислорода в водных растворах превышает его содержание в воздухе, так как кислород в воде растворяется лучше, чем азот.

Металл может взаимодействовать с нейтральным раствором активного металла при наличии в растворе растворенного кислорода.

Окисление металла в нейтральных растворах солей (NaCl , KBr , KI , K_2SO_4 , NaNO_3 и др.) идет сопряжено с процессом восстановления кислорода, характеризующимся окислительно-восстановительным потенциалом $\phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,82 \text{ В}$ при $\text{pH} = 7$.



Суммарное уравнение реакции в общем виде:



Окисляться кислородом в нейтральной среде могут металлы, для которых выполняется условие:

$$\phi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}(\text{вос-л})}^o < \phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,82 \text{ В}.$$

Например:



$$\text{ЭДС} = 0,82 - 0,34 = 0,48 \text{ В} > 0.$$

В растворе соли, подвергающейся гидролизу по катиону, величина окислительно-восстановительного потенциала «кислородного электрода» в кислой среде равна: $\phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В}$ (при $\text{pH} = 0$).

Окисляться кислородом в кислой среде могут металлы, для которых выполняется условие:

$$\phi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}(\text{вос-л})}^o < \phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В}.$$

Например, в присутствии кислорода в уксусной кислоте медь легко образует основной ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, называемый «ярь-медянка»:



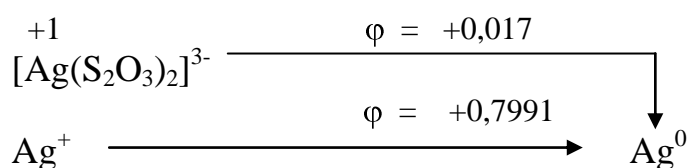
$$\text{ЭДС} = 1,23 - 0,34 = 0,89 \text{ В} > 0.$$

Окисление металла кислородом, содержащимся в растворе, протекает медленно, но в отличие от предыдущих случаев идет непрерывно вследствие постоянного поступления кислорода из воздуха.

4.10. Окисление металла в растворах, содержащих анионы – лиганды

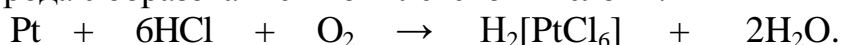
Выше уже отмечалось, что в присутствии лигандов в результате образования комплексного соединения окислительно-восстановительный потенциал для металлов уменьшается.

Например, для серебра в присутствии тиосульфат - иона:



Следовательно, восстановительные свойства металлов в таких растворах, например серебра в растворе тиосульфата натрия, усиливаются.

Даже платина окисляется в растворе соляной кислоты в присутствии кислорода с образованием комплексной кислоты:



Важнейшим в настоящее время способом извлечения меди, серебра, золота из «бедных» руд является цианидное выщелачивание. Измельченную, размолотую и обогащенную руду смешивают с 0,4 %-ным раствором цианида натрия и перемешивают струей воздуха. Окисление, например, серебра протекает с образованием растворимого дицианоаргентата(I) натрия:



Аналогичные реакции протекают с медью и золотом.

Реакции комплексообразования имеют большое значение для химии металлов. Коррозия железа, например, протекает с большей скоростью в растворе, содержащем фторид – ионы (рис. 23). Причиной является связывание ионов Fe^{3+} в устойчивый фторидный комплекс: $[FeF_6]^{3-}$.

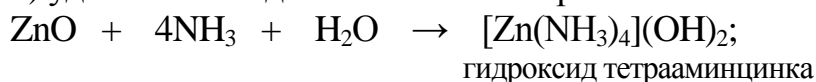
Взаимодействие металлов с растворами аммиака

Растворы аммиака, а также его пары взаимодействуют с металлами, которые образуют с аммиаком комплексные соединения (аммиакаты). Устойчивые аммиакатные комплексы образуют многие катионы металлов: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} и некоторые другие.

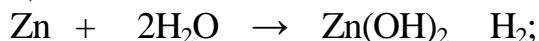
Процесс идет по – разному в зависимости от активности металла и его способности окисляться водой.

В случае **активных металлов** могут последовательно протекать следующие реакции:

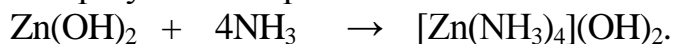
1) удаление оксидной пленки с поверхности металла



2) окисление металла водой

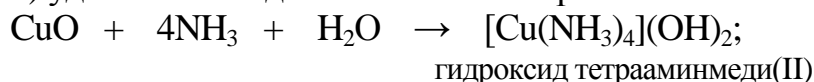


3) растворение продукта окисления – гидроксида металла – в растворе аммиака в результате образования аммиакатного комплекса



Во втором случае окисление неактивного металла в аммиачном растворе идет только в присутствии более сильного окислителя, например кислорода. В случае **неактивных металлов** могут последовательно протекать следующие реакции:

1) удаление оксидной пленки с поверхности металла

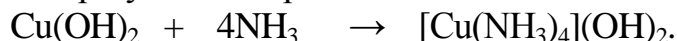


гидроксид тетрааминмеди(II)

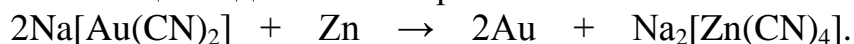
2) окисление металла кислородом



3) растворение продукта окисления – гидроксида металла – в растворе аммиака в результате образования аммиакатного комплекса



Таким образом, многие указанные реакции полезны и используются в практически важных процессах. Так, взаимодействие активных металлов с солями менее активных металлов используют для получения чистых неактивных металлов (Cu, Ag, Au и другие). Например, для извлечения золота из растворов комплексных цианидов можно применять металлический цинк:



дицианоаурат(I)

тетрацианоцинкат

натрия

натрия

С другой стороны, во избежание химического разрушения металлических конструкций следует избегать контакта металлов с растворами солей неактивных металлов, а также с растворами солей, обладающих кислотными и щелочными свойствами или способными давать комплексные соединения.

Контрольные вопросы

1. Как металлы могут взаимодействовать с растворами солей?
2. При каком условии металлы могут окисляться катионами соли?
3. Какие металлы взаимодействуют с растворами солей, подвергающихся гидролизу по катиону?
4. Какие металлы взаимодействуют с растворами солей, подвергающихся гидролизу по аниону?
5. Как влияет присутствие кислорода на поведение металла в растворе соли?
6. Оксиды каких металлов растворяются в избытке концентрированного аммиака?
7. Какие металлы могут окисляться в растворе аммиака водой?
8. Что образуется при окислении металла водой в растворе аммиака?

9. Что образуется при окислении металла кислородом в растворе аммиака?
10. Как влияет комплексообразование на восстановительные свойства металла?

5. Основные способы получения металлов

5.1. Распространенность химических элементов в природе

Распространенность и миграцию химических элементов в геосферах изучает наука *геохимия*. Геосферы — это концентрические оболочки Земли, различающиеся плотностью и химическим составом. К их числу относятся ядро, мантия, земная кора, гидросфера, атмосфера и магнитосфера. Земная кора и расположенная под ней часть верхней мантии Земли (субстрат) образуют литосферу. Глубина литосферы колеблется от 50 до 200 км. Область распространения жизни на Земле выделяют в особую оболочку — биосферу. В нее входят: нижняя часть атмосферы (тропосфера), гидросфера и верхняя часть литосферы. Особую роль в биосфере играет *живое вещество* — совокупность живых организмов, выраженная в единицах массы и энергии (определение В. И. Вернадского). Геохимическую деятельность живого вещества изучает *биогеохимия*. Основоположниками геохимии были российские ученые В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман и норвежский ученый В. М. Гольдшмидт.

Распространенность химических элементов и содержание каждого из химических элементов в геосферах установлено путем обобщения результатов огромного числа анализов образцов горных пород, речной, озерной, морской и океанической воды, воздуха, растительных и животных организмов. Проанализированы также метеориты и доставленные космическими аппаратами образцы лунного грунта. При помощи спектрального анализа изучен состав космических объектов: звезд, планет, астероидов, комет, межзвездных газа и пыли. В результате этой гигантской работы установлены *кларки химических элементов*.

Число, выражающее среднее содержание химического элемента на Земле в целом, в каждой из геосфер в отдельности, а также в живом веществе, называют кларком.

Известны кларки и для космических объектов: лунных пород, атмосферы Солнца и других звезд. В. М. Гольдшмидт сформулировал основной закон геохимии.

Кларки химических элементов зависят от строения атомного ядра, а распределение элементов, обусловленное их миграцией, — от строения электронных оболочек.

В табл. 15 приведены кларки (массовые доли в %) двенадцати наиболее распространенных в земной коре элементов. В земной коре встречается 28 элементов; 12 из них, перечисленные в табл. 15, образуют 99,5% всей массы земной коры. Из табл. 15 видно, что в литосфере преобладают элементы с небольшими атомными массами. Их называют легкими элементами. Из приведенных в таблице элементов самую большую атомную массу имеет

железо. Все они располагаются в верхней части периодической системы: в периодах с первого по четвертый включительно. У большинства из них четное число протонов и нейтронов в атомном ядре. Высокими кларками отличаются элементы, у которых преобладают изотопы с атомными массами, кратными четырем.

Элементы с кларками менее 0,01—0,001% называют *редкими*. Если они при этом не образуют собственных минералов, а встречаются в виде примесей в минералах других элементов, их называют *редкими рассеянными* элементами.

Таблица 15

Двенадцать наиболее распространенных элементов земной коры

| Элемент | Содержание, % | Элемент | Содержание, % |
|----------|---------------|----------|---------------|
| Кислород | 50 | Калий | 2,4 |
| Кремний | 26 | Марганец | 1,9 |
| Алюминий | 7,5 | Водород | 0,9 |
| Железо | 4,7 | Титан | 0,6 |
| Кальций | 3,4 | Хлор | 0,2 |
| Натрий | 2,6 | Фосфор | 0,1 |

Однако химические элементы распределены в земной коре неравномерно. Как правило, распространенность элементов в определенных химических формах в природе хорошо отражает характерные свойства элемента и определяется количественным соотношением присутствующих в системе других элементов.

5.2. Геохимическая классификация элементов по их химическому состоянию в природе

Особенности миграции химических элементов нашли отражение в их геохимической классификации. Наибольшее распространение получила классификация, предложенная В. М. Гольдшмидтом, который в 20-е годы XX века подробно исследовал химическое состояние и распределение элементов в рудах, скальных породах Земли и метеоритах. Он доказал, что «в зависимости от свойств элемент преимущественно входит в одну из трех фаз», и предложил классификацию, приведенную в табл. 16. Некоторые элементы можно обнаружить в нескольких фазах, но таких примеров немного. Таким образом, Гольдшмидт В.М. разделил все химические элементы на четыре группы.

Атмофильные элементы — благородные газы, водород и азот, присутствуют в виде атомов или двухатомных молекул в атмосфере, то есть образуют газовую фазу и в этом состоянии непосредственно не взаимодействуют с другими элементами.

Таблица 16

**Классификация элементов по химическому состоянию в природе
и источники элементов**

| Класс | Химическая форма | Основные группы | Основные элементы ^а | Источники элементов |
|---------------|-----------------------------------|--|--|---|
| Атмофильные | Газ | VIIA | Благородные газы, (H), (N), (O) | Атмосфера, жидкий воздух |
| Сидерофильные | Элементарные металлы ^б | VIIIБ IB, IIB | Fe, Co, Ni, группа платины, (Mn, Re), Au | Элементарное состояние ^б |
| Халькофильные | Сульфиды | IB, IIB частично IIIA, IVA | Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, (In)*, Tl*(Ge)*, Pb, As, Sb, Bi*. (S), Se*. Te* | Сульфидные руды и промежуточные продукты их промышленной обработки ^в |
| Литофильные | Силикаты и гидратированные ионы | IA, IIA, III – VII IIIA – VIA частично VIIA | Щелочные металлы. Be, Mg, Ca, Sr, Ba, редкоземельные элементы, Zr, Ti, Hf, V ^д , Nb, Ta, Cr, Mo ^д , W, Mn, (Re), (Fe), B, Al, Ga, C, Si, (Ge), Sn, P, O, S, галогены | Оксиды, сложные оксиды, силикаты ^г , морские отложения ^е и другие солеобразные минералы ^{жс} морская вода, соленые воды ^и |

^а Элементы, приведенные в круглых скобках, встречаются в природе и в другой форме.

^б Основная локализация в центре Земли (ядро), однако и на поверхности земли встречаются в элементарной форме в виде самородного золота, самородного серебра и т. п.

^в Элементы, обозначенные звездочкой, мало распространены в природе и концентрируются в небольших количествах в сульфидных рудах других элементов.

^г Кремниевая кислота и силикаты трудно обрабатываются и за исключением особых (Be, Zr и т. п.) случаев непригодны в качестве природного источника.

^д Иногда источниками являются сульфидные руды MoS₂, VS₂.

^е Образуются под действием химических и биологических факторов вблизи поверхности земли, например бурый железняк Fe(OH)₃, каменная соль NaCl, известняк CaCO₃.

^{жс} Например, флюорит.

^и Подземные воды, содержащие большое количество солей и сопровождающие месторождения нефти и т. п., которые являются природными источниками Br и I.

Причем, меньшая часть водорода, азота и кислорода составляет атмосферу, а большая часть связана в виде силикатов в литосфере и находится в гидросфере.

Литофильные элементы — кислород, кремний, алюминий, магний, галогены, щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы — образуют горные породы земной коры (оксиды, силикаты, солеобразные минералы) и гидратированные ионы гидросферы. Все они обладают большим сродством к кислороду.

Халькофильные элементы — медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, сурьма и другие — встречаются в сульфидных рудах. Все они обладают большим сродством к сере.

Сидерофильные элементы — железо, кобальт, никель, молибден, металлы семейства платины — преобладают в земном ядре в элементном состоянии.

Сильным сродством к сере обладают халькофильные, а сильным сродством к кислороду — литофильные элементы. Сидерофильные элементы, стабильны в металлической фазе, и сродство к сере у них больше, чем к кислороду. Гидросфера почти исключительно содержит гидратированные ионы, частично коллоидные частицы, и для нее характерно большое взаимодействие с атомами кислорода, присутствующие в ней элементы литофильны. Гидросфера, практически целиком состоящая из воды морей и океанов, относится к области, к которой применим подход Гольдшмидта.

5.3. Химическое состояние элементов в природе и периодическая система

Распределение элементов в периодической таблице в соответствии с классификацией Гольдшмидта представлено на рис. 20. Анализируя его, можно выделить четыре основные группы. Справа и в правой верхней части находятся атмофильные элементы, они образуют VIIA-подгруппу и входят в состав первого (водород и гелий) и второго (азот) периодов, сидерофильные элементы расположены внизу посередине, а халькофильные элементы — справа от них. Литофильные элементы находятся в левой половине таблицы и частично справа, причем первые образуют катионы, а вторые существуют в кислородсодержащих кислотах и в виде гидратированных анионов.

Изображенная на рис. 21 схема периодической системы показывает, в каком виде чаще всего встречаются в природе различные химические элементы. Драгоценные металлы и инертные газы обычно обнаруживаются в чистом элементарном состоянии. К числу металлов, встречающихся в виде свободных элементов, относятся: серебро, золото, палладий, платина, рутений, родий, осмий и иридий.

| Период | Группы элементов | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|------------------|-----|------|-----|----|-----|------|-------|----|----|----|-----|------|-----|------|-----|------|-------|
| | IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIБ | VIIIБ | | | IB | IIБ | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
| 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2 | Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 3 | Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | [Tc] | Ru | Rh | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | | I | Xe |
| 6 | Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Hg | Ta | Pb | Bi | [Po] | | At | [Rn] |
| 7 | [Fr] | Ra | [Ac] | | | | | | | | | | | | | | | |

Рис. 20. Расположение в периодической таблице элементов в соответствии с классификацией Гольдшмидта

Примечание. Светлой заливкой обозначены амфифильные элементы, темной – сидерофильные, подчеркнуты горизонтальной линией – халькофильные элементы, без выделения – литофильные элементы.

Металлы, расположенные в периодической таблице в группах VIIIБ и IB, называют благородными из-за их низкой реакционной способности. Все они характеризуются очень высокими стандартными окислительно-восстановительными потенциалами и, следовательно, с большим трудом поддаются окислению. Это обусловлено тем, что у атомов платиновых металлов полностью или почти полностью заняты предвнешние d-орбитали.

В океанах и отложениях, образовавшихся при испарении бывших океанов, содержится большая часть элементов IA и VIIA групп, обычно в виде ионных соединений, например NaCl. Подобные отложения являются также главными источниками получения элементов IIA группы, которые чаще всего обнаруживаются в виде карбонатов, например известняка (CaCO_3). Наибольшее число элементов обнаруживается в природе в виде их оксидов, главным образом твердых. Примером жидкого оксида является вода. Многие из остальных элементов находятся в природе в виде сульфидов или в связанном с ними состоянии. Большинство сульфидов в воде менее растворимы, чем оксиды.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|----|--------------|----|------------|----|----|---------|---------|-----|-----|-----|----|----|----|-----|----|----------|-----------------------|-----|----|------------------|-----------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Газовые месторождения | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Вода, природный газ | | | | |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | H | He* | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N* | O* | F | Ne* |
| Силикаты | | | | | | | | | | | | | | | | | Бораты | Нефть, уголь | | | CaF ₂ | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S* | Cl | Ar* |
| Хлориды, сульфаты | | | | | | | | | | | | | | | | | Сульфиды | | | | NaCl | Атмосфера |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu* | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr* | | | | | |
| Rb | Sr | Y фосфаты | | Zr | Nb | Mo | Tc | Россыпи | | | Ag* | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe* | | | | |
| Cs | Ba | Редкие земли | | Hf + Zr | Ta | W | Re + Mo | Os* | Ir* | Pt* | Au* | Hg | Tl | Pb | Bi* | | | Rn* | | | | |
| Силикаты | | | | Th фосфаты | | U | | | | | | | | | | | | U | | | | |
| Карбонаты, сульфаты | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ra + U | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Рис. 21. Природные источники элементов периодической системы

Элементы, которые обычно встречаются в элементарном состоянии, отмечены звездочкой

Таким образом, в элементарном состоянии в природе обнаруживается очень немного элементов. Драгоценные металлы достаточно лишь отделить от того, что их окружает, чтобы получить их в чистом виде. Остальные элементы приходится выделять из их соединений — обычно ими являются оксиды, сульфиды либо океанические отложения карбонатов или галогенидов.

Как правило, элементы встречаются в земной коре в виде соединений с другими элементами. Все твердые вещества, встречающиеся в земной коре, называют **минералами**. Минералы чаще всего носят тривиальные названия; их редко называют по химическому составу. Нередко название минералов связано с именем открывшего их человека. Хотя систематической основы для

номенклатуры минералов не существует, их названия часто имеют окончание *-ит*. То, что называют *горными породами*, представляет собой агрегаты (смеси) из различных минералов. Минералы подразделяют на три основные группы:

- свободные элементы;
- силикаты
- несиликатные минералы.

Примеры минералов каждой группы приведены в табл. 17.

Таблица 17

Типы минералов

| Общее название | Примеры |
|------------------------|--|
| Свободные элементы | Cu, Ag, Au, Bi, Pt, Pd, S |
| Силикаты | ZrSiO ₄ , Be ₃ AlSi ₆ O ₁₈ |
| Несиликатные минералы: | |
| - оксиды | Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Cu ₂ O, TiO ₂ |
| - гидроксиды | Mg(OH) ₂ |
| - сульфаты | CaCO ₃ , MgCO ₃ , PbCO ₃ , ZnCO ₃ |
| - сульфиды | Ag ₂ S, Cu ₂ S, HgS, ZnS |
| - галогениды | NaCl, MgCl ₂ |
| - фосфаты | Ca ₃ (PO ₄) ₂ |

В табл. 18 указаны примеры наиболее распространенных минералов.

Таблица 18

Некоторые распространенные минералы

| Название минерала | Химическая формула | Название минерала | Химическая формула |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------|--|
| Кальцит | CaCO ₃ | Гематит | Fe ₂ O ₃ |
| Халькопирит | CuFeS ₂ | Малахит | Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃) |
| Киноварь | HgS | Пирит | FeS ₂ |
| Корунд | Al ₂ O ₃ | Перовскит | CaTiO ₃ |
| Флюорит | CaF ₂ | Кварц | SiO ₂ |
| Галенит | PbS | Тальк | Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ |
| Гипс | CaSO ₄ ·2H ₂ O | Бирюза | CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O |
| Галит | NaCl | Вульфенит | PbMoO ₄ |

Минералы часто имеют переменный состав из-за замещения одного элемента другим в твердом веществе. Тем не менее, каждый из минералов характеризуется определенной кристаллической структурой.

В минералах нередко происходит замещение ионов одного элемента ионами другого, имеющими близкие радиусы. Например, в минерале оливине Mg_2SiO_4 ионы Fe^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$) легко замещают ионы Mg^{2+} ($r = 0,65 \text{ \AA}$). Такое замещение объясняет, почему оливин и другие минералы часто оказываются нестехиометрическими, т. е. по составу отклоняются от идеальных, или простых, химических формул. Чаще всего замещение происходит при условии, что различие в размерах ионных радиусов не превышает 15%. Залежи многих промышленно важных руд состоят из минералов, образованных двумя или несколькими металлическими элементами в общей анионной решетке. Например, сульфидные (содержащие ионы S^{2-}) и пиритные (содержащие ионы S_2^{2-}) никелевые руды часто включают железо, потому что ионный радиус Fe^{2+} ($r = 0,61 \text{ \AA}$) близок к ионному радиусу Ni^{2+} ($r = 0,70 \text{ \AA}$).

Наиболее распространенную группу минералов образуют **силикаты**. Согласно имеющимся оценкам, более 90% земной коры состоит из силикатов, если в их число включать кварц SiO_2 . Например, гранит содержит приблизительно 50 масс.% кислорода и 25 масс.% кремния. Кроме того, он содержит много разных важных металлов. В 100 кг гранита содержится приблизительно 8 кг алюминия, 5 кг железа, 90 г марганца, 20 г никеля и 10 г меди. Однако, несмотря на эти цифры, силикаты в настоящее время не могут рассматриваться как экономически выгодные сырьевые источники указанных выше и других металлов. Поскольку силикаты являются чрезвычайно устойчивыми химическими соединениями, для извлечения из них металлов необходимы слишком большие затраты энергии. Тем не менее, они представляют немалый интерес для экономики и используются, например, для получения цемента и стекла.

Силикаты непригодны в качестве сырья для получения различных металлов, применяемых в современной технике. Однако сырье для получения металлов, например сульфидные или оксидные минералы, обычно находятся в природе в смеси с силикатами. **Залежи, в которых какой-либо металл содержится в экономически оправданных концентрациях, называются рудами.** Обычно руды представляют собой совокупность минералов. Минералы, содержащие извлекаемый металл, называются **рудными минералами**. Ненужные вещества, присутствующие в руде, называют **пустой породой**. Последняя, чаще всего, состоит из песка, глины, известняка, которые трудно плавятся. Чтобы облегчить выплавку металла, к руде примешивают специальные вещества — **флюсы**. Флюсы образуют с веществами пустой породы легкоплавкие соединения — **шлаки**, которые обычно собираются на поверхности расплавленного металла и удаляются. Если пустая порода состоит из известняка, то в качестве флюса применяется песок. Для руд, содержащих большие количества песка, флюсом служит известняк. В обоих случаях в качестве шлака образуется силикат кальция, поскольку песок состоит в основном из диоксида кремния.

По мере возрастания спроса на металлы на мировом рынке увеличивается добыча все менее богатых руд. Когда добыча руды из какого-либо удобного или богатого месторождения прекращается в результате его истощения или по причинам, связанным с международной политикой, приходится искать другие месторождения. Нередко они оказываются более бедными, и переработка руды требует больших затрат. Вопреки этим обстоятельствам цены на металлы остаются довольно низкими благодаря повышению эффективности добычи руд и извлечения из них металлов. Но все же цены на руды постепенно растут, что заставляет серьезнее относиться к необходимости повторного использования металлов. Доступность каждого металла и его стоимость зависят не только от его распространенности в природе. Они определяются также распространенностью богатых месторождений руд и легкостью извлечения из них металла. В тех случаях, когда какой-либо элемент обладает ценными свойствами, он может пользоваться большим спросом, несмотря на трудности, связанные с его получением. Повышенный спрос стимулирует поиски способов извлечения, делающих данный элемент более доступным. Алюминий в первое время был очень дорогим металлом и демонстрировался как редкий элемент, хотя его соединения всегда были легкодоступными. К сожалению, большая часть алюминия связана в алюмосиликатах; кроме того, ион Al^{3+} трудно восстанавливается. Алюминий совершенно незаменим во многих областях благодаря таким его свойствам, как малая плотность и высокая электропроводность. В 1886 г. Чарлз М. Холл (США) и Поль Эру (Франция) независимо разработали новый метод электролитического получения алюминия из его оксида. С разработкой этого метода цены на алюминий упали настолько, что его стали широко применять во многих областях техники.

5.4. Metallurgy

Область науки и техники и отрасль промышленности, связанные с извлечением металлов из руд и получением их в виде, пригодном для использования, называют металлургией. Металлургические процессы включают три этапа:

- 1) предварительная обработка, включающая обогащение руды;
- 2) химическая обработка руды, как правило, восстановление, с целью получения металла в элементном состоянии;
- 3) рафинирование (очистка) металла.

5.4.1 Preliminary processing

Во многих рудах количество пустой породы столь велико, что непосредственная выплавка металла из таких руд экономически невыгодна. Такие руды предварительно *обогащают* — отделяют от них часть пустой породы. В остающемся *концентрате* содержание рудного минерала повышается. Обработка многих руд включает концентрирование металлического элемента путем удаления нежелательных компонентов руды, а часто и путем

химической модификации минерала. Такое разделение может основываться на различиях в физических или химических свойствах минерала и пустой породы.

Существуют различные способы обогащения руд. Чаще других применяются флотационный, гравитационный и магнитный способы.

Флотационный метод основан на различной смачиваемости поверхности минералов водой. Тонко измельченную руду (пульпу) смешивают с маслом, водой и поверхностно-активными веществами, или флотационными реагентами, усиливающими различие в смачиваемости частиц рудного минерала и пустой породы. Через образующуюся смесь энергично продувают воздух; при этом его пузырьки прилипают к зернам тех минералов, которые хуже смачиваются. При продувании через смесь воздуха смоченные маслом минеральные частицы всплывают на поверхность воды в масляной пене, откуда их удаляют, как показано на рис. 22. Этот процесс очень экономичен и широко используется в металлургии.

Флотация - это процесс разделения, широко применяемый для обогащения сульфидных руд, в особенности сульфидов меди, цинка и свинца.

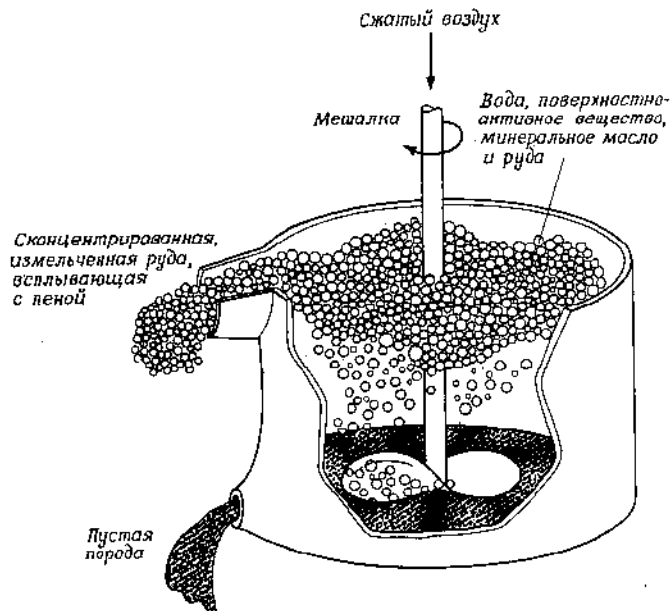


Рис. 22. Флотационное обогащение руды

Гравитационное обогащение основано на различии плотности и вследствие этого скорости падения зерен минералов в жидкости.

Магнитный способ основан на разделении минералов по их магнитным свойствам.

Химическое обогащение основано на различии в химических свойствах. Для удаления какого-либо компонента руду промывают раствором, избирательно растворяющим необходимые компоненты. Получение Al_2O_3 из бокситов по методу Байера служит иллюстрацией к использованию химических свойств для разделения минерала и пустой породы. Этот метод основан на амфотерности оксида и гидроксида алюминия: их извлекают путем выщелачивания. Извлечение магния

из морской воды осаждением гидроксида магния действием негашеной извести - еще один пример разделения веществ по их химическим свойствам.

После предварительного удаления пустой породы многие **руды прокаливают** на воздухе. Этим способом из них удаляют летучие примеси, выжигают органические вещества и превращают карбонаты и сульфиды в оксиды.

5.4.2. Классификация способов получения простых веществ

подавляющее большинство элементов встречается в природе в форме таких химических соединений, которые полностью соответствуют характерным особенностям элементов. Имеющиеся в настоящее время естественные ресурсы элементов целиком определяются полезными ископаемыми, основные разновидности которых перечислены выше. Производство элементарных веществ тесно связано с экономическими возможностями, а технология их изготовления изменяется в зависимости от требуемой степени чистоты и затрат, необходимых для ее достижения. Поэтому нельзя считать, что условия производства связаны только со свойствами элемента. Тем не менее, можно утверждать, что современные, внедряемые в практику способы эффективно используют присущие элементам свойства и в значительной мере определяются этими свойствами.

Если подразделить способы производства простых веществ в соответствии с состояниями, в которых существуют элементы, и с их химическими свойствами, то получится схема, представленная в табл. 19.

Примером технологического процесса, не сопровождающегося химическими превращениями, является способ разделения самородных драгоценных металлов и пустой породы. Платиновые металлы встречаются в виде жил в скальных породах и вскрываются при их выветривании. Например, минералы золота отделяют от более легкой пустой породы путем встряхивания измельченной руды в потоке воды на наклонном лотке. Такой способ разделения в своей простейшей форме используют золотоискатели, промывая золото в ручьях.

Процессы, включающие химические реакции, согласно общей классификации, учитывающей характер этих реакций, можно разбить на три класса: **восстановление, окисление и пиролитическое разложение (пиролиз).** Большую часть простых веществ получают с помощью реакций восстановления. Дальнейшая более детальная классификация позволяет распределить эти процессы по подклассам. 2.1—2.5. Обычно большинство металлов встречается в природе в виде катионов, они имеют положительные степени окисления, металлы получают в процессе восстановления их катионов.

Таблица 19

Классификация способов получения простых веществ

| № пп | Способ получения | Химическая природа субстрата (исходного сырья) | Выделяемые элементы ^а |
|---------|--|--|--|
| 1 | Выделение из смеси веществ | Простые вещества | Золото, группа платины Инертные газы, N ₂ , O ₂ , S |
| 2.1 | Восстановление углеродом | Оксиды | Fe ^б , Pb, Sn, Cu, As, P, (Zn, Ni, Co), Cr ^б , Mn ^б , Si ^б |
| 2.2 | Восстановление водных растворов | Водные растворы солей ^в | H, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Co, Ni [Все электролизом]; Se, Te ^г [SO ₂]; Ni ^д [H ₂]; Ag, Au ^е [Zn] |
| 2.3 | Восстановление водородом | Оксиды | Ga, In, Si, Ge, Mo, W |
| 2.4 | Восстановление металлами | Оксиды Галогениды | Cr [Al] Si [Zn]; Nb, Ta [Na]; U [Ca]; Be, Ti, Zr, Hf [Mg] |
| 2.5 | Электролиз расплава солей | Галогениды Оксиды | Элементы подгруппы IA ^ж , подгруппы IIА Al, подгруппы IIIА |
| 3 | Реакция окисления | Водные растворы солей Сульфиды | Элементы подгруппы VIIА Cu ₂ S, HgS ^и |
| 4 | Пиролиз (термическое разложение) | Галогениды Карбонилы Углеводороды | Si [Пиролизом SiI ₄] H ₂ , C |

^а В круглых скобках приводятся элементы, которые могут быть получены также другими способами. В квадратных скобках указываются другие участники химической реакции (восстановители и т. п.).

^б При восстановлении углеродом смешанных оксидов возможно также образование сплавов (ферросплавы: Fe—Mn, Fe—Sr, Fe—Cr и т. п.).

^в Как правило, в водных растворах существуют в виде аква - комплексов типа [M(H₂O)_х]^{п+}.

^г Существуют в растворе в виде ионов кислородсодержащих кислот SeO₃²⁻, TeO₃²⁻ и т. п.

^д Существует в виде иона [Ni(H₂O)_х(NH₃)_{6-х}]²⁺.

^е В растворе образуют комплексные ионы [Ag(CN)₂]¹⁻, [Au(CN)₂]¹⁻ (метод цианирования).

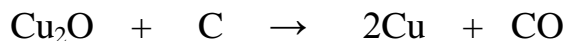
^ж Применяют также соответствующие гидроксиды.

^и Cu₂S + O₂ → 2Cu + SO₂; HgS + O₂ → Hg + SO₂.

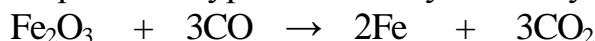
По способу проведения процессы получения металлов из руд подразделяют на следующие.

1. **Пирометаллургическими** называются металлургические процессы, протекающие при высоких температурах.

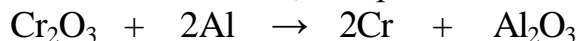
Восстановление оксидов металлов углеродом или оксидом углерода (II) – **карботермия** - важнейший способ получения металлов из руд. Если, например, смешать красную медную руду Cu_2O с углем и накаливать, то уголь, восстанавливая медь, превращается в оксид углерода (II), а медь выделяется в расплавленном состоянии:



Пирометаллургическим путем получают, например, чугун и сталь.



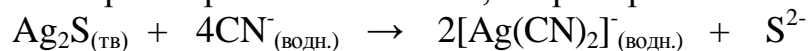
Восстановление металла из его оксида с помощью другого металла называется **металлотермией**. Если, в частности, в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс носит название **алюминотермии**.



Если подсчитать изменение свободной энергии Гиббса (ΔG°) реакции, то получается отрицательная величина ($\Delta G^\circ = -523$ кДж). Это говорит о том, что восстановление хрома алюминием может протекать самопроизвольно. Такие металлы, как хром, марганец, получают главным образом алюминотермией, а также восстановлением кремнием.

2. **Электрометаллургия** - технология, основанная на применении электрической энергии, и включает **электролиз расплавов и электролиз растворов солей**. Металлы, оксиды которых наиболее устойчивы (алюминий, магний и другие активные металлы), получают электролизом расплавов.

3. **Гидрометаллургия** - извлечение металлов из руд действием водных растворов специальных химических реагентов (кислот, щелочей, солей). **Гидрометаллургические методы** представляют собою извлечение металлов из руд в виде их соединений водными растворами различных реагентов с последующим выделением металла из раствора. Гидрометаллургическим путем получают, например, золото, серебро. При промывании серебряных и золотых руд разбавленным раствором NaCN из них извлекаются серебро и золото. Эти металлы и их соединения при взаимодействии с цианидами образуют очень устойчивые растворимые комплексы, например:



Из водного раствора металл выделяют более активным металлом или электролизом.

На рис. 23 дополнительно представлена схема периодической системы с указанием промышленных способов получения простых веществ элементов. Кроме них используются специальные методы, особенно для получения чистых образцов и для элементов, не включенных в данную диаграмму.

Газовые место рождения

Разложение углеводородов или электролиз воды

Дистилляция жидкого воздуха

Электролиз расплавленных соединений (обычно хлоридов)

Восстановление окислов углеродом

Встречаются в свободном состоянии

Редкие земли

Электролиз или окисление солей щелочных металлов

Рис. 23. Наиболее распространенные промышленные методы получения различных элементов

В табл. 20 перечислены основные способы промышленного получения металлов из природного сырья.

5.4.3. Получение самородных металлов

Немногие металлы встречаются в свободном состоянии, их называют *самородными*. Золото и платина встречаются почти исключительно в самородном виде, а серебро и медь — отчасти; иногда попадаются также самородные ртуть и некоторые другие металлы.

Добывание золота и платины производится или посредством механического отделения их от той породы, в которой они заключены, например промывкой водой, или путем извлечения их из породы различными реагентами с последующим выделением из раствора. Все же остальные металлы добываются химической переработкой их природных соединений.

Элементы, существующие в природе в свободном состоянии, редко обнаруживают в виде больших чистых залежей, которые могут непосредственно поступать в обработку. Драгоценные металлы, например, высоко ценятся не только потому, что они редко встречаются в природе, но также из-за того, что их получение в сколько-нибудь ощутимых количествах требует больших затрат труда. Эти металлы обычно находят в виде жил в твердых силикатных скальных породах, откуда их необходимо добывать горнорудными методами. Или же в виде отложений, нанесенных потоками воды в процессе выветривания и вымывания силикатных месторождений. В любом случае концентрация благородного металла в месторождениях обычно не превышает 0,1% по весу. Для извлечения (экстракции) из них нужного элемента существуют два основных метода.

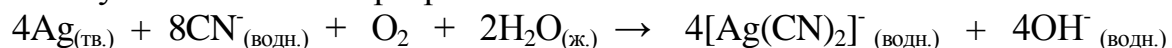
Таблица 20

Основные способы промышленного получения металлов из природного сырья

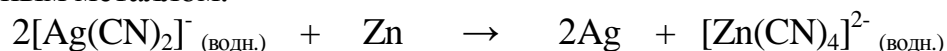
| № пп | Способы и их разновидности | Особенности способа и добываемые металлы | Восстановители | Примеры, характеризующие основной процесс |
|------|---|--|---|--|
| 1 | Пирометаллургический | Восстановление при высокой температуре | | |
| 1.1 | Карботермический | Малоактивные металлы – Fe, Cu, Pb, Sn, (Zn) | Углерод (кокс), CO _(газ) | $\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ |
| 1.2 | Металлотермический | Тугоплавкие металлы – V, Cr, Mo и др. | Al (алюминотермия) Mg (магнийтермия) Na (натрийтермия), а также Ca, Ba и для малоактивных металлов - Fe | $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$ $\text{Na}_2\text{BeF}_4 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Be} + 4\text{NaF}$ |
| 1.3 | Восстановление водородом | | H ₂ | $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 1.4 | Обжиг | | | $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$ |
| 1.5 | Термическая диссоциация | | | $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2;$ |
| 2 | Электрометаллургический (пироэлектрометаллургический) | Восстановление из расплава Наиболее активные металлы – Cs, Rb, Ca, Ba, Al | Электрический ток внешнего источника (электролиз) | $\text{K}^+_{(\text{в расплаве})} + \text{e} \rightarrow \text{K}^0$ |
| 3 | Гидрометаллургический (гидроэлектрометаллургический) | Восстановление из раствора (предварительный перевод металлов в состояние ионов). Малоактивные металлы – благородные, цветные, редкие | Электрический ток внешнего источника (электролиз) или гальванической цепи (внутренний электролиз) | $\text{Cu}^{2+}_{(\text{водн})} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ $\text{Zn}^0 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ $(-)\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{I графит}(+)$ |

Первый метод. Руду тщательно измельчают (размалывают при необходимости) и превращают во взвесь в потоке воды. Металлы, обладающие большой плотностью, быстро оседают на дно, а менее плотные силикаты уносит поток. Промывочный лоток является примитивным, но вполне эффективным средством для достижения этой цели. Горнодобывающие драги проделывают ту же операцию, но способны переработать сотни тонн руды в день, что окупает высокую стоимость их изготовления и последующего обслуживания. Существуют также специальные приемы повышения эффективности промывочного процесса — смачивание днища лотков ртутью, к которой прилипают частицы драгоценного металла, либо добавление к воде химикатов, увеличивающих различие в скоростях оседания металлов и силикатов.

Второй метод. Металл растворяют с помощью какого-нибудь окислителя (обычно кислорода воздуха) и растворителя - водного раствора химического вещества, способного образовывать с металлом комплексный ион и тем самым увеличивать его способность переходить в раствор. Затем комплексные ионы снова восстанавливают в металл, добавляя в раствор более дешевый металл, например железо (железный лом) или цинк. Так осуществляется цианидный процесс получения золота и серебра:



Затем благородный металл восстанавливают в элементном состоянии более активным металлом.



Золото получают в результате аналогичного процесса, но при этом образуется комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_4]^{1-}$. Платина в зависимости от условий может образовывать комплексы $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ или $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

5.4.4. Процессы восстановления оксидов металлов

Металлы можно извлекать из их руд **электролитическим или химическим восстановлением**. Электролитическое восстановление используется в промышленных масштабах для получения наиболее активных металлов: натрия, магния и алюминия. Менее активные металлы, например, медь, железо и цинк - получают в промышленных масштабах с помощью химического восстановления.

Имеется немало примеров, когда для получения простых веществ реакцией восстановления в качестве исходного объекта выбирают оксиды или аква - комплексы в водных растворах солей и реже — галогениды. Минеральное сырье, представляющее собой сульфиды, в ряде случаев предварительно превращают в оксиды (цинк, свинец).

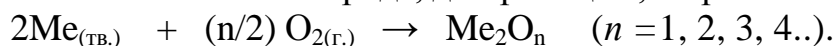
О характере восстановителей можно составить представление на основании табл. 19; (перечисление разделов 2.1—2.5 и содержащихся в них реагентов выполнено с учетом возрастания трудности восстановления).

Хотя особенности технологии получения химических элементов весьма разнообразны и в некоторых случаях для получения одного и того же элемента

используются совершенно различные методы, все они имеют много общего, потому что многие элементы встречаются в природе в виде сходных соединений.

Восстановление оксидов металлов углеродом и монооксидом углерода

На рис. 24 представлена диаграмма Эллингама, которую используют для рассмотрения термодинамики процессов восстановления оксидов металлов углеродом и другими металлами. На график нанесены зависимости от температуры изменения свободной энергии Гиббса (ΔG°_T), пересчитанные на один моль атомов кислорода, для реакций, выраженных уравнением



$$\Delta G^\circ_T = \Delta G^\circ_{\text{Тообр}} \text{Me}_2\text{O}_n = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ,$$

где $\Delta G^\circ_{\text{Тообр}} \text{Me}_2\text{O}_n$ — свободная энергия Гиббса образования оксида металла Me_2O_n при температуре T ; ΔH° — изменение энтальпии реакции; ΔS° — изменение энтропии реакции.

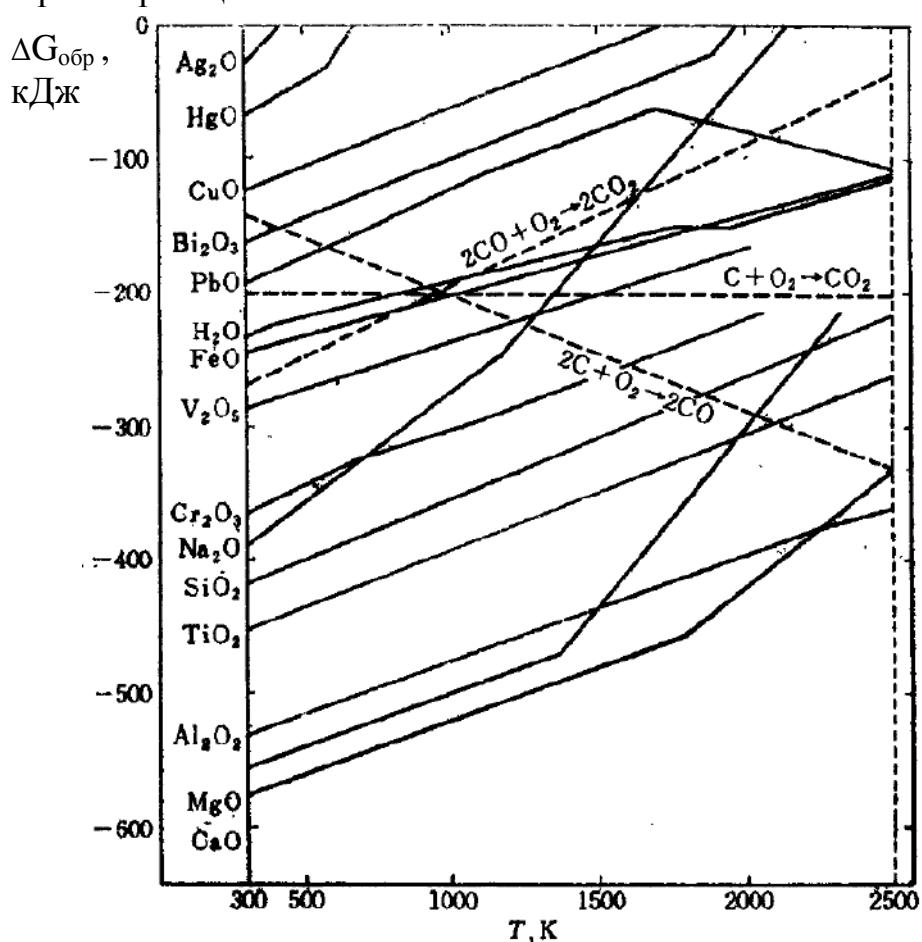


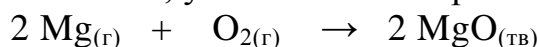
Рис. 24. Зависимость изменения энергии Гиббса для реакций образования оксидов от температуры (в расчете на 1 моль атомов кислорода)

Реакции окисления металлов экзотермические ($\Delta H^\circ < 0$). Отрезки, отсекаемые на оси ординат (рис. 24), представляют собой изменение энтальпии реакции (ΔH°), а наклон прямых определяется изменением энтропии реакции — ΔS° . Величина ΔS° мало изменяется в зависимости от структуры твердого тела, но на нее сильно влияет изменение в реакции количеств газообразных веществ. Если и металл, и оксид являются твердыми, по мере

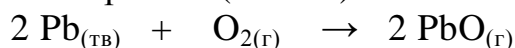
окисления количество вещества газообразного O_2 уменьшается. Следовательно, уменьшается энтропия системы и изменение энтропии в реакции отрицательно ($\Delta S^\circ < 0$), поэтому наклон линии положителен и ΔG°_T увеличивается с ростом температуры в соответствии с уравнением $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$.

Следовательно, при повышении температуры устойчивость оксидов металлов обычно уменьшается, так как $\Delta G^\circ_T = \Delta G^\circ_{\text{Тобр} \text{Me}_2\text{On}}$ становится более положительной величиной.

Излом на линиях показывает, что при соответствующей температуре происходит изменение количеств веществ реагирующих газообразных молекул. Так, в случае Mg и Ca в точке кипения металла наклон возрастает потому, что при более высоких температурах, одновременно с образованием 2 молей оксида из сферы реакции удаляются 3 моля газообразных молекул. Следовательно, уменьшение энтропии более значительно.



Для свинца излом с переменной знака наклона прямой зависимости (ΔG°_T от T) при 1743К объясняется тем, что выше этой температуры образовавшийся PbO существует в газообразном состоянии, и энтропия системы возрастает ($\Delta S^\circ > 0$).

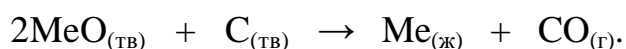


Углерод с древнейших времен использовали в качестве восстановителя при выплавке не только железа, но различных металлов. Между углеродом, кислородом и оксидами углерода происходят следующие равновесные взаимодействия:



Если из экспериментально найденных теплот реакций и констант равновесия определить ΔG°_T и представить эти значения в виде графической зависимости от температуры, то получится диаграмма, изображенная на рис. 24 (пунктирные линии на диаграмме Эллинхэма). Различный наклон прямых объясняется тем, что в каждой из реакционных систем соотношение количеств веществ газов O_2 , CO и CO_2 не одинаково. Отрицательным наклоном прямой зависимости (ΔG°_T от T) характеризуется реакция (2) образования монооксида углерода. Дело в том, что процесс образования CO из углерода и кислорода характеризуется положительным значением энтропии реакции (2) ($\Delta S^\circ > 0$), и с ростом температуры $\Delta G^\circ_{\text{Тобр} \text{CO}}$ уменьшается.

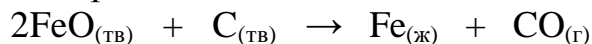
Восстановление металла из руды углеродом идет по реакции общего вида



Реакция протекает самопроизвольно, при условии, что изменение свободной энергии Гиббса является отрицательной величиной:

$$\Delta G^\circ_T = (\Delta G^\circ_{\text{Тобр} \text{CO}} - \Delta G^\circ_{\text{Тобр} \text{MeO}}) < 0.$$

Реакция восстановления оксида металла углеродом происходит самопроизвольно во всех случаях, если график для реакции (2) образования СО расположен ниже графика устойчивости (ΔG°_T от T) для оксида соответствующего металла. Например, оценим величину изменения свободной энергии Гиббса при 1500°C для реакции



$$\Delta G^\circ_T = (\Delta G^\circ_{\text{Тобр СО}} - \Delta G^\circ_{\text{Тобр FeO}}) = (-275 + 150) = -125 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом величина ΔG°_T отрицательна и реакция должна протекать самопроизвольно. При 1500°C график зависимости (ΔG°_T от T) для реакции (2) образования СО находится ниже зависимости (ΔG°_T от T) образования FeO.

Оксиды серебра, меди, свинца можно восстанавливать углеродом даже при низких температурах. Однако при этом проведение реакции в твердой фазе из-за ее медленного протекания практически затруднено. Оксиды железа (II) и ванадия(V) можно восстановить только при температурах выше 1050 и 1550 К соответственно.

При необходимости сравнить два элемента руководствуются тем, что при данной температуре восстановление оксида, расположенного на диаграмме Эллингама (рис.24) в верхней части, металлом, расположенным ниже, дает отрицательную величину изменения свободной энергии Гиббса реакции ($\Delta G^\circ_T < 0$), т. е. означает реальную возможность протекания процесса.

Кальций, алюминий находятся в нижней части диаграммы Эллингама (рис.24), и являются эффективными восстановителями по отношению ко многим оксидам металлов. Напротив, натрий вопреки ожиданиям оказался непригодным для этой цели. Оксид углерода также является активным восстановителем при температурах ниже 1000 К.

На рис. 24 представлены только основные реакции отдельных элементов и не учтены другие взаимодействия. Так, при температурах выше 2100 К диоксид кремния может восстанавливаться углеродом, превращаясь в карбид кремния.

Получение железа

Большую часть менее активных металлов получают методом высокотемпературного восстановления в расплавленном состоянии. Поэтому такие процессы называются **выплавкой**. Некоторые особенности типичного процесса выплавки можно проиллюстрировать на примере восстановления железа.

Самыми дешевыми из доступных восстановителей в зависимости от местных условий являются уголь, который на $80 \pm 10\%$ состоит из углерода, и природный газ, состоящий главным образом из метана CH_4 (80%) и этана C_2H_6 (15%). Однако ни уголь, ни природный газ непосредственно не используются в промышленности для получения железа, так как еще не удалось разработать процессы, позволяющие легко осуществлять необходимый контроль. Вместо этого уголь предварительно прокалывают без доступа воздуха и получают кокс, который представляет собой почти 100%-ный углерод. Кокс - это твердый

остаток, получаемый при коксовании природных топлив, главным образом каменного угля, с целью удаления из них летучих компонентов. Процесс получения кокса почти полностью окупается за счет образования при этом больших количеств полезных продуктов — дегтя, бензола, каменноугольного газа, а также аммиака и многих других веществ.

Кокс — хороший восстановитель. Он способен «избавить от кислорода» все элементы, исключая относящиеся к группам IA, IIA и IIIA, и других активных металлов, однако при использовании кокса в чистом виде процесс восстановления протекает очень медленно. Кроме того, и кокс и оксиды металлов являются твердыми веществами, и из-за этого между ними достигается плохой контакт, что замедляет реакцию. Процесс можно ускорить, если дать доступ в реакционную камеру атмосферному кислороду.

В присутствии атмосферного кислорода скорость реакции значительно повышается, и в результате происходит восстановление оксида металла. Однако высокая скорость реакции и восстановление достигаются только при условии, что осуществляется строгий контроль за правильным соотношением количества оксида, кокса и кислорода.

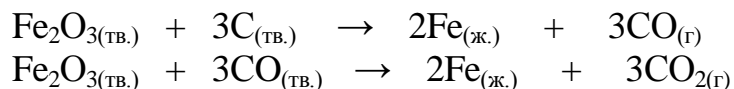
Непрерывную выплавку железа производят в особом реакторе, называемом доменной печью; ее схематическое изображение приведено на рис. 25. Сверху в доменную печь загружают смесь кокса, известняка и измельченной руды, обычно содержащей Fe_2O_3 . Снизу в печь нагнетают нагретый воздух. Из-за возрастающих цен на кокс многие доменные печи в настоящее время работают на воздухе, обогащенном кислородом (до 25%), с добавлением в дутье пылеобразного угля, а также жидкого топлива, что снижает требования к качеству кокса. Выходящий из домны газ снова смешивается с воздухом, и CO сгорает на кирпичной решетчатой кладке каупера, которая раскаляется и используется для подогрева воздуха, поступающего в домну.

Для получения 1 т железа необходимо примерно 2 т руды, 1 т кокса и 0,3 т известняка. Одна доменная печь позволяет получать до 2000 т железа в сутки. Нагнетаемый в печь воздух реагирует с углеродом, образуя CO . При этом выделяется такое количество тепла, что в нижней части печи развивается температура до 1500°C . Продуктами реакции в доменной печи являются жидкое железо, жидкий шлак (в основном силикат кальция), газообразные диоксид углерода, монооксид углерода и азот, содержащийся в воздухе, который поступает в печь.

В реальных условиях доменной печи в роли восстановителя выступает не только углерод, но и монооксид углерода. Монооксид углерода образуется в реакции между коксом и кислородом (реакция 2), а также в реакции между коксом и CO_2 :



Восстановление металлического железа можно описать реакциями:



Уравнение суммарной реакции восстановления Fe_2O_3 углеродом:

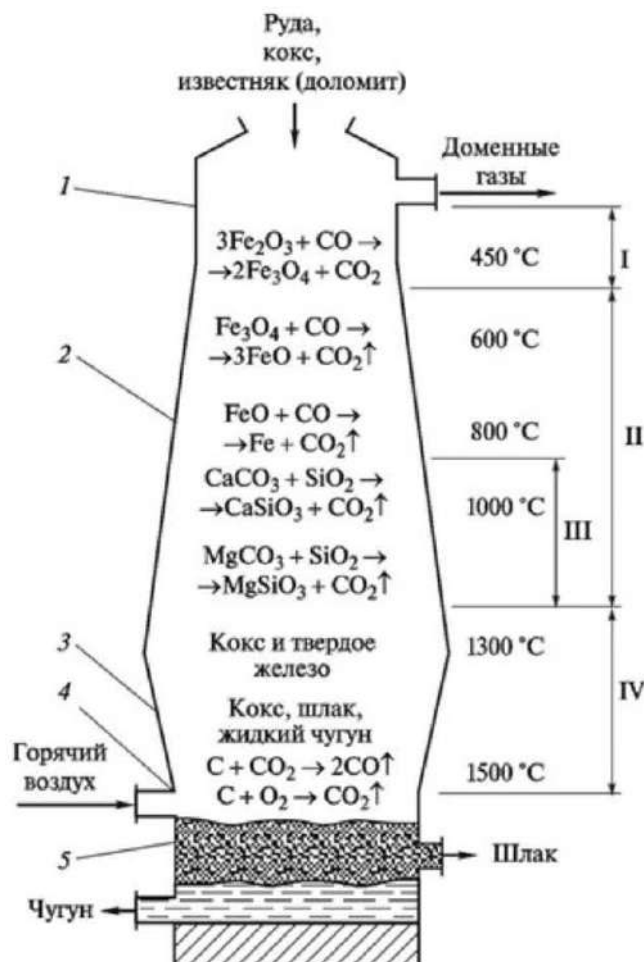
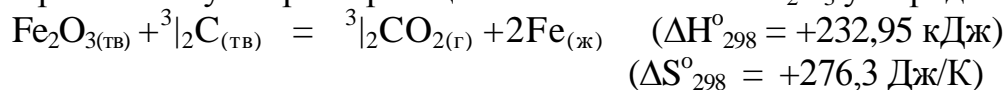
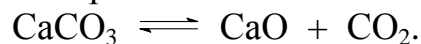


Рис. 25. Схематический разрез доменной печи для восстановления железной руды. 1 — колошник; 2 — шахта; 3 — распар; 4 — фурма; 5 — горн; I — зона предварительного подогрева; II — зона восстановления; III — зона науглероживания; IV — зона плавления. Обратите внимание на температуру в различных зонах печи

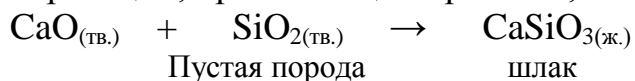
Эта реакция с точки зрения термодинамики при 298 К невозможна, так как $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} = +232,95 - 298 (+276,3 / 1000) = +150,6 \text{ кДж} > 0$.

Однако она осуществляется при высоких температурах в разогретой доменной печи.

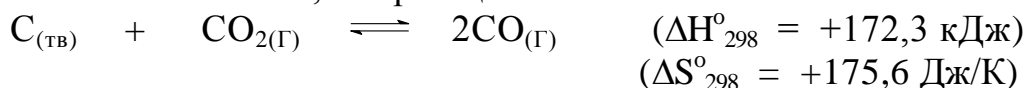
Диоксид углерода образуется при восстановлении оксида железа, а также при разложении известняка. Известняк играет в выплавке железа не только роль поставщика диоксида углерода. Обычно в восстанавливаемой руде содержится некоторое количество пустой породы. В большинстве железных руд содержатся силикатные примеси, образующие при выплавке железа очень вязкую массу, если не добавлять специально к смеси оксида и кокса известняк (CaCO_3). Известняк разлагается на CaO и CO_2 :



Образующийся при разложении известняка CaO реагирует с силикатами в пустой породе, образуя жидкость, называемую шлаком. Одна из наиболее важных реакций, протекающих при этом, описывается уравнением



Анализ газа, выходящего из доменной печи, показывает, что он на 26% состоит из СО и на 13% из СО₂ (остальная часть газа в основном состоит из N₂). Очевидно, существенная часть восстановителя в форме СО при этом теряется, что снижает эффективность процесса. Это было замечено еще при эксплуатации первых доменных печей, и предположили, что газы недостаточно долго остаются в печи для осуществления более полной реакции. Поэтому стали увеличивать размер домны, что привело к огромным затратам, однако процент потерь СО оставался прежним. Увеличение размеров печи совершенно бессмысленно. Объяснением является то, что реакция



является равновесной и характеризуется константой равновесия:

$$K = P_{CO}^2 / P_{CO_2}$$

В предположении, что выходящие из печи газы находятся в равновесии, можно рассчитать константу равновесия, значение которой невелико:

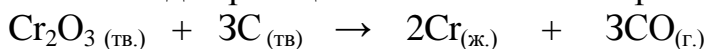
$$K = 0,26^2 / 0,13 = 0,52.$$

Средняя температура в зоне реакции доменной печи находится в пределах 550—600°С. Поскольку реакция экзотермическая, количество выходящего из печи СО может быть уменьшено, если снизить температуру печи. Однако при этом скорость реакции будет настолько мала, что процесс станет экономически невыгодным.

При выплавке железа шлак плавает на поверхности расплавленного металла, защищая его от окисления поступающим воздухом. Образующиеся продукты - железо и шлак - периодически удаляют из печи. Железо, получаемое в доменной печи, называется чугуном, оно содержит до 5% углерода и до 2% других примесей - кремния, фосфора и серы.

Восстановление оксидов металлов активными металлами

Не все металлы можно получить восстановлением их оксидов углем или монооксидом углерода CO. Кокс представляет собой довольно недорогой восстановитель. Но иногда его нельзя использовать, если, например, реакция не протекает самопроизвольно (как в случае Cr_2O_3 или Al_2O_3) или в металле нежелательны примеси углерода. Рассчитаем, например, изменение стандартной энергии Гиббса для реакции восстановления хрома:



Воспользовавшись справочными данными, находим, что оно положительно.

$$\Delta G^0_{298} = 3\Delta G^0_{29806p} \text{CO} - \Delta G^0_{29806p} \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3(-137.1) - (-1050) = +638,7 \text{ кДж.}$$

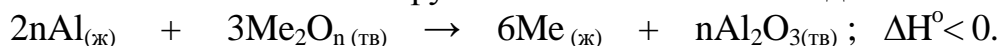
Это показывает, что при 25°C и стандартных концентрациях реагирующих веществ реакция не протекает в прямом направлении. Положительное и большое по абсолютной величине значение ΔG° указывает на то, что реакция не протекает в направлении восстановления металла не только при стандартных условиях, но и при температурах и концентрациях, заметно отличающихся от стандартных. Например, при 1500K $\Delta G^\circ_{1500} = +296,3$ кДж, следовательно, реакция термодинамически невозможна.

Аналогичный вывод можно сделать из рассмотрения диаграммы Эллинхэма (рис.24). Зависимость (ΔG°_T от T) для реакции образования Cr_2O_3 находится гораздо ниже, чем графики для реакции образования CO (пунктирные линии на рис. 24). То есть хром более активный восстановитель и не может восстанавливаться углеродом или монооксидом углерода.

Для металлов, не восстанавливаемых ни углем, ни оксидом углерода (II), применяются более сильные восстановители — активные металлы или приходится прибегать к электролитическому восстановлению. Эти восстановители обходятся, однако, дороже, чем углерод.

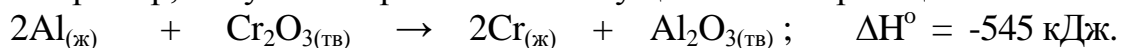
Наиболее пригодны для этой цели магний или алюминий, которые в процессе восстановления этих элементов сами превращаются в оксиды. Оксиды металлов являются твердыми веществами. Оставаясь в реакционной смеси, они могут загрязнять продукты реакции — металлы — в отличие от газообразных CO_2 и CO, которые выводятся из зоны реакции. Однако большое количество выделяющегося тепла приводит к расплавлению металлов, что обеспечивает высокую скорость реакции. Кроме того, оксиды металлов и восстановленные металлы обычно нерастворимы друг в друге и имеют различную плотность, что позволяет проводить их разделение.

Термитный процесс, иначе называемый *алюмотермией* или *процессом Гольдшмидта*, при котором в качестве восстановителя используется **металлический алюминий**, является чрезвычайно удобным методом получения небольших количеств металлов групп IVB—VIIIВ из их оксидов.



Оценить вероятность осуществления реакции в алюмотермическом процессе Гольдшмидта можно, принимая во внимание относительную величину ΔH° , ΔS° и температуру T. Поскольку термитная реакция не сопровождается существенными структурными превращениями, ΔS° должно мало отличаться от нуля. Следовательно, эта реакция определяется большим отрицательным значением энтальпии, обуславливающим отрицательную величину $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$. Алюминий может восстанавливать все металлы, характеризующиеся более положительным значением $\Delta G^\circ_{\text{Тобр } Me_2O_n}$, и для которых на диаграмме Эллинхэма (рис.24) зависимость (ΔG°_T от T) находится выше аналогичной зависимости для алюминия.

Например, получение хрома можно осуществить по реакции

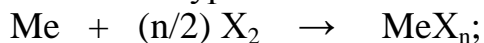


Поскольку $\Delta S^\circ = -39,2$ Дж/К для этой реакции невелика, а ΔH° — большая отрицательная величина, изменение свободной энергии Гиббса тоже

отрицательная величина: $\Delta G_T^\circ = [-545 - T \cdot (-0,0394)]$ кДж. Следовательно, реакция протекает самопроизвольно в широком интервале температур. К аналогичному выводу приходим из рассмотрения диаграммы Эллинхэма (рис.24), так как зависимость (ΔG_T° от T) для хрома находится выше аналогичной зависимости для алюминия. Как только эта экзотермическая реакция начинается, в ней выделяется столько тепла, что алюминий расплавляется. Это увеличивает его контакт с восстанавливаемым оксидом, и в результате реакции образуется жидкий восстановленный металл, который стекает с твердого оксида и таким образом самоочищается.

5.4.5. Восстановление галогенидов металлов

Диаграмму Эллинхэма можно построить для сульфидов и галогенидов. Такой график представлен на рис. 26 для систем галогенидов, образующихся в соответствии с уравнением



$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{T(\text{обр})}^\circ \text{MeX}_n = (\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ).$$

Магний и кальций и для этих систем оказываются эффективными восстановителями, так как они образуют более устойчивые галогениды. Линии, соответствующие реакциям образования их галогенидов, находятся на диаграмме (рис. 26) ниже, чем для других металлов.

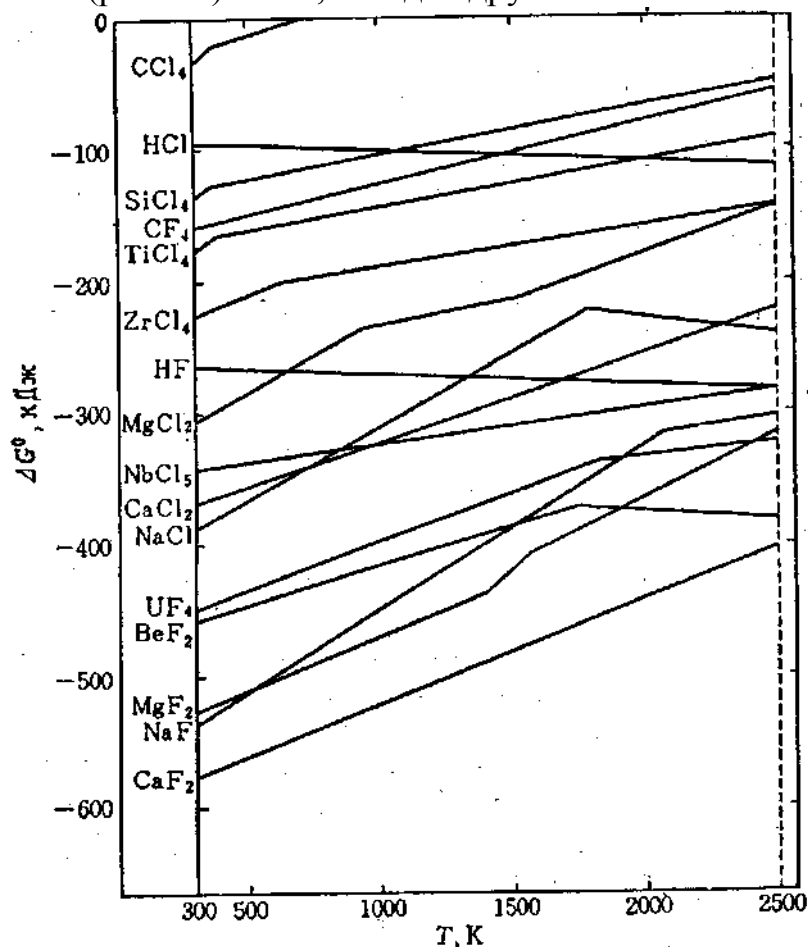
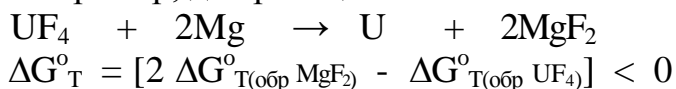


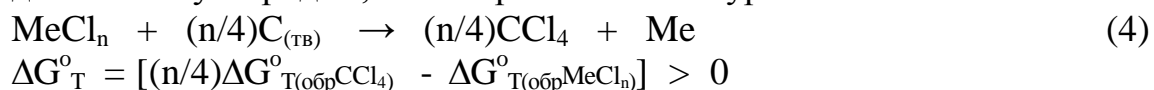
Рис.26. Зависимость изменения энергии Гиббса для реакций образования галогенидов металлов от температуры

Следовательно, магний и кальций способны восстановить металлы из галогенидов, поскольку реакции протекают с уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_T < 0$).

Например, для реакции



Для восстановления металлов из галогенидов углерод непригоден, образующиеся из него продукты – CCl_4 и CF_4 – менее устойчивы, чем галогениды металлов, и характеризуется большим значением $\Delta G^\circ_{T(\text{обр.})}$. Изменение свободной энергии Гиббса, например для реакции восстановления хлорида металла углеродом, можно рассчитать по уравнению



Поскольку $\Delta G^\circ_T > 0$ и зависимость (ΔG°_T от T) для образования CCl_4 и CF_4 находятся выше аналогичных зависимостей для галогенидов металлов (рис. 26), реакция (4) термодинамически невозможна.

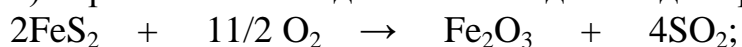
При построении графика (рис. 26) не учитывалась возможность протекания других реакций, поэтому с элементами, легко образующими оксиды и нитриды, процесс необходимо вести в условиях отсутствия воздуха. Так, восстановление хлорида титана магнием проводят в токе аргона, а восстановление тетрахлорида кремния цинком — в системе, исключаяющей контакт с воздухом.

5.4.6. Получение металлов из сульфидов

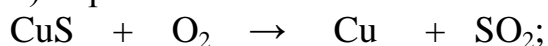
Обогащение сульфидных руд проводят, как правило, методом флотации или седиментации. Например, медь чаще всего обнаруживают в природе в рыхлых силикатных скальных породах в виде сульфида меди CuS . Предложен следующий способ обогащения медной руды. Сульфид меди(II) – CuS – имеет значительно большую плотность, чем большинство силикатов. Поэтому в данном случае можно применить метод седиментации. Чаще для этого используется процесс флотации, при котором с помощью детергентов и пенящих устройств образуется пена, к пузырькам которой прилипают частицы CuS , а силикаты оседают на дно. Пена, содержащая CuS , удаляется в специальные отстойники, где CuS постепенно оседает, и таким образом получают обогащенную руду (рис. 26).

После обогащения при переработке сульфидных руд на первой стадии сульфиды переводят в оксиды путем обжига в специальных печах. Большинство сульфидов при нагревании на воздухе подвергается одной из следующих трех реакций:

1) образование оксида металла и диоксида серы:



2) образование металлического элемента и диоксида серы:

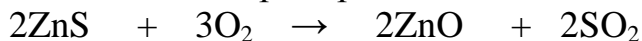


3) разложение на элементы:

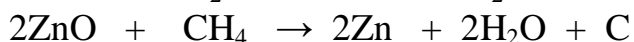
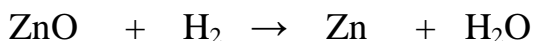
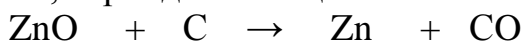


Сера затем может сгорать на воздухе до SO_2 .

В промышленности ртуть, медь, свинец и серебро иногда получают сразу в виде металла путем нагревания их сульфидов, обнаруживаемых в природе. Другие более активные металлы обычно предварительно получают в виде оксидов, а затем уже восстанавливают полученные оксиды углем или другим восстановителем. Например:



Металлический цинк образуется термическим (выше 900°C) восстановлением оксида цинка углеродом, монооксидом углерода, водородом, метаном, карбидом кальция:



Чтобы избежать окисления металлического цинка, температура кипения которого равна 906°C , восстановление оксида цинка проводят без доступа воздуха и конденсация паров цинка осуществляется как можно быстрее.

5.4.7. Получение металлов электролизом

Процесс электролиза осуществляется под воздействием внешней электрической энергии. Электрическую энергию получают от аккумуляторной батареи или от другого источника постоянного тока. Он играет роль «электронного насоса», нагнетающего электроны на один электрод и удаляющего их с другого электрода. При удалении электронов с электрода на нем создается положительный заряд, при нагнетании электронов на электрод – отрицательный заряд. Генератор тока обеспечивает необходимую для осуществления электролиза свободную энергию. Жидкое состояние вещества (расплав или раствор), электролиз которого осуществляется, позволяет ионам перемещаться от одного электрода к другому. Генератор электрического тока обеспечивает высокую концентрацию электронов на катоде, и ионы металлов могут перемещаться в направлении к катоду, где они присоединяют электроны и восстанавливаются до свободного металла. Отрицательные ионы соединения, подвергаемого электролизу, обычно окисляются до соответствующего элемента на аноде и отдают электроны во внешнюю цепь. Эти электроны снова перекачиваются генераторами на катод, где образуется металл. Электролиз представляет собой метод, при котором электроны удаляют из одного вещества на аноде и передают их другому веществу на катоде.

Электролизом обычно получают вещества с очень высокими значениями (например, фтор, кислород), а также вещества с очень низкими значениями окислительно - восстановительных потенциалов (например, щелочные, щелочно-земельные металлы). Вещества с промежуточными значениями окислительно - восстановительных потенциалов могут обмениваться электронами друг с другом, как в термитном процессе, и, следовательно, могут быть получены химическими способами.

Реакция восстановления и стандартные электродные потенциалы

Поскольку реакции восстановления проводятся в самых различных условиях и даже в неодинаковых состояниях (фазах), сопоставление легкости или трудности восстановления не вполне правомерно. Чтобы иметь универсальный критерий сравнения, пользуются стандартными окислительно-восстановительными (электродными) потенциалами металлов.

В табл. 21 представлены стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы для реакций, протекающих в водном растворе и выражаемых общим уравнением



Независимо от температуры электродный потенциал и изменение свободной энергии Гиббса можно связать соотношением

$$\Delta G^0 = -nF \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}},$$

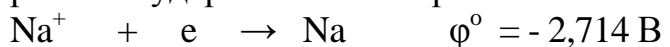
где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ - окислительно-восстановительный (электродный) потенциал электрохимической системы (5), измеренный относительно стандартного «водородного электрода» ($\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$) в вольтах (В).

Если $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ положительно, то в результате восстановления под действием тока величина ΔG^0 уменьшается, если же $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ отрицательно, то ΔG^0 возрастает. Чем больше модуль отрицательной величины $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, тем труднее происходит восстановление металла.

Таким образом, легкость протекания реакций восстановления можно оценить по величине стандартного окислительно-восстановительного (электродного) потенциала металла. Элементы подгрупп IA, IIA, IIIB, а также Al, которые характеризуются значением $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < -2,0$ В, нельзя получить электролизом водных растворов, их получают электролизом расплавов солей. При электролизе водных растворов солей активных металлов, таких как, например, Na, Mg, Al, характеризующихся отрицательными значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, вместо соответствующего металла на катоде восстанавливается вода и образуется водород. Электролизом водных растворов можно получать металлы, у которых $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > -1,0$ В.

Рассмотрим, как получают активные металлы - **натрий и алюминий**. Промышленных методов их получения с помощью химических восстановителей не существует. Если такие методы и предлагали, то все они оказывались либо неэкономичными, либо невозможными с точки зрения термодинамики.

Все эти элементы имеют небольшие потенциалы ионизации и отрицательные значения окислительно-восстановительных потенциалов $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ в водных растворах, что указывает на их относительно низкую способность приобретать и удерживать электроны.



Записанные выше полуреакции, эндотермические ($\Delta H^0 > 0$) и должны характеризоваться отрицательными энтропийными эффектами ($\Delta S^0 < 0$). Такие

реакции не могут осуществляться самопроизвольно, так как изменение свободной энергии Гиббса положительно: $\Delta G^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}) > 0$.

Таблица 21

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах при 25°C

| Электрод | Электродная реакция | φ° , В |
|--|--|-----------------------|
| Li ⁺ /Li | Li ⁺ +e=Li | -3,045 |
| K ⁺ /K | K ⁺ +e=K | -2,925 |
| Cs ⁺ /Cs | Cs ⁺ +e=Cs | -2,923 |
| Ra ²⁺ /Ra | Ra ²⁺ +2e=Ra | -2,916 |
| Ba ²⁺ /Ba | Ba ²⁺ +2e=Ba | -2,906 |
| Ca ²⁺ /Ca | Ca ²⁺ +2e=Ca | -2,866 |
| Na ⁺ /Na | Na ⁺ +e=Na | -2,714 |
| La ³⁺ /La | La ³⁺ +3e=La | -2,522 |
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ +2e=Mg | -2,363 |
| [Al(OH) ₄] ¹⁻ /Al | [Al(OH) ₄] ¹⁻ +3e=Al+4OH ⁻ | -2,336 |
| Be ²⁺ /Be | Be ²⁺ +2e=Be | -1,847 |
| Al ³⁺ /Al | Al ³⁺ +3e=Al | -1,662 |
| Ti ²⁺ /Ti | Ti ²⁺ +2e=Ti | -1,628 |
| [Zn(OH) ₄] ²⁻ /Zn | [Zn(OH) ₄] ²⁻ +2e=Zn+4OH ⁻ | -1,255 |
| V ²⁺ /V | V ²⁺ +2e=V | -1,186 |
| Mn ²⁺ /Mn | Mn ²⁺ +2e=Mn | -1,180 |
| Cr ²⁺ /Cr | Cr ²⁺ +2e=Cr | -0,913 |
| [Sn(OH) ₄] ²⁻ /Sn | [Sn(OH) ₄] ²⁻ +2e=Sn+4OH ⁻ | -0,790 |
| Zn ²⁺ /Zn | Zn ²⁺ +2e=Zn | -0,763 |
| Cr ³⁺ /Cr | Cr ³⁺ +3e=Cr | -0,744 |
| S ⁰ /S ²⁻ | S ⁰ +2e=S ²⁻ | -0,51 |
| Fe ²⁺ /Fe | Fe ²⁺ +2e=Fe | -0,440 |
| Cd ²⁺ /Cd | Cd ²⁺ +2e=Cd | -0,403 |
| Co ²⁺ /Co | Co ²⁺ +2e=Co | -0,277 |
| Ni ²⁺ /Ni | Ni ²⁺ +2e=Ni | -0,250 |
| Sn ²⁺ /Sn | Sn ²⁺ +2e=Sn | -0,136 |
| Pb ²⁺ /Pb | Pb ²⁺ +2e=Pb | -0,126 |
| Fe ³⁺ /Fe | Fe ³⁺ +3e=Fe | -0,036 |
| H ⁺ /H ₂ | H ⁺ +e=1/2 H ₂ | 0 |
| Bi ³⁺ /Bi | Bi ³⁺ +3e=Bi | +0,01 |
| Cu ²⁺ /Cu | Cu ²⁺ +2e=Cu | +0,337 |
| O ₂ /OH ⁻ | 1/2 O ₂ +H ₂ O+2e=2OH ⁻ | +0,401 |
| Cu ⁺ /Cu | Cu ⁺ +e=Cu | +0,521 |
| I ₂ /I ⁻ | 1/2 I ₂ +e=I ⁻ | +0,535 |
| Ag ⁺ /Ag | Ag ⁺ +e=Ag | +0,799 |
| Hg ²⁺ /Hg | Hg ²⁺ +2e=Hg | +0,854 |
| Pd ²⁺ /Pd | Pd ²⁺ +2e=Pd | +0,987 |
| Br ₂ /Br ⁻ | 1/2 Br ₂ +e=Br ⁻ | +1,065 |
| Pt ²⁺ /Pt | Pt ²⁺ +2e=Pt | +1,2 |
| Cl ₂ /Cl ⁻ | 1/2 Cl ₂ +e=Cl ⁻ | +1,359 |
| Au ³⁺ /Au | Au ³⁺ +3e=Au | +1,498 |
| Au ⁺ /Au | Au ⁺ +e=Au | +1,691 |
| F ₂ /F ⁻ | 1/2 F ₂ +e=F ⁻ | +2,87 |

При электролизе водных растворов солей Na, Mg, Al на катоде вместо металлов выделяется водород, поскольку вода является более сильным окислителем и легче восстанавливается. Поэтому наиболее экономичным способом получения чистых Na, Mg, Al является электролиз расплавов их соединений. На рис. 27 и 28 показаны схемы типичных промышленных установок для получения натрия и алюминия.

Промышленное получение натрия

Расплавленный хлорид натрия NaCl подвергают электролизу в специальном электролизере, называемом электролизером Даунса. Этот электролизер представляет собой футерованный огнеупорным кирпичом стальной сосуд. Анодом служит стержень из искусственного графита, а катодом стальной цилиндр. В верхней части цилиндра имеется устройство для сбора хлора. Катод окружен металлической сеткой. Выделившийся в катодном пространстве металлический натрий подается в коллектор. Электролизер Даунса, показанный на рис. 27, сконструирован таким образом, чтобы Na и Cl₂ не могли вступать в контакт друг с другом и снова образовывать NaCl. Кроме того, предусмотрено, чтобы Na не вступал в контакт с воздухом и не образовывал оксид. К NaCl добавляют CaCl₂, что позволяет понизить его температуру плавления (для чистого NaCl она равна 804°C) приблизительно до 600°C.

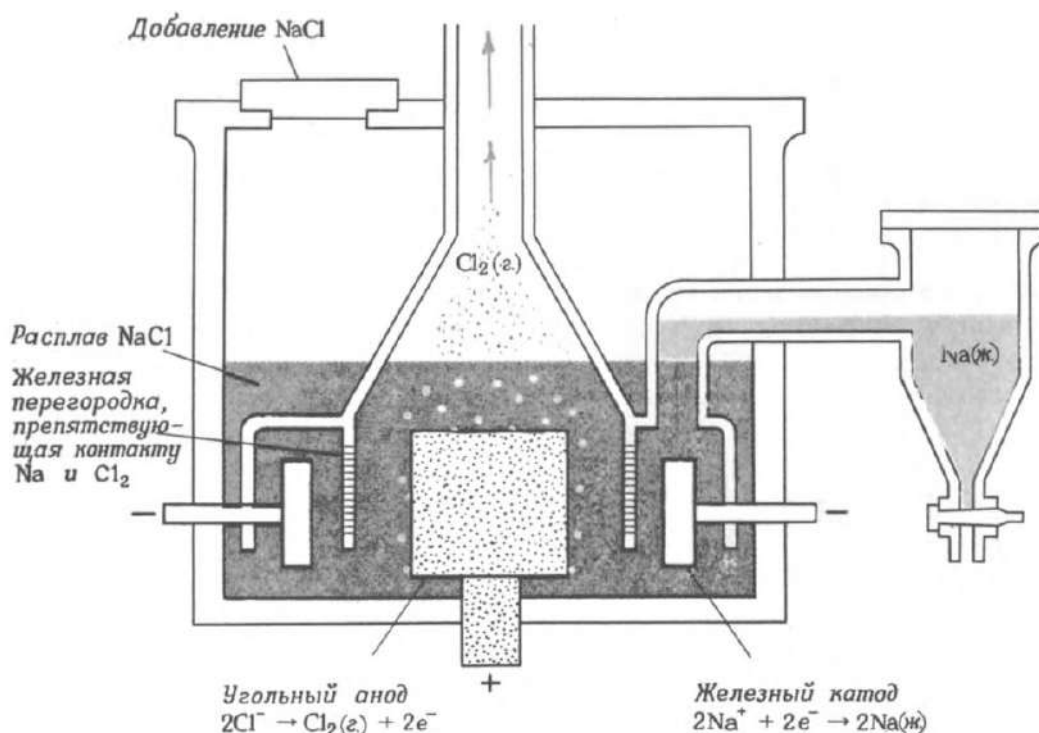
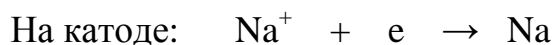


Рис. 27. Схематическое изображение электролизера Даунса для получения натрия и хлора из расплава хлорида натрия

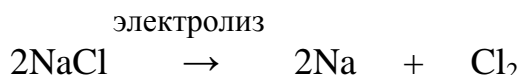
При электролизе расплавленного NaCl ионы Na⁺ присоединяют электроны на отрицательном электроде — катоде — и восстанавливаются. По мере уменьшения концентрации ионов Na⁺ вблизи катода к нему мигрируют

дополнительные ионы Na^+ . Аналогично происходит перемещение ионов Cl^- к положительному электроду - аноду, где они окисляются.

Электролиз расплавленного хлорида натрия идет по схеме



При электролизе расплавленного хлорида натрия (температура 801°) на катоде осаждается металлический натрий, а на аноде выделяется хлор по реакции:



Недостаток последнего метода заключается в том, что при высокой температуре электролита значительная часть натрия теряется при испарении, и при этом аппаратура очень быстро корродирует. Натрий собирают без доступа воздуха во избежание его окисления.

В процессе производства натрия одновременно получают хлор, который образуется в результате окисления на аноде (графитовый стержень). В промышленности невозможно применение химического окислителя, способного отобрать электроны у хлорид-ионов с образованием молекулярного хлора.

Промышленное получение металлического алюминия

Для получения металлического алюминия восстановление Al_2O_3 углем не применяется, так как в этом случае образуется карбид алюминия Al_4C_3 . Электролиз водных растворов солей алюминия невозможен, так как ион Al^{3+} более активен, чем ион H_3O^+ , и на катоде из водных растворов выделяется водород, который образуется вследствие восстановления H_3O^+ .

Для промышленного получения алюминия используют электролитический процесс, называемый процессом Холла. Ч. Холл приступил к исследованию проблемы восстановления алюминия примерно в 1885 г. До того как Холл разработал электролитический процесс, алюминий получали химическим восстановлением, используя в качестве восстановителей натрий или калий. Получаемый этим способом алюминий был очень дорогим металлом. Так, в 1852 г. стоимость фунта алюминия в США составляла 545 долларов. Почти одновременно аналогичное открытие сделал во Франции Поль Эру. Суть открытия заключалась в том, что Al_2O_3 растворяется в криолите - редком минерале, который добывали из небольших залежей в Гренландии - образуя токопроводящий раствор. Открытие Холла и Эру сделало возможным промышленное получение алюминия в больших масштабах. Алюминий стал широко распространенным и всем известным металлом.

В этом процессе сырьем служит оксид алюминия - Al_2O_3 , добываемый в виде минерала боксита. После предварительной очистки Al_2O_3 растворяют в расплавленном криолите, в результате чего образуется раствор, проводящий электрический ток. Расплавленную смесь подвергают электролизу на угольных электродах.

В промышленности металлический алюминий получают электролизом раствора чистого Al_2O_3 (или очищенного боксита, в котором примеси не должны превышать 0,2% SiO_2 , 0,04% Fe_2O_3 и 0,06% Na_2O) в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с добавкой (максимально 20%) фторида кальция CaF_2 при температуре 950—980°.

Для получения 1 т алюминия электролитическим методом расходуют 1,90—2 т оксида алюминия, 40—60 кг криолита, 20—40 кг других фторидов (например, AlF_3), 20—40 кг анодного угля и 17000—22000 кВт·ч электроэнергии.

Криолит нужен как растворитель оксида алюминия. В то же время вместе с фторидом кальция он позволяет поддерживать в электролитической ванне температуру плавления ниже 1000°. Кроме того, добавки снижают плотность электролита — металлический алюминий собирается на дне ванны. Оксид алюминия - Al_2O_3 (плавится при 2050°) образует с криолитом и фторидом кальция эвтектические сплавы, которые в зависимости от состава плавятся при 868° или около 960°. Для электролиза берут смесь Al_2O_3 — $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ — CaF_2 , которая плавится около 950 °С.

Современные электролизеры имеют большую емкость и токовую нагрузку до 60000 — 100000 а при напряжении 4 — 5 В. Изнутри электролизер (рис. 28) выложен графитовыми блоками, так как расплавленные фториды при высокой температуре растворяют обычную огнеупорную футеровку. Угольные блоки у основания электролизера вместе с расплавленным алюминием служат катодом, а анод состоит из 12—14 кубических угольных брусков, которые по мере окисления с образованием CO и CO_2 опускаются.

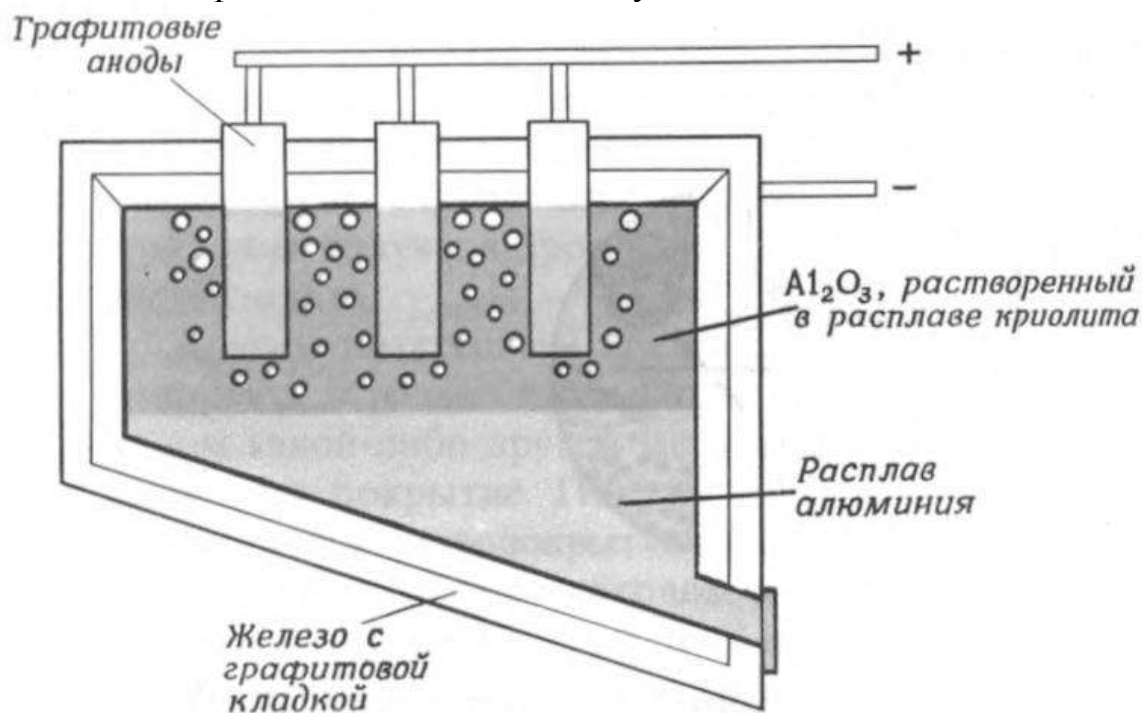


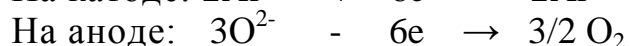
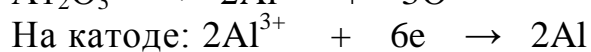
Рис. 28. Электролизер для получения алюминия по методу Холла

Поскольку расплав алюминия имеет большую плотность, чем расплав смеси $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и Al_2O_3 , металл скапливается в нижней части электролизера.

Сначала в электролизер вводится криолит и фторид кальция. После их расплавления теплом, которое выделяется при пропускании электрического тока, добавляют чистый Al_2O_3 (или очищенный боксит).

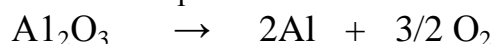
Относительно электролитических процессов в расплаве (криолит — оксид алюминия), который содержит ионы Al^{3+} , Na^+ , $[\text{AlF}_6]^{3-}$, F^- , O^{2-} , существует целый ряд гипотез, причем каждая из них предполагает, что первоначально разлагается или оксид алюминия, или фторид алюминия, или фторид натрия, или оксид натрия.

Так как из компонентов расплава (криолит — глинозем) оксид алюминия обладает самым низким потенциалом разложения, считают, что глинозем — Al_2O_3 , диссоциированный на ионы Al^{3+} и O^{2-} , при электролизе разлагается первым.



Суммарное уравнение реакции

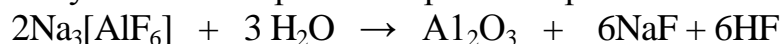
электролиз



Анодные угольные блоки взаимодействуют с выделяющимся на анодах кислородом, образуя CO и CO_2 . При этом процессе быстро расходуется материал электродов, их все время приходится заменять. Образующийся в небольшом количестве на анодах элементарный фтор реагирует с углеродом анодов и образует летучий CF_4 , разлагает Al_2O_3 с образованием AlF_3 и кислорода. Когда электролит обедняется оксидом алюминия, концентрация Al_2O_3 падает до 1—2%, в слое, непосредственно примыкающем к аноду (он обогащен AlF_3), начинается анодный эффект: возникают яркие искры электрических дуг. Эффект пропадает при добавлении оксида алюминия.

Во время электролиза металлический алюминий периодически удаляется со дна электролизера, меняются или наращиваются аноды, загружается электролизер и корректируется электролит, чтобы соотношение концентраций NaF и AlF_3 оставалось равным 3:1. Алюминий из электролизера удаляют не полностью, оставляя тонкий слой, который защищает дно от коррозии и образует гладкую катодную поверхность.

Расплавленный металлический алюминий частично реагирует с диспергированным в электролите углем, образуя карбид алюминия Al_4C_3 . Присутствие влаги в исходном сырье нежелательно, так как вода гидролизует смесь. Криолит при этом разлагается:



Вследствие этого изменяются и электродные процессы: на катоде выделяется водород, а на аноде — фтор.

5.5. Рафинирование (очистка) металлов

После получения металла из руды может оказаться необходимой его дальнейшая очистка. Очистка (рафинирование) металла может быть проведена различными физическими или химическими методами.

5.5.1. Перегонка

Физические способы очистки, или рафинирования, металлов включают **перегонку, например рафинирование ртути**. Этот метод основан на различии летучестей очищаемого металла и имеющихся в нем примесей. Исходный металл загружается в специальный сосуд, соединенный с вакуум-насосом, после чего нижняя часть сосуда нагревается. В ходе перегонки на холодных частях сосуда осаждаются либо примеси, если они более летучи, чем основной металл, либо очищенный металл, если примеси менее летучи. Процесс ведется при непрерывной откачке воздуха, так как присутствие даже небольших количеств кислорода приводит к окислению поверхности расплавленного металла и тем самым к торможению процесса испарения.

5.5.2. Удаление примесей и изменение состава

Чугун содержит множество примесей, которые придают ему высокую хрупкость и низкое сопротивление разрыву. Поэтому чугун находит мало применений. Большую часть чугуна превращают в сталь, причем свыше половины этого количества - в кислородных конвертерах. Схема кислородного конвертера показана на рис. 29.

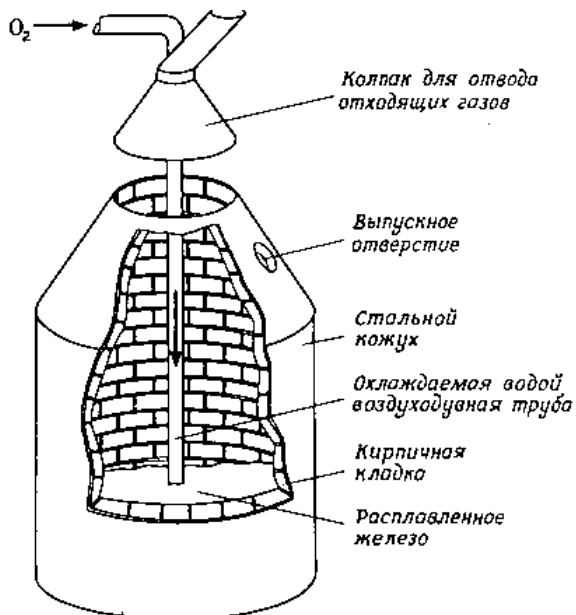


Рис. 29. Схематическое изображение кислородного конвертера для выплавки стали из чугуна

Конвертер обычно устанавливают таким образом, чтобы его можно было наклонять и выливать сталь из выпускного отверстия. В среднем такие конвертеры имеют диаметр 2,5 – 3 м и емкость 30 – 300 т.

В кислородно-конвертерном процессе в расплавленное железо добавляют известняк, который образует шлак, содержащий фосфор и кремний. При

продувании через расплавленное железо кислорода под высоким давлением в нем выгорают примеси серы и углерода. После этого в железо можно добавлять небольшие контролируемые количества углерода и других легирующих добавок в зависимости от того, какой сорт стали требуется получить. Небольшие примеси углерода повышают твердость и прочность стали.

5.5.3. Электрорафинирование

Губчатая медь, получаемая выплавкой из медных руд, имеет чистоту приблизительно 99%. Она содержит небольшие примеси мышьяка, сурьмы, серебра, золота и других металлов. Некоторые примеси существенно уменьшают электропроводность меди. Например, содержание всего 0,03% мышьяка снижает электропроводность меди на 14%. Поэтому медь для электротехнических целей должна быть очень чистой.

Рафинирование меди осуществляется электролитическим способом в электролизере, представленном на рис. 30.

Губчатую медь помещают в электролизер и делают анодом. Тонкие листы чистой меди играют роль катода; электролитом служит водная смесь H_2SO_4 и CuSO_4 . При пропускании электрического тока медь растворяется на аноде и осаждается на катоде.

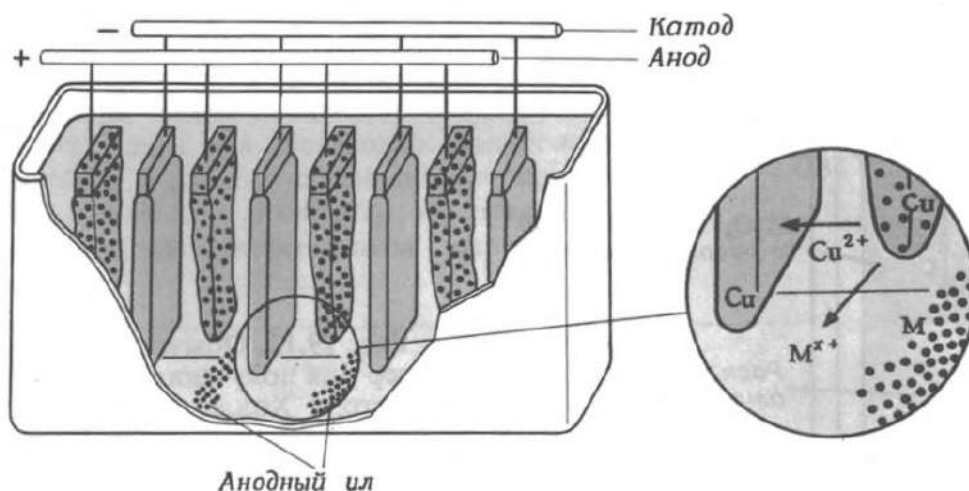
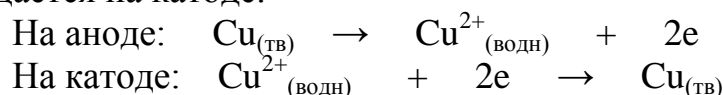


Рис. 30. Электролизер для рафинирования меди

Анодные пластины из неочищенной меди постепенно растворяются, а катодные пластины из очищенной меди наращиваются. M^{x+} - катионы активных металлов (Zn, Pb и др.); М – неактивные металлы (Ag, Au и др.).

Такие металлы, как цинк и железо, которые окисляются легче, чем медь, вместе с ней растворяются на аноде. Поскольку они восстанавливаются труднее, чем медь, тщательно регулируя напряжение (0,3 – 0,5 В) электролитической ячейки, можно предотвратить их осаждение на катоде. Такие металлы, как серебро и золото, которые окисляются труднее, чем медь, не растворяются на аноде. По мере растворения меди они падают с анода и скапливаются под ним на дне ванны в виде «анодного ила». «Анодный ил»

периодически извлекают из электролитической ванны в процессе ее очистки. Он служит важным источником получения золота и серебра.

Электролитическое рафинирование сырого алюминия проводится в расплавах, а не в водном растворе. Схема электролизера, применяемого для рафинирования алюминия, приведена на рис. 31.

Металлический алюминий, полученный электролизом, содержит 98,5—99,8 % алюминия, механические примеси (электролит, окись алюминия, уголь, иногда карбид алюминия) и сплавы с элементами, которые встречаются в алюминиевых рудах (Fe, Si, Ti, Cu). Механические примеси и адсорбированные газы можно удалить переплавкой сырого алюминия, а железо, кремний, титан и медь удаляют электролитическим рафинированием.

Анодом служит сплав сырого алюминия с медью (этот сплав имеет большую плотность, чем сплав чистого алюминия), а катодом служит чистый электролитический алюминий. В качестве электролита применяется смесь: 23% AlF_3 , 17% NaF и 60% BaCl_2 , плотность которой меньше плотности сплава $\text{Al} - \text{Cu}$ и больше плотности чистого алюминия. Электролизер футерован магнезитом.

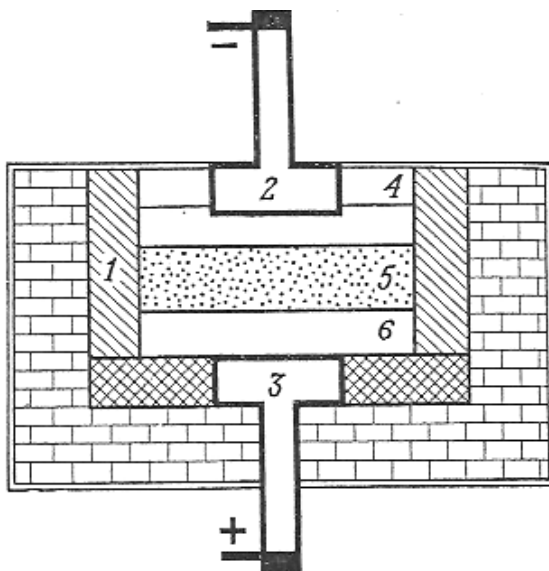


Рис. 31. Схема электролизера для рафинирования алюминия:

1 — магнезитовая футеровка; 2 — угольный катодный блок (проводник тока); 3 — анодный угольный блок (проводник тока); 4 — катод из чистого алюминия; 5 — электролит; 6 — анод из сплава $\text{Al} - \text{Cu}$

Метод электролитического рафинирования алюминия называют трехслойным: анод расположен на дне ванны, на его поверхности находится электролит, а сверху плавает катод. Анод и катод включены в электрическую цепь графитовыми стержнями. Электролитическое рафинирование проводят при температуре 700—750°. В ванну периодически вводят неочищенный алюминий, а на поверхности, над слоем криолита, выделяется чистый алюминий. При электролитическом рафинировании получают алюминий чистоты 99,9%.

5.5.4. Получение металлов высокой чистоты

В связи с развитием новых отраслей техники потребовались металлы, обладающие очень высокой чистотой. Например, для надежной работы ядерного реактора необходимо, чтобы в расщепляющихся материалах такие «опасные» примеси, как бор, кадмий и другие, содержались в количествах, не превышающих миллионных долей процента. Чистый цирконий — один из лучших конструкционных материалов для атомных реакторов — становится совершенно непригодным для этой цели, если в нем содержится даже незначительная примесь гафния. В используемом в качестве полупроводника германии допускается содержание не более одного атома фосфора, мышьяка или сурьмы на десять миллионов атомов металла. В жаропрочных сплавах, широко применяемых, например, в ракетостроении, совершенно недопустима даже ничтожная примесь свинца или серы. Для высокой степени очистки веществ используются следующие методы.

Зонная плавка используется для очистки кремния или германия, широко применяемых в полупроводниковой технике. Зонной плавке подвергают металл, прошедший предварительную очистку, содержание примесей в нем уже невелико, так что основной металл и примеси образуют гомогенный твердый раствор. Зонная плавка заключается в том, что вдоль слитка (в форме стержня) подвергаемого очистке металла медленно перемещают спиральный нагреватель (рис. 32). Тот участок (зона) бруска, который находится в данный момент в печи, плавится. Расплавленная жидкая зона перемещается вдоль слитка от начала бруска к его концу. При движении бруска через кольцевую печь происходит плавление металла у передней границы зоны и кристаллизации его у задней границы. При этом состав образующихся кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом, отличается от состава расплава.



Рис. 32. Очистка металла зонной плавкой

Примеси одних металлов концентрируются в расплавленной зоне и перемещаются вместе с ней к концу бруска. Примеси других металлов концентрируются в образующихся кристаллах, остаются за движущейся зоной и при неоднократном повторении процесса перемещаются к началу бруска. В результате средняя часть бруска получается наиболее чистой; ее вырезают и используют. Зонную плавку применяют для очистки не только металлов, но и других веществ.

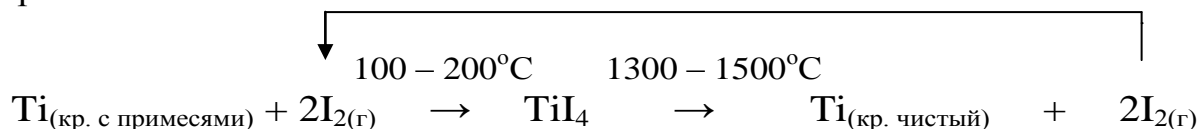
Термическое разложение летучих соединений металла

Карбонильный процесс. Этот метод применяется для получения высокочистых никеля и железа. Подлежащий очистке никель нагревают в атмосфере оксида углерода (II), находящегося под давлением около 20 МПа. При этом никель взаимодействует с CO, образуя летучий тетракарбонил никеля - $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ - температура кипения которого $T_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}$. Содержащиеся в исходном металле примеси в реакцию не вступают. Образовавшийся $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ отгоняют, а затем нагревают до более высокой температуры. В результате карбонильный комплекс разрушается с выделением высокочистого металла.



При очистке железа аналогичным образом осуществляется процесс синтеза и последующего разложения пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ($T_{\text{кип}} = 105^\circ\text{C}$).

Йодидный способ дает возможность получать титан, цирконий и некоторые другие металлы высокой чистоты. Рассмотрим этот процесс на примере титана.



Исходный металл в виде порошка нагревается до $100\text{—}200^\circ\text{C}$ с небольшим количеством йода в герметичном аппарате. В аппарате натянуты титановые нити, нагреваемые электрическим током до $1300\text{—}1500^\circ\text{C}$. Титан (но не примеси) образует с йодом летучий йодид - TiI_4 , который разлагается на раскаленных нитях. Выделяющийся чистый титан осаждается на них. А йод образует с исходным металлом новые порции йодида; процесс идет непрерывно до переноса всего металла на титановые нити.

Контрольные вопросы

1. Какой величиной выражается среднее содержание химического элемента на Земле?
2. Какие элементы являются наиболее распространенными в земной коре?

3. На какие классы (по классификации Гольдшмидта В.М.) подразделяют элементы по их химическому состоянию в природе?
4. В каких группах периодической системы находятся сидерофильные элементы?
5. В каких группах периодической системы находятся халькофильные элементы?
6. В каких группах периодической системы находятся литофильные элементы?
7. В виде каких соединений находятся металлы в природе?
8. Из каких этапов состоит процесс получения металла?
9. Какими способами можно провести обогащение руды?
10. Как классифицируют способы получения простых веществ?
11. Как классифицируют процессы получения металлов по способу их проведения?
12. Какими методами получают самородные металлы?
13. Какие восстановители используют для получения металлов из оксидов металлов?
14. Какие металлы получают карботермией?
15. Как получают железо?
16. Какие металлы получают алюмотермией?
17. Какие восстановители используют для получения металлов из галогенидов металлов?
18. Какими способами получают металлы из сульфидных руд?
19. Какие металлы можно получить электролизом водных растворов?
20. Какие металлы получают электролизом расплавов?
21. Как получают натрий?
22. Как получают алюминий?
23. Какими способами можно провести рафинирование металлов?
24. Как проводят электрорафинирование меди?
25. Как проводят электрорафинирование алюминия?
26. Какими способами получают металлы высокой чистоты?
27. Что такое «зонная плавка»?
28. Какими способами термического разложения летучих соединений получают высокочистые металлы?

6. Экспериментальная часть

6.1. Общие рекомендации для подготовки к лабораторным занятиям

Выполнение лабораторных работ призвано способствовать более глубокому усвоению студентами теоретического курса, приобретению навыков в проведении химических экспериментов, умению обобщать полученные данные и кратко излагать их в виде отчета.

Необходимым условием успешного качественного усвоения пройденного материала является самостоятельное и сознательное выполнение лабораторных

работ. При этом важной и существенной частью работы является домашняя подготовка по учебникам, методическим пособиям и руководствам.

С первых дней работы в лаборатории студент должен приучать себя к аккуратности и вниманию, отсутствие которых бывает причиной искажения результатов эксперимента, а также может привести к несчастным случаям.

При выполнении практических работ все наблюдения следует записывать в специальную тетрадь – лабораторный журнал непосредственно после каждого опыта. Не следует делать записи в черновиках и на отдельных листочках бумаги, так как они могут легко затеряться. По окончании опытов необходимо составить отчет о выполненной работе. Отчет должен содержать:

- титульный лист (образец оформления титульного листа отчета смотри в приложении);

- цель работы;
- краткое изложение теории;
- приборы и реактивы;
- номер и название опыта;
- условия и особенности протекания реакции;
- полученные результаты, наблюдаемые эффекты;
- уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионной формах;
- объяснения и выводы.

Отчет может быть оформлен либо в описательной форме, либо в форме таблицы на двух развернутых страницах:

Лабораторная работа № _____

Тема: _____

Опыт: _____

| Условия опыта | Наблюдения | Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде | Выводы |
|---------------|------------|--|--------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

6.2. Основные правила безопасной работы в химической лаборатории

- Соблюдение порядка, чистоты, тишины, дисциплины;
- выполнение только порученных преподавателем работ;
- перед выполнением работы необходимо ознакомиться с заданием, оборудованием, реактивами;
- работа выполняется на отведенном рабочем месте в спецодежде – халате;

- в лаборатории запрещается работать одному, принимать пищу, курить, загромождать рабочее место, оставлять работающие приборы без присмотра, включать приборы, не относящиеся к данной работе;
- реактивы, предназначенные для общего пользования, нельзя уносить на свое рабочее место; пипетки после отбора необходимого количества реактива следует немедленно возвращать в реактивную склянку;
- остатки реактивов и продуктов реакции сливать только в специальный слив; категорически запрещается сливать их в раковину и общую канализацию;
- следует экономно расходовать реактивы, электричество, воду; аккуратно и осторожно обращаться с химической посудой и приборами;
- при нагревании растворов в пробирке необходимо пользоваться держателем, отверстие пробирки должно быть обращено внутрь вытяжного шкафа;
- все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, вредных паров и газов, а также концентрированных кислот и щелочей, разрешается проводить только в вытяжном шкафу;
- по окончании работы необходимо вымыть посуду, убрать рабочее место, выключить электронагревательные приборы, воду и вымыть руки с мылом;

ВНИМАНИЕ! О любых происшествиях немедленно сообщить преподавателю или лаборанту, которые ликвидируют опасность и окажут первую помощь;

- при воспламенении горючей жидкости на одежде работающего, необходимо немедленно погасить пламя, завернув пострадавшего в одеяло;
- при ожогах концентрированными растворами кислот пораженное место промывают сильной струей воды в течение 2-3 минут, затем 2-3%-ным раствором чайной соды, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную 1-2%-ным раствором перманганата калия; при сильных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу;
- при ожогах концентрированными растворами щелочей обожженное место промывают обильным количеством воды, затем 1-2%-ным раствором борной или уксусной кислоты, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную 1-2%-ным раствором перманганата калия;
- при попадании кислоты, щелочи или какого-либо другого реактива в глаза следует промыть их обильным количеством воды и немедленно обратиться к врачу.

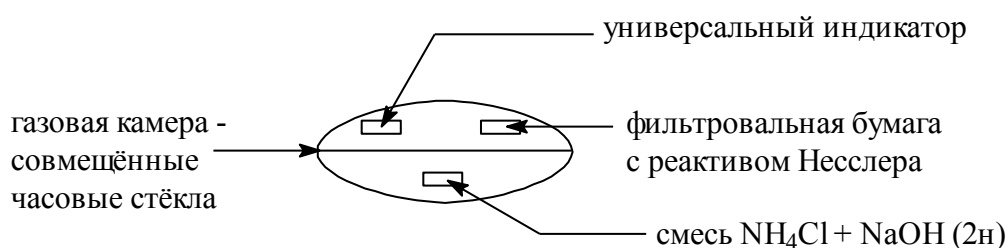
6.3. Лабораторная работа «Химические свойства металлов»

Взаимодействие металлов с неметаллами

Опыт 1. Горение магния на воздухе (показательный)

Взять в тигельные щипцы стружку магния и поджечь. Белые порошкообразные продукты горения магния на воздухе перенести в пробирку с дистиллированной водой. Полученную суспензию разделить на две порции. К первой - добавить 2 капли индикатора фенолфталеина, со второй порцией провести качественную реакцию на обнаружение иона NH_4^+ в соответствии со следующим описанием.

Выполнение реакции:



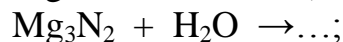
На одно часовое стекло нанести 2 капли полученного раствора и 2 капли 2н раствора NaOH ; на другое стекло поместить универсальный индикатор, смоченный водой, и фильтровальную бумагу, смоченную реактивом Несслера. Бумажки не должны соприкасаться. Накрыть вторым стеклом первое, камеру поместить на ладонь. Через некоторое время фильтровальная бумага на верхнем часовом стекле, смоченная реактивом Несслера, окрашивается в бурый цвет, а универсальный индикатор синееет. Это доказывает наличие ионов NH_4^+ в полученном растворе.

- Охарактеризовать внешний вид металлического магния.
- Объяснить, почему в обычных условиях металлический магний устойчив на воздухе.
- Отметить, как протекает реакция:
 - активно или нет, что выделяется;
 - стружка магния сгорела полностью или нет, объяснить;
- охарактеризовать внешний вид продуктов реакции;
- охарактеризовать состав воздуха;
- составить уравнения реакций магния с основными компонентами воздуха:

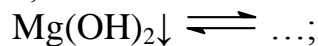


- охарактеризовать растворимость оксида и гидроксида магния в воде;
- объяснить изменение окраски раствора и ответить, какая среда – кислая, нейтральная или щелочная – в полученном растворе;

- составить уравнения реакций взаимодействия бинарных соединений магния с водой:



- составить уравнение электролитической диссоциации гидроксида магния;



- охарактеризовать кислотно-основные свойства оксида и гидроксида магния;

- сделать вывод.

Опыт 2. Взаимодействие металлического цинка (Zn) с серой (показательный).

Порошок смеси цинка и серы поместить на асбестовую сетку и осторожно нагреть над пламенем спиртовки. Нагревание прекратить, как только реакция начнется. После завершения реакции продукт разделить на две части и перенести первую - в пробирку с дистиллированной водой, вторую - в пробирку с раствором соляной кислоты. Над второй пробиркой подержать кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли - нитрата свинца(II).

- Отметить, как протекает реакция, что выделяется;

- что расплавляется при нагревании и горит слабым, синим пламенем;

- что выделяется в виде белого дыма с резким запахом;

- составить уравнение побочной реакции:



- какими энергетическими эффектами сопровождается основная реакция взаимодействия цинка с серой;

- взаимодействие цинка с серой является экзо- или эндотермической реакцией;

- охарактеризовать внешний вид продуктов реакции;

- составить уравнение реакции взаимодействия цинка с серой, назвать его;



- отметить растворяется ли продукт реакции в воде;

- отметить изменения в пробирке с раствором соляной кислоты;

- по запаху определить, какой газ выделяется;

- составить уравнение реакции:



- отметить, какие изменения произошли на фильтровальной бумаге над отверстием пробирки;

- составить уравнение реакции:



- сделать общий вывод.

Опыт 3. Взаимодействие металлического алюминия (Al) с серой (показательный).

Порошок смеси алюминия и серы поместить на асбестовую сетку, инициировать реакцию горящим магнием и продолжить нагревание над пламенем спиртовки. Нагревание прекратить, как только реакция начнется. После завершения реакции продукт перенести в пробирку с 2н раствором соляной кислоты. Над пробиркой подержать кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли - нитрата свинца(II).

- Отметить, как протекает реакция, что выделяется;
- что расплавляется при нагревании и горит слабым, синим пламенем;
- что выделяется в виде белого дыма с резким запахом;
- составить уравнение побочной реакции:

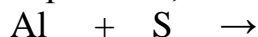


- какими энергетическими эффектами сопровождается основная реакция взаимодействия алюминия с серой;

- взаимодействие алюминия с серой является экзо - или эндотермической реакцией;

- охарактеризовать внешний вид продуктов реакции;

- составить уравнение реакции взаимодействия алюминия с серой, назвать продукт реакции;



- используя таблицу растворимости, ответить, что происходит с продуктом реакции в воде;

- составить уравнение полного гидролиза сульфида алюминия



- отметить, что происходит с сульфидом алюминия в растворе кислоты

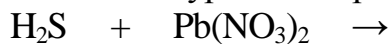
- по запаху определить, какой газ выделяется;

- составить уравнение реакции:



- отметить, какие изменения произошли на фильтровальной бумаге над отверстием пробирки;

- составить уравнение реакции:



- сделать общий вывод.

Взаимодействие металлов с водой

Опыт 4. Взаимодействие металлического натрия с водой (показательный)

В кристаллизатор налить дистиллированной воды и добавить несколько капель раствора фенолфталеина. Пинцетом достать натрий из банки с керосином, обсушить фильтровальной бумагой, почистить скальпелем и отрезать небольшой кусочек. Поместить небольшой кусочек металлического натрия в кристаллизатор с водой, и закрыть его стеклом. Наблюдать за изменениями в кристаллизаторе в течение 5 минут.

- Обратить внимание, как хранят натрий;
- охарактеризовать внешний вид натрия после длительного хранения и на свежем срезе;
- отметить, натрий мягкий или твердый металл, объяснить, почему он легко режется скальпелем;
- какие продукты окисления образуются на его поверхности после длительного хранения;
- составить уравнения возможных реакций, протекающих на поверхности натрия при контакте с воздухом:

$$\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow$$

$$\text{Na} + \text{N}_2 \rightarrow$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow$$
- отметить, как протекает реакция натрия с водой, какие продукты выделяются;
- отметить, как изменилась форма кусочка натрия и о чем это свидетельствует;
- ответить, натрий легкоплавкий или тугоплавкий металл;
- ответить, взаимодействие натрия с водой экзо - или эндотермическая реакция;
- отметить, какую окраску приобрел раствор фенолфталеина и на какие свойства продукта реакции это указывает;
- составить уравнение реакции натрия с водой:

$$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$
- указать восстановитель и окислитель, какой газ выделяется;
- ответить, почему натрий хранят с особыми предосторожностями, можно ли отнести его к «пожароопасным» веществам;
- рассчитать ЭДС реакции: $\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}$;
- сделать вывод.

Опыт 5. Взаимодействие металлов - Ca и Mg - с водой

В две пробирки налить по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить 2 капли раствора фенолфталеина. В одну пробирку поместить немного металлического магния, в другую - кальция. Наблюдать за изменениями в пробирках в течение 3-5 минут. Пробирку с магнием нагреть на спиртовке до кипения.

- Отметить, как протекает реакция с Mg при комнатной температуре; с Mg при нагревании;
- сравнить активность металлов Ca и Mg ;
- составить уравнения реакций:

$$\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$
- указать восстановитель и окислитель, какой газ выделяется;

- рассчитать потенциал «водородного электрода» $\varphi_{H^+ / H_2} = -0,059pH$ при $pH=7$;
- рассчитать ЭДС реакций: $ЭДС = \varphi_{ок.} - \varphi_{вос.}$;
- ответить, почему при комнатной температуре магний практически не взаимодействует с водой;
- что «пассивирует» Mg и почему при нагревании реакция осуществляется;
- отметить, в какой пробирке окраска фенолфталеина более интенсивная;
- по окраске фенолфталеина указать, какая среда в растворах полученных продуктов;
- ответить, какие металлы активно взаимодействуют с водой.

Опыт 6. Взаимодействие «амальгамированного» алюминия с водой

В пробирку с 5 мл дистиллированной воды поместить обычную алюминиевую проволоку и оставить для сравнения до окончания опыта. В две пробирки налить по 3-5 мл раствора соли ртути(II) и опустить в каждую металлическую алюминиевую проволоку, выдержать в течение 5 минут. После этого проволочки протереть кусочком фильтровальной бумаги и одну из них оставить на воздухе, а вторую поместить в пробирку с дистиллированной водой. Наблюдать за изменениями в пробирках и на поверхности проволоки, оставшейся на воздухе, в течение 5-10 минут.

- Отметить, происходят ли изменения в пробирке с обычной алюминиевой проволокой;
- объяснить, почему в обычных условиях алюминий не взаимодействует с водой;
- отметить, как изменилась поверхность алюминиевой проволоки после обработки солью ртути;
- составить уравнения реакций, протекающих в растворе соли ртути

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow$$
- составить уравнения реакций, протекающих в растворе соли ртути на поверхности алюминиевой проволоки:

$$Al_2O_3 + HNO_3 \rightarrow$$

$$Al + Hg(NO_3)_2 \rightarrow$$
- объяснить, может ли образоваться на поверхности «амальгамированного» алюминия защитная оксидная пленка;
- отметить, что образуется на поверхности «амальгамированного» алюминия на воздухе;
- составить уравнение реакции окисления алюминия на воздухе:

$$Al + O_2 \rightarrow$$
- отметить, какие изменения происходят в пробирке с «амальгамированной» алюминиевой проволокой в воде;

- составить уравнение реакции между «амальгамированным» алюминием и водой:



- ответить, пассивирован или нет «амальгамированный» алюминий.

Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей

Опыт 7. Взаимодействие «амфотерных» металлов (Al, Sn, Pb и Zn) с водным раствором щелочи

Налить в четыре пробирки по 1-2 мл концентрированного раствора щелочи - гидроксида натрия - и поместить в каждую из пробирок один из металлов (в первую - алюминиевую стружку, во вторую - гранулу цинка, в третью - гранулу олова, в четвертую - гранулу свинца). Пробирки осторожно нагреть на спиртовке.

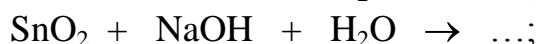
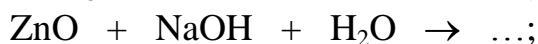
- Отметить, как протекает реакция металлических Al, Zn, Sn и Pb с водным раствором щелочи;

- растворы каких веществ называют щелочами, привести примеры;

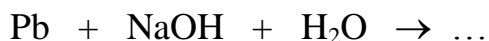
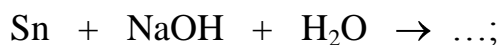
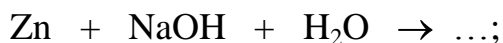
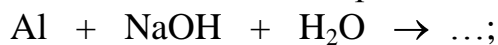
- сравнить активность металлических Al, Zn, Sn и Pb по отношению к водному раствору щелочи;

- ответить, чем покрыт каждый из металлов;

- составить уравнения реакций растворения оксидных пленок металлов в растворе гидроксида натрия, учитывая, что образуются гидроксокомплексы:



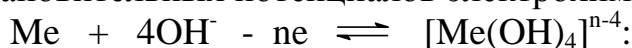
- составить уравнения реакций металла с раствором гидроксида натрия, учитывая, что образуются соответствующие гидроксокомплексы с координационным числом, равным четырем:



- указать восстановитель и окислитель;

- ответить, какой газ выделяется;

- выписать (табл. 21) значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов электрохимических систем



$$\varphi_{[\text{Al}(\text{OH})_4]^{1-} / \text{Al}}^{\circ} = \dots; \quad \varphi_{[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} / \text{Sn}}^{\circ} = \dots;$$

$$\varphi_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} / \text{Zn}}^{\circ} = \dots; \quad \varphi_{[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} / \text{Pb}}^{\circ} = \dots;$$

- сравнить их значения с соответствующими потенциалами для процессов окисления в кислой среде:

$$\varphi_{Al^{3+}/Al}^o = \dots; \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^o = \dots; \quad \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^o = \dots; \quad \varphi_{Pb^{2+}/Pb}^o = \dots;$$

- ответить, в какой среде более выражены восстановительные свойства металлических Al, Zn, Sn и Pb;

- рассчитать потенциал «водородного электрода» [$\varphi_{H^+/H_2} = -0,059pH$] при $pH=14$;

- рассчитать ЭДС реакций: $\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос.}}$;

- сделать вывод.

Взаимодействие металлов с растворами кислот, окисляющими ионом H^+

Опыт 8. Взаимодействие металлов с соляной кислотой. Ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов

В пять пробирок налить по 1 мл 2 М раствора соляной кислоты и поместить в каждую пробирку по одному кусочку металла Mg, Zn, Fe, Pb, Cu. Наблюдать за изменениями в пробирках в течение 5-10 минут. Пробирку со свинцом нагреть, после охлаждения добавить 2 капли раствора сульфида натрия. В пробирку с железом добавить 2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ – индикатора на ион Fe^{2+} .

- Отметить, как протекают реакции в каждой из пробирок, что выделяется;

- расположить металлы в порядке уменьшения их активности по отношению к соляной кислоте;

-определить, какой металл не взаимодействует с соляной кислотой;

- составить уравнения реакций:



- определить окислитель и восстановители;

- выписать из табл. 21 значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов электрохимических систем

$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg}^o = \dots;$$

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^o = \dots;$$

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^o = \dots;$$

$$\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^o = \dots;$$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^o = \dots;$$

$$\varphi_{H^+/H_2}^o = \dots;$$

- рассчитать ЭДС проведенных реакций:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос.}}$$

- указать, какие из проведенных реакции термодинамически возможны;

- сформулировать условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции;

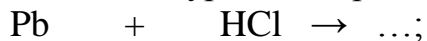
- отметить, появляется ли синее окрашивание в пробирке с железом;

- составить уравнение реакции, подтверждающей наличие ионов Fe^{2+} в растворе:



- отметить, какие изменения происходят в пробирке со свинцом после нагревания;

- составить уравнение реакции:



- составить уравнение реакции, подтверждающей наличие ионов Pb^{2+} в растворе:



- ответить, почему свинец не взаимодействует с соляной кислотой при комнатной температуре;

- объяснить, что такое «пассивирование металла»;

- сформулировать, какие металлы могут вытеснять молекулярный водород из кислот.

Взаимодействие металлов с растворами солей. Ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

Опыт 9. Взаимодействие металлического цинка с растворами солей

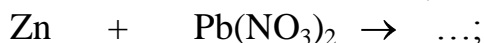
В пять пробирок внести по грануле металлического цинка и прилить по 1мл раствора соли: в первую пробирку - хлорида магния; во вторую - сульфата железа (II); в третью - хлорида олова (II); в четвертую - нитрата свинца (II); в пятую - сульфата меди (II). Наблюдать за изменениями в пробирках в течение 5-10 минут. Используя универсальный индикатор, измерить pH в растворах солей.

- Отметить, как протекают реакции в каждой из пробирок, что выделяется;

- ответить, реакция металлов с водными растворами - гомогенная или гетерогенная;

- ответить, с раствором какой соли цинк не взаимодействует;

- составить уравнения основных реакций:



- указать восстановитель и окислитель;

- используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 21), рассчитать ЭДС проведенных реакций:

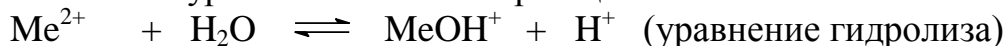
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}};$$

- расположить растворы солей в порядке увеличения ЭДС и активности их взаимодействия с цинком;

-используя ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, сформулировать, какие металлы могут быть «вытеснены» из растворов их солей цинком;

- по измеренной величине pH, ответить, какая среда в каждом из растворов солей;

- составить уравнения побочных реакций:



- ответить, какой газ выделяется;

- сделать общий вывод.

Опыт 10. Взаимодействие металлического железа с раствором хлорида цинка

В пробирку внести гранулу или опилки металлического железа и прилить 1мл раствора соли хлорида цинка, добавить 2 капли гексацианоферрата(III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) - индикатора на ионы Fe^{2+} . Наблюдать за изменениями в пробирке в течение 5-10 минут. Используя универсальный индикатор, измерить pH в растворе соли хлорида цинка.

- Отметить, как протекает реакция, что выделяется и как изменяется окраска раствора;

- ответить, может ли окисляться железо ионами цинка, рассчитать ЭДС реакции;

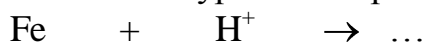
- по измеренной величине pH, ответить, какая среда в растворе соли;

- ответить, какой газ выделяется;

- составить уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионной форме:



- составить уравнение реакции окисления железа:

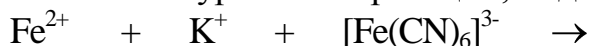


- указать восстановитель и окислитель;

- используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл.3 приложения), рассчитать ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос.}}$$

- составить уравнение реакции, подтверждающей накопление ионов Fe^{2+} :



- сделать вывод.

Опыт 11. Взаимодействие металлического алюминия с раствором карбоната натрия

В пробирку внести гранулу или опилки металлического алюминия и прилить 1мл раствора соли карбоната натрия. Наблюдать за изменениями в пробирке в течение 5-10 минут. Используя универсальный индикатор, измерить pH в растворе соли карбоната натрия.

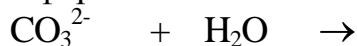
- Отметить, как протекает реакция, что выделяется;

- ответить, может ли окисляться алюминий ионами натрия, рассчитать ЭДС реакции: $\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос.}}$

- по измеренной величине pH, ответить, какая среда в растворе соли карбоната натрия;

- ответить, какой газ выделяется;

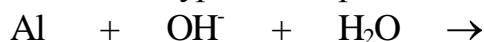
- составить уравнение реакции гидролиза карбоната натрия в молекулярной и ионной форме:



- составить уравнение реакции растворения оксидной пленки:



- составить уравнение реакции окисления алюминия:



- указать восстановитель и окислитель;

используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл.3 приложения), рассчитать ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}};$$

- сделать вывод.

Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой

Опыт 12. Взаимодействие магния - Mg- с концентрированной серной кислотой (показательный)

В пробирку поместить 1-2 стружки магния и прилить 1 мл концентрированной серной кислоты. Поддержать над отверстием пробирки фильтровальную бумагу, смоченную раствором соли свинца (II). Наблюдать за изменениями в пробирке в течение 2-3 минут, пробирку осторожно нагреть на спиртовке.

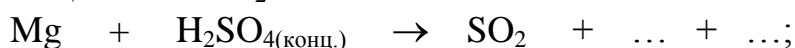
- Отметить, какие изменения происходят в пробирке; на фильтровальной бумаге;

- ответить, какой элемент является окислителем в концентрированной серной кислоте;

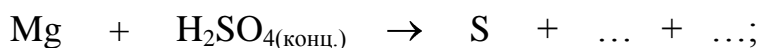
- до каких продуктов может восстанавливаться концентрированная серная кислота;

- ответить, что образуется при окислении металлического магния;

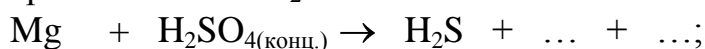
- составить уравнение первой реакции, учитывая, что первоначально выделяющийся газ- SO_2 :



- составить уравнение второй реакции, учитывая, что образующийся бледно-желтый осадок -S:



- составить уравнение третьей реакции, учитывая, что выделяющийся газ с характерным запахом - H_2S :



- составить уравнение реакции, протекающей на фильтровальной бумаге и доказывающей образование сероводорода:



- ответить, реакция магния с концентрированной серной кислотой является селективной или нет.

Опыт 13. Взаимодействие железа - Fe - с концентрированной серной кислотой (показательный)

В пробирку поместить 1-2 стружки железа и прилить 1 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдать за изменениями в пробирке в течение 2-3 минут; пробирку нагреть на спиртовке. После охлаждения 2-3 капли полученного раствора внести в пробирку с 1 мл дистиллированной воды и добавить 2 капли раствора тиоцианата калия (KSCN).

- Отметить, какие изменения происходят в пробирке при комнатной температуре; при нагревании;

- ответить, в каких условиях железо «пассивируется» концентрированной серной кислотой;

- составить уравнение реакции железа с концентрированной серной кислотой при нагревании, учитывая, что образуется сульфат железа (III), вода и оксид серы (IV):



- отметить, какие изменения происходят в пробирке с тиоцианатом калия (KSCN);

- составить уравнение реакции, объясняющей появление кроваво-красного окрашивания в результате образования гексатиоцианатоферрата (III) калия



- сделать вывод.

Опыт 14. Взаимодействие свинца- Pb - с концентрированной серной кислотой (показательный)

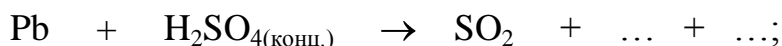
В пробирку поместить 1-2 гранулы свинца и прилить ≈ 1 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдать за изменениями в пробирке в течение 2-3 минут; пробирку осторожно нагреть на спиртовке.

- Отметить, какие изменения происходят в пробирке при комнатной температуре и при нагревании;

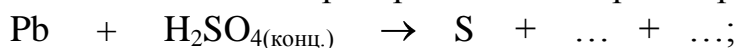
- ответить, до какого продукта окисляется свинец;

- ответить, какие продукты образуются из серной кислоты;

- составить уравнение первой реакции, учитывая, что первоначально выделяющийся газ - SO_2 :



- составить уравнение второй реакции, учитывая, что образующийся бледно-желтый осадок на стенках пробирки - элементарная сера:



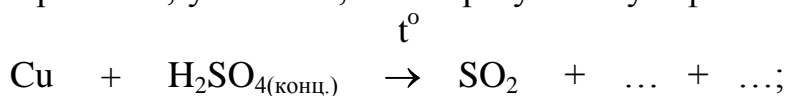
- сделать вывод.

Опыт 15. Взаимодействие меди - Cu - с концентрированной серной кислотой (показательный)

В пробирку поместить 1-2 стружки меди и прилить 1 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдать за изменениями в пробирке в течение 2-3 минут; пробирку осторожно нагреть на спиртовке. После охлаждения 2-3 капли полученного раствора внести в пробирку с 1 мл дистиллированной воды и добавить 2 капли гексацианоферрата(II) калия ($K_4[Fe(CN)_6]$).

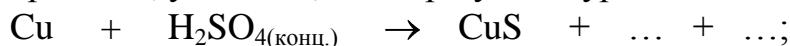
- Отметить, какие изменения происходят в пробирке при комнатной температуре и при нагревании;

- составить уравнение реакции меди с концентрированной серной кислотой при нагревании, учитывая, что образуется сульфат меди(II), вода и оксид серы (IV):



- ответить, какой осадок бурого цвета может образовать медь при взаимодействии с концентрированной серной кислотой;

- составить уравнение реакции меди с концентрированной серной кислотой при нагревании, учитывая, что образуется бурый осадок сульфида меди(II):



- отметить, какие изменения происходят в пробирке с гексацианоферратом(II) калия ($K_4[Fe(CN)_6]$) – индикатором на ионы Cu^{2+} ;

- составить уравнение реакции, объясняющей появление красно-бурого осадка в результате образования гексацианоферрата(II) меди(II) ($Cu_2[Fe(CN)_6]$)



- сделать вывод.

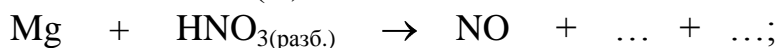
Взаимодействие металлов с азотной кислотой

Опыт 16. Взаимодействие металлов – Mg, Fe, Cu - с разбавленной азотной кислотой (показательный)

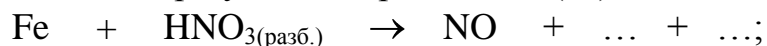
В три пробирки налить по 2-3 мл разбавленной азотной кислоты. Осторожно опустить в первую пробирку стружку меди, во вторую - железа, в третью - магния. Если реакция идет слабо, слегка нагреть пробирки. После охлаждения в пробирку с Fe добавить 1 каплю тиоцианата калия (KSCN).

- Отметить, какие изменения происходят в каждой из пробирок, с каким металлом реакция идет наиболее энергично;

- составить уравнения возможных реакций Mg с разбавленной азотной кислотой, учитывая, что образуется нитрат магния, вода и продукт восстановления азота (V)

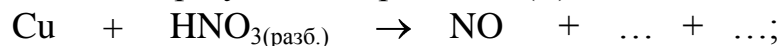


-составить уравнение реакции Fe с разбавленной азотной кислотой, учитывая, что образуются нитрат железа (III), вода и оксид азота (II):



- ответить, действием какого реактива можно доказать образование соли железа (III);

- составить уравнение реакции меди с разбавленной азотной кислотой, учитывая, что образуются нитрат меди (II), вода и оксид азота (II).



- сделать вывод.

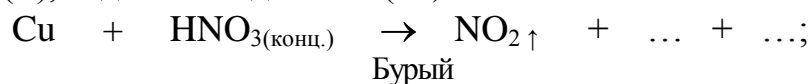
Опыт 17. Взаимодействие металлов – Cu, Fe, Sn- с концентрированной азотной кислотой (показательный)

В три пробирки налить по ~1 мл концентрированной азотной кислоты. Осторожно опустить в первую пробирку стружку меди, во вторую -железа, в третью - олова. Наблюдать за изменениями в пробирках в течение ~2 минут. Пробирки с железом и оловом нагреть. После охлаждения в пробирку с Fe добавить 1 каплю тиоцианата калия (KSCN).

- Отметить, какие изменения происходят в каждой из пробирок при комнатной температуре, при нагревании;

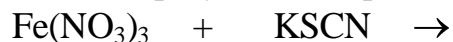
- ответить, с каким металлом при комнатной температуре реакция идет наиболее энергично, какие металлы «пассивируются» концентрированной азотной кислотой;

- составить уравнение реакции меди с концентрированной азотной кислотой, протекающей при комнатной температуре с образованием нитрата меди (II), воды и оксида азота (IV).

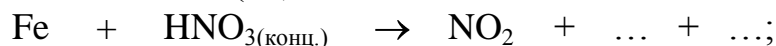


- отметить, какие изменения происходят в пробирке с тиоцианатом калия (KSCN);

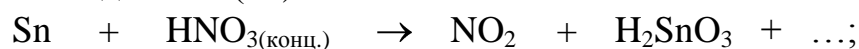
- составить уравнение реакции, объясняющей появление кроваво-красного окрашивания в результате образования гексатиоцианатоферрата (III) калия



- составить уравнение реакции железа с концентрированной азотной кислотой, протекающей при нагревании с образованием нитрата железа (III), воды и оксида азота (IV):



- составить уравнение реакции олова с концентрированной азотной кислотой, протекающей при нагревании с образованием метаоловянной кислоты, воды и оксида азота (IV):



- сделать вывод.

Опыт 18. Взаимодействие алюминия - Al- с концентрированной азотной кислотой (показательный)

В две пробирки налить по 1 мл концентрированной азотной кислоты и опустить в первую - алюминиевую проволоку, во вторую - гранулу или стружку алюминия. Наблюдать за изменениями в пробирках в течение 2 минут. Вынуть проволоку из раствора азотной кислоты и опустить в пробирку с раствором сульфата меди (II), наблюдать 2 минуты, после чего добавить 5 - 6 капель раствора хлорида натрия и наблюдать за изменениями. Пробирку с алюминиевой стружкой (или гранулой) в растворе азотной кислоты осторожно нагреть на спиртовке.

- Отметить, какие изменения происходят в каждой из пробирок при комнатной температуре; при нагревании;
 - ответить, почему при комнатной температуре реакция активного металла алюминия с концентрированной азотной кислотой не идет;
 - ответить, возможно, ли окисление алюминия ионами Cu^{2+} ;
 - отметить, наблюдается ли выделение меди на алюминиевой проволоке из раствора сульфата меди (II) до и после добавления хлорида натрия;
 - объяснить, почему после действия концентрированного раствора азотной кислоты, алюминий не взаимодействует с раствором сульфата меди (II);
 - объяснить, какова роль хлорида натрия в реакции алюминия с раствором сульфата меди (II);
 - составить уравнение реакции алюминия с сульфатом меди (II), рассчитать ЭДС реакции: $\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос.}}$
- $$\text{Al} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$$
- составить уравнение реакции алюминия с концентрированной азотной кислотой, протекающей при нагревании с образованием нитрата алюминия (III), воды и оксида азота (IV):
- $$\text{Al} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{NO}_2 + \dots + \dots;$$
- сделать вывод.

Взаимодействие металлов с раствором аммиака

Опыт 19. Взаимодействие металлов – Zn, Cu - с концентрированным раствором аммиака

В две пробирки налить по 1 мл концентрированного раствора аммиака. Осторожно опустить в первую пробирку пластинку меди, во вторую - гранулу цинка. Наблюдать за изменениями в пробирках в течение 10 минут. Пробирки нагреть и наблюдать в течение 30 минут.

- Отметить, какие изменения происходят в каждой из пробирок при комнатной температуре; при нагревании;
- составить уравнение реакции растворения оксидной пленки на поверхности цинка в аммиаке, учитывая, что образуется аммиакатный комплекс – гидроксид тетрааминцинка (II):



- составить уравнение реакции растворения оксидной пленки на поверхности меди в аммиаке, учитывая, что образуется аммиакатный комплекс – гидроксид тетрааминмеди (II):



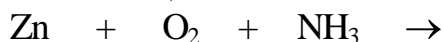
- составить уравнение реакции окисления цинка водой в присутствии аммиака, учитывая, что образуется аммиакатный комплекс – гидроксид тетрааминцинка (II) и водород:



- выписать из таблицы приложения значения окислительно-восстановительных потенциалов и рассчитать ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос}} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - \varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}}$$

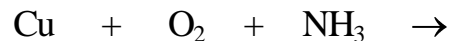
- составить уравнение реакции окисления цинка кислородом в присутствии аммиака, учитывая, что образуется аммиакатный комплекс – гидроксид тетрааминцинка (II):



- выписать из таблицы приложения значения окислительно-восстановительных потенциалов и рассчитать ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}}$$

- составить уравнение реакции окисления меди кислородом в присутствии аммиака, учитывая, что образуется аммиакатный комплекс – гидроксид тетрааминмеди (II):



- выписать из таблицы приложения значения окислительно-восстановительных потенциалов и рассчитать ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{вос}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \varphi_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}}$$

- сделать вывод.

Варианты контрольных заданий

Билет 1

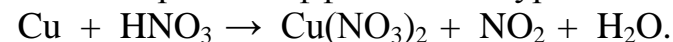
1. Среди приведенных металлов наиболее активный:

1) Na; 2) Fe; 3) Mg; 4) Cu; 5) Ag.

2. Водород из разбавленной соляной кислоты не вытесняет: 1) Fe; 2) Zn; 3) Al; 4) Ag; 5) Mg.

3. Составьте уравнения возможных реакций металла **олово** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) вода; д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.

4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции



конц.

Билет 2

1. Используя ряд электродных потенциалов металлов, расположите металлы в порядке увеличения их химической активности: а) Zn;

б) Ca; в) Ag.

- Водород из разбавленной соляной кислоты не вытесняет: 1) Mg; 2) Al; 3) Be; 4) Cr; 5) Au.
- Составьте уравнения возможных реакций металла **цинк** со следующими реагентами: а) кислород; б) хлор; в) сера; г) вода; д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.
- Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$
разб.

Билет 3

- Используя ряд электродных потенциалов металлов, расположите металлы в порядке увеличения их химической активности: а) Fe; б) Cu; в) Al.
- Водород из разбавленной соляной кислоты не вытесняет: 1) Pt; 2) Fe; 3) Ca; 4) Mn; 5) Ba.
- Составьте уравнения возможных реакций металла **свинец** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) вода; д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.
- Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
конц.

Билет 4

- Используя ряд электродных потенциалов металлов, расположите металлы в порядке увеличения их химической активности: а) Mg; б) Hg; в) Sn.
- Водород из разбавленной соляной кислоты не вытесняет: 1) Ca; 2) Zn; 3) Hg; 4) Mg; 5) Mn.
- Составьте уравнения возможных реакций металла **бериллий** со следующими реагентами: а) кислород; б) фтор; в) сера; г) вода; д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.
- Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$
разб.

Билет 5

- Используя ряд электродных потенциалов металлов, расположите металлы в порядке уменьшения их химической активности: а) Na; б) Al; в) Au.
- Водород из разбавленной соляной кислоты не вытесняет: 1) Sr; 2) Ag; 3) Al; 4) Be; 5) Fe.
- Составьте уравнения возможных реакций металла **кальций** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) вода;

- д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
- конц.

Билет 6

1. Используя ряд электродных потенциалов металлов, расположите металлы в порядке увеличения их химической активности: а) Ва; б) Pb; в) Zn.
 2. С водой взаимодействует металл: 1) Sn; 2) Pb; 3) Cu; 4) Ag; 5) K.
 3. Составьте уравнения возможных реакций металла **алюминий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) вода; д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.
 4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{H}_2\text{O} + \text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}.$$
- разб.

Билет 7

1. Железо из раствора соли FeCl_2 вытесняет: 1) магний; 2) олово; 3) свинец; 4) медь; 5) серебро.
 2. Водород из воды вытесняет металл: 1) Na; 2) Au; 3) Cu; 4) Ag; 5) Sn.
 3. Составьте уравнения возможных реакций металла **медь** со следующими реагентами: а) кислород; б) хлор; в) сера; г) соляная кислота; д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.
 4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
- конц.

Билет 8

1. Цинк из раствора соли ZnSO_4 вытесняет: 1) железо; 2) свинец; 3) медь; 4) никель; 5) алюминий.
 2. С водой взаимодействует металл: 1) Co; 2) Sn; 3) K; 4) Pb; 5) Bi.
 3. Составьте уравнения возможных реакций металла **железо** со следующими реагентами: а) кислород; б) хлор; в) сера; г) соляная кислота; д) водный раствор щелочи; е) концентрированная серная кислота.
 4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$
- разб.

Билет 9

1. Металл, который не вытесняет олова из соли SnCl_2 : 1) Ca; 2) Mg; 3) Cu; 4) Fe; 5) Ni.
2. С водой взаимодействует металл: 1) Co; 2) Fe; 3) Ag; 4) Fr; 5) Bi.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **кобальт** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2.$$

Билет 10

1. Железо вытесняет металл из раствора соли: 1) NaCl; 2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 3) MgSO_4 ; 4) ZnSO_4 ; 5) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
2. С водой взаимодействует металл: 1) Mn; 2) Ti; 3) Pb; 4) Cu; 5) Sr.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **серебро** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}.$$

конц.

Билет 11

1. Химическая реакция произойдет между веществами: 1) Cu и HCl; 2) Ag и CuSO_4 ; 3) Zn и FeSO_4 ; 4) Zn и MgCl_2 ; 5) Au и AgNO_3 .
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Ni; 2) Bi; 3) Fe; 4) Pb; 5) Mg.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **никель** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

конц.

Билет 12

1. Раствор железного купороса можно хранить в посуде из металла: 1) Mg; 2) Zn; 3) Al; 4) Cr; 5) Cu.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Cu; 2) Sn; 3) Mn; 4) Ag; 5) Co.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **марганец** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.

4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
 $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
конц.

Билет 13

1. Раствор медного купороса можно хранить в посуде из металла: 1) Cr; 2) Ag; 3) Fe; 4) Zn; 5) Al.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Fe; 2) Co; 3) Cd; 4) Bi; 5) Zn.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **магний** со следующими реагентами: а) кислород; б) йод; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная азотная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
 $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

Билет 14

1. Раствор медного купороса нельзя хранить в посуде из металла: 1) Au; 2) Ag; 3) Fe; 4) Pt; 5) Pd.
2. С водой взаимодействует металл: 1) Rb; 2) Co; 3) Ni; 4) Bi; 5) Cu.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **ртуть** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
 $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$.

Билет 15

1. Никель из сульфата никеля вытесняет металл: 1) Sn; 2) Mg; 3) Cu; 4) Pb; 5) Ag.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Co; 2) Ag; 3) Al; 4) Au; 5) Pt.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **хром** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная азотная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
 $\text{Ba} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

Билет 16

1. Водород из разбавленной соляной кислоты вытесняет: 1) медь; 2) золото; 3) платина; 4) серебро; 5) магний.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Al; 2) Mg; 3) Mn; 4) Cu; 5) Ag.

3. Составьте уравнения возможных реакций металла **титан** со следующими реагентами: а) кислород; б) фтор; в) сера; г) соляная кислота; д) фтороводородная (плавиковая) кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{Cd} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$
- разб.

Билет 17

1. Водород из разбавленной серной кислоты вытесняет: 1) цинк; 2) медь; 3) серебро; 4) золото; 5) платина.
2. С водой взаимодействует металл: 1) Co; 2) Zn; 3) Ba; 4) Be; 5) Al.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **рубидий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}.$$
- конц.

Билет 18

1. Металл, который не вытесняет водород из раствора соляной кислоты: 1) Ca; 2) Fe; 3) Zn; 4) Hg; 5) Sn.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Be; 2) Cd; 3) Fe; 4) Hg; 5) Au.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **барий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) вода; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{Hg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
- конц.

Билет 19

1. Не вытесняет водород из раствора соляной кислоты: 1) K; 2) Ag; 3) Mn; 4) Zn; 5) Li.
2. С водой взаимодействует металл: 1) Fe; 2) Cs; 3) Sn; 4) Pb; 5) Ag.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **висмут** со следующими реагентами: а) кислород; б) хлор; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
- $$\text{Mn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
- конц.

Билет 20

1. Металл, который вытесняет водород из раствора соляной кислоты:
1) Cu; 2) Ag; 3) Hg; 4) Mg; 5) Au.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Pt;
2) Ca; 3) Mg; 4) Mn; 5) Bi.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **ванадий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) смесь азотной и фтороводородной кислот; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$
разб.

Билет 21

1. Не вытесняет водород из соляной кислоты металл: 1) Mg; 2) Pt; 3) Zn;
4) Fe; 5) Al.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл:
1) Tl; 2) Mg; 3) Be; 4) Cu; 5) Ag.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **калий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) вода; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Pb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$
разб.

Билет 22

1. Не вытесняет водород из соляной кислоты металл: 1) Ca; 2) Fe; 3) Cu;
4) Mn; 5) Al.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл:
1) As; 2) Mg; 3) Mn; 4) Ga; 5) Ag.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **кадмий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная азотная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции

$$\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}.$$

Билет 23

1. Водород из разбавленной серной кислоты вытесняет: 1) Bi; 2) Co; 3) Cu;
4) Ag; 5) Au.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Fe;
2) Mg; 3) Sn; 4) Cu; 5) Ag.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **молибден** со следующими реагентами: а) кислород; б) фтор; в) сера; г) соляная

кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная азотная кислота.

4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции



конц.

Билет 24

1. Водород из разбавленной серной кислоты вытесняет: 1) Ni; 2) As; 3) Hg; 4) Pt; 5) Bi.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Ag; 2) Mg; 3) Mn; 4) Cu; 5) Zn.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **галлий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная азотная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
$$\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}.$$

Билет 25

1. Водород из разбавленной серной кислоты вытесняет: 1) Hg; 2) Ag; 3) Pt; 4) Au; 5) Cr.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Be; 2) Mg; 3) Mn; 4) Cu; 5) Ag.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **таллий** со следующими реагентами: а) кислород; б) хлор; в) сера; г) соляная кислота; д) концентрированная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
$$\text{Sr} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

разб.

Билет 26

1. Водород из разбавленной серной кислоты вытесняет: 1) Hg; 2) Cd; 3) Ag; 4) Au; 5) Bi.
2. С водным раствором гидроксида натрия взаимодействует металл: 1) Sn; 2) Mg; 3) Mn; 4) Cu; 5) Ag.
3. Составьте уравнения возможных реакций металла **скандий** со следующими реагентами: а) кислород; б) бром; в) сера; г) соляная кислота; д) разбавленная азотная кислота; е) концентрированная серная кислота.
4. Подберите коэффициенты в уравнении реакции
$$\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

конц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н.Л., Общая химия: учеб. пособие для вузов/ Н.Л. Глинка, А.И. Ермаков; под ред. А.И. Ермакова. – 29 изд., испр. – М.: Интеграл–Пресс, 2004. – 728 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. — М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2002. – 743 с.
4. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов /М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
5. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2004. – 432 с.
6. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для техн. направ. и спец. вузов/Н.В.Коровин. – 7-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2006. – 557 с.
7. Браун, Т. Химия – в центре наук: в 2-х ч. / Т. Браун, Г.Ю. Лемей; пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Ч.1. – 448 с.; Ч.2. – 520 с.
8. Сайто, К. Химия и периодическая таблица / К. Сайто, С. Хаякава, Ф. Такеи, Х. Ямадера / под ред. К.Сайто; пер. с япон. – М.: Мир, 1982. – 320 с.
9. Зоммер, К. Химия: справочник школьника и студента / К. Зоммер, К. Х. Вюнис, М. Цеттлер; пер. с нем.; под ред. проф. Р.А. Лидина. – 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2003. – 384 с.
10. Фримантл, М. Химия в действии: в 2-х ч. / М. Фримантл; пер. с англ. – М.: Мир, 1998. – Ч.1. – 528 с.; Ч. 2 – 620 с.
11. Кемпбел, Дж. Современная общая химия / Дж. Кемпбел. В 3-х т.; пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – Т.1 – 549 с.; т.2 – 479 с.; т.3 – 447 с.
12. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. В 2-х т.; пер. с рум. – М.: Мир, 1971. – Т. 1 – 560 с.; т. 2 – 889 с.
13. Шретер, В. Химия: справ. изд./ В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак [и др.]; пер. с нем. – М.: Химия, 1989. – 648 с.
14. Князев, Д.А. Неорганическая химия: учеб. для вузов. / Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2004. – 592 с.
15. Малахов, А.И. Коррозия металлов и основы гальваностегии / А.И. Малахов, К.М. Тютина, Т.Е. Цупак. – М.: Химия, 1987. – 208 с.
16. Молявко, М.А. Коррозия металлов: учеб. пособие. / М.А. Молявко, О.Б. Чалова – Уфа, УГНТУ, 1997. – 118 с. (Учебное пособие в электронном виде. — Уфа: УГНТУ, 2008. – 100 с.).
17. Зорина, Л.Н. Неорганическая химия: учеб. пособие / Л.Н.Зорина и др. / под общ. ред. А.М. Сыркина. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2009. – 128 с.
18. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
19. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

Учебное издание

Чалова Ольга Борисовна
Сыркин Алик Михайлович

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Редактор Маркешина Л.А.

Подписано в печать 27.02.2020. Формат 60х84 1/16.
Усл. печ. л. 8,14. Тираж 200 экз. Заказ 49.

Отпечатано с готового электронного файла

Издательство Уфимского государственного нефтяного
технического университета

Адрес издательства:

450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1