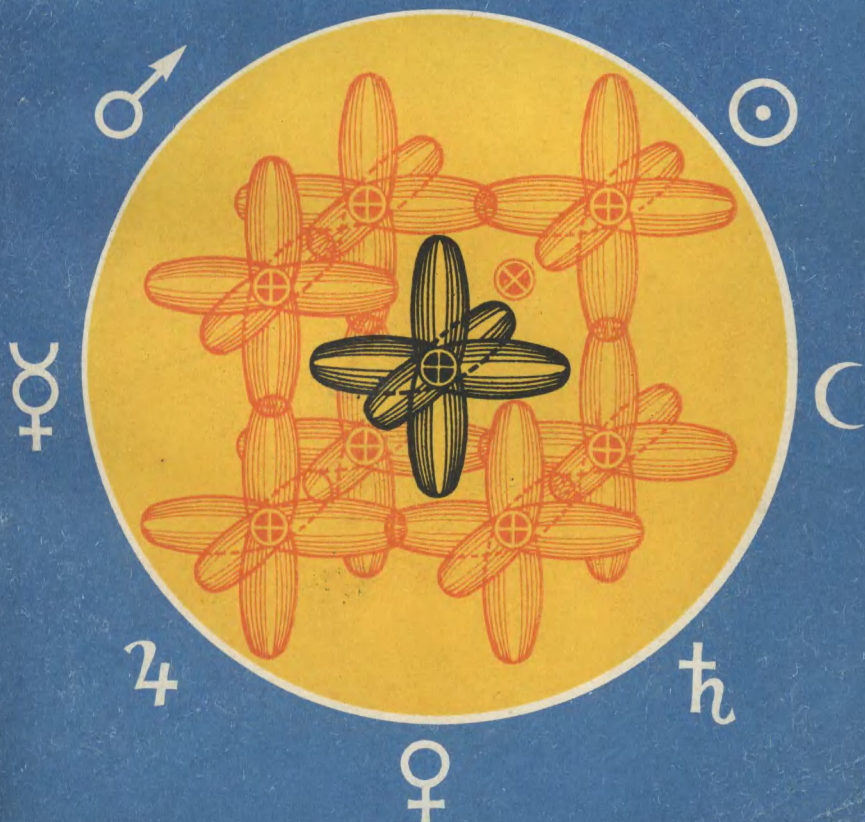


# МИР знаний

Г. Н. ФАДЕЕВ, А. П. СЫЧЕВ

## Мир металлов и сплавов



М И Р З Н А Н И Й

---

Г. Н. ФАДЕЕВ, А. П. СЫЧЕВ

# Мир металлов и сплавов

Книга для внеклассного чтения

8—10 КЛАССЫ

---

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1978

**Фадеев Г. Н. и Сычев А. П.**

**Ф15** Мир металлов и сплавов. Кн. для внеклассного чтения. 8—10 кл. М., «Просвещение», 1978. 191 с. с ил. (Мир знаний).

Книга предназначена для учащихся старших классов. В ней освещены теоретические вопросы химии металлов и сплавов, а для закрепления материала и приобретения практических навыков работы в конце глав помещены вопросы и эксперименты.

Данная книга не только поможет учащимся глубже усвоить материал школьного курса, но и будет способствовать их лучшей профессиональной ориентации.

$\frac{60601-572}{\Phi 103(03)-78}$  290-78

540

## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Ч**итатели, особенно юные, к которым и обращена эта книга, должны хорошо усвоить, что химия — наука, опирающаяся на эксперимент, и изучать ее только по книгам нельзя. Чтение книг должно обязательно сопровождаться стремлением практически, экспериментальным путем изучить те или иные свойства веществ, те или иные закономерности их поведения. Данная книга представляет попытку такого рода, где теоретические положения авторы стремились подкрепить (где это возможно) экспериментальными подтверждениями. Экспериментальные иллюстрации подобраны так, что их можно проводить в лаборатории обычной средней школы. Из этих опытов можно извлечь дополнительную информацию о том, что недостаточно подробно известно о металлах из школьного учебника и лабораторного практикума.

Химические знания насчитывают несколько тысячелетий со времени своего возникновения. Однако как наука, способная не только собирать факты, но объяснять и, главное, предвидеть, химия насчитывает чуть более трех столетий. По меткому определению Ф. Энгельса, превратить химию в науку выпало на долю Роберта Бойля. Наш великий соотечественник Михайло Васильевич Ломоносов в своем замечательном «Слове о пользе химии» наметил путь, по которому следует идти, чтобы сделать химию точной наукой. С тех пор прошли века, накоплено множество фактов и открытий. Неоднократно менялись знания об основных химических частицах — атомах, молекулах, составляющих основу веществ, и их превращениях.

Сегодня электронные представления в сочетании с элементами квантовой теории позволяют довольно точно

охарактеризовать свойства металлов-веществ и поведение в химических реакциях металлов-элементов.

В книге, которая предлагается вниманию читателя, металлы рассматриваются как элементы, как простые вещества и как компоненты в сплавах. Авторы стремились отразить современное состояние химии металлов, обратить внимание учащихся на наиболее употребляемые металлы и сплавы. Материал книги, по мнению авторов, не только поможет учащимся глубже усвоить и оценить школьный курс химии, но и будет способствовать их лучшей профессиональной ориентации.

Освоение околосолнечного Космоса, овладение и управление термоядерным синтезом, решение задач практического использования четвертого агрегатного состояния вещества — плазмы, превращение атомной энергии в основу энергетической мощи страны — эти грандиозные проблемы требуют усилий людей уже нынешнего поколения и среди них, конечно, тех, кто только собирается вступать со школьного порога в жизнь.

## ОТ ДРЕВНОСТИ ДО НАШИХ ДНЕЙ

### РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕТАЛЛАХ

**Л**егенды Древней Греции утверждают, что человечество на своем пути уже миновало золотой и медный века. Если названия эпох понимать буквально, то раскопки археологов и изыскания историков подтверждают, что сведения, взятые из легенд, соответствуют истине. Именно золото было тем металлом, с которым впервые столкнулся человек на пути земной цивилизации. В природе золото находится не в виде соединений, а в свободном состоянии. Поэтому там, где оно встречается, люди могли познакомиться с ним раньше, чем с другими металлами, и научиться использовать его твердость и стойкость. У некоторых племен скифов-земледельцев существовало предание, что они ведут свой род от богатыря, который провел по земле первую борозду плугом с лемехом, сделанным из золота.

Однако уже на средней ступени варварства золото служило наряду с серебром лишь для изготовления украшений и являлось мерилom ценностей. Орудия быта и оружие для войн стали делать из меди, а нередко и из бронзы — первого сплава в истории человечества. Правда, за лавры первого сплава с бронзой может поспорить асем у египтян или электрон у греков. Так назывался сплав золота и серебра, считавшийся особым металлом, так как не был известен способ разделения этих двух благородных металлов. К нашему сожалению, металлы стали известны человечеству еще до изобретения письменности, поэтому даты начала употребления того или иного металла весьма приблизительны. Установлено, что за 3000—4000 лет до н. э. была уже известна металлур-

гия золота, серебра, меди, свинца, олова (сурьмы). В египетских гробницах, сооруженных за 1500 лет до н. э., найдена ртуть. Самые древние предметы из железа датированы 1300-летьем до н. э.

Скорее всего три металла стали первыми известны человеку с доисторических времен, потому что нередко встречались в виде самородков: блестящее немеркнувшее золото, тяжелая массивная медь и серебро, блеском своим напоминавшее луну. Четыре других — железо, ртуть, свинец и олово — добыты из руд после того, как люди научились использовать огонь для их переработки. Правда, до сего времени не ясно, с чего начался железный век — с выплавки из руд или с использования железа метеоритов. Ведь железо как большую редкость можно встретить и в самородном состоянии, причем чаще всего это осколки метеоритов. Например, для жителей Гренландии космос в прошлом был даже своеобразным поставщиком этого металла. Не имея понятия о руде, они давно уже пользовались ножами, изготовленными из железа космического происхождения. В истории человечества сохранились свидетельства о чрезвычайной ценности железа по сравнению с золотом. В поэме древнегреческого поэта Лукреция Кара «О природе вещей» так сказано о первом употреблении металлов и их сравнительной ценности:

Все-таки в употребление вошла раньше медь, чем железо,  
Так как была она мягче, притом изобильней гораздо.

Ценной тогда была медь, а золото было в презренье.

Один из египетских фараонов в обращении к королю хеттов просил обменять золото, которого у него было как песка в пустыне, на железо. В гробнице фараона Тутанхамона (XIV в. до н. э.) среди множества золотых изделий (украшений, предметов быта и оружия) найдено лишь несколько предметов из железа: 16 маленьких лезвий, подголовник, амулет и небольшой кинжал.

И во времена Гомера железо ценилось во много раз дороже золота. Герои «Илиады» могли позволить себе иметь лишь «сердца, твердые, как железо», а облачались они в «меднокованные доспехи». Дворец, описанный Гомером в «Одиссее», окружен самой прочной оградой, способной выдержать любые удары, — бронзовой стеной. И не скоро еще железный щит и легкая шпага придет на

смену «меднокованным доспехам» и тяжелому бронзовому мечу. Причина этого лежит в технологии металлургических процессов добывания металлов.

Предполагается, что первую бронзу человек получил при выплавке меди случайно в результате попадания кусков руды, содержащей одновременно и медь, и олово. Из таких руд вместо мягкой красной меди появлялся «желтый металл» тверже меди, но не обладавший благородством золота. Бронза плавится сравнительно при невысокой температуре (от 700 до 900°C), поэтому огонь костра оказывался достаточным для получения бронзы. Наиболее старинная бронза содержит приблизительно 88% меди и 12% олова (рис. 1).

Благодаря хорошим литейным свойствам бронза получила большое применение для отливок не только оружия, но и различных художественных изделий. Без преувеличения можно сказать, что история бронзы есть вместе с тем и история цивилизации. У египтян, ассирийцев, финикийцев, этрусков художественная бронза достигает значительного развития и обширного применения. В VII в. до н. э. было открыто искусство отливать статуи из бронзы. Ф. Энгельс писал: «Медь и олово и выплавляемая из них бронза были важнейшими металлами; бронза давала пригодные орудия и оружие, но не могла вытеснить каменные орудия; это было под силу только железу, а добывать железо еще не умели»<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Энгельс Ф. Происхождение семьи, частной собственности и государства. М., 1949, с. 166.

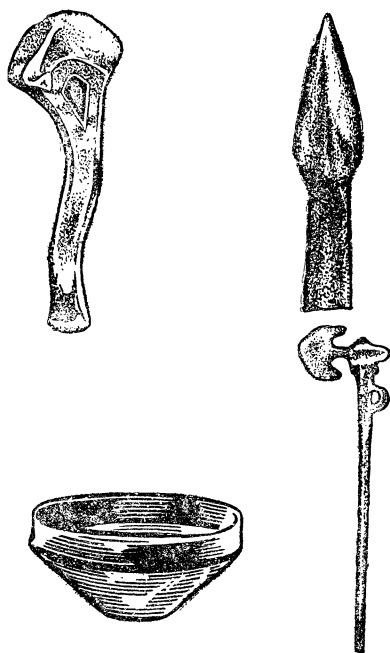


Рис. 1. Утварь и оружие, изготовленные из оловянистой бронзы.



Сравнительно с продолжительностью каменного века период бронзы был относительно короток даже в странах Древнего Востока, где употребление металла началось много раньше, чем в Европе. Его продолжительность можно оценить приблизительно. Археологи установили, что в таких странах, как Египет, еще в IV тысячелетии до н. э. умели примитивным способом получать бронзу и изготавливать из нее различные предметы. Раскопки в Помпеях подтвердили, что бронзовые изделия были в большом употреблении в Риме и римских провинциях. И все же нужно прибавить, что в наше время бронза тоже находит широкое применение.

Конечно, за время бронзового века мастерство в из-

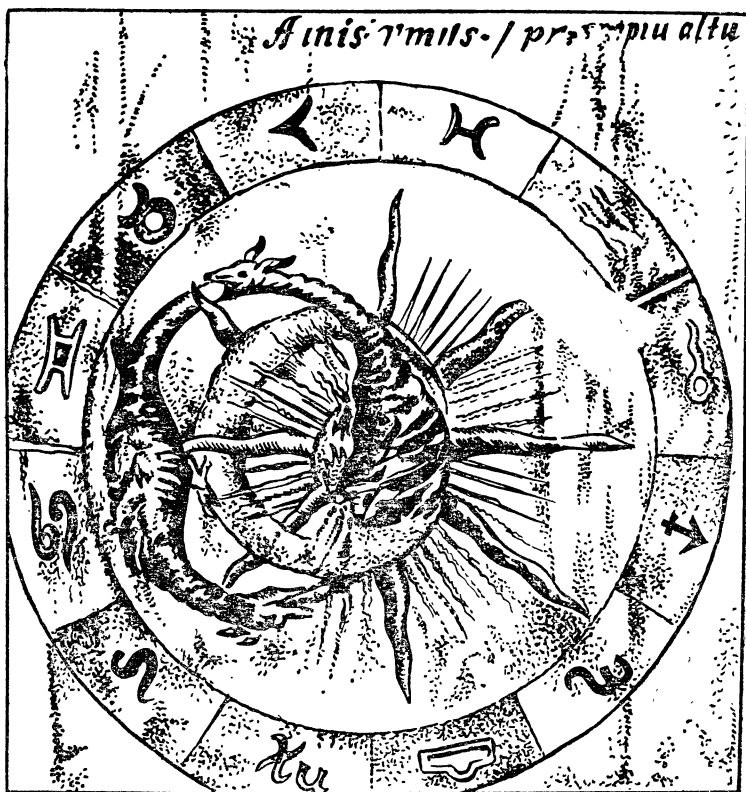


Рис. 2. Рисунок алхимиков, означающий взаимодействие при нагревании.

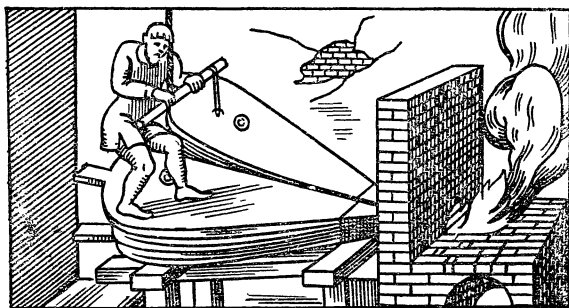


Рис. 3. Раздувание огня в древности при выплавке металлов.

готовлении бронзы достигло расцвета. Но знания металлургов хранились в большом секрете и передавались от отца к сыну из поколения в поколение в виде устных рецептов и нигде не записывались. Мало кто задумывался над химическими процессами, лежащими в основе металлургии. На процесс получения металлов смотрели как на чудо. До сего времени у некоторых племен и народностей кузнецы и металлурги считаются сродни богам, колдунам и волшебникам (рис. 2).

Для того, чтобы перейти от выплавки бронзы к выплавке железа и получению чугуна, требовалось коренное изменение: необходимо было поднять температуру пламени до  $1540^{\circ}\text{C}$  — точки плавления железа. Пока меха, вдувающие воздух в пламя, приводились в движение людьми (рис. 3) или тягловым скотом, достигалась температура не выше  $1100\text{—}1350^{\circ}\text{C}$ . В результате получали или губчатое железо, или комок железных частиц, сваренных воедино. Изготавливать изделие из такого материала приходилось тяжелой ковкой (рис. 4). Именно так изготавливали железо в Древней Греции. Лишь много столетий спустя использование силы воды или ветра для раздувания мехов позволяло поднять температуру до  $1540^{\circ}\text{C}$  и получить из железной руды расплавленный металл. Тяжелую ковку стало возможно заменить более легким литьем. Соприкосновение жидкого железа с раскаленным углем дало человечеству новый сплав — чугун. Из него отливали трубы, посуду, пушки и ядра. К тому же из него можно было получить чистое железо и еще более ценный сплав — сталь (рис. 5).

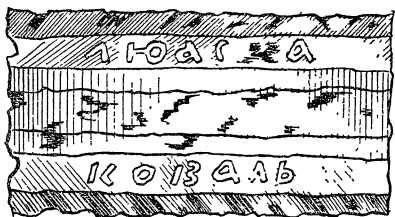


Рис. 4. Меч, изготовленный на Руси. На нем надпись: «Коваль Людоша».

История других трех металлов — олова, свинца и ртути — из семерки перечисленных выше, не совсем ясна. Без олова нельзя получить бронзы. Изделия из олова и свинца найдены в древних египетских гробницах. Но известно также, что даже в более поздние античные вре-

мена эти два металла не очень ясно отличали друг от друга. Так, знаменитый историк Плиний называет в своих трактатах олово «белым свинцом», а сам свинец — «черным свинцом». Лишь в период алхимии (IX—XVIII вв. н. э.) олово и свинец были признаны как два индивидуальных металла.

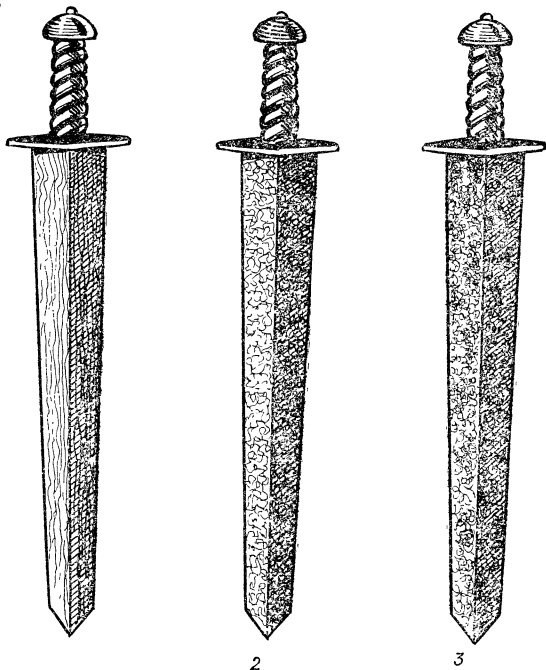


Рис. 5. Узоры булатных мечей:

1 — струистый; 2 — коленчатый; 3 — «грозди винограда».

Ртуть, хотя и найдена в гробницах египетских фараонов, вероятно, в те глубокие времена не считалась за металл. Ведь все металлы твердые, а блестящая подвижная ртуть — жидкость. Греки за несколько столетий до нашей эры признали ее за настоящий металл и считали «жидким серебром». Историки античного периода и врачи отмечают ее ядовитость и способность давать сплавы с золотом — амальгамы. Благодаря легкости выделения ртути из киновари  $\text{HgS}$  путем отнятия серы медью она была известна в Древнем Китае и Индии. В одной из индийских легенд божество оплакивает страдания и бедствия людей тяжелыми «ртутными слезами».

Века и тысячелетия обходилось человечество этими семью металлами и настолько к этому привыкло, что даже возникло учение о том, что «настоящих» металлов не может быть более семи. Объяснялось это так. Каждый металл произрастает в земле под влиянием излучений особой планеты: «Семь металлов создал свет по числу семи планет». Раз планет к тому времени было известно семь, то и металлов должно быть семь:

Таблица 1

Знак астрономический	Небесное тело	Металл
☉	Солнце	Золото
☾	Луна	Серебро
☿	Меркурий	Ртуть
♀	Венера	Медь
♂	Марс	Железо
♃	Юпитер	Олово
♄	Сатурн	Свинец

Даже в XIX в. металлы палладий и церий по традиции получили свое название в честь небесных странников — астероидов Паллады и Цереры.

В рассказе об истории металлов нельзя не упомянуть о металлах-пасынках: висмуте, цинке и сурьме. Знаменитая индийская чаша царя Дария, блестящая и нержавеющая, как золото, и неотличимая от него по цвету, была изготовлена из латуни — медного сплава, где другим основным компонентом был цинк. Однако право считаться отдельным металлом он получил только во времена евро-

пейской алхимии, примерно в XII—XIII вв. н. э. То же самое можно сказать о сурьме и висмуте. Металлургия их известна давно, они использовались для различных нужд. Сохранились древние халдейские вазы, изготовленные из сурьмы. На территории современной Грузии за тысячу лет до нашей эры жили мастера, умевшие изготавливать металлические предметы из сурьмы. Однако эти металлы всегда считались разновидностями свинца или олова. Даже в XV в. алхимики, достаточно хорошо различавшие сурьму и висмут, описывали их как разновидности один другого.

Прочитав предыдущие страницы, читатель верно заметит, что автор не дает никаких теоретических воззрений и обобщений понятия «металл». Постепенно, в течение веков, кропотливым трудом и изобретательными экспериментами исследователи устанавливали те основы, которые сейчас нам кажутся очевидными и незыблемыми. Не сразу сложилось и то понятие, что обозначается словом «металл». Только с наступлением эпохи алхимиков (IV в. н. э.) появились первые теоретические гипотезы, касающиеся металлов. До этой поры за длительный период развития цивилизации не сохранились теоретические понятия, обобщающие приобретенные практические навыки. Скорее всего они передавались из поколения в поколение кастами металлургов и хранителями тайн — жрецами.

В основу нелегкого и кропотливого труда алхимиков были положены уже две идеи: поиск «эликсира жизни», дарующего вечную молодость, и превращение неблагородных металлов в благородные (желательно — в золото). Считалось, что каждый металл потенциально уже содержит в себе возможность превращения в золото. Надо только найти соответствующие манипуляции. Вот как описывает металлы с позиций этой теоретической идеи один из выдающихся мыслителей-алхимиков — Роджер Бэкон (1214—1294) — человек, который возвел опыт в ранг судьи, проверяющего крепость теории. Четырнадцать долгих лет провел он в застенках папской инквизиции, но стоял на своем: доверяй личному восприятию (т. е. эксперименту), ложные авторитеты (т. е. не проверенные опытом теоретические суждения) доверия не заслуживают. Итак, слово францисканскому монаху Р. Бэкону: «Золото есть тело совершенное... Серебро — почти совершен-

ное, по ему недостает только немного большего веса, постоянства и цвета... Олово немного недопечено и недоварено. Свинец еще более нечист, ему недостает прочности, цвета. Он недостаточно проварен... В меди слишком много землистых негорючих частиц и нечистого цвета... В железе много нечистой серы»<sup>1</sup>.

Примерно через два столетия после Р. Бэкона новые представления о металлах и «элементах», из которых они состоят, ввел химик и врач Парацельс (1493—1541). Жизнь его полна тайн и легенд. Он утверждал, что ему подвластно все: болезни, предсказания судьбы и превращения металлов в золото. Считается, что он послужил для В. Гёте прообразом доктора Фауста. Элементами, составляющими основу всех веществ, Парацельс считал ртуть, серу и соль или, по его терминологии, Меркурий, Сульфур и Соль. «Знайте, что все семь металлов рождены из троякой материи, а именно: из Меркурия, Сульфура и Соли, однако они отличаются друг от друга и имеют особую окраску»<sup>2</sup>.

Идея о превращении металлов в золото была неотразима. Мало кто из естествоиспытателей способен был устоять перед ней. Она довлела над умами исследователей вплоть до XVIII столетия. Даже И. Ньютон, гению которого мы обязаны знанием основных законов движения в физике, в соседней области естествознания оставался алхимиком. Немало времени потратил он на бесплодные попытки превратить в золото неблагородные металлы.

С течением времени число металлов росло. К XVIII столетию их уже набралось 24. К середине XVIII в. назрела необходимость как-то систематизировать накопленные знания о химических веществах вообще и о металлах в частности. К этому времени возникло представление о химических элементах как последних продуктах действительного разложения тел. Большая заслуга в утверждении принципиально нового для того времени подхода к простым веществам принадлежит французскому ученому А. Лавуазье (1743—1794). Он считал элементами простые вещества, не разложимые химическим анализом и при химических реакциях дающие продукты большей массы, чем исходные.

<sup>1</sup> Цит. по кн.: Книга для чтения по неорганической химии, ч. I. М., 1974, с. 23.

<sup>2</sup> Там же, с. 41,

В своей книге «Элементарный курс химии», написанной в 1789 г. и явившейся, по существу, первым современным курсом химии, А. Лавуазье приводит первую классификацию простых тел, группируя их в четыре больших класса. Первый класс — это простые вещества — элементы: свет, теплород, кислород, азот и водород; второй класс — элементы неметаллы; третий — простые металлические вещества и, наконец, четвертый — землистые вещества (отсюда впоследствии и название щелочноземельные), способные давать соли: известь, магнезия, барит, глинозем, кремнезем. Раздел, посвященный металлам, охарактеризован так: «Простые вещества металлические, окисляющиеся и дающие кислоты: сурьма, серебро, мышьяк, висмут, кобальт, медь, олово, железо, марганец, ртуть, молибден, никель, золото, платина, свинец, вольфрам, цинк»<sup>1</sup>. Разделение сводилось к образованию групп по сходству определенных качеств, исходя из химического поведения.

Такой же принцип был использован при более поздних попытках систематизации. Они в 1869 г. привели к открытию, определившему развитие химии на долгое время. 1 марта 1869 г. русский химик Дмитрий Иванович Менделеев сформулировал один из фундаментальных законов природы — периодический закон. Ко времени открытия периодического закона металлы составляли большинство (48 из 63) известных элементов. Это превосходство сохраняется и поныне: большинство из 105 известных элементов относится к металлам. Назревала необходимость обнаружения фундаментального признака, позволяющего сравнивать все элементы и создающего основу для сопоставления металлических и неметаллических качеств.

Уверенный в незыблемости атомной массы элементов, Д. И. Менделеев так сформулировал периодический закон:

*«Физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, стоят в периодической зависимости... от их атомного веса»<sup>2</sup>.*

---

<sup>1</sup> Цит. по журналу: «Успехи химии», 1943, № 12, с. 362.

<sup>2</sup> Менделеев Д. И. Соч. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 907.

Самым важным среди сформулированных принципов, был принцип аналогии атомов, т. е. сходства элементов в пределах ряда и группы. Атомная масса элемента должна быть довольно близка к среднему арифметическому из четырех его соседей. Это позволило не только исправить неточные массы известных атомов, но и предсказывать основную характеристику еще не открытых. При размещении элементов в системе Д. И. Менделеев руководствовался не только правилом постепенного нарастания атомной массы, но и принципом периодичности химических свойств. В качестве критерия он рассматривал формы высших кислородных и водородных соединений элементов.

Не имея представления об электроны и его значении для свойств атома, почти за тридцать лет до открытия (1897) этой элементарной частицы, Д. И. Менделеев по положению элемента в периодической системе мог сказать, металл это или неметалл, перечислить важнейшие его свойства и даже химическую активность. Так, еще в 1871 г. он охарактеризовал свойства актиния, первые ощутимые образцы которого (всего несколько миллиграммов) получены лишь в 1955 г. По его убеждению, в десятом ряду третьей группы периодической системы должен стоять элемент, имеющий высшую степень окисления (+3), обладающий свойствами металла, образующий оксид  $Me_2O_3$  и имеющий среднюю химическую активность по сравнению с другими металлами. Никто еще не знал, что, для того чтобы обнаружить существование ряда элементов, потребуется сначала убедиться в способности некоторых атомов распадаться без всяких видимых причин. Ведь при этом меняется основное свойство атома — его масса.

Периодический закон как бы раскрыл глаза исследователям, сделал их усилия более целенаправленными. Благодаря периодическому закону стало возможно не только классифицировать уже известные элементы, но и предсказать свойства тех, которые не были еще открыты.

История цивилизации насчитывает примерно шесть тысячелетий, а периодический закон появился на самом последнем отрезке пути, по которому прошло развитие человеческого общества. До этого времени химикам при-



ходилось действовать как бы на ощупь. После установления периодического закона они знали, что искать.

Постепенное закономерное изменение свойств по периодам и совпадение основных характеристик по группам позволяло заранее определить металлический или неметаллический характер недостающего звена периодической системы. Близость свойств элемента к окружающим его в системе Менделеева вселяла уверенность в том, что он может быть найден там, где встречаются его соседи по таблице. А подчиненность периодическому закону свойств химических соединений делала эти поиски еще более осмысленными. Минералы и руды, содержащие сходные по свойствам элементы, могли оказаться хранителями нового «кирпичика» мироздания. И действительно, после открытия Менделеева стали вскоре появляться сообщения о новых, ранее неизвестных элементах.

Однако, для того чтобы до конца понять стройную систему материальных частиц-элементов, нужно было проникнуть исследовательским взором в глубину атома.

В 1896 г. А. Беккерель обнаружил явление радиоактивности. Супруги Пьер и Мария Кюри в 1899—1900 гг., углубив исследование радиоактивности, открыли новые элементы-металлы — полоний и радий — с невиданными свойствами. Эти элементы испускают особое, радиоактивное (как называли его авторы открытия) излучение и светятся в темноте благодаря энергии, выделяющейся при распаде их атомов. Открытие радиоактивности показало, что атом не является таким стойким образованием, как это представляло подавляющее большинство ученых в XIX в. За счет внутренней неустойчивости радиоактивные элементы могут распадаться и превращаться в другие.

Согласно классической атомной теории, каждый элемент должен иметь только одну определенную атомную массу. Радиоактивные элементы с их многочисленными превращениями привели исследователей к выводу, что один элемент может обладать несколькими различными атомными массами. Однако при этом у него неизменным остается атомный номер, т. е. сохраняется заряд ядра. Периодический закон на этой основе получил новую формулировку:

*Свойства элементов, а также форма и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

Атом состоит из положительного ядра, окруженного облаком отрицательных электронов. Подобие свойств элементов с различным зарядом ядер обусловлено сходством состояний электронов их атомов. Стоит изменить заряд ядра — перед нами другой элемент. Изменяя же число электронов, мы, как правило, получаем заряженную частицу — ион элемента.

Постоянному нарастанию положительного заряда ядер соответствует периодически повторяющееся расположение электронов вокруг ядра. В этом фундаментальность периодического закона. Он является иллюстрацией перехода количества в качество. Постепенное увеличение числа электронов в атомах приводит к качественному скачкообразному изменению химических характеристик элементов. Возникают периоды. Получается как бы спираль, где каждый виток напоминает предыдущий и в то же время отличается усилением или ослаблением каких-то свойств элементов, составляющих данный виток.

В таблице периодической системы Д. И. Менделеева сопоставлены химические антиподы: металлы и неметаллы. В правом верхнем углу находятся неметаллы, возглавляемые фтором, а в левом нижнем виден символ типичнейшего из металлов — франция. Ближе к середине таблицы располагаются элементы, в свойствах которых противоположности как бы сглаживаются. Здесь уже труднее становится различить, где металл, а где неметалл; лишь условно линия, разделяющая их, проходит от бора к астату. Однако периодический закон дает те принципы, которые, как нити Ариадны, позволяют разобраться в лабиринте из более чем сотни элементов, даже если некоторые из них известны только в виде десятка-другого атомов.

По мере развития цивилизации, совершенствования общества, роста потребностей людей, развития науки и техники менялся и усложнялся комплекс свойств, которые вкладывались в понятия «металл» и «металлургия». Сейчас слово «металл» ассоциирует в нашем представлении с веществом твердым, звенящим, обладающим блеском. Если чуть напрячь память, то к этому добавляется способность проводить теплоту и электричество. Для химиков смысл слова становится понятным при выяснении способности веществ вступать в реакции с другими веществами; образовывать оксиды, основания и соли, в

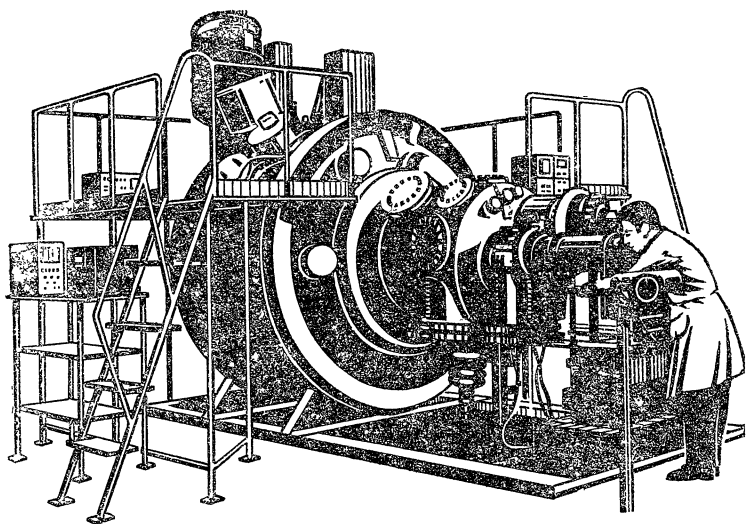


Рис. 6. Советская установка для изучения внеземного вещества. На ней исследовали грунт Луны. Позволяет работать при сверхвысоком вакууме и наличии атмосферы инертного газа.

которых металл всегда несет на себе положительный заряд.

Под металлургическими качествами подразумевается использование свойств веществ-металлов для нужд техники и, следовательно, различных производств. Необходимо знать, чем в этом случае определяется их ценность и какие параметры металла важны.

Металлы сопровождают человека с самого начала его творческой деятельности. Они помогали преодолевать первоначально враждебные силы природы, а затем вооружали людей для гигантской работы по преобразованию мира. Вместе с развитием цивилизации менялось и представление о металлах: их числе, свойствах, назначении, относительной ценности. История сохранила нам свидетельства о дорогих металлах, которые ныне входят в число заурядных. Железо в Древнем Египте ценилось в несколько раз выше золота. В XVIII в. алюминиевая кружка была таким же сувениром, как и золотая чаша.

## МЕТАЛЛЫ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКИ

Состояние современного нам уровня развития техники таково, что в основу его нельзя положить какой-либо один металл или даже все металлы в чистом виде. Сейчас требуется создание новых материалов с невиданными ранее необычными свойствами (рис. 6). Возникающие отрасли производства непосредственно основываются на достижениях современной металлургии. Чтобы удовлетворить возросшие требования, исследователи все чаще обращаются к сплавам, которые основываются на металлах, но обладают по сравнению с ними новыми качествами.

Сплавы — это металлообразные макроскопически однородные вещества, обладающие металлическими свойствами и состоящие из двух или более химических элементов.

Составной частью сплава может быть любой элемент, хотя в значительных количествах в них содержатся только металлы. По свойствам сплавы практически всегда отличаются от исходных веществ. Могут быть улучшены качества того металла, который лег в основу. Например, чугун и сталь превосходят железо по твердости и прочности. Очень часто они приобретают свойства, которые отсутствовали у составляющих, например устойчивость к той или иной агрессивной среде, способность выдерживать высокие температуры, магнитные свойства и т. д. Словом, металл в сплаве как бы обретает новые качества и возникают материалы, без которых сегодня немислим прогресс.

Ядерная энергетика немислива без металлов или сплавов, устойчивых к коррозии при одновременном воздействии радиоактивного излучения. Все новые и новые сплавы, более легкие, прочные и выносливые, требуются авиационной и космической технике. Полупроводниковая промышленность стала мощно развиваться, когда были найдены методы получения чистых металлов.

XXV съезд Коммунистической партии Советского Союза подвел итоги развития нашей страны за прошедшие годы и определил основные задачи по развитию народного хозяйства, науки и техники как на ближайшие годы, так и перспективу на дальнейшее развитие. В качестве

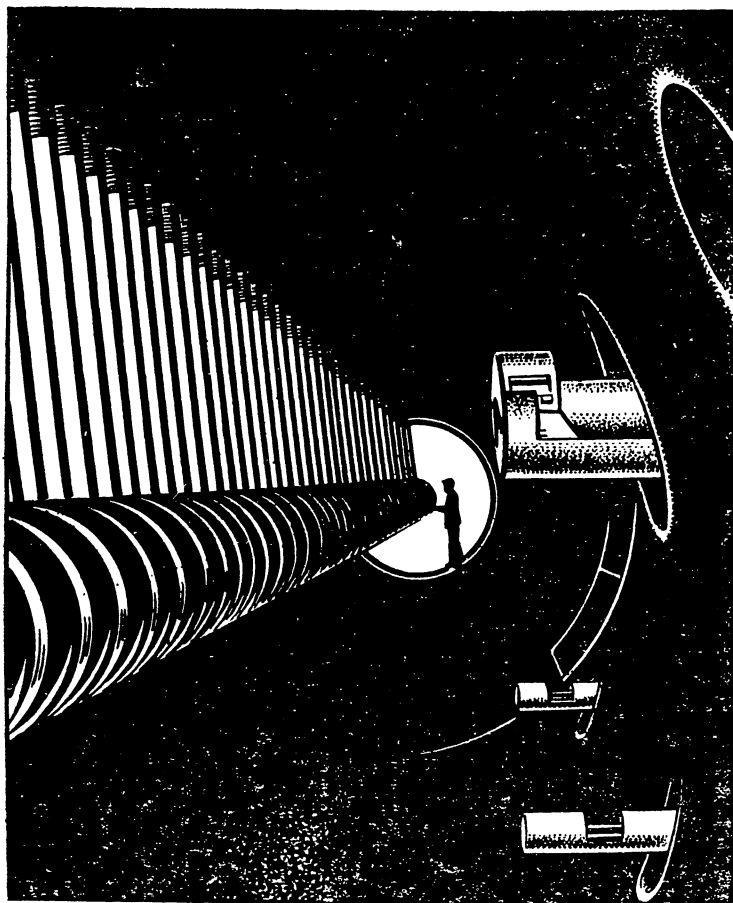


Рис. 7. Внутренний вид современного линейного ускорителя.

основ такого развития XXV съезд КПСС включил задачи:

«создания и широкого внедрения принципиально новой техники, новых конструкционных, магнитных, полупроводниковых, сверхпроводящих и других материалов, технически ценных кристаллов»<sup>1</sup>. Эти задачи выдвигает

<sup>1</sup> Материалы XXV съезда КПСС. М., 1976, с. 214,

ют на первый план использование не только и не столько самих металлов в чистом виде, но в гораздо большей степени их различных сплавов.

Сейчас на первое место по объему применения выходят титановые сплавы. Они характеризуются малой плотностью ( $4,5 \text{ г/см}^3$ ), высоким пределом прочности, хорошей коррозионной стойкостью (большей, чем у нержавеющей стали) и высокой жаропрочностью. Титановые сплавы превосходят высокопрочные конструкционные стали и алюминиевые сплавы и являются ценным конструкционным материалом в ракетостроении, авиационной промышленности, судостроении, химической промышленности и при изготовлении некоторых деталей ядерных реакторов. В промышленности применяют изделия из титана в виде листов, прутьев, проволоки, труб, поковок и штамповок. Для получения титановых сплавов с более ценными свойствами титан легируется различными металлами — алюминием, хромом, железом, марганцем, молибденом, ванадием и др.

Все шире человек использует энергию атома (рис. 7). К металлам и сплавам атомной техники предъявляют особые требования, так как они подвергаются облучению. Оно влияет на физико-механические свойства металлов: повышаются твердость и прочность, снижаются пластичность и вязкость, падает плотность, увеличивается скорость коррозии и усиливается процесс старения. К материалам, используемым для постройки реакторов, предъявляют особые требования, например сопротивляемость разрушению от излучения и отсутствие радиоактивных продуктов. Для строительства ядерных реакторов применяют чаще всего бористые стали, а также бериллий, цирконий и их сплавы. В атомном реакторе в качестве ядерного горючего применяют металлы уран, плутоний и торий.

Пробивают себе дорогу композиционные материалы. Легкие, прочные и устойчивые к коррозии и действию температур, они знаменуют собой технику грядущего дня.

# СЛОВО О ФИЗИКЕ МЕТАЛЛОВ

## АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

**М**ногие специфические свойства металлов (блеск, непрозрачность, ковкость, тепло- и электропроводность) обусловлены особенностями связей между их атомами в твердом и жидком состояниях. Для того чтобы понять эти особенности, рассмотрим основные различия агрегатных состояний: газа, жидкости, твердого тела и плазмы.

Газообразное вещество характеризуется хаотическим движением частиц, значительными расстояниями между ними и малыми силами взаимодействия. Воздух, которым мы дышим, состоит из молекул, движущихся по всем направлениям, сталкивающихся друг с другом и с различными поверхностями. При этом меняется величина их кинетической энергии. При столкновении газообразных частиц потери энергии может и не происходить; они разлетятся, но сумма кинетической энергии не изменится: произойдет лишь ее перераспределение. Частицы находятся в постоянном движении не только в газах.

В жидкостях и твердых телах молекулы и атомы также непрерывно движутся. Только характер этого движения иной. В жидкости частицы либо совершают колебательные движения вокруг положения равновесия, либо перемещаются скачкообразно из одного положения равновесия в другое. Перемещение происходит с гораздо меньшей скоростью, чем в газах. Частицы сближены, расстояния между ними сопоставимы с их размерами, и поэтому силы взаимодействия значительны. Это приводит к возникновению довольно крупных агрегатов, в которых взаимное расположение молекул (или атомов) упорядо-

чено. В жидкости такой порядок распространяется только на соседей по агрегату и называется «ближний порядок». На значительном расстоянии упорядоченность нарушается и прочность связей между агрегатами частиц невелика. Следствием таких особенностей является способность жидкостей занимать определенный объем, не уменьшать его под давлением, но менять форму под действием силы тяжести.

Плазменное состояние стало известно людям относительно недавно, хотя вещество Солнца в подавляющем количестве находится именно в этом виде. Плазма состоит из электронов, ионов и остатков молекул и атомов, лишившихся электронов. В целом число положительных и отрицательных зарядов одинаково, поэтому плазма электронейтральна. Известна низкотемпературная и высокотемпературная плазма. Различие между ними состоит в том, что первая имеет температуру около  $10\,000^{\circ}\text{C}$ , а вторая (та, что существует на Солнце) — несколько миллионов. При таких условиях начинают идти уже ядерные процессы. Плазма неустойчива и может существовать только в сильных магнитных полях в виде огненных шпуров или шарообразных форм. Ученые надеются, овладев тайной плазмы, получить мощный источник энергии и метод синтеза новых веществ с необычными свойствами.

При охлаждении газообразного вещества кинетическая энергия частиц понижается, скорость становится меньше, они сближаются, возрастает их взаимодействие. Наступает момент, когда возросшие межмолекулярные (или межатомные) силы вызывают соприкосновение частиц. Возникает жидкое, а при дальнейшем охлаждении твердое агрегатное состояние. В твердом теле диффузия частиц очень затруднена, они в основном совершают колебательные движения вокруг положения равновесия. Прочность связи в этом агрегатном состоянии гораздо выше, чем в жидкости и газе при охлаждении. Может возникнуть как кристаллическая, так и аморфная структура, во многом сходная с жидким состоянием. Аморфные вещества (например, стекло или вар) можно рассматривать как вязкие жидкости, которые различаются степенью подвижности. Вязкость аморфных структур падает постепенно. Определенной температуры плавления они не имеют.

Кристаллические вещества плавятся при вполне определенной температуре и в этой точке плавления резко ме-



няют свои свойства. Металлы в твердом состоянии образуют кристаллическую структуру. В ней возникает упорядоченное расположение частиц, охватывающее практически всю массу, — дальний порядок. Свойства твердого вещества определяются не только составом, но и структурой — типом кристаллической решетки. Она представляет собой упорядоченное взаимное расположение в пространстве частиц и характеризуется расстоянием между центрами, вокруг которых они совершают колебательные движения.

## ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Какие же вещества можно считать кристаллическими? Алмаз и сапфир — безусловно, так же как сахар и соль. А вот пластмасса, стекло и даже хрусталь (если только он не в форме горного хрусталя) не являются кристаллами. Простые вещества всех элементов-металлов в твердом состоянии образуют кристаллические тела.

Кристаллом является любое вещество, в котором имеется многократно повторяющееся пространственное расположение на протяжении многих сотен и тысяч атомов. Расположение атомов или молекул многократно повторяется вдоль любой прямой линии, хотя в разных направлениях оно различно. Именно такое расположение называется кристаллической решеткой. Наименьшая простейшая фигура такой решетки, повторяющаяся в пространстве, называется элементарной ячейкой. В природе существует очень много форм кристаллических решеток и элементарных ячеек. Их изучением занимается наука кристаллография.

Большинство металлов и сплавов по сравнению с другими твердыми телами отличается значительной твердостью. Это возможно в тех случаях, когда атомы расположены наиболее тесно. Мягким металлам (щелочным) соответствуют большие расстояния; твердым (например, Cr, Fe, Ni) — наименьшие, так как наиболее прочные связи будут в случае минимальных расстояний. Если представить атомы в виде шаров, то минимум расстояния между атомами будет соответствовать плотнейшей упаковке твердых шаров. Существуют два способа достигнуть этого. В первом основой является шестиугольник, получающийся, когда один шар на плоскости окружен шестью

другими, точно такими же. Второй ряд образован не из семи, а из трех соприкасающихся шаров, расположенных так, чтобы каждый шар — атом этого ряда — размещался непосредственно над центром одного из треугольников (рис. 8, а), образуемых шарами нижней плоскости. Третий ряд строится опять из семи шаров, расположенных точно над шарами первого ряда. Такое расположение называется плотнейшей гексагональной упаковкой. В ней кристаллизуются такие металлы, как цинк, магний, бериллий, хром и др.

Вторая структура с кубической гранецентрированной плотнейшей упаковкой (рис. 8, б) — это

куб, у которого, кроме восьми атомов в вершинах, размещены еще шесть атомов по одному в центре каждой из шести граней куба (похоже на игральный кубик, у которого на каждой грани одно очко). Если смотреть по диагонали, проходящей из одной вершины через центр куба к противоположной вершине, то можно заметить сходство с гексагональной плотнейшей упаковкой. Такое кристаллическое построение характерно для меди, серебра, свинца, алюминия, золота, платины и др.

Еще одна разновидность кубической структуры, встречающаяся среди металлов, — это куб, у которого в центре помещается еще один атом (рис. 8, в). Она называется кубической объемноцентрированной. В ней кристаллизуются, например, железо, натрий, ванадий и барий. Это не самая плотная упаковка, и ее прочность зависит от особенностей построения составляющих ее атомов. Большинство металлов кристаллизуется в одной из указанных

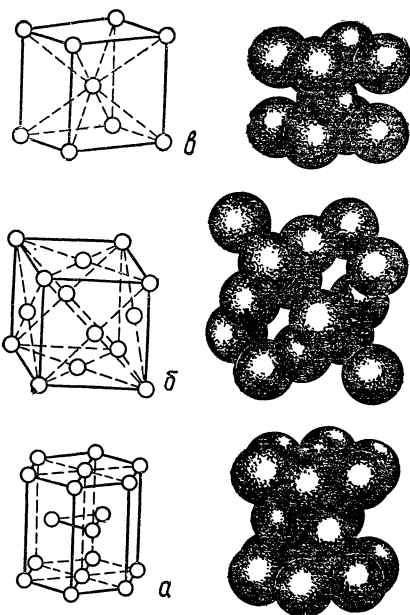


Рис. 8. Типы основных кристаллических упаковок:

а — гексагональная плотнейшая; б — гранецентрированная плотнейшая; в — объемноцентрированная.

трех простых структур; примерно пятьдесят имеют плотнейшие упаковки — либо гексагональную, либо кубическую гранецентрированную; около двенадцати — объемноцентрированную. Более сложные кристаллические образования строятся из многих различных элементарных ячеек. Так, структуру алмаза, в которой кристаллизуются также германий и олово (серое), можно представить себе как две пересекающиеся гранецентрированные решетки.

Некоторые металлы в зависимости от температуры могут кристаллизоваться в разных типах решеток. Например, сходная с алмазом решетка олова возможна при температуре ниже  $13^{\circ}\text{C}$ . При таких условиях его атомы, подобно углероду, имеют четыре ковалентные связи с соседями. Выше  $13^{\circ}\text{C}$  оторвавшиеся от атомов электроны создают электронную среду, т. е. образуется металлическая связь. Это приводит к возникновению сложной объемно-центрированной структуры с металлическими свойствами (белое олово). Чтобы отличать разные кристаллические образования одного и того же элемента, вводят обозначения:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т. д. Так, в случае олова  $\alpha$ -модификация низкотемпературная неметаллическая (серое олово),  $\beta$ -модификация металлическая (белое олово).

Особенно часто такая термическая аллотропия (называемая полиморфизмом) встречается у переходных металлов. Типичным примером является железо. Ниже  $910^{\circ}\text{C}$  оно образует  $\alpha$ -модификацию с объемноцентрированной кубической решеткой; между  $910$  и  $1400^{\circ}\text{C}$  существует  $\gamma$ -железо с плотной гранецентрированной кубической решеткой; выше  $1400^{\circ}\text{C}$  железо превращается в  $\delta$ -форму, похожую на  $\alpha$ -модификацию, но с иными параметрами объемноцентрированной решетки. Аллотропная  $\beta$ -модификация железа существует между  $769$  и  $910^{\circ}\text{C}$ . Она сохраняет структуру  $\alpha$ -железа, но отличается по магнитным свойствам ( $\alpha$ -ферромагнитна, а  $\beta$ -форма нет). Полиморфные превращения обычно происходят путем образования и роста зародышей новой (рис. 9) структуры внутри старой и начинаются всегда там, где свободнее — в местах нарушения идеальности кристаллической структуры. Вблизи температуры превращения, где старая структура становится неустойчивой, небольшие группы атомов образуют при своем взаимодействии элементарную ячейку новой модификации. Если только несколько десятков ато-

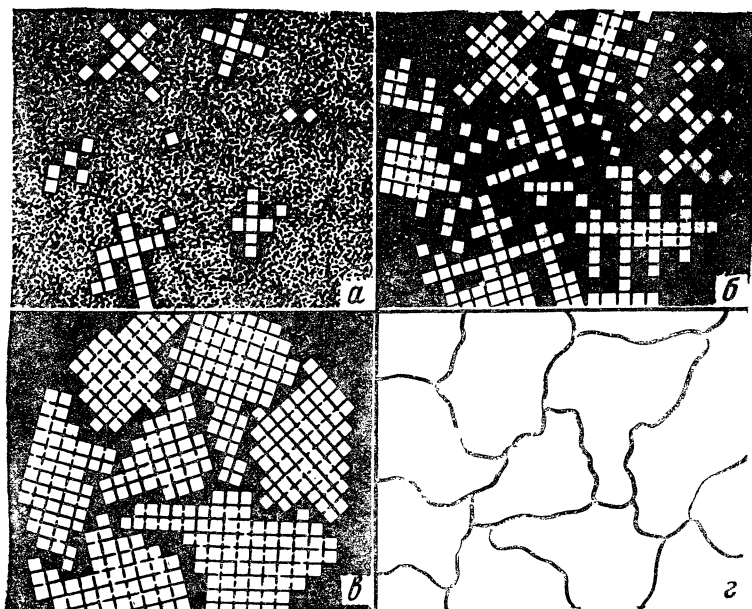


Рис. 9. Схема роста кристаллов и образование блоков:

*а* — возникновение зародышей; *б* — образование центров кристаллизации;  
*в* — блоки соприкасаются; *г* — блочная структура.

мов заняли положение, соответствующее новому порядку, то дальше происходит ориентированный рост кристалла. К ним начинают «присоединяться» окружающие атомы из старой структуры. Зародыш растет до тех пор, пока процесс не закончится по всему кристаллу.

Укажем еще на одну особенность, с которой сталкиваются исследователи при изучении металлов. В реальных металлах расположение далеко от идеального. Определенные опытным путем пределы прочности в сотни и даже десятки тысяч раз меньше, чем рассчитанные теоретически. Это означает, что в кристаллах имеются определенные особенности.

1. Атомы и ионы в реальных кристаллах не остаются неподвижными, а постоянно колеблются относительно некоторого среднего положения. Частота этих колебаний определяется межатомными силами, а их амплитуда — температурой.

2. Наличие атомов посторонних элементов и случайных примесей. Инородные атомы могут быть рассеяны по всему кристаллу или группироваться вместе. И в том и в другом случае они искажают кристаллическую решетку.

3. Встречаются такие нарушения, которые не зависят ни от колебаний атомов, ни от наличия примесей. Это неправильное расположение атомов, составляющих решетку: отсутствие там, где они должны быть (возникают незаполненные места вакансии), и появление атомов в промежутках между теми, которые сохраняют свое нормальное положение.

4. В кристаллические несовершенства включаются и видимые нарушения порядка расположения. Характер отражения рентгеновских лучей и картины, получающиеся при травлении, убеждают, что большинство кристаллических тел имеют мозаичное или блочное строение (рис. 9, з). Между такими блоками (зернами) правильное расположение во многих случаях нарушено. Размеры блоков чаще всего бывают от 1000 до 10 000 атомных диаметров ( $10\,000 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ см} = 0,01 \text{ мм}$ ), а на их границах образуется область с неправильным расположением атомов.

Конечно, свойства твердого вещества, в частности металла, зависят не только от того, какой у них тип кристаллической решетки. Вещества, сходные по этому признаку, могут (рис. 10) иметь разный характер. Большую роль играет тип связи между компонентами, а также особенности структуры их атомов. Силы взаимодействия между частицами в решетках влияют на физико-химические свойства твердого тела. По характеру этих сил кристаллические вещества можно разделить на несколько основных групп.

**Ионные кристаллы.** В узлах решеток расположены разноименно заряженные ионы. Каждый положительный ион окружен отрицательными (и наоборот). Электростатическое притяжение приводит к образованию твердого тела, отличающегося тугоплавкостью и твердостью (например,  $\text{KCl}$ ).

**Атомные кристаллы.** В узлах решетки — нейтральные атомы элементов, связанные за счет спаривания валентных электронов (например, алмаз).

**Молекулярные кристаллы.** Нейтральные молекулы образуют решетку за счет сил межмолекулярного взаимо-

действия. Это слабые (вандерваальсовы) силы притяжения, поэтому вещества с такими связями легкоплавки.

**Металлические кристаллы.** В узлах решеток расположены ионы металлов. Они связаны между собой за счет полусвободных электронов, находящихся в общем пользовании для всех ионов, что обеспечивает прочную связь.

## СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Сближение атомов до соприкосновения приводит к взаимному перекрыванию их внешних электронных оболочек. Значительные силы, обеспечивающие химическую связь между нейтральными атомами, появляются, когда начинают перекрываться электронные облака их валентных электронов, т. е. таких электронов, которые участвуют в образовании химической связи.

Явление перекрывания довольно легко понять, если представить себе, что положительный заряд атома сконцентрирован в небольшой области, которая окружена облаком отрицательного электричества. Плотность этого облака определяется вероятностью нахождения электрона в данной точке (рис. 10). Когда электронные оболочки двух атомов начинают перекрываться, электроны каждого из них можно представить как общие, принадлежащие паре атомов или всей молекуле в целом. В металле кван-

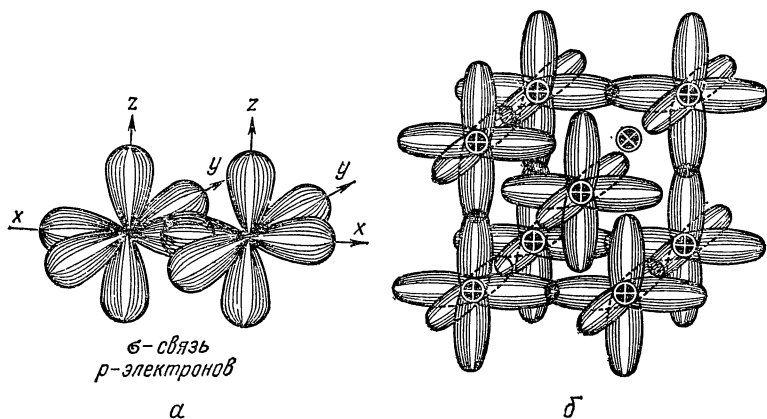


Рис. 10. Перекрывание орбиталей (а) и образование металлической связи (б),

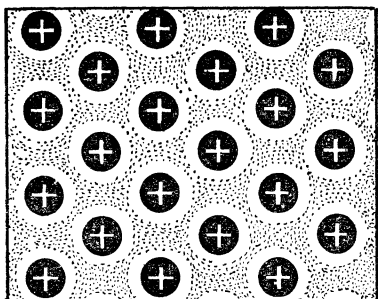


Рис. 11. Строение металлов: электронная среда, в которую погружены положительные ион-атомы металлов.

металлов составляют обычно  $10^{-20}$ — $10^{-23}$  эВ (тогда как в атоме порядка несколько электроновольт). Следовательно, относительно свободно электроны в металле могут переходить с одного подуровня на другой, от одного атома к другому и перемещаться по всему кристаллу. Они непрерывно двигаются в куске металла вокруг всех атомов, связывая их воедино.

Возникает своего рода электронная среда из отрицательных (рис. 11) зарядов, в которую погружены ионы металла. Эта среда притягивает положительные ионы и обуславливает целостность куска металла. Силы взаимодействия положительно заряженных ионов с электронной средой огромны, так как число электронов в металле чрезвычайно велико. В  $1 \text{ см}^3$  имеется по меньшей мере  $3 \cdot 10^{22}$  свободных электронов. Формально каждому иону соответствует такое количество электронов среды, что в сумме получаются нейтральные атомы. Однако превращение иона в атом происходит очень редко. Скорость и энергия электронов таковы, что они без присоединения к иону могут проходить более сотни межатомных расстояний. Поэтому в каждый момент времени число нейтральных атомов невелико и «жизнь» их недолговечна: от  $10^{-14}$  до  $10^{-11}$  с. Следовательно, можно заключить, что электроны ведут себя подобно частицам в газе; свободно двигаются по кристаллической решетке металла. Такое представление, зародившееся в начале века (И. Друде и А. Лоренц, 1900), позволило ввести понятие об «электронном газе».

тованные подуровни электронов отдельных атомов объединяются в общую энергетическую зону, обеспечивая тем самым электропроводность металла.

В результате взаимодействия атомов энергетическая зона электронов в кристалле расширяется. Различия между отдельными уровнями в этой зоне могут быть значительно меньше, чем в атоме, и у

Были проведены опыты, позволившие непосредственно обнаружить присутствие свободных электронов в металле. Л. И. Менделъштам и Н. Д. Папалекси наблюдали появление тока в гальванометре при резкой остановке вращающегося куска металла. Электроны по инерции продолжали двигаться, создавая электрический ток. Если, наоборот, резко ускорить движение куска металла, то свободные электроны по инерции отбрасываются к противоположному по движению концу металла (как при резком рывке автомобиля, пассажира отбрасывает на заднюю спинку сиденья). Это явление носит название эффекта Толмэна, который впервые провел подобный эксперимент и обнаружил возникновение электрического поля.

Рассуждая о свойствах и поведении электронов в металле, нельзя, однако, забывать, что это элементарная частица. Скорости движения и энергия таких частиц должны иметь в металле, как и в атоме, строго определенные квантованные значения, поскольку движутся электроны в периодически повторяющемся по всей решетке положительном поле ионов и, кроме того, обладают волновыми свойствами. Учет корпускулярно-волновых качеств электронов привел к созданию двух теорий. Первая — квантовая теория свободных электронов (А. Зоммерфельд, 1926), по которой движение свободных электронов рассматривается с учетом квантовых законов. Вторая — зонная теория (М. Блох, 1928). В ней исследуется движение электронов в периодическом поле кристаллической решетки. Теория Зоммерфельда позволила объяснить изменение теплопроводности металла с температурой и его оптические свойства. Зонная теория помогла понять различия между металлами, неметаллами и полупроводниками, а также особые свойства переходных металлов. Все теории вместе составляют основу современного металловедения.

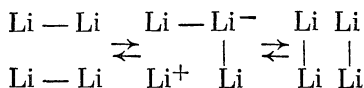
В соответствии с современным учением металлы представляют собой твердые и кристаллические структуры, в которых в подвижном равновесии находятся атомы, положительные ионы и «электронный газ» («электронная жидкость», «электронное море»). Атомы и ионы расположены в узлах кристаллических решеток (рис. 12), причем нейтральных атомов очень мало и подавляющее число частиц находится в виде ионов. Электроны, подчиняясь законам квантовой теории, движутся в периодическом поле положительных зарядов в энергетической зоне, образо-



вавшейся при сближении атомов и взаимном перекрывании их внешних электронных оболочек.

Химическую связь частиц в металле можно рассматривать в двух аспектах: либо как взаимодействие положительно заряженных ионов с электронной средой, либо с точки зрения взаимодействия каждого атома металла с его ближайшими соседями (эта идея особенно успешно развивается Л. Полингом). В различных типах кристаллических решеток число соседей у данного атома неодинаково. В объемноцентрированной кубической он окружен четырнадцатью — восемь находятся на кратчайшем расстоянии, а шесть расположены чуть дальше в центрах соседних кубических ячеек. В гексагональной и гранецентрированной кубической плотнейших упаковках атом имеет по двенадцать равноудаленных соседей. За счет обобществления всех электронов всеми атомами электроны в металле связаны сильнее, чем в молекуле из двух атомов (типа  $\text{Li}_2$ ), но их связывающая сила распределена между бóльшим числом объектов. Металлическая связь является ненаправленной. Это значит, что электронная плотность одинакова по всем направлениям от данного атома.

В связи принимают участие только валентные электроны<sup>1</sup>, поэтому в каждой группе периодической системы их число будет неодинаково. У щелочных металлов один и только один электрон каждого атома сообщает кристаллу металлические свойства. Вынужденный «размазываться» между соседями, он не может создать высокую электронную плотность. Электронов, так сказать, «на всех не хватает». По теории Полинга, происходит перераспределение электронов между атомами, и на какое-то время один из них обладает избыточным электроном, тогда как другой его лишился. Количество ионизированных распределений велико по сравнению с однородными, при которых не создаются ионизированные атомы. Связь как бы поворачивается вокруг атома:




---

<sup>1</sup> Некоторую особенность представляют переходные металлы, где значительна роль внутренних  $d$ -электронов предвнешнего слоя.

Правда, такой поворот связи и переход электрона возможны лишь в том случае, если атом, приобретающий дополнительный электрон, имеет незанятую орбиталь с низкой энергией, куда вновь прибывающий электрон может быть помещен. Такие орбитали называются металлическими или орбиталями проводимости. Следовательно, связь между данным атомом и одним из его соседей представляет лишь часть одинарной связи. Конечно, прочность такой связи будет зависеть от числа участвующих валентных электронов атомов.

Для металлов начала периода она будет незначительна по сравнению с металлами других групп. Как следствие, щелочные металлы мягкие, легкоплавкие, их можно без труда резать ножом.

Изложенный способ рассмотрения может быть обобщен и применен к другим металлам. У щелочноземельных сила связи в два раза больше, так как каждый атом представляет для связи с соседями два электрона. Металлы III группы связаны в три раза сильнее и т. д. У переходных элементов участвуют в связи и электроны *d*-подуровня предвнешнего слоя. Например, в VI группе у хрома, молибдена и вольфрама в связи участвуют шесть электронов. Распределенные между ближайшими соседями, они создают высокую электронную плотность, и связи между атомами прочны. В дополнение к этому кристаллические решетки указанных металлов имеют плотнейшие упаковки. Перечисленные металлы отличаются высокими температурами плавления, кипения, повышенной твердостью и прочностью.

Известно, что металлы хорошо проводят электричество, теплоту, обладают специфическим металлическим блеском, отличаются от неметаллов пластичностью, ковкостью, имеют, как правило, повышенную твердость. Все эти и некоторые другие свойства вполне объяснимы на основе изложенных представлений о металлической структуре.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Это качество означает способность металлов проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля в том случае, когда металл входит в состав электрической цепи. Носителями тока являются элект-

роны, движение которых в электрическом поле усиливается в сторону положительного полюса. Скорость их не может возрастать непрерывно; в кристалле через некоторое время они сталкиваются с каким-нибудь препятствием, и таким образом устанавливается постоянное значение скорости потока.

При комнатной температуре в куске металла электрон испытывает столкновение  $10^{15}$  раз в секунду. Однако от столкновения до столкновения он успевает пролететь мимо десятков атомов — огромное расстояние в мире электронов. В хороших проводниках, например в серебре или меди, свободный пробег при комнатной температуре равен доброй сотне атомных диаметров.

Какого же рода преграды встречает электрон? В реальном металле электроны встречают множество препятствий: атомы и ионы, расположенные не на одной линии с другими; отсутствие атомов в тех местах, где они должны быть; чужеродные атомы, попавшие в кристалл; трещины, дефекты и другие отклонения от идеальной кристаллической структуры.

Встречается препятствие и совсем иного рода. Оно заключается в колебательном движении ионов и атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки. С изменением температуры меняется амплитуда колебаний, а это, естественно, ведет к уменьшению вероятности того, что электрон пролетит мимо. Так как амплитуда колебаний атомов около положения равновесия усиливается с ростом температуры, следовательно, и электропроводность, и обратная ей величина — электросопротивление — тоже должны изменяться.

Действительно, эксперименты подтверждают, что выше  $-193^{\circ}\text{C}$  электрическое сопротивление металлов увеличивается пропорционально температуре и, наоборот, его электропроводность становится меньше. При охлаждении эта прямая зависимость от температуры нарушается. Способность металла проводить электрический ток резко возрастает. Некоторые металлы, например свинец, олово, ртуть, при обычной температуре не отличаются хорошей проводимостью, при низких температурах обнаруживают свойство сверхпроводимости. При охлаждении ниже какой-то температуры (различной для разных веществ) эти металлы вдруг полностью теряют свое сопротивление. Если кольцо, сделанное из такого металла, по-

грузить в жидкий водород (темп. кип.  $-252,8^{\circ}\text{C}$ ), с помощью магнита возбудить в нем электрический ток, то он будет циркулировать в металле очень долго. Наличие его обнаруживали даже спустя год.

Рассмотрим теперь, что произойдет, если присоединить кусок проволоки к аккумуляторной батарее. Электрический ток потечет в сторону положительного полюса. Ко всем электронам, находящимся в проволоке, прикладывается сила со стороны электрического поля. Если направление поля и движение электрона совпадают, то он начинает двигаться с большей скоростью. Если электрон перемещался в другую сторону, то под действием электрического поля он будет замедляться, а если в каком-нибудь ином направлении, то электрическая сила будет заставлять его отклоняться по направлению к положительному полюсу. При установившемся режиме число электронов,двигающихся по направлению силы приложенного электрического поля, несколько больше, чем в каком-либо другом. В результате мы наблюдаем ток, текущий по проволоке.

Эти рассуждения в одинаковой мере относятся ко всем металлам. Однако известно, что электропроводность каждого из них различна. Ее величина зависит от концентрации электронов в энергетической зоне металла, от типа кристаллической решетки, размеров и особенностей строения составляющих ее атомов. При равных температурных условиях одни элементы проводят электрический ток хорошо, другие плохо: атомы различных металлов при одинаковой температуре имеют разную амплитуду тепловых колебаний. Это вызывает различное рассеяние электронов и отличие в электропроводности. Наилучшей проводимостью обладают серебро, медь и золото, потому что сочетание всех указанных условий у них наиболее благоприятное. Одновалентные переходные металлы (щелочные) — лучшие проводники, чем щелочноземельные и переходные элементы. Эти особенности можно объяснить, если рассмотреть степень заполнения энергетических зон в различных металлах. Если в такой зоне, образовавшейся в результате перекрывания внешних оболочек атомов, электронов мало, то и проводимость будет низкая. Одинаково плохо, когда зона почти заполнена, так как при полной зоне проводимость равна нулю. Лучше всего, когда зона заполнена наполовину.

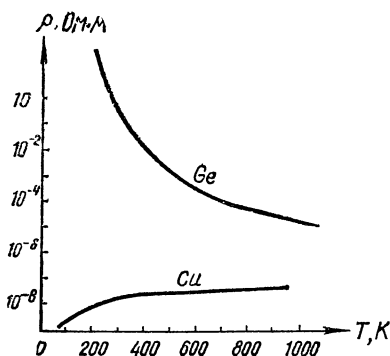


Рис. 12. Отличие металлов от неметаллов по температурному изменению электропроводности.

условия для прохождения тока у щелочноземельных хуже, чем у щелочных. Еще хуже обстоит дело у висмута: разница между заполненным и пустым подуровнем у него значительна. Небольшого перекрыwania едва хватает для обеспечения минимальной проводимости. Переходные металлы, как правило, обладают низкой проводимостью. Это объясняется малой величиной свободного пробега электронов. Частично заполненные  $d$ -подуровни способствуют отражению и рассеянию электронов, что вызывает переход электронов в другое квантовое состояние и приводит к уменьшению их числа в энергетической зоне проводимости.

Электропроводность тесно связана с влиянием температуры на вещество. По ее изменению можно отличить металл от неметалла. У металлов электропроводность с ростом температуры падает, а у неметаллов, наоборот, увеличивается. В неметалле при высоких температурах усиливаются колебания атомов и возрастает число электронов, которые отрываются от связей и становятся носителями тока. Чем выше температура, тем меньше электрическое сопротивление такого вещества. В металлах дело обстоит как раз наоборот: при любых температурах число электронов — переносчиков тока — велико. С ростом температуры увеличиваются амплитуды колебательного движения ионов, обуславливая рассеяние электронов, и таким образом увеличивается сопротивление. На рисунке 12

Внешний слой щелочных металлов — это  $s$ -подуровень, на котором могут находиться два электрона, а у них имеется один. Значит, зона заполнена наполовину, поэтому такие металлы хорошо проводят ток. У щелочноземельных полностью занят  $s$ -подуровень и, чтобы появился ток, электронам нужно перебираться на  $p$ -подуровень. В таком случае получается, что у них  $s$ -зона почти заполнена, а в  $p$ -зоне электронов мало. Следовательно,

приведено сравнение температурного изменения электрического сопротивления германия и меди. Из него можно заключить, что германий не может считаться металлом (он является полупроводником). Таким образом, электропроводные и теплопроводные качества металлов тесно связаны между собой. Каждый видел накаленную докрасна электроспираль или светящийся волосок электролампы. Теперь вы знаете, что эта теплота получается от электронов, приобретающих дополнительную энергию от электрического поля и снова теряющих ее при столкновении с каким-нибудь препятствием в проволоке.

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Способность металлов проводить теплоту при нагревании прямо пропорциональна их электропроводности. Это объясняется тем, что теплота в металле передается не столько колебательным движением атомов или ионов, сколько электронной средой. При нагревании кристалла атомы передают друг другу тепловые колебания. Этим они вносят свой вклад в передачу теплоты, но одновременно усиливают сопротивление движению электронов. Каждый электрон способен переносить примерно столько же энергии, сколько и волна при тепловых колебаниях, а так как электроны движутся примерно в 100 раз быстрее, то теплопроводность металла обусловлена в основном электронами.

В пламени или горячем газе молекулы движутся очень быстро. Когда они ударяются о грань кристалла, несколько атомов в месте столкновения получают ощутимый толчок. Они, в свою очередь, сообщают толчок своим соседям во внутренней части кристалла (как в цепочке шаров, соединенных пружинками). Колебания начинают распространяться в глубь металла. Если образец металла положить на горячую печку, то происходит следующее.

Атомы в верхнем слое поверхности печи колеблются очень сильно. Благодаря размашистым амплитудам своих колебаний они сталкиваются с ближайшими к ним атомами на поверхности кристалла и колебания будут передаваться от нагретого тела к холодному. Температура — мера средней кинетической энергии молекулы в газе или атома в кристалле. Если кристалл охлаждается, то они колеблются все слабее и слабее в прямой зависимости от

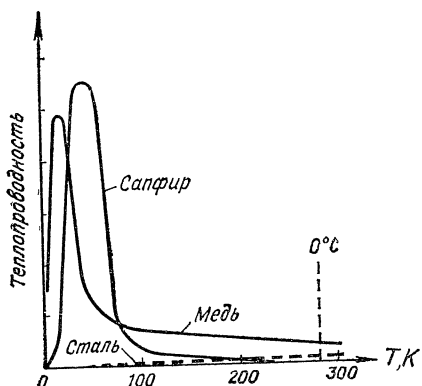


Рис. 13. Изменение теплопроводности твердых тел с температурой.

температуры. Тогда, может быть, удастся остановить всякое движение в кристалле, охладив его до абсолютного нуля? Нет, движение не прекратится и в этом случае. У всех твердых тел вблизи абсолютного нуля наблюдаются отклонения от прямой температурной зависимости (рис. 14). Кристаллы сохраняют некоторое количество кинетической энергии даже при абсолютном нуле. Это явля-

ется следствием волновой природы материи. При температуре  $0 K$  некоторые электроны поглощают тепловую энергию и переходят в более высокие квантовые состояния. Кинетическая энергия движения электронов, например, меди при  $0 K$  эквивалентна кинетической энергии частиц обычного газа при  $50\,000 K$ .

Когда кристалл охлаждается, число волн, переносящих энергию колебательного движения, становится меньше. Можно было бы ожидать уменьшения теплопроводности. Однако по мере охлаждения твердого тела теплопроводность кристаллов сильно возрастает (рис. 13). Это объясняется тем, что волны, передаваемые атомами, затухают, но зато волны, возникающие в результате колебания электронов, распространяются на большое расстояние. Увеличение расстояния, проходимого волнами электрона, более чем компенсирует уменьшение набора волн; теплопроводность резко возрастает. Примерно при  $40 K$  волны без рассеяния проходят через весь кристалл до его границ.

Что же происходит с металлом, когда его температура приближается к точке плавления? Если нагрев производить при постоянном давлении, то наблюдается явление теплового расширения: кусок металла увеличивается в объеме. Это вызвано следующим. Атомы в кристаллах все время в движении — они колеблются. Амплитуды этих колебаний растут вместе с температурой. Когда колеблет-

ся пара соседних атомов, их внутренние амплитуды (считая от равновесного положения) меньше, чем внешние. В результате расстояние между атомами увеличивается. Этим и объясняется тепловое расширение металлов, увеличивающееся с повышением температуры. Вблизи точки плавления колебания атомов особенно велики. Переход из твердого агрегатного состояния в жидкость резко меняет большинство свойств: пластичность, объем, нарушается структура. Пока весь металл не расплавится, температура остается неизменной. Теплота плавления тратится на разобщение атомов и перестройку их в более свободную структуру. Скрытая теплота плавления из-за большого различия в силах сцепления изменяется в широких пределах, от 2000 до 20 000 Дж/моль.

Объем большинства металлов при плавлении увеличивается примерно на 2—4%. Структура из плотнейшей упаковки переходит в менее плотную. Относительно небольшое увеличение объема означает, что и в жидком состоянии при температурах, близких к точке плавления, имеются построения с плотной упаковкой. Этот вывод подтверждается рентгеноструктурным анализом жидких металлов. Вблизи точки плавления атом окружен таким же количеством соседей, что и в твердом кристалле. Нарушен лишь дальний порядок, но в области ближнего порядка (применительно к соседним) соотношения в положении атомов сохраняются. Если в кристаллах, таких, например, как у висмута и галлия, имелась не плотнейшая упаковка, то объем металла при плавлении уменьшается, как у воды, для которой известно, что лед (твердое кристаллическое состояние) - имеет больший объем, чем жидкая вода.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

К основным механическим свойствам металлов относят плотность, твердость, прочность, пластичность и ковкость<sup>1</sup>, т. е. те, которые определяются в основном силами сцепления между атомами. Плотность и твердость, однако, не могут считаться характерными свойствами только металлов, потому что и среди неметаллов най-

---

<sup>1</sup> Сюда можно добавить тягучесть, вязкость, эластичность, сопротивление разрыву, сжатию, скручиванию и т. д.



дуются такие образования, которые в этом отношении не уступят металлам. Вспомните твердость одной из аллотропных модификаций углерода — алмаза.

Плотность металлов меняется в очень широких пределах. У лития она равна  $0,53 \text{ г/см}^3$ , а у самого тяжелого — осмия — составляет  $22,7 \text{ г/см}^3$ . По этому признаку металлы довольно условно делят на легкие и тяжелые. К первым относят щелочные и щелочноземельные, а также алюминий. Из переходных сюда причисляют скандий, иттрий и титан. Эти металлы благодаря легкости и тугоплавкости все шире и шире применяют в самых современных областях техники.

Границей между легкими и тяжелыми считается плотность  $5 \text{ г/см}^3$ . Кроме перечисленных, все остальные металлы относятся к тяжелым. Надо заметить, что свинец занимает среди них место где-то в середине. Можно выделить небольшое число сверхтяжелых металлов, один кубический сантиметр которых при  $20^\circ\text{C}$  весит более 20 г: осмий ( $\rho = 22,7 \text{ г/см}^3$ ), иридий ( $\rho = 22,65 \text{ г/см}^3$ ), платина ( $d = 21,45 \text{ г/см}^3$ ) и рений ( $\rho = 20,99 \text{ г/см}^3$ ). Плотность — это отношение массы атома к атомному объему, выраженное в граммах на один кубический сантиметр.

Атомный объем только приблизительно отражает действительный объем атомов, так как включает в себя и межатомное расстояние. Атомные объемы металлов в целом возрастают в пределах группы с увеличением номера атомов. Наименьшие атомные объемы — у переходных металлов VIII группы. Там же расположены и самые плотные сверхтяжелые элементы. Обычно тяжелые металлы имеют плотную упаковку, при которой объем, занимаемый одним атомом, минимален. Как правило, плотность металлов сравнительно мало зависит от температуры, потому что кристаллическая решетка сохраняет свою форму вплоть до температуры плавления. Даже при плавлении объем металла увеличивается всего на 2—4%, соответственно этому меняется и плотность. Следовательно, она зависит от температуры колебания атомов при данной температуре. Об изменении колебаний атомов под влиянием нагревания или охлаждения уже говорилось в предыдущих параграфах этой главы.

Твердость — это сопротивление поверхностных слоев материала нагрузкам. Для того чтобы определить, какой из двух металлов тверже, просто надо поцарапать один из

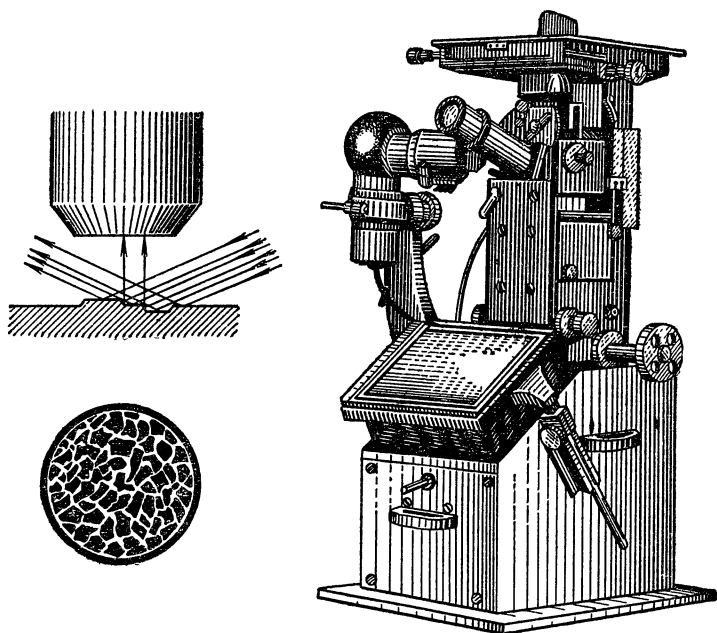


Рис. 14. Металломикроскоп. Слева, внизу — поверхность металла, видимая в микроскоп.

них другим. Тот, на поверхности которого останется более заметный след, является менее твердым. На таком принципе построена минералогическая шкала твердости (по Моосу): тальк — 1, гипс — 2, кальцит — 3, флюорит — 4, апатит — 5, полевой шпат — 6, кварц — 7, топаз — 8, корунд — 9, алмаз — 10 (в усл. ед.).

Точное измерение твердости проводят с помощью приборов (склерометров). Острие в виде конуса из алмаза, твердого сплава, стали или наконечник в виде шарика из твердого материала вдавливаются в поверхность металла. Одна из распространенных разновидностей такого метода связана с именем шведского инженера И. Бринелля. Для определения твердости в гладкую поверхность металла специальным прессом вдавливают стальной шарик. За меру твердости принимают среднее сжимающее напряжение, приходящееся на единицу поверхности шарового отпечатка, или  $H/m^2$ . Измеряют под микроскопом диаметр полученного отпечатка (рис. 14), вычисляют площадь вмя-

тины и делят нагрузку на величину поверхности: частное дает твердость  $H_B$  по Бринеллю. Наиболее распространено вдавливание стального шарика диаметром 10 мм; длительность выдержки под нагрузкой 10—30 с. Недостатком такого определения является зависимость  $H_B$  от нагрузки. Для материалов высокой твердости ( $H_B \geq 10^{-2}$  Н/мм<sup>2</sup>) метод Бринелля дает несколько заниженные результаты. Чтобы точно узнать твердость, надо определить ее несколькими методами и сравнить.

По значению твердости произведено довольно условное деление на мягкие металлы (ртуть, щелочные, щелочноземельные, кадмий, золото, серебро, медь) и высокотвердые (рений, осмий, рутений, иридий, ванадий, родий, тантал). Можно заметить, что наблюдается некоторая согласованность между твердостью и плотностью.

Прочность — сопротивление металла разрушению. Пределом прочности называют отношение наибольшей нагрузки к первоначальной площади поперечного сечения образца. Измеряют его в ньютонах на 1 мм<sup>2</sup> поперечного сечения. Разрушение можно рассматривать как одновременный разрыв связей между всеми атомами, расположенными по обе стороны площадки в 1 мм<sup>2</sup>. Любой процесс (скручивание, изгиб и т. п.), вызывающий изменение формы куска металла, в конце концов приводит к его разрушению. Величина отрыва одной части от другой может быть теоретически оценена. Она оказывается значительной. Для металлов она составляет 10 Н/мм<sup>2</sup>. Однако на практике получающееся значение не превосходит  $10^{-2}$  Н/мм<sup>2</sup>. Это относится к довольно большому образцу куска металла. Опыт показывает, что с уменьшением размеров прочность повышается. Можно довольно просто оценить силу, связывающую каждый атом с соседним, т. е. определить ее величину, составляющую атомы разойтись.

Причина резкого расхождения теории с опытом заключается в дефектах структуры металлов, прежде всего в микротрещинах. Расчет показывает, что достаточно иметь трещинку длиной 1 мкм, как прочность снижается примерно в 100 раз по сравнению с теоретической. Такие трещинки могут возникнуть как в процессе образования металла, так и при его деформации. С уменьшением размеров образцов вероятность возникновения таких дефектных участков уменьшается, а прочность, естественно, возрастает. Мелкозернистость и упорядоченность строения

способствуют повышению прочности. Особенно велика прочность монокристаллов. Так, нитевидный кристалл железа диаметром 1,6 мкм имеет прочность, близкую к теоретической.

В отлитой заготовке обычно много пустот между довольно крупными кристаллами. Это ослабляет металл, делает его непрочным. Стараясь проводить литье так, чтобы при затвердевании получались мелкие кристаллы упорядоченного строения. После литья материал обычно подвергается ковке, при которой в металле сдавливаются пустоты и уменьшается число микротрещин. Поэтому очень важны такие характеристики металла, как ковкость и пластичность, от которых зависит его прочность. Правда, в последнее время, после того как были разработаны способы получения литого металла без пустот, сложный и трудоемкий процессковки в ряде случаев стал не нужен.

Пластичность — способность менять форму под внешним воздействием и сохранять принятую форму после прекращения этого воздействия. Способность расплющиваться от удара или вытягиваться в проволоку-нитку под действием силы составляет основное механическое свойство металлов.

Если бить молотком по резиновому шару, стеклу, куску глины или металлу, то результат будет совершенно различный. От резины молоток отскочит, стекло раздробится, а металл превратится через некоторое время в пластинку. Из всех материалов оказываются пластичными лишь глина и металл. Однако механизм пластичности в этих случаях различен. В глине происходит одновременный сдвиг всего слоя атомов относительно прилегающего слоя. В металлах при такой деформации атомы двигаются иначе — отдельными группами и даже по одному. Для перемещения сразу всех атомов и ионов, лежащих в данной плоскости металлического кристалла, потребовалось бы огромное напряжение.

Важным условием пластичности является не направленный характер металлической связи. Если деформировать кристалл поваренной соли, то ионы хлора сблизятся с ионами хлора, а ионы натрия — с ионами натрия. Отталкивание ионов одноименного заряда приведет к разрушению кристалла. Так же как в веществе с ковалентными связями, разрыв их вызовет развал молекулы и, как след-

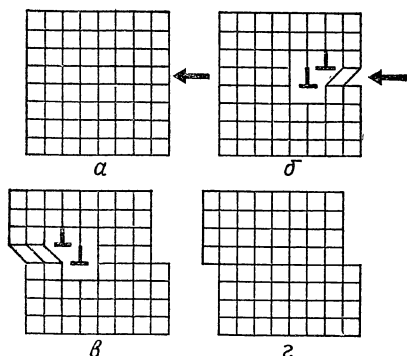


Рис. 15. Пластический сдвиг под действием механического напряжения:

*а* — начало; *б, в* — изменения в ходе процесса; *г* — результат сдвига.

ствие, всего вещества. В металле атомы все одинаковы, и любой из них может образовывать связи с любым другим. Если атом переместился, то он с прежней силой связывается со своими новыми соседями. Поэтому металл не разрушается в процессе деформации.

Изменение формы кристалла происходит потому, что частицы сдвигаются вдоль плоскостей скольжения. Перемещение передается от одной частицы к другой, от одной группы атомов к соседней. Происходит последовательное «перераспределение» связей между рядами атомов (ионов).

После небольшого воздействия, неспособного разрушить первоначальные связи, атомы возвращаются на свои места. Этим объясняется упругость металлов. Когда воздействие оказывается сильным, атомы остаются в тех местах, куда они попали в результате сдвига. Следовательно, суть пластической деформации в согласованном переходе большой группы атомов из одного положения равновесия в другое.

Смещается весь ряд атомов, и верхняя часть кристалла проскальзывает на расстояние, равное диаметру одного атома. Возможность такого перемещения появляется благодаря линейным дефектам микроструктуры кристалла, способным перемещаться под действием малых напряжений. На рисунке 15 показано подобное движение, в результате которого происходит элементарный сдвиг на одно атомное расстояние. Сопротивление кристаллической решетки движению невелико. Его можно преодолеть, постепенно прикладывая небольшое напряжение, большая или меньшая величина которого определяет ковкость металла. Большинство металлов ковки. Особенно хорошая ковкость у меди, серебра, золота, платины, никеля.

То наименьшее напряжение, после которого обнаруживаются пластические деформации, называется пределом

текучести металла. Обычно за предел текучести принимается такое напряжение, которое при кратковременном действии вызывает пластическую деформацию в 0,2% от длины образца. Для большинства металлов это воздействие лежит в интервале 10—25 кг/мм<sup>2</sup>.

Высокой пластичностью обладают металлы, кристаллизующиеся в гексагональной плотнейшей упаковке. Если кристаллическому цинку придать форму проволоки круглого сечения, а потом тянуть за концы, то проволока вытянется в ленту благодаря скольжению гексагональных плоскостей. Особенно пластичны монокристаллы. Например, в случае цинка, кадмия, магния удлинение в 6—8 раз превосходит первоначальную длину. Монокристаллы остаются пластичными даже при низких температурах. Монокристалл железа даже при температуре жидкого гелия ( $-269^{\circ}\text{C}$ ) сохраняет эти свойства, а обычное железо становится хрупким и может растрескиваться уже при сибирских морозах ( $-40^{\circ}\text{C}$ ).

Пластическая деформация всегда ведет к упрочению металла, потому что в кристаллической структуре уменьшается число дефектов — отклонений от идеальной решетки. Всякая обработка металла сказывается на его кристаллических зернах: меняется их форма, размер, взаимное расположение. В куске отлитого металла зерна расположены хаотично, размер их велик. Ковка, прокатка, протягивание, штамповка и другая механическая обработка меняют форму зерен одновременно с изменением их взаимного расположения. После того как металл выплавляли из исходного сырья (руды), кристаллические зерна в нем расположены довольно хаотично. После механической обработки элементарные ячейки располагаются так, что можно различить (в микроскоп) некоторый общий порядок, называемый текстурой. Например, диагонали ячеек во всех зернах устанавливаются примерно параллельно направлению воздействия.

Любой из видов обработки ведет к текстуре различного типа. В одних случаях зерна поворачиваются так, чтобы совпадали направления диагоналей элементарных ячеек, в другом — ребра и т. д. Чем совершеннее обработка, тем совершеннее текстура получающегося куска металла. От наличия той или иной текстуры сильно зависят механические свойства изделий. Изучение расположения и величины кристаллических зерен в металлических изделиях

выявило сущность механической обработки и позволило правильно ее наладить. Так, при прокатке и штамповке стараются получить вытянутые кристаллы-волокна, изгибы которых повторяли бы все изгибы изделия.

Опытом установлено, что даже небольшое количество посторонних атомов резко меняет пластические свойства металла. Так, самый ковкий металл — медь, содержащая как примеси серу или мышьяк, — обладает не ковкостью и пластичностью, а хрупкостью. Посторонние атомы, помимо нарушений кристаллической структуры, препятствуют перемещению атомов при пластической деформации. Когда сдвиг доходит до постороннего атома, скольжение прекращается; также могут предотвращать движение границы кристаллов. Если бить по куску металла так, чтобы крупные кристаллы превратились в мелкие, небольшие зерна, то пластичность его уменьшится. Именно этим объясняется повышение твердости меди и других металлов при ковке и других видах холодной обработки.

С перестройкой кристаллических зерен связан и важнейший тепловой технологический процесс — отжиг. Вообще-то влияние температуры на пластичность металлов заметно проявляется в области средних температур. Некоторые из них при охлаждении становятся хрупкими, а при высоких температурах слишком текучими. Если нагревать прокатанный и протянутый металл, то при определенной температуре начинается рост новых кристаллов за счет старых. В результате этого текстура, полученная при обработке, разрушается. Вновь образовавшиеся кристаллы располагаются беспорядочно. Металл становится более пластичным и менее твердым.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы непрозрачны ни для лучей видимого света, ни для радиоволн. Свойство металлов отражать радиоволны используется в радиолокации. Световые лучи, падающие на гладкую металлическую поверхность, хорошо отражаются, и мы видим металлический блеск. В то же время ультракороткие волны и так называемые  $\gamma$ -лучи способны в значительной степени проникать сквозь металл. Оптические свойства металлов зависят от электронов, которые образуют внутри кристаллической решетки электронную среду («электронный газ»). Электроны атомов металлов

взаимодействуют с падающим пучком волн и начинают колебаться в переменном электрическом поле, которое возникает при падении излучения на металл. При этом поглощается энергия луча, что делает металл непрозрачным. Ведь если световые лучи проходят сквозь какой-то материал, то он кажется прозрачным (например, вода в стеклянном стакане).

Электромагнитное поле, создаваемое электронами, вступает во взаимодействие с волнами света. В результате этого электроны возбуждаются падающим пучком и, возвращаясь на низший уровень энергии, испускают излучение. Этим объясняется цвет металлов. Белый и серый цвета большинства металлов свидетельствуют, что электронная среда отражает в более или менее одинаковой мере все лучи видимой части света. Если в большей степени поглощаются коротковолновые (близкие к фиолетовым), то отраженный свет будет богаче длинными волнами. Именно из-за этого золото и медь окрашены соответственно в желтый и желто-красный цвета. К серебристо-белому цвету висмута и кобальта примешивается розовый оттенок. А вот тантал и свинец синеватые.

Убедительным доказательством квантового характера взаимодействия между металлом и лучом света является фотоэлектрический эффект. Легче всего он обнаруживается у щелочных металлов. Ведь чем слабее связь электрона с атомами, тем легче его оторвать. В этом случае энергия кванта падающего света не только переводит электроны в возбужденное состояние, но и вообще вырывает его из металла. Это свойство нашло применение в фотоэлементах (рис. 16). В них покрытая, например, цезием пластинка под действием света испускает электроны, и в приборе возникает электрический ток. Многие проблемы телевидения, автоматики, звукового кино не могли бы быть решены без использования в качестве одного из основных элементов того или иного фотоэлектрического прибора.

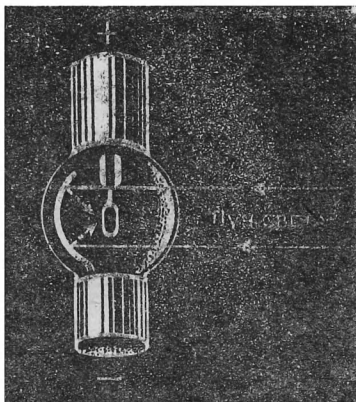








































Рис. 16. Схема действия фотоэлемента.



# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	Г р у п п ы				
		I	II	III	IV	V
I	1	<sup>1</sup>  H ВОДОРОД				
II	2	<sup>3</sup>  Li ЛИТИЙ	<sup>4</sup>  Be БЕРИЛЛИЙ	<sup>5</sup> ? B БОР	<sup>6</sup>   C УГЛЕРОД	<sup>7</sup> A: ТАН
III	3	<sup>11</sup>  Na НАТРИЙ	<sup>12</sup>  Mg МАГНИЙ	<sup>13</sup>  Al АЛЮМИНИЙ	<sup>14</sup>   Si КРЕМНИЙ	<sup>15</sup> < ФОС
IV	4	<sup>19</sup>  K КАЛИЙ	<sup>20</sup>   Ca КАЛЬЦИЙ	<sup>Sc</sup> <sup>21</sup> ? СКАНДИЙ	<sup>Ti</sup> <sup>22</sup>   ТИТАН	<sup>V</sup> [ ВАН
	5	<sup>Cu</sup> <sup>29</sup>  МЕДЬ	<sup>Zn</sup> <sup>30</sup>  ЦИНК	<sup>31</sup> <sup>Ga</sup>  ГАЛЛИЙ	<sup>32</sup> <sup>Ge</sup>   ГЕРМАНИЙ	<sup>33</sup> < МЫ
V	6	<sup>37</sup>  Rb РУБИДИЙ	<sup>38</sup>  Sr СТРОНЦИЙ	<sup>Y</sup> <sup>39</sup>  ИТТРИЙ	<sup>Zr</sup> <sup>40</sup>   ЦИРКОНИЙ	<sup>Nb</sup> [ НИО
	7	<sup>Ag</sup> <sup>47</sup>  СЕРЕБРО	<sup>Cd</sup> <sup>48</sup>  КАДМИЙ	<sup>49</sup> <sup>In</sup>  ИНДИЙ	<sup>50</sup> <sup>Sn</sup>   ОЛОВО	<sup>51</sup> < СУР
VI	8	<sup>55</sup>  Cs ЦЕЗИЙ	<sup>56</sup>  Ba БАРИЙ	<sup>La*</sup> <sup>57</sup> -71 ЛАНТАН	<sup>Hf</sup> <sup>72</sup>  ГАФНИЙ	<sup>Ta</sup> [ ТАН
	9	<sup>Au</sup> <sup>79</sup>  ЗОЛОТО	<sup>Hg</sup> <sup>80</sup>  РУТУТЬ	<sup>81</sup> <sup>Tl</sup>   ТАЛЛИЙ	<sup>82</sup> <sup>Pb</sup>  СВИНЕЦ	<sup>83</sup> < ВИС
VII	10	<sup>87</sup> <sup>Fr</sup> Франций	<sup>88</sup> <sup>Ra</sup> РАДИЙ	<sup>Ac**</sup> <sup>89</sup> -103 АКТИНИЙ	<sup>Ku</sup> <sup>104</sup> КУРЧАТОВИЙ	<sup>Ns</sup> НИЛЬС

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ

## Условные

- ☐ Кубическая гранецентриро  
☐ Кубическая центрированна  
☒ Кубическая типа алмаза  
☐ Кубическая сложная

**Рис. 17. Кристаллическая структура металлов**

# ЖИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В		
VI	VII	VIII
	(H)	2 He ? ГЕЛИЙ
8 O KИCЛOPOД	9 F ? ФТОР	10 Ne □ НЕОН
16 S □ СЕРА	17 Cl ? ХЛОР	18 Ar □ АРГОН
24 Cr □ ХРОМ	25 Mn □ МАРГАНЕЦ	26 Fe □ ЖЕЛЕЗО 27 Co □ КОБАЛЬТ 28 Ni □ НИКЕЛЬ
34 Se □ СЕЛЕН	35 Br ? БРОМ	36 Kr □ КРИПТОН
42 Mo □ МОЛИБДЕН	43 Tc ? ТЕХНЕЦИЙ	44 Ru □ РУТЕНИЙ 45 Rh □ РОДИЙ 46 Pd □ ПАЛЛАДИЙ
52 Te □ ТЕЛЛУР	53 I □ ИОД	54 Xe □ КСЕНОН
74 W □ ВОЛЬФРАМ	75 Re □ РЕНИЙ	76 Os □ ОСМИЙ 77 Ir □ ИРИДИЙ 78 Pt □ ПЛАТИНА
84 Po ? ПОЛОНИЙ	85 At ? АСТАТ	86 Rn ? РАДОН

## ГРУПА ЭЛЕМЕНТОВ

означения

1. Гексагональная  
 2. Тетрагональная  
 3. Ромбоэдрическая

металлов периодической системы элементов.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Когда металл помещают в магнитное поле и между ними возникает сила взаимодействия, говорят, что металл намагничивается. Величина взаимодействия определяется индивидуальным свойством металла — магнитной проницаемостью. Если металл обладает хорошей магнитной проницаемостью, то он способен сгущать магнитные силовые линии внутри металлического куска. Четыре чистых металла выделяются своей способностью сильно намагничиваться: железо, кобальт, никель и гадолиний. Они сильно втягиваются полем и долго сохраняют состояние намагничивания после пребывания в магнитном поле, т. е. сами становятся магнитами. Некоторые сплавы и соединения на основе этих металлов, а также сплавы марганца и хрома обладают такой же способностью намагничиваться. Все они называются ферромагнетиками, тем самым указывается их сходство с железом.

Большинство металлов хотя и слабо, но все же втягивается магнитным полем. У них магнитная проницаемость мала. После пребывания в магнитном поле состояние намагничивания у них не сохраняется. Такое изменение магнитных свойств называется парамагнетизмом, а сами вещества парамагнетиками. Сюда относятся щелочные и щелочноземельные металлы и большинство переходных металлов.

Металлы, у которых магнитная проницаемость отрицательна, выталкиваются магнитным полем. Такие материалы считаются диамагнетиками. Примерами могут служить медь, серебро, золото, висмут.

Источником магнетизма является спин электрона. Каждый электрон ведет себя подобно маленькому стержневому магниту. Два электрона, расположенных согласно принципу Паули, имеют противоположно направленные спины. Их магнитные поля взаимно уничтожаются, поэтому большинство металлов, ионы которых имеют замкнутую электронную оболочку, диамагнитны.

Щелочные и щелочноземельные металлы слабопарамагнитны за счет электронного газа: не все маленькие магнитики уравнивают действие друг друга. Переходные металлы, где имеется недостаток электронов в *d*-оболочке, обладают атомным магнитным моментом и оказываются парамагнетиками.

В кристаллах металлического железа, кобальта, никеля электронная *d*-оболочка атомов остается незаполненной. В ней есть несколько непарных электронов, которые влияют на электроны соседних атомов. Доказательством того, что ферромагнетизм металлов группы железа обусловлен *d*-электронами, может служить следующий факт. Когда в никель вводят такое количество меди, что ее валентных электронов хватает для полного заполнения электронами *d*-уровня никеля, ферромагнетизм никеля исчезает. Заметно магнитные свойства проявляются у тех веществ, атомы которых имеют несколько неспаренных электронов. У атома железа их четыре. Правда, у хрома тоже имеется достаточное число непарных электронов, но ферромагнетизма нет. Значит, наличие магнитного момента у отдельного атома — это еще не все.

Необходимо, чтобы в металле существовали целые области, где спины электронов — «электронные стрелки» — были бы направлены одинаково. Такие области, называемые доменами, могут существовать только в кристаллической структуре. Причем в отдельном маленьком кристалле обычно содержится много подобных областей. Например, ширина домена в сплаве железа — кремний (4%) — составляет 0,1 мм.

Внутри каждого домена спины электронов имеют одно и то же значение (параллельны), а соседние области могут отличаться направлениями «электронных стрелок». Между магнитным порядком и порядком в расположении атомов в кристалле имеется много общего. Переход от одного кристаллического зерна-блока к другому происходит не резко, а растянут на некоторую область, в которой расположение неупорядочено. Так же и с границами доменов. Возле них «стрелки» постепенно меняют свое направление от одного к противоположному.

Если равные количества элементарных магнитных полей имеют противоположные направления, то тело в целом немагнитно. При воздействии внешнего магнитного поля определенного направления происходит преимущественно ориентирование магнитных моментов электронов в этом же направлении. Растет число и размер областей, где спины электронов одинаково направлены. Магнитное равновесие нарушается, и предмет намагничивается пропорционально количеству избыточных спинов, ориентированных по полю. По мере повышения напряженности

поля намагничивание образца растет. В ферромагнитных материалах электроны стремятся сохранить вращение в одном направлении, поэтому намагничивание может стать постоянным.

Есть, однако, средство снять намагничивание. Вещество, являющееся постоянным магнитом, нагревают; колебания атомов усиливаются и направления электронных спинов начинают меняться. Электронные спины соседних атомов не ориентируются больше в одном направлении, а оказываются при достаточно высокой температуре беспорядочно разбросанными. Температура, при которой исчезает намагничивание, называется точкой Кюри<sup>1</sup>. Для железа она равна 770 К, а для оксида FeO составляет 198 К ( $-75^{\circ}\text{C}$ ).

### *Вопросы и эксперименты*

1. Перечислите внешние признаки, по которым можно отличить металлы от неметаллов.

2. Чем объяснить различное влияние температуры на электропроводность металла и неметалла?

3. Какова роль электронной среды («электронного газа») в образовании металлической связи и физических свойств металлов?

4. Проведите опыт по намагничиванию пера от школьной ручки под действием постоянного магнита и последующему размагничиванию этого пера при нагревании.

**Выращивание кристаллов свинца.** Налейте в стакан объемом 200—250 мл 10-процентный раствор ацетата свинца и поместите в него приготовленную цинковую пластинку, закрепив ее на палочке, положенной на края стакана. Какой химический процесс происходит в данном случае? Как он проявляется? По каким признакам удастся обнаружить образование крупных кристалликов?

**Изготовление макетов элементарных ячеек металлических решеток.** Изготовьте из пластилина шарики (ион-атомы) диаметром 1—1,5 см и постройте из них макеты ячеек кристаллических решеток: кубической объемноцентрированной, кубической гранецентрированной, гексаго-

---

<sup>1</sup> В честь великого французского ученого, Нобелевского лауреата Пьера Кюри — гениального физика и химика. Кроме исследования по магнетизму, он известен открытием (вместе с Марией Кюри) радия и полония.

нальной плотно упакованной, вспомнив, что представляет собой каждый из этих типов решеток. Подсчитайте, сколько полных элементарных частичек расходуется на ячейку каждого типа.

**Сопоставление теплопроводности (по времени) некоторых металлических и неметаллических предметов.** Установите относительную скорость проведения теплоты стальной, алюминиевой проволокой, стеклянной палочкой. Для этого берите проволоку или палочку за ее концы и нагревайте поочередно на спиртовке (газовой горелке), отсчитывая количество секунд (по часам или медленным отсчетом) до тех пор, пока не почувствуете теплоты на концах палочки. Запишите данные о времени распространения теплоты (в возрастающей последовательности). По какой из палочек теплота распространялась быстрее всего? По какой — медленнее? Объясните результаты опыта, исходя из строения вещества.

**Установление относительной твердости металлов.** Возьмите приготовленные пластинки металлов и сопоставьте твердость каждого из них с другим, нанося царапины краем одной пластинки по поверхности другой. Работу выполняйте до тех пор, пока не установите последовательный ряд взятых металлов по убывающей твердости. Полученный ряд металлов проверьте по справочнику.

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ СИЛА МЕТАЛЛОВ

## ОТКРЫТИЕ ПРОФЕССОРА БЕКЕТОВА

**О**дни металлы активнее других, это никогда сомнений не вызывало. Но насколько один превосходит другой и как это измерить? По мере того как росло число металлов и ширилось их применение, на эти вопросы все чаще и чаще нужен был ответ. Как поведет себя металл в тех или иных условиях? Как лучше выплавлять его из руд? Где выгоднее всего использовать его качества? Что происходит с металлами, если их привести в соприкосновение друг с другом? Который из них быстрее станет разрушаться? Эти и множество других вопросов волновали металлургов, химиков, инженеров-механиков все больше и больше, по мере того как развивалась техника. Настоятельные потребности практической деятельности людей вызвали к жизни новые исследования людей науки.

Шел 1865 год. Пройдет еще четыре года, и Д. И. Менделеев откроет периодический закон. Пока же ученые еще не знали, как лучше расположить элементы; идея систематизации только пробивала себе дорогу. Необходимо было навести порядок и среди знаний химиков о металлах. Требовалось расположить их по какому-либо признаку в определенной последовательности. Это было сделано профессором Харьковского университета Николаем Николаевичем Бекетовым в его «Исследованиях над явлением вытеснения одних элементов другими».

Поначалу это не были металлы. Точнее, это были водород и растворы солей. Идея первых опытов была оригинальна и проста. В изогнутую трубку (рис. 18) помещали в один конец раствор соли металлов, в середину — разбавленную кислоту, а в другой конец — металл (сначала это

был цинк). Трубка запаивалась. При наклоне трубки цинк попадал в кислоту и начиналось выделение водорода. Он под давлением (из-за того, что трубка запаяна) действовал на раствор соли. Если под влиянием водорода металл выделялся из раствора соли, то на стенке появлялся налет этого металла. Первые опыты были проведены с солями ртути и серебра.

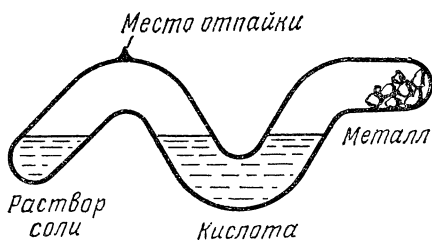


Рис. 18. Схема трубки для проведения опытов Н. Н. Бекетовым.

Трудно было предположить, как многое явится после первых опытов. Конечно, требовался огромный талант, чтобы верно определить дальнейшее направление и главную цель. А пока водород под давлением действовал на растворы ртутных и серебряных солей. В результате получались в виде металла и ртуть, и серебро. За первыми опытами с ртутью и серебром последовали другие. Оказалось, что водород может вытеснять еще медь, золото, платиновые металлы. Остальные металлы сами вытесняли водород из разбавленных кислот, а щелочные и щелочноземельные даже из воды.

Второй шаг напрашивался такой — сравнить скорость выделения водорода из кислот, когда в них погружается металл. При изучении действия различных металлов на разбавленные кислоты и воду Н. Н. Бекетов заметил, что скорость выделения водорода меняется, увеличиваясь от свинца к калию. Некоторые металлы водорода из кислот вовсе не вытесняли. Оказалось, что для некоторых, в частности свинца и олова, процесс может идти как в ту, так и в другую сторону. Получается что-то вроде химических качелей: то олово и свинец вытесняют водород, то водород под давлением выделяет их из раствора.

Конечно, пальму первенства надо отдать щелочным металлам. Они бурно — со взрывом и пламенем — реагировали с водой. До открытия франция еще 74 года, а цезий и рубидий только что обнаружены: один — в 1860 г., а другой — в 1861 г. В то время не знали даже, как цезий выглядит: он был получен в виде металла почти двадцать лет спустя, в 1882 г. Итак, право называться самыми силь-



ными было отдано (за «временным» отсутствием других претендентов) калию и натрию.

Постепенно стала проявляться последовательность: за наиболее активно вытесняющими водород щелочными металлами идут щелочноземельные. Они также способны прямо-таки вырывать ион водорода у воды. В водных растворах любых соединений щелочные и щелочноземельные металлы взаимодействуют с водой и превращают ионы водорода воды в газ. Остальные металлы, чтобы вытеснить из раствора водород, должны прореагировать уже не с водой, а с разбавленной кислотой, которая дает ион  $H^+$  при электролитической диссоциации. Реагировали одни из них бурно, другие медленно и постепенно.

Н. Н. Бекетов полагал, и в общем-то справедливо, что реакции вытеснения водорода являются обратимыми и для каждого металла существует такое давление водорода, под действием которого металл начнет выделяться из раствора соли. Эти взгляды позднее полностью подтвердились. Принципиально водород может вытеснить любой металл из раствора, но в большинстве случаев колоссально велико должно быть давление. Его не создашь и при современных условиях, даже век спустя после открытия этого принципа.

Металлы разделились как бы на две категории — вытесняющие водород и вытесняемые им. До водорода, но близко к нему должны находиться такие металлы, которые осаждаются из раствора водородом, но под давлением. Затруднения возникли при определении порядка расположения друг за другом металлов, не вытесняющих водород из кислот, а также в том случае, когда скорости процесса вытеснения водорода совпадали. Выход был найден и здесь. Стали непосредственно сравнивать силу одного металла с другим. Это возможно, если взять растворы их солей и опустить туда другой металл. Например, при сопоставлении железа и меди нужно в медный купорос  $CuSO_4$  опустить железный гвоздь, а в раствор соли железа — медную проволоку. Проделав это, можно убедиться, что гвоздь через некоторое время краснеет — на нем выделяется вытесняемая железом медь. С медной проволокой никаких изменений не произошло. Значит, железо должно стоять впереди.

В других случаях следует поступать так же. Можно никелевую пластинку опустить в раствор соли железа, а железную, наоборот, в раствор никелевой соли. В одном из

двух стаканов обязательно должно произойти выделение металла из его соли. Тот металл, который выделился из раствора, слабее. В рассматриваемом опыте им является никель.

По изложенному принципу было проведено сопоставление многих известных и широко распространенных металлов. В том числе и для меди. Сама медь водород не вытесняет из кислот ни при каких условиях. Однако при помощи водорода (даже под давлением) медь из раствора соли получить не удастся. Как потом оказалось, нужно  $2 \cdot 10^8$  Па, чтобы помочь водороду в этом. Конечно, в стеклянной трубочке такие условия не создашь. После сопоставления «вытеснительной» силы свинца, ртути и меди отвели ей место перед ртутью, но после водорода.

Итогом трудов Николая Николаевича Бекетова явилась последовательность, которую он назвал «вытеснительный ряд металлов». Вот как они были впервые расположены русским ученым:

Калий	K
Натрий	Na
Кальций	Ca
Магний	Mg
Алюминий	Al
Марганец	Mn
Цинк	Zn
Железо	Fe
Никель	Ni
Олово	Sn
Свинец	Pb
Водород	H
Медь	Cu
Ртуть	Hg
Серебро	Ag
Золото	Au

Здесь все наиболее употребительные металлы. В этот ряд включен и водород, хотя он и неметалл, но в рассматриваемом химическом действии похож на них. Все металлы, стоящие в этом ряду выше водорода, вытесняют последний из разбавленных кислот. Металлы же, стоящие ниже водорода, не могут при обычных условиях вытеснять его из кислот. Эта последовательность позволит сделать исследователям немало теоретических открытий и будет способствовать решению многих практических задач. Ряд расширился по мере того, как становились известными новые

металлы. Затем, найдя общий принцип, его дополняют неметаллами. Это будет нескоро. Надо еще доказать существование ионов (1887), открыть электрон (1897) и, самое главное, установить, что основным свойством элементов является атомная масса, а еще точнее — заряд ядра. На десятилетия впереди других значительных открытий оказалась эта последовательность. И несмотря ни на что, до сего дня сохранился все тот же порядок и все так же стоит в ней водород.

В современном, видоизмененном облике ряд Бекетова позволяет точно установить основные характеристики процесса, связанного с переходом электронов от одного участника реакции к другому. К настоящему времени «вытеснительный ряд» не только включает в себя известные металлы, но и позволяет сравнивать электрохимические свойства самых различных окислительно-восстановительных систем. С его помощью можно заранее узнать, откуда и куда перейдут электроны и, следовательно, как потечет в системе электрический ток.

Определим, каково значение «вытеснительного ряда» в наши дни, с учетом того, что стало известно о металлах за прошедшие (с 1865 г.) сто с лишним лет. Современное название его «электрохимический ряд» или «ряд напряжений» говорит о качественно новом подходе.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД МЕТАЛЛОВ

Название отражает представления о металлах, которые не были известны Николаю Николаевичу Бекетову: способность атомов металлов отдавать электроны. Именно сила связи электронов с атомом определяет поведение металлов в реакциях. Металлы как строители стремятся надстроить, восстановить оболочку атома, потерявшего электроны. Отдавая свои электроны, атом металла проявляет восстановительную способность. Она становится вытеснительной, если речь идет о соли другого металла. Ион, ранее входивший в состав соли, получив электроны, становится нейтральным атомом и выделяется в виде металла, а на его место становится ион элемента, отдавшего свои электроны. Вот современный смысл понятия «вытеснение».

Есть и величина, благодаря которой можно выяснить, какой из металлов охотнее отдает электроны. Определяется эта величина энергией, которую надо затратить, чтобы

оторвать от атома электрон. Название ее «ионизационный потенциал». В том случае, когда атом металла может отдать несколько электронов, для отрыва каждого из них необходим свой потенциал. Причем последующие электроны атом отдает с меньшей охотой, чем первый.

— Ну! Чего проще! — скажут те, кто знаком с периодической системой, — нужно посмотреть в менделеевскую таблицу и выписывать металлы по группам, начиная снизу каждой из групп.

Действительно, кажется чрезвычайно просто. Если дело только в способности отдавать электроны, то заранее можно сказать, какой из металлов будет вытеснять: надо воспользоваться периодической таблицей. Самый активный металл в левом нижнем углу — франций. Рядом с ним наиболее активные цезий, рубидий, калий, натрий, литий. Потом металлы второй группы и т. д. Выписал их и получай «вытеснительный ряд», или, как он теперь называется, «электрохимический». Если мыслящие так есть среди читателей, то спешим их разочаровать. Металлы в ряду напряжений расположены в иной последовательности (см. ниже), чем те, о которой мы привыкли говорить, рассматривая периодическую систему элементов. Начинается он ни с франция или цезия, а с самого неактивного среди щелочных металлов — лития. Дальше нарушения субординации еще существенней, например, натрий находится между элементами II группы и лантаном — представителем III. Цинк и кадмий — соседи по II группе — разобщены. К тому же один стоит после алюминия, а второй — после железа. Все это означает, что поведение в реакциях и положение в ряду напряжений — понятия разные. При расположении металлов в электрохимическом ряду рассматривают иные факторы, чем в невызывающей сомнения периодической системе.

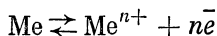
Восстановительная способность отдельных атомов металла зависит от величины энергии ионизации этих атомов, но для металла в виде куска или пластинки это еще не все. Медь имеет потенциал ионизации 7,72 эВ, но никогда не вытесняет водород из кислот, а цинк, для которого этот потенциал составляет 9,39 эВ, прекрасно справляется с превращением катиона водорода кислот в легкий летучий газ. Измельчение и температура неузнаваемо меняют металл. К примеру, тантал в порошке и в виде куска ведет себя так, как будто это не один и тот же металл, а два совершенно разных.

### Электрохимический ряд напряжений

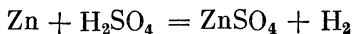
Литий, рубидий, калий, цезий, барий, стронций, кальций, натрий, лантан, магний, бериллий, алюминий, марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель, олово, свинец, водород, сурьма, висмут, медь, ртуть, серебро, платина, золото.

Нужно принять во внимание ряд обстоятельств, определяемых свойствами группы металлических атомов: прочность связи друг с другом, структуру поверхности куска металла. Необходимо к тому же принимать во внимание еще поведение атома, ставшего ионом, в окружающей его жидкой среде. Таким образом необходимо рассматривать состояние металла: в виде куска; в окружающей металл среде (воздух, вода, кислота, раствор соли); на границе металл-раствор.

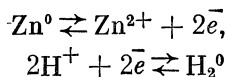
Когда металл выделяется из раствора своей соли и, наоборот, переходит в раствор, вытесняя другой, всегда рядом существуют две формы этого металла: одна ионная (в виде катиона), а другая нейтральная (в виде атомов металла). Следовательно, устанавливается равновесие:



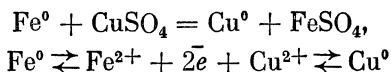
Например, при действии цинка на раствор кислоты



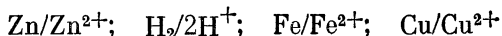
происходят следующие превращения:



При вытеснении меди железом:



При всех этих превращениях можно утверждать, что существуют пары:



Значит, нас должен интересовать не отрыв электронов от металла вообще, не просто потенциал ионизации его атома, а тот потенциал, который нужен для перевода его в опре-

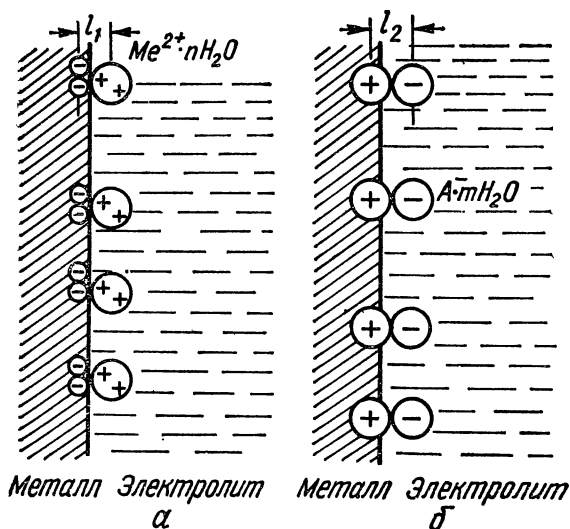


Рис. 19. Образование двойного слоя на границе металл — раствор:

а — в результате перехода ионов металла в раствор;  
б — в результате адсорбции ионов металла из раствора электролита.

деленное состояние: в ион, находящийся в растворе в равновесии с куском металла. В случае рассматриваемых превращений это связано для цинка с отрывом не одного, а двух электронов; для водорода — с превращением двух протонов в молекулу водорода; для меди — с переводом его иона не в степень окисления  $+1$  (в которой ион меди тоже может существовать), а сразу в металлическую медь, оседающую на поверхности железного гвоздя.

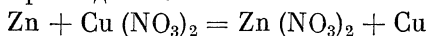
Когда металл находится в окружении раствора его соли, может происходить как переход ионов металла из кристаллической решетки в раствор, так и обратный процесс — из раствора на поверхность металлической пластинки. На границе раздела происходит перераспределение электрического заряда, связанное с переходом заряженных частиц из металла в раствор и обратно. Вследствие этого в одной части системы образуется заряд равный, но противоположный по знаку заряду в другой. Именно таким образом возникает двойной слой на границе металл — раствор (рис. 19). Обмен зарядов приводит к установлению разности потенциалов между металлом и раствором электролита.

Положение каждого металла в вытеснительном ряду определяется величиной электрического напряжения или потенциалом, возникающим при погружении данного металла в раствор его соли. Такой потенциал называется электродным, так как металл, опущенный в раствор своей же соли, представляет собой готовый электрод.

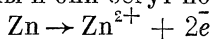
### ЭЛЕМЕНТ ГАЛЬВАНИ

Пара электродов из разных металлов, опущенных в растворы их солей, дает готовый источник тока — химический или, точнее, электрохимический. Ток в нем обусловлен переносом электронов (т. е. зарядов электричества), вызванным химической реакцией. Первый такой источник тока связан с именем Вольта и назывался вольтов столб (рис. 20). Электроды были взяты в виде пластин. Один был цинковый, другой — медный. Чтобы получить достаточно большое напряжение, таких пластин брали несколько. Получалось последовательное соединение множества электрохимических элементов. Между электродами прокладывали бумажку, пропитанную раствором нашатыря. Электрическое напряжение, создаваемое вольтовым столбом, может быть так велико, что с его помощью (рис. 20) русский исследователь И. В. Петров впервые получил дугу, названную его именем. На рисунке 21 изображен электрохимический источник, известный как гальванический элемент (по имени итальянского физика Гальвани). Для прохождения электрического тока надо электроды соединить проводом, а растворы — трубочкой, содержащей какую-либо соль (эта трубочка нужна, чтобы не нарушалось ионное равновесие).

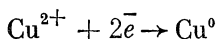
В описанных условиях осуществляется тот же самый процесс, что производил и Н. Н. Бекетов. Цинк вытесняет медь из раствора медной соли:



Однако в гальваническом элементе эта реакция пространственно разделена на две половинки. В одной части цинк отдает электроны и они бегут по проводу:



а в другой электроны через медную проволоку передаются находящимся в растворе ионам меди и на проволочке осаждается медный слой:



Различие с опытом Бекетова состоит в том, что при его исследованиях электроны переходили с атомов цинка непосредственно на ионы меди (при столкновениях этих ионов с поверхностью металлического цинка), а мы заставляем электроны пробежаться по проволоке, прежде чем они достигнут медных ионов и соединятся с ними. Раньше их движение носило беспорядочный характер, а энергия химической реакции превращалась в тепловую и бесполезно рассеивалась. В гальваническом же элементе вместо беспорядочного движения электронов получается довольно мощный их поток, который и есть не что иное, как электрический ток. Химическая энергия превращается в электрическую. Суть же остается той же: один металл (передающий электроны) растворяется и вытесняет другой (захватывающий электроны).

### ТОЧКА ОТСЧЕТА

Много ли электричества можно получить таким способом? Это зависит от того, какую пару электродов взять. Чем

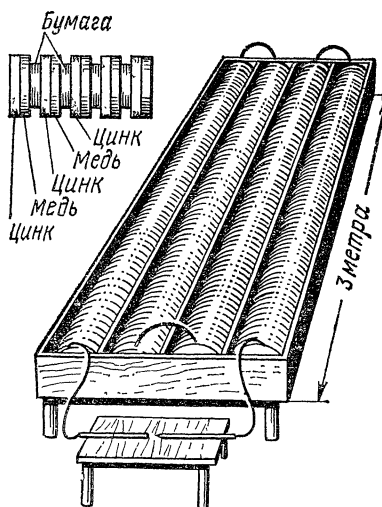


Рис. 20. Вольтов столб, при помощи которого И. В. Петров получил впервые электрическую дугу.

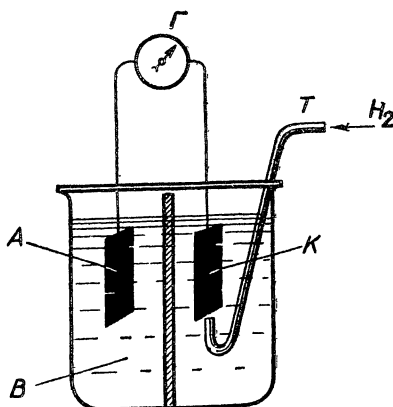


Рис. 21. Схема простейшего гальванического элемента:

А — анод; К — катод; В — водный раствор электролита; Г — гальванометр; Т — трубка. Вместо соединительной трубки анодное и катодное пространства разделены пористой диафрагмой, способной пропускать ионы.



далее друг от друга в вытеснительном ряду стоят металлы, тем сильнее будет происходить передача электронов от металла, стоящему ближе к началу ряда, к металлу, находящемуся правее. Здесь полная аналогия с водопадом: чем больше разница по высоте, тем более мощным и сильным является водопад.

Вы знаете из курса физики, что чем выше находится тело, тем больше у него потенциальная энергия, а чем ниже оно падает, тем больше приобретает кинетическую энергию. В случае с водопадом вроде бы все ясно: его высоту можно измерить, приняв за точку отсчета уровень воды внизу, поверхность земли или уровень моря (в последнем случае это будет как бы абсолютная величина). К большому нашему огорчению, измерить уровень, с которого «падают» электроны в металле, создавая ток в проводах, нельзя: нет абсолютной точки отсчета. Какую бы пару электродов ни взяли, мы узнаем лишь разность между двумя этими электродами. Даже если просто присоединим вольтметр к электроду и опустим другой конец провода в раствор, то узнаем не электродный потенциал металла, а разность потенциалов между металлом, опущенным в раствор своей соли, и металлическим проводом от вольтметра, помещенным в тот же раствор. Гораздо удобнее выбрать какую-то условную точку отсчета (электрод сравнения) и уже относительно нее мерить потенциалы. У одних металлов, более отрицательных (способных легче отдавать электроны), они будут с минусом, а у других (которые будут отдавать электроны труднее, чем электрод сравнения) они будут с плюсом.

Тут полный простор фантазии. Каких только электродов не предлагали в качестве эталонных! Медные, ртутные, серебряные. Однако было одно неудобство: в зависимости от степени окисления металла и от концентрации взятой соли потенциал самих эталонов менялся. Причем в одних случаях удобно было пользоваться одним эталоном, а в других приходилось эталон менять. Появилось множество таблиц, где для каждого металла и вполне конкретных условий имелись значения потенциалов при различных электродах сравнения. Так долго продолжаться не могло. Пришли к заключению, что самым удобным в качестве точки отсчета является водородный электрод и его потенциал условно был принят равным нулю. Он до сего времени служит электродом сравнения. Если принять потенциал водо-

родного электрода за точку отсчета, то сохраняется вся последовательность металлов без изменений. Это позволяет сопоставлять результаты, получаемые сегодня, с результатами наблюдений, сделанных гораздо раньше. Одно из самых ценных качеств — водородный электрод сравнения удобен в работе, его легко приготовить. Теперь повсеместно принято, что потенциал водородного электрода равен нулю. Прежде чем рассмотреть, что же это за электрод из газа и всегда ли его потенциал остается равным нулю, давайте разберемся, как возникает сам электродный потенциал, что он означает и что мы собираемся измерять.

### КАК ВОЗНИКАЕТ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Каждому известно, что атом металла в целом нейтрален, но может распадаться на отрицательные электроны и положительно заряженные ионы. Вот этот неоспоримый факт положим в основу рассуждений. Итак, сначала имеем металлическую пластинку и отдельно водный раствор соли, где находятся ионы того металла, из которого эта пластинка сделана.

В компактном куске металла атомы связаны друг с другом, так что часть электронов является общей и может двигаться по всему металлу, создавая так называемый «электронный газ». Формально на каждый атом приходится достаточное количество электронов, чтобы все атомы были нейтральны, но фактически при движении электронов и переходе их от одного атома к другому какая-то часть атомов на некоторое время становится ионами. Передавая электроны, как по цепочке, частицы металла становятся попеременно то ионами, то снова атомами (для них и название придумали довольно необычное — ион-атомы). Такое изменение состояния (от атома к иону) принципиально важно.

Ионы даже самых прочных металлов хорошо растворяются, их легко увлечь из металла в раствор. Если иону каким-либо путем удается обзавестись электронами и стать атомом, то он способен тотчас же покинуть жидкую среду и где-нибудь осесть. В растворе ионы двигаются, окруженные свитой (рис. 22) из молекул воды. Как только в раствор опускается металлическая пластинка или проволочка, ионы направляются к ней и, столкнувшись, стремятся захватить имеющиеся в металле электроны и остаться в виде атома на ее поверхности.

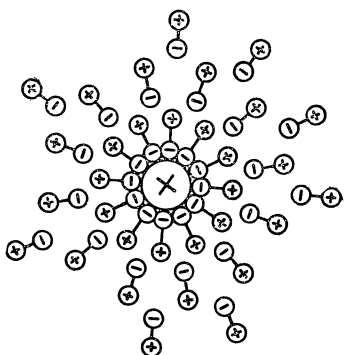


Рис. 22. В растворе ион металла окружают молекулы воды.

Молекулы же воды стараются связаться с ионами, находящимися в металле, и вытянуть их в раствор. Это им удастся тем лучше, чем меньше по размерам ион металла и выше способность иона к гидратации. Такое свойство ионов не в малой степени «нарушает» порядок расположения металлов в вытеснительном, или электрохимическом, ряду по сравнению с таблицей Менделеева. Например, литий стоит там впереди рубидия. Электрон в атоме лития свя-

зан прочнее, чем у остальных щелочных металлов, и среди них по химической активности этот элемент должен стоять последним. Однако ион лития меньше всех по размеру и к тому же обладает способностью собирать вокруг себя несколько десятков (!) молекул воды, тогда как, например, ионы меди только четыре. Естественно, небольшой ион лития, да в окружении около ста молекул воды гораздо легче переходит в раствор.

Итак, на границе металл — раствор идут одновременно два процесса (рис. 19). Под действием молекул воды ионы из металла переходят в раствор. Таким образом металлические ионы сообщают раствору положительный заряд. В металле остаются лишние электроны, которые приходились на долю ушедшего иона. Такое накопление электронов приводит к тому, что металлическая пластинка заряжается отрицательно. Этот заряд не позволяет положительным ионам металла далеко уходить от поверхности пластинки, ведь разноименные заряды притягиваются. Поэтому катионы находятся в растворе рядом с куском металла, от которого отделились.

В то же самое время происходит и другой процесс, прямо противоположный тому, который мы только что рассмотрели. Как только появляется металл, из раствора к его поверхности устремляются положительные ионы и часть из них остается на металле. Тогда уже металл становится заряжен положительно, а раствор — отрицательно за счет оставшихся в растворе анионов соли. Осаждение ионов из

раствора на металле возможно до тех пор, пока скорости процессов переходов

раствор  $\rightarrow$  металл

и обратно

металл  $\rightarrow$  раствор

не станут одинаковыми.

Каков же общий итог этих превращений? Все зависит от того, как много частиц изменило свое первоначальное состояние. Если ионов из металла в раствор перешло больше, чем осадилось, то металл в итоге зарядился отрицательно. Если исходная концентрация раствора соли была велика и на металлической поверхности осадилось больше ионов, чем ушло в раствор, то металл зарядился положительно. Практически же бывает так: одни металлы, более активные, всегда в растворах своих солей имеют отрицательный заряд, а менее активные — положительный.

Разность потенциалов между поверхностью металла и раствором его соли носит название «электродный потенциал».

В этом существе электрохимического ряда, и вот почему он не похож на ряд просто химической активности металла. Важно не просто поведение металла, связанное с отдачей электронов, а то состояние, которое приобретает целый кусок металла, когда он опущен в раствор. Последовательность и положение элемента в ряду напряжений определяются электродным потенциалом, т. е. величиной электрического напряжения, которое надо приложить, чтобы осуществлялся обратимый переход раствор  $\rightleftharpoons$  металл. Поэтому все чаще и чаще к названию «ряд напряжений» не добавляют названия металлов, потому что в этот ряд могут быть включены и неметаллы. Ведь напряжение возникает и тогда, когда твердую серу или кристаллический иод помещают в раствор соли, содержащей ионы серы или иода. Возникают пары  $S_{\text{тв}}/S^{2-}$  или  $I_2/2I^-$  со своими конкретными значениями электродных потенциалов.

### СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ

Как измерить величину напряжения для каждой пары элемент/ион элемента? К сожалению, до сего времени нет способов вычисления абсолютных электродных потенциалов. Можно лишь сравнивать одну пару с другой и определять разность. В этом случае важно только условиться

Таблица 2

Таблица электродных потенциалов по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25°C в В

Электродная пара	Число переданных электронов	Потенциал
$\text{Li}/\text{Li}^+$	1	-3,045
$2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-/\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	2	-3,04
$\text{Rb}/\text{Rb}^+$	1	-2,925
$\text{K}/\text{K}^+$	1	-2,925
$\text{Cs}/\text{Cs}^+$	1	-2,923
$\text{Ba}/\text{Ba}^{2+}$	2	-2,90
$\text{Ca}/\text{Ca}^{2+}$	2	-2,87
$\text{Na}/\text{Na}^+$	1	-2,714
$\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$	2	-2,37
$\text{Al}/\text{Al}^{3+}$	3	-1,70
$\text{Zn} + 4\text{OH}^-/\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	-1,216
$\text{Mn}/\text{Mn}^{2+}$	2	-1,18
$\text{SO}_2^- + 2\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2	-0,93
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$	2	-0,763
$\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}$	3	-0,74
$\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$	2	-0,44
$\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$	2	-0,403
$\text{Co}/\text{Co}^{2+}$	2	-0,277
$\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$	2	-0,250
$\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$	2	-0,136
$\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$	2	-0,12
$\text{OH}^- + \text{H}-\text{O}-\text{O}^-/\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2	-0,076
$\text{H}_2/2\text{H}^+$	2	0,0
$\text{H}_2\text{S}/\text{S} + 2\text{H}^+$	2	+0,141
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	2	+0,15
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	2	+0,17
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-/\text{AgCl}$	1	+0,222
$\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$	2	+0,34
$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-} - 8\text{H}$	6	+0,36
$4\text{OH}^-/\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	+0,401
$2\text{I}^-/\text{I}_2$	2	+0,535
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	+0,682
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	1	+0,771
$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	1	+0,799
$\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}$	2	+0,854
$2\text{Br}^-/\text{Br}_2$	2	+1,0652
$2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	+1,229

Электродная пара	Число переданных электронов	Потенциал
$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$	2	+1,359
$\text{Au}/\text{Au}^{3+}$	3	+1,50
$2\text{F}^-/\text{F}_2$	2	+2,87
$2\text{HF}/\text{F}_2 + 2\text{H}^+$	2	+3,06

о той точке, с которой нужно вести отсчет. Так вот раз и навсегда приняли за условный нуль напряжение между газообразным водородом и ионами его в растворе. Правда, так как эта величина меняется от условий к условиям, то пришлось их строго оговорить.

Сам водородный электрод (рис. 21), служащий эталоном сравнения, представляет собой пластиночку из платины, покрытую губчатой или платиновой чернью. В таком виде металл способен поглощать значительные количества водорода. Пластина погружена в раствор кислоты. Если теперь пропускать водород так, чтобы газ соприкасался с пластиной, то ее поверхность вскоре представит собой слой металла, насыщенный водородом. Возникает равновесие между водородом, адсорбированным на платине, и катионами  $\text{H}^+$  в растворе. Условия создания равновесия таковы:  $25^\circ\text{C}$ , давление газообразного водорода  $10^5$  Па, а концентрация ионов  $\text{H}^+$  равна единице (1 г-ион/л). Таким образом и на современном этапе развития представлений о сравнительной силе металлов в их ряду оказался водород. Однако ныне он стоит уже не только потому, что какие-то металлы вытесняют его, а какие-то нет. Теперь это эталон, с которым производится сопоставление всех других элементов, и не только металлов.

Опустив кристаллический иод в раствор соли иода, получают иодный электрод; насытив кислородом поверхность металла, получают кислородный электрод. Существуют хлорный, бромный и масса других неметаллических электродов.

В таблице 2 приведены потенциалы наиболее употребительных электродов. Что дает анализ электрохимического ряда?

Определив потенциал сначала одного электрода относительно водородного эталона, а затем другого, можно найти ту электродвижущую силу, за счет которой может со-

вершать работу гальванический элемент. Электродвижущая сила (э. д. с.) измеряется в вольтах и равна разности потенциалов двух электродов.

Для получения положительной электродвижущей силы надо из более положительного потенциала вычитать более отрицательный. Например, для железомедного гальванического элемента это составит:

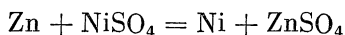
$$E = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Fe/Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,337 - (-0,440) = 0,777 \text{ В}$$

Для никель-цинкового:

$$E = E_{\text{Ni/Ni}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^{\circ} = -0,25 - (-0,76) = +0,51 \text{ В}$$

Подбирая электроды попарно, можно заранее сказать, какова будет э. д. с. того или иного электрохимического источника тока: батарейки карманного фонарика, аккумулятора или электродвигателей корабля, бороздящего космос.

Анализ ряда напряжений дает много ценных сведений относительно химического поведения металла при реакциях в растворе. Позволяет установить вероятность протекания окислительно-восстановительной реакции. Она становится возможной, если э. д. с. будет положительна. Например, будет ли окисляться цинк в растворе сульфата никеля? Так как разность потенциалов ( $E = -0,25 - (-0,76) = +0,51$ ) является положительной, то ясно, что цинк легче отдает электроны, чем никель. На основе этих данных можно предвидеть, что цинк будет реагировать с ионами никеля, которые будут восстанавливаться:



Чем левее расположен металл в ряду напряжения, тем он химически активнее: обладает большей способностью восстанавливать, легче окисляется и, наоборот, труднее выделяется из соединений. Чем правее металл в ряду напряжения, тем он менее активен, меньшая способность восстанавливать, он труднее окисляется, а получить его из соединений становится легче. Каждый металл ряда восстанавливает катионы всех последующих из растворов их солей.

Щелочные металлы весьма энергично проводят реакцию окисления, а образовавшиеся оксиды устойчивы. Такие металлы хранят под слоем керосина, так как на воздухе через некоторое непродолжительное время вместо куска металла перед нами окажутся продукты взаимодействия их

оксидов с водой и углекислым газом из воздуха. Щелочно-земельные металлы образуют ионы труднее, чем щелочные, и менее подвержены окислению. По мере движения вправо вдоль ряда напряжений увеличивается сродство металлов к электронам, возрастает стойкость к окислению и уменьшается прочность оксидов. У соединений алюминия, цинка, свинца и других появляются амфотерные свойства (гидроксид алюминия, как известно, является уже и слабым основанием, и слабой кислотой).

### *Вопросы и эксперименты*

1. Что такое электрохимический ряд напряжений?
2. Почему расположение металлов в электрохимическом ряду не совпадает с их местом в периодической системе?
3. Как возникает электродный потенциал?
4. Объясните наличие водорода в электрохимическом ряду. Чему равен его электродный потенциал?
5. Почему магний и алюминий вытесняют щелочные металлы из их оксидов?

**Вытеснение одних металлов другими.** В пробирки налейте растворы ацетата свинца, сульфата меди и хлорида железа. Опустите в растворы пластинки металлов, предварительно очистив их:

- 1) в раствор ацетата свинца — железную пластинку;
- 2) в раствор ацетата свинца — цинковую пластинку;
- 3) в раствор сульфата меди — железную пластинку;
- 4) в раствор сульфата меди — цинковую пластинку;
- 5) в раствор хлорида железа — медную пластинку.

Пользуясь реакцией вытеснения одних металлов другими, можно установить, какой из взятых металлов более активен и, следовательно, сильнее корродирует.

**Составление электрохимического ряда напряжений металлов.** Возьмите два химических стакана. В один налейте 60—70 мл раствора ацетата свинца и опустите в него цинковую пластинку. В другой налейте столько же раствора ацетата цинка и поместите в него свинцовую пластинку. Что наблюдается в каждом стакане? Результаты опыта занесите в таблицу и поясните, где это возможно, химическими уравнениями. Затем возьмите еще два стакана (или воспользуйтесь предыдущими, хорошо их вымыв) и налейте в один из них раствор ацетата свинца и опустите в него медную пластинку, в другой — раствор ацетата меди и по-



местите свинцовую пластинку. Что наблюдается в каждом случае? Отметьте результаты и поясните химическими уравнениями (если это возможно).

Проделайте аналогичные опыты с растворами сульфатов цинка и железа, сопоставляя активность цинка и железа. Затем сравните активность цинка и магния, пользуясь растворами их сульфатов и свободными металлами. Что наблюдаете в каждом опыте? На основе выполненной работы расположите взятые металлы по их активности в последовательный ряд.

Там, где не удастся сравнить химическую активность методом проведения реакции замещения, соберите гальванические элементы, например цинк — железо, цинк — магний. Электролитом может служить слабый раствор уксусной кислоты, который наливают в стаканы и в соединяющую их согнутую трубочку. Что наблюдаете при замыкании внешней цепи каждой гальванической пары? Почему произошло отклонение стрелки гальванометра? Какой из металлов в паре цинк — железо легче переходит в раствор в ионном состоянии? Какой из них будет анодом, катодом? Следовательно, какой из данных металлов будет более активным восстановителем? Что произойдет, если в данном гальваническом элементе железный электрод заменить магниевым? Что покажет направление отклонения стрелки гальванометра? Где в данном случае анод, катод? Какой из этих металлов легче образует ионы, т. е. является более активным восстановителем? Какой общий вывод можно сделать на основании проведенных сопоставлений восстановительной активности металлов?

## В ЛАБИРИНТЕ ИЗ 105 ЭЛЕМЕНТОВ

**П**осле выяснения электронных структур атомов металлов и установления определяющего влияния состояния электронов на свойства элементов видно, что именно это должно стать решающим признаком сходства элементов. В основу рассмотрения должно лечь не только формальное сходство свойств, но и закономерное различие, отражающее развитие электронных структур атомов в рассматриваемой группе.

Еще Д. И. Менделеев заметил, что в пределах главных подгрупп каждой группы при переходе от менее тяжелых элементов к более тяжелым неметаллические качества ослабевают, а металлические усиливаются. Сравнение подтверждает, что, чем больше число электронных оболочек, тем ярче должны проявляться электронодонорные (металлические) свойства элементов. Факты доказывают относительность и условность деления на металлы и неметаллы. Многие вещества в свободном виде внешне выглядят как металлы, но выдают свой неметаллический характер при исследовании их свойств. Ниже дана характеристика металлов каждой группы, в которой рассматриваются в некоторых случаях металлические признаки соседних неметаллов.

### ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### Общая характеристика

На внешнем электронном слое атомов элементов I группы находится один электрон, следовательно, все эти элементы представляют собой металлы. По электронному стро-

Таблица 3

## Элементы I группы

Элемент	Расположение валентных электронов	Радиус атома, Å	Электроотрицательность	Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20°C)	Темп. пл., °C	Темп. кип., °C	Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>	Энергия ионизации, эВ		Радиус иона, Å	Дата открытия
								I	II		
<sub>3</sub> Li	[He]2s <sup>1</sup>	1,57	0,97	0,534	179,5	1350	(0,6 <sup>1</sup> )	5,39	75,62	0,6	1817 г.
<sub>11</sub> Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	1,86	1,01	0,971	97,7	883	0,06(0,5 <sup>1</sup> )	5,138	47,62	0,92	1807 г.
<sub>19</sub> K	[Ar]4s <sup>1</sup>	2,35	0,91	0,862	63,5	776	0,037(0,4 <sup>1</sup> )	4,339	31,81	1,33	1807 г.
<sub>37</sub> Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>	2,50	0,89	1,532	38,7	713	0,022(0,3 <sup>1</sup> )	4,176	27,36	1,48	1861 г.
<sub>55</sub> Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>	2,72	0,86	1,870	28,5	690	0,045(0,2 <sup>1</sup> )	3,893	23,4	1,69	1860 г.
<sub>87</sub> Fr	[Rn]7s <sup>1</sup>	~3,7	0,86	2,1—2,4	15—23	615—620	—	3,98	(43)	1,97	1939 г.
<sub>89</sub> Ac	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	1,28	1,75	8,96	1083	2580	42	7,72	20,29	0,96	до нашей эры
<sub>47</sub> Ag	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	1,44	1,42	10,5	960,5	2163	25	7,57	21,48	1,16	
<sub>79</sub> Au	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	1,44	1,42	19,3	1063,4	2710	18,5	9,22	20,5	1,37	

<sup>1</sup> По десятибалльной шкале Мооса (табак — 1, алмаз — 10 единиц)

ению предвнешнего энергетического слоя, радиусам атомов и ионов (табл. 3) элементы делятся на две подгруппы: главную, куда входят Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, и побочную — Cu, Ag, Au.

Радиусы атомов и ионов элементов главной подгруппы больше, чем у членов побочной в тех же периодах. Отсюда следует: а) восстановительные свойства щелочных металлов выше; б) ионизационный потенциал ниже; в) степень металличности элементов разных подгрупп неодинакова.

У щелочных металлов заполнены *s*- и *p*-подуровни предвнешнего слоя, а на *d*-орбитали атома электронов нет. Энергетические характеристики *s*-состояния внешнего слоя и электронов предвнешнего уровня заметно различаются, возможная степень окисления +1. У элементов подгруппы меди в предвнешнем уровне заполнены *s*-, *p*- и *d*-орбитали. При этом заполнение *d*-подуровня у Cu и Au возникает в момент перехода соответственно от Ni к Cu и от Pt к Au, а у Ag раньше при переходе от Rh к Pd. Радиусы их атомов незначительно отличаются от предшествующих элементов, поэтому энергетические характеристики *s*-подуровня электронов внешнего уровня и *d*-орбитали предвнешнего в побочной подгруппе отличаются незначительно. Как следствие этого, элементы побочной подгруппы могут проявлять степень окисления не только равную 1, но и более высокую.

## Щелочные металлы

### *Сравнительная характеристика элементов*

Радиусы атомов элементов этой подгруппы максимальны в своих периодах, а заряды ядра минимальны. Внешние электроны удерживаются слабо, и потому элементы являются сильными восстановителями. Их ионизационный потенциал самый низкий в периодической системе (рис. 23). Изменения радиусов атомов и ионов резко возрастают сверху вниз. Как следствие, восстановительные свойства элементов сверху вниз увеличиваются.

Связи в соединениях с электроотрицательными элементами близки к ионным и доля ионности увеличивается от Li к Cs. Ионизационный потенциал элементов падает от Li к Cs. Это обуславливает высокую реакционную способность элементов.

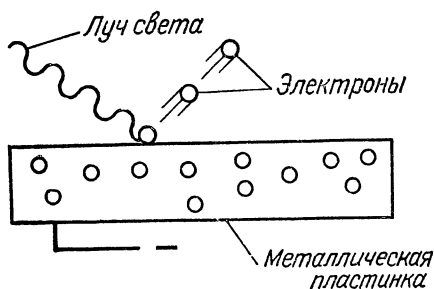


Рис. 23. Электроны вырываются из атомов рубидия и цезия под действием света. Появляется фототок.

Энергия активации взаимодействия с кислородом уменьшается от Li к Cs. Наиболее легко протекает реакция кислорода с Cs, Rb и K. Они сгорают в кислороде с образованием надпероксидов  $\text{CsO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$  и  $\text{KO}_2$ . Натрий образует пероксид  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , а литий — оксид  $\text{Li}_2\text{O}$ , с ничтожной примесью  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . На влажном воздухе эти

металлы быстро тускнеют и вскоре покрываются коркой гидроксида — щелочи. Отсюда их общее название — щелочные металлы. При нагревании на воздухе или кислороде Li, Na и K воспламеняются. Рубидий и цезий даже не нужно нагревать, они загораются сами. По этой причине щелочные металлы хранят под слоем керосина, с которым они не взаимодействуют.

Теплоты, выделяющейся при окислении, хватает на то, чтобы вызвать нагрев, плавление металлов и в конце концов его воспламенение (рубидий и цезий).

При взаимодействии с водой образуется гидроксид, тем более растворимый, чем ниже расположен металл в периодической системе. Чем больше радиус иона, тем труднее ему удержать гидроксогруппу. Реакция идет с выделением теплоты, гидроксид растворим, металл легко плавится, т. е. создаются все условия для интенсивного протекания процесса. Выделяющийся водород помогает металлу двигаться и быстрее освобождаться от оксидного слоя. Стоит только металл задержать на какое-то мгновение, как под действием выделяющейся теплоты водород вспыхивает и горит на поверхности воды. Состояния элементов в виде нейтральных атомов и ионов имеют существенные отличия, которые следует помнить при рассмотрении свойств и особенностей каждого металла.

### *Свойства простого вещества и соединений*

**Литий.** Серебристо-белый ковкий металл, легче воды, на воздухе быстро тускнеет вследствие образования  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Обладает высокой электропроводностью (в 10,9 раза выше ртути). Температура плавления лития ( $179,5^{\circ}\text{C}$ ) — самая высокая из щелочных металлов. При нагревании сплавляется с медью, алюминием, оловом, свинцом и некоторыми другими металлами.

Химически довольно активен. Из-за своего маленького размера иногда оказывается активнее других щелочных металлов. При нагреве ( $600\text{—}700^{\circ}\text{C}$ ) в атмосфере водорода образуется твердый гидрид, характеризующийся в отсутствие влаги значительной устойчивостью. Оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , медленно растворяясь в воде, образует гидроксид, который, в отличие от остальных щелочных металлов, характеризуется ограниченной растворимостью (при упаривании выделяется в форме  $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Пары лития и его ионов окрашивают пламя в карминово-красный цвет.

Литий — единственный металл, который при  $25^{\circ}\text{C}$  с молекулярным азотом образует нитрид  $\text{Li}_3\text{N}$ , а с углеродом — карбид  $\text{Li}_2\text{C}_2$ . Из щелочных металлов только литий образует силицид  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ . Карбонат, фосфат и фторид лития труднорастворимы, что отличает его соли от солей остальных щелочных металлов.

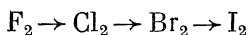
**Натрий и калий.** Основные сведения о них известны из курса неорганической химии. Здесь мы только несколько расширим и дополним их. Оба металла гораздо мягче лития. На срезах блестят серебристым цветом с незначительными оттенками: натрий — розоватым, а калий — голубоватым. Поддаются обработке прессованием и прокаткой, сохраняют пластичность при низких температурах.

В чистом виде ни натрий, ни калий на воздухе не сохраняются, так как покрываются оксидной пленкой. В ее состав входят в случае натрия — пероксид  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , а у калия — пероксид  $\text{KO}_2$ . Чтобы избежать образования оксидной пленки, металлы все время держат под слоем керосина. С водой реагируют бурно. Калий при этом самовоспламеняется, и пламя окрашивается в фиолетовый цвет. Натрий тоже может загораться, если бегающий по воде кусочек натрия задержать. Реакция происходит не только с водой, но и со льдом, даже при очень сильном замораживании ( $-98^{\circ}\text{C}$ ).

При повышенных температурах взаимодействуют с водородом, образуя гидриды. Они более реакционноспособны, чем гидрид  $\text{LiH}$ , и могут вступать в реакцию не только с водой, но и с хлором, хлороводородом и другими вещества-

ми, к которым литий устойчив. С водой гидриды дают гидроксиды и выделяется водород.

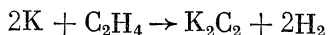
Натрий и калий легко реагируют с серой, галогенами, селеном. При этом калий вступает во взаимодействие более энергично. Например, натрий с иодом реагирует медленно, а калий взрывается при прессовании с  $I_2$ . Реакционная способность обоих металлов с галогенами снижается в ряду:



Соединения с азотом образуются лишь при действии электрического разряда на смесь паров металлов с азотом. При растворении в жидком аммиаке получают амиды  $NaNH_2$  и  $KNH_2$  с выделением водорода. При нагревании с углем натрий дает ацетиленид, а калий образует соединения включения, где атом металла внедряется в пространство между плоскостями углеродных атомов в графите. Между собой эти два металла образуют сплав, содержащий соединение  $Na_2K$  (темп. пл.  $7^\circ C$ ). Сплав неустойчив и на воздухе воспламеняется.

В целом калий, как и следовало ожидать, активнее натрия. Он восстанавливает металлы (олово, серебро, титан и др.) из различных сплавов.

Сульфаты, нитраты, сульфиты, нитриты, фосфаты при нагревании с калием восстанавливаются до оксида металла, а калий при этом превращается в  $K_2O$ . Более активно, чем натрий, калий вступает в реакции со спиртами, а при  $500-600^\circ C$  — с этиленом.



**Рубидий, цезий, франций.** Это серебристо-белые металлы, имеющие на свежем срезе металлический блеск (у цезия слегка золотистый оттенок). Могут сохранять чистую поверхность только в вакууме или атмосфере инертного газа. В этих случаях они не отличаются по внешнему виду от других металлов. При обычных условиях представляют собой пасту, так как их температуры плавления низки и их можно расплавить в ладонях. Эти металлы обладают высокой реакционной способностью, а в воздухе самовозгораются: рубидий — розовато-фиолетовым пламенем, цезий — фиолетово-синим. Хранят их в сосудах, наполненных водородом, или в парафиновом масле. Реакции их с водой протекают бурно с выделением водорода, который

тут же воспламеняется со взрывом. Эти металлы разлагают даже лед при охлаждении его до низких температур ( $-100^{\circ}\text{C}$ ). Образующиеся гидроксиды разрушают стекло. Рубидий, цезий, франций соединяются с галогенами, серой, фосфором.

Самый тяжелый металл первой группы — франций — получен искусственно, свойства его изучены плохо. Несомненно одно — его валентный электрон находится на 7 *s*-орбите. Франций радиоактивный, стабильных изотопов не имеет, а те, что известны (коротко живущие), быстро распадаются, испуская  $\beta$ -лучи (электроны). На всем земном шаре его едва ли найдется 500 г.

Все данные о свойствах франция получены экстраполяцией на основе результатов по совместному осаждению с другими элементами. В химическом отношении он самый ближайший аналог цезия. Только франций еще более электроположителен. Единственная устойчивая его степень окисления +1. Получают франций только в виде его соединений путем отделения от актиния. С помощью ионообменного разделения на колонке со смолой Дауэкс-50 может быть получено микроскопическое количество франция 95-процентной чистоты, однако период его полураспада 21 мин (через каждый такой интервал количество его уменьшается вдвое). Благодаря радиоактивности его обнаруживают в минералах. Радиоизлучение франция помогает отыскивать актиний.

## Металлы подгруппы меди

### *Сравнительная характеристика элементов*

Радиусы атомов элементов этой подгруппы меньше, чем у элементов главных подгрупп тех же периодов, а заряды их ядер значительно выше. Само же изменение радиусов от меди к золоту незначительно. Как следствие этого, ионизационные потенциалы элементов подгруппы меди выше, чем в подгруппе щелочных металлов. Восстановительные свойства и характеристики металличности ниже щелочных металлов, а температуры плавления выше.

Склонность образовывать гидриды невелика, и они непрочны. Элементы подгруппы образуют значительно больше труднорастворимых соединений, чем щелочные металлы. Высокая ковалентная составляющая обуславливает



низкую растворимость оксидов, гидроксидов и сульфидов и невысокие растворимости хлор-, бром- и иодпроизводных одновалентных катионов элементов подгруппы меди.

Высокое значение ионизационного потенциала и меньшее, чем у щелочных металлов, различие между радиусами ионов и атомов указывают на более положительное значение их окислительно-восстановительных потенциалов (величина их радиусов уменьшается от Cu к Au). Поэтому сверху вниз окислительно-восстановительный потенциал растет.

В водных растворах нормальный потенциал элементов положительнее водорода, но отрицательнее кислорода у меди и серебра и положительнее у золота. Поэтому элементы этой подгруппы не вытесняют водород из растворов его ионов, выделяются при электролизе водных растворов солей в отсутствие перенапряжения водорода и встречаются в природе в самородном состоянии.

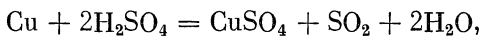
Основные свойства гидроксидов у них выражены слабее, возрастают от меди к золоту и уменьшаются по мере увеличения заряда катиона.

### *Свойства простого вещества и соединений*

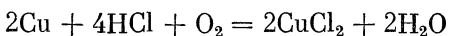
**Медь.** Тягучий, мягкий, электро- и теплопроводный металл с большой массой ( $8,9 \text{ г/см}^3$ ), устойчив в сухом воздухе, а во влажном покрывается защитной пленкой  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ :



На поверхности меди при этом появляется налет голубовато-зеленого цвета. Медь, как и серебро, хорошо растворяется в концентрированной серной (при нагревании) и концентрированной азотной кислотах:

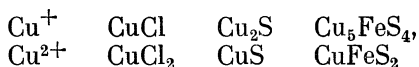


В отсутствие кислорода разбавленная серная, а также соляная или уксусная кислоты на медь не действуют. На воздухе она медленно корродирует:



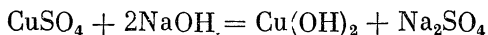
С кислородом медь образует два оксида. При  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  на ее поверхности появляется пленка из  $\text{CuO}$ , а при

высоких температурах появляется  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это используется при изготовлении купроксных выпрямителей. Оба эти оксида солеобразующие, им соответствуют два ряда соединений:

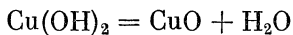


Соединения меди (I) легко окисляются и превращаются в соединения иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Гидроксидов у этого элемента тоже два.

Гидроксид меди (I) образуется при действии восстановителей и щелочи на растворы солей оксида меди (II), например при добавлении щелочи и глюкозы к раствору  $\text{CuSO}_4$ . Гидроксид  $\text{CuOH}$  разлагается, и при этом получается оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  красного цвета. Гидроксид меди (II) получается при действии щелочей на растворы соответствующих солей:



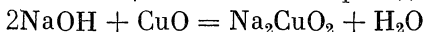
Он представляет собой осадок голубого цвета, при незначительном нагревании распадается, выделяя  $\text{CuO}$  черного цвета:



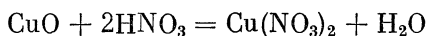
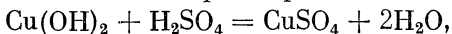
Действие избытка концентрированной щелочи приводит к образованию комплексного куприта, растворимого в воде:



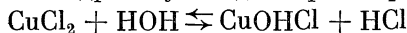
Сплавление  $\text{CuO}$  со щелочью также приводит к куприту:



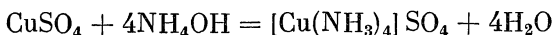
Можно заключить, что гидроксид и оксид меди (II) амфотерны, но их кислотные свойства выражены гораздо слабее основных. Они легко растворимы в кислотах:



Гидроксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , как слабое основание, образует соли, подвергающиеся гидролизу в водных растворах:

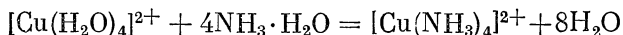


Ионы меди склонны к реакциям комплексообразования:



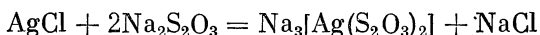
За процессом комплексообразования можно проследить по изменению окраски,

Безводный ион  $\text{Cu}^{2+}$  бесцветен, но растворение безводных солей в воде сопровождается появлением комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , окрашенных в голубой цвет. Образование комплекса с аммиаком, при котором молекулы аммиака вытесняют воду:



приводит к возникновению интенсивно-синего раствора.

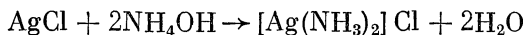
**Серебро.** Белый, мягкий, ковкий металл, характеризующийся исключительно высокой электро- и теплопроводностью. Оно устойчиво на воздухе как на холоде, так и при нагревании. Однако в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  покрывается пленкой сульфида и темнеет. Серебро устойчиво к разбавленной серной и соляной кислотам, но растворимо в  $\text{HNO}_3$ . При этом образуется хорошо растворимый в воде нитрат серебра. При комнатной температуре серебро реагирует с хлором. Галогениды серебра, кроме  $\text{AgF}$ , труднорастворимы, но при действии  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$  образуют хорошо растворимые комплексы:



Этим пользуются при закреплении отпечатков, фотопленки и фотопластинок. Все соединения серебра при действии света выделяют металлическое серебро, что используют в фотографии. С углеродом, азотом и водородом эти соединения не взаимодействуют. Гидроксид серебра образуется при действии щелочей на растворы солей серебра. Он представляет собой сильное, но неустойчивое основание:



Оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  можно получить, действуя на серебро озоном. При действии  $\text{NH}_4\text{OH}$  на соединения серебра образуются растворимые в воде комплексы:



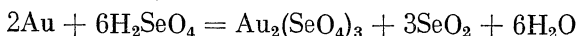
Ионы серебра в ничтожной концентрации характеризуются сильно выраженным бактерицидным действием.

**Золото.** Тяжелый металл желтого цвета с блеском, имеет высокую температуру плавления и в то же время мягок и тягуч. Легко поддается обработке и прокатке. Можно получить золотую фольгу толщиной до 0,0001 мм. Она почти прозрачна и просвечивает зеленоватым цветом.

Золото малоактивно, на воздухе, со щелочами и боль-

шинством кислот при обычных условиях не взаимодействует. Однако его можно заставить вступить в реакцию, при этом оно способно проявлять различную степень окисления, от +1 до +3. Такая высокая степень окисления возможна благодаря невысокому (например, по сравнению с медью) потенциалу ионизации с отрывом третьего электрона. Степень окисления +3 у этого элемента главная.

Хотя с газообразным хлором золото не взаимодействует, с бромом и хлорной водой вступает в медленную реакцию. С водородом, азотом и углеродом процесс не идет даже при нагревании. В тонкоизмельченном состоянии с парами фосфора дает фосфид. Растворить золото можно в селеновой кислоте (один из сильнейших окислителей):



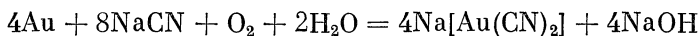
Золото растворяется в царской водке (в ней действует в качестве окислителя хлор). Царская водка состоит из 1 объема концентрированной азотной кислоты и 3 объемов концентрированной соляной кислоты. Процесс протекает в несколько стадий:



Золото растворимо вследствие действия на него хлористого нитрозила (NOCl). Так как золото в растворах в состоянии простых ионов не встречается, процесс не ограничивается образованием  $\text{AuCl}_3$ , а идет дальше:



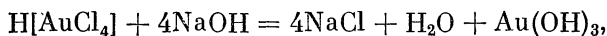
В продаже под хлоридом золота, как правило, подразумевают тетрахлорзолотую кислоту (или золотохлористоводородную кислоту). Это комплексное соединение, в котором координационное число иона золота равно 4. Благодаря образованию комплексов золото способно вступать в химические реакции и растворяться. Например, растворение золота в цианистом калии в присутствии кислорода воздуха объясняется образованием комплексного иона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ :



Золото дает два ряда соединений, соответствующих ионам  $\text{Au}^+$  и  $\text{Au}^{3+}$ .

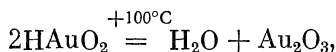
Более характерно для него состояние  $\text{Au}^{3+}$ , в котором у него усиливаются свойства неметалла. По физическим

характеристикам золото — типичный металл, а ион его в степени окисления +3 обладает кислотными свойствами. При действии на растворы соединений  $\text{Au}^{3+}$  щелочами выпадает амфотерный осадок бурого цвета  $\text{Au}(\text{OH})_3$ :

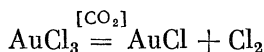


Но его кислотные свойства выражены сильнее. Поэтому  $\text{Au}(\text{OH})_3$  называют золотоводородной кислотой.

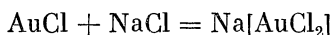
При нагревании до  $100^\circ\text{C}$   $\text{HAuO}_2$  разлагается с образованием оксида:



а из безводного  $\text{AuCl}_3$  в струе  $\text{CO}_2$  происходит образование соединения, где золото имеет степень окисления, равную единице:



Хлорид золота  $\text{AuCl}$  — белое и труднорастворимое вещество, при действии щелочей оно превращается в осадок  $\text{Au}_2\text{O}$  фиолетового цвета.  $\text{AuCl}$  легко растворяется в хлоридах щелочных металлов:



Наименее растворимым соединением золота является  $\text{AuCN}$ . На него не действуют кислоты и щелочи. Осадок, однако, легко растворим в избытке цианистого калия вследствие комплексообразования  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ .

## МЕТАЛЛЫ II ГРУППЫ

### Общая характеристика

По электронному строению наружного слоя все элементы II группы относятся к металлам. По строению предвнешнего электронного слоя, радиусам атомов и ионов делятся на две подгруппы (табл. 4). Элементы, предвнешний слой атомов которых состоит из двух (у бериллия) или восьми электронов, относятся к подгруппе щелочноземельных: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Из них собственно щелочноземельными являются четыре последних. Побочную подгруппу составляют переходные металлы, имеющие заполнен-

## Элементы II группы

Элемент	Электронная конфигурация	Радиус атома, Å	Электроотрицательность	Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20°С)	Темп. пл., °С	Темп. кип., °С	Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	Энергия ионизации эВ		Радиус иона, Å	Дата открытия
								I	II		
<sub>4</sub> Be	[He]2s <sup>2</sup>	1,12	1,5	1,86	1284	2967	60	9,32	18,21	0,35	1798 г.
<sub>12</sub> Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	1,60	1,23	1,74	651	1107	30	7,64	15,03	0,65	1808 г.
<sub>20</sub> Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>	1,97	1,04	1,55	849	1440	20	6,11	11,87	0,94	1808 г.
<sub>38</sub> Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>	2,15	0,99	2,63	771	1384	12	5,69	10,86	1,12	1790 г.
<sub>56</sub> Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>	2,24	0,97	3,74	710	1696	4,25	5,91	9,95	1,35	1774 г.
<sub>88</sub> Ra	[Rn]7s <sup>2</sup>	2,35	0,97	5	960	1140	—	5,28	10,10	1,52	1898 г.
<sub>30</sub> Zn	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	1,27	1,66	7,13	419,5	913	40	9,39	17,96	0,74	ранее V в. до н. э.
<sub>48</sub> Cd	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	1,54	1,46	8,65	320,9	770	16	8,99	16,90	0,97	1817 г.
<sub>80</sub> Hg	[Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	1,57	1,44	13,6	—38,9	356,6	—	10,33	18,75	1,10	до нашей эры

ную до десяти электронов *d*-орбиталь предвнешнего слоя: Zn, Cd, Hg.

Сравнение с металлами I группы показывает, что размеры атомов в главной и побочной подгруппах меняются. Эффективные атомные радиусы щелочноземельных меньше, чем у щелочных металлов. В подгруппе цинка радиусы возросли по сравнению с подгруппой меди. Как следствие этого, восстановительные свойства элементов главной подгруппы уменьшились, а побочной возросли по сравнению с соответствующими элементами I группы. Свойства элементов разных подгрупп II группы несколько сблизились по сравнению с I группой.

Различие в энергетических характеристиках электронов *s*-орбиталей внешнего и *d*-орбиталей предвнешнего слоя возросло, поэтому элементы побочной подгруппы II группы, в отличие от членов I группы, имеют степень окисления не более +2.

## Главная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

Радиусы атомов резко возрастают от бериллия к барию, поэтому ионизационный потенциал элементов в этом же направлении уменьшается, а восстановительные свойства нарастают. Твердость и температура плавления выше, чем у щелочных металлов, и уменьшаются в группе сверху вниз; степень металличности растет. Это приводит к тому, что при образовании химических связей электроны испытывают более слабое притяжение ядра. Бериллий, у которого среди этих металлов ядро атома экранировано меньше всех, образует соединения с ковалентной связью, магний — и с ионной, и с ковалентной, а у остальных значительное возрастание радиуса и числа внутренних, экранирующих ядро электронов приводит к образованию связей преимущественно ионных. Это подтверждается и ионизационными потенциалами, резко уменьшающимися при переходе от бериллия и магния к нижним членам подгруппы.

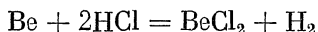
Малые радиусы атомов верхних членов подгруппы приводят к более плотной кристаллической решетке и более высоким температурам плавления по сравнению с элементами главной подгруппы I группы. Бериллий, магний,

кальций и стронций имеют гексагональную решетку, а барий — гранецентрированную кубическую. Правда, кальций и стронций могут тоже иметь такую, так как эти металлы диморфны. Плотность решетки придает металлам твердость; лишь стронций и барий можно резать ножом. Общая химическая активность растет по мере увеличения массы атома. Металлические бериллий и магний на воздухе устойчивы, образуя плотная пленка оксидов предохраняет их от заметного разрушения. При окислении остальных образующаяся пленка имеет, как и у щелочных, меньший объем, чем у самого металла. Это ведет к растрескиванию ее и не предохраняет вещество от дальнейшего разрушения. Во избежание этого их хранят под слоем керосина.

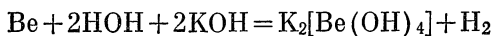
При медленном окислении барий и частично стронций образуют пероксид. Наиболее устойчив пероксид бария  $\text{BaO}_2$ , который получается из его оксида при нагревании до  $500^\circ\text{C}$ . При  $800^\circ\text{C}$   $\text{BaO}_2$  разлагается на оксид и кислород, что ранее применялось для получения кислорода из воздуха. Пероксид стронция получается значительно труднее, он менее устойчив, чем пероксид бария, а пероксид кальция образуется только при действии кислорода при повышенном давлении. Надпероксиды можно обнаружить при действии на пероксид кислородом под давлением и при повышенной температуре. Склонность к комплексообразованию приводит к возникновению соединений не только с неорганическими, но и с органическими реагентами. Это используют в органической химии и при очистке воды от ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

### *Свойства простого вещества и соединений*

**Бериллий.** Очень твердый, хрупкий, легкий металл. Он коррозионно стоек вследствие образования на его поверхности сплошной оксидной пленки, обладающей защитными свойствами. Вода почти не действует на бериллий; в кислотах он легко растворяется с выделением водорода:

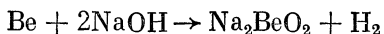


Несколько труднее бериллий растворяется в щелочах с образованием гидроксобериллата:



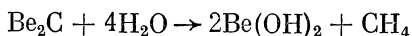


В расплавах щелочей дает бериллаты:

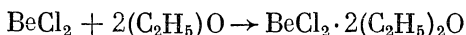
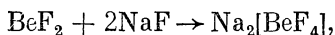


Реакции с кислотами и щелочами доказывают, что соединениям бериллия свойственна амфотерность. При разбавлении раствора бериллата происходит гидролиз и выпадает труднорастворимый гидроксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Такое поведение соли подтверждает, что основные свойства выражены сильнее кислотных.

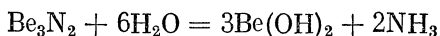
Сгорая на воздухе и в кислороде, бериллий образует оксид  $\text{BeO}$ . Пероксид и надпероксид бериллия неизвестны. При прокаливании  $\text{BeO}$  в смеси с углем образуется карбид  $\text{Be}_2\text{C}$ , разлагающийся водой:



Ионы  $\text{Be}^{2+}$  склонны играть роль комплексообразователей:

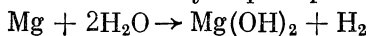


Следует отметить склонность бериллия к образованию с органическими соединениями веществ, представляющих, по-видимому, многослойные комплексы. При  $900^\circ\text{C}$  с азотом он образует твердый кристаллический нитрид  $\text{Be}_3\text{N}_2$ , довольно устойчивый и лишь при нагревании разлагающийся в воде:



**Магний.** Серебристо-белый металл, относительно устойчивый в сухом воздухе вследствие образования защитной пленки  $\text{MgO}$ . Во влажном воздухе быстро тускнеет. При поджигании сгорает, образуя  $\text{MgO}$  и небольшое количество  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . При горении магний дает яркое пламя, богатое ультрафиолетовыми лучами, и при этом выделяется много теплоты. При сгорании 1 г магния можно нагреть 100 г ледяной воды до  $50^\circ\text{C}$ .

Взаимодействие с водородом при повышенной температуре приводит к твердому гидриду  $\text{MgH}_2$ . На воздухе в компактном состоянии он устойчив, но мелко раздробленный способен самовозгораться. С холодной водой вследствие низкой растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  магний реагирует медленно, но нагревание заметно ускоряет реакцию:



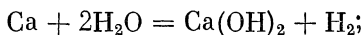
Низкие растворимости оксида и гидроксида магния связаны с ковалентностью связи в них. Этим объясняется также тугоплавкость  $MgO$ , представляющей собой полимер  $(MgO)_x$ . Являясь основанием средней силы, гидроксид магния образует соли, слабогидролизующиеся в концентрированных растворах. Если повысить концентрацию ионов  $OH^-$  в растворе, то их гидролиз заметно усиливается.

Магний легко растворяется в кислотах с выделением водорода. Щелочи на него не действуют. Следовательно, амфотерность у соединений магния отсутствует.

Следует отметить, что в природе магний очень распространен: в морской воде, которой он придает горький вкус; в породах (магнезит и доломит); в мире растений он необходимая часть зеленого листа (входит в состав хлорофилла).

**Кальций.** Серебристо-белый металл, ковкий и твердый. Тверже стронция и бария. На воздухе неустойчив, покрывается желтоватой пленкой продуктов окисления. При нагревании металл горит ярким красноватым пламенем.

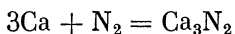
Кальций очень активный металл, легко соединяющийся с галогенами, серой, восстанавливающий металлы из их оксидов при нагревании. С водой бурно реагирует с загоранием водорода (рис. 24):



Хранят кальций под слоем керосина. При контакте с кислородом образуется в основном оксид, а при повышенном давлении — пероксид  $CaO_2$ . Дает при нагревании твердый гидрид с водородом:



При температуре красного каления реагирует с азотом:



Технический оксид кальция готовят прокаливанием известняка

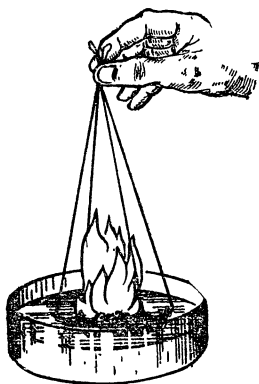
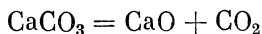
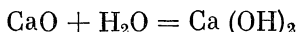


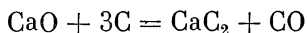
Рис. 24. Реакция кальция с водой.



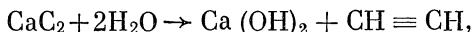
Полученный продукт называют «негашеная известь». При прибавлении к  $\text{CaO}$  воды протекает процесс гашения:



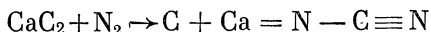
и получается «гашеная известь», или, иначе, гидроксид кальция. Обработкой извести углем в электропечах получают карбид:



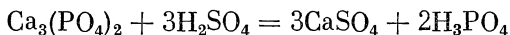
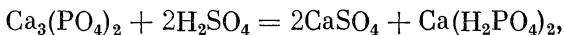
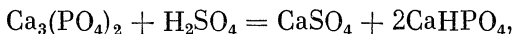
С хлором металл образует хлорид  $\text{CaCl}_2$ , примечательный тем, что способен жадно впитывать воду. Он является осушителем, одним из самых широко используемых в химической практике. Хлорид кальция — одна из немногих растворимых в воде солей элемента. Большинство солей кальция труднорастворимы в воде: карбонаты, сульфаты, фториды и фосфаты. Этим пользуются в аналитической химии для выделения кальция из раствора. Для отделения иона кальция от очень похожего на него иона магния пользуются нерастворимостью в воде щавелевокислой соли кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Образование этой соли в организме служит причиной появления одной из разновидностей почечных камней в организме — оксалатов. Для техники важен карбид кальция. Его применяют для получения ацетилена при сварке:



а также как полупродукт в производстве цианамиды кальция (удобрение):



Для получения фосфатов кальция к фосфориту прибавляют серную кислоту. В зависимости от ее количества возникают разные продукты:

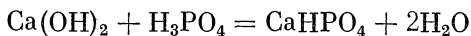


Полученные таким способом преципитат и суперфосфат загрязнены гипсом. При введении этих удобрений в почву повышается содержание в ней  $\text{CaSO}_4$ , что нежелательно.

Поэтому получают фосфорную кислоту и обрабатывают фосфорит:

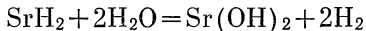


Преципитат получают обработкой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  фосфорной кислотой:

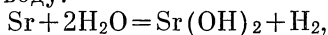


**Стронций.** Довольно мягкий серебристо-белый металл, в неочищенном состоянии слегка желтоватый. Его можно разрезать ножом. Не тяжелый, плавится в пламени обычной газовой горелки. Способен кристаллизоваться в двух модификациях: гранецентрированной кубической и гексагональной. Ковкий и пластичный металл, легко вытягивающийся в листы и нити. Легко образует сплавы и интерметаллические соединения с алюминием, свинцом, магнием и другими металлами.

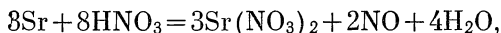
Стронций легко теряет электроны и обладает повышенной химической активностью. На воздухе покрывается пленкой оксида  $\text{SrO}$  (частично пероксида  $\text{SrO}_2$ ) и нитрида  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ . Без нагревания присоединяет водород с образованием гидрида  $\text{SrH}_2$ , который разлагается водой:



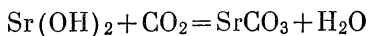
При нагревании соединяется с хлором, бромом и иодом, серой, мышьяком, углеродом и кремнием. Пары стронция взаимодействуют со стеклом и фарфором (поэтому конденсацию стронция проводят в стальных трубках), они энергично разлагают воду:



с концентрированными серной и азотной кислотами медленно реагируют:

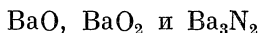


образуя оксиды  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$ . Оксид стронция  $\text{SrO}$  — бесцветные кристаллы, жадно присоединяющие воду с образованием основания  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . Гидроксид стронция более сильное основание, чем  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . На воздухе расплавляется, так как поглощает воду. Водный раствор поглощает  $\text{CO}_2$  с образованием осадка карбоната стронция:

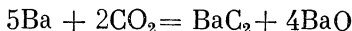


Растворимость солей стронция обычно выше, чем у солей бария, но ниже, чем растворимость солей кальция. Из солей стронция хорошо растворимы галогениды (кроме  $\text{SrF}_2$ ), нитрат, ацетат, хлорат. Сульфат стронция лучше растворим, чем  $\text{BaSO}_4$ , но хуже, чем  $\text{CaSO}_4$ .

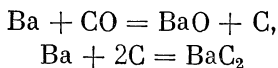
**Барий.** Немного тверже свинца и мягче цинка. В свободном виде имеет серебристо-белый блеск, но на воздухе блеск теряется, появляется сначала коричневатая-желтая, а затем серая пленка — смесь оксида, пероксида и нитрида:



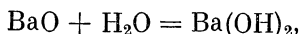
Все три процесса идут с выделением значительного количества теплоты. Наиболее устойчив пероксид бария, образующийся из его оксида при нагревании до  $500^\circ\text{C}$ . При нагревании до  $800^\circ\text{C}$   $\text{BaO}_2$  разлагается на оксид и кислород, что ранее применялось для получения кислорода из воздуха. Пероксид стронция получается значительно труднее и менее устойчив, чем  $\text{BaO}_2$ . Образуется надпероксид типа  $\text{BaO}_4$  при действии на пероксиды кислородом под давлением и при повышенной температуре. Взаимодействие с водородом идет при нагревании, при этом возникает твердый гидрид ионного типа. Барий химически активнее кальция и стронция, реагирует с неметаллами более активно. Уже при обычной температуре он реагирует с оксидом углерода (IV):



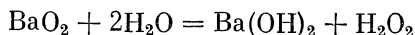
При высокой температуре барий восстанавливает оксид углерода:



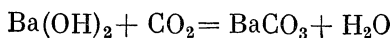
Оксид бария с водой дает щелочь (баритовая вода):



а пероксид бария служит для получения пероксида водорода по обратимой реакции:

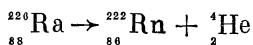


Равновесие легко смещается вправо даже под действием таких кислот, как угольная:



Карбонаты, сульфаты, фториды и средние фосфаты бария труднорастворимы в воде, что используется в аналитической химии. Титанат бария — один из важнейших сегнетоэлектриков. Для медицины интересен сульфат бария. Благодаря способности сильно поглощать рентгеновские лучи, эта соль (бариевая каша) используется при рентгеноскопии желудка.

**Радий.** Самый тяжелый и самый неустойчивый элемент подгруппы; безусловно, относится к щелочноземельным металлам, но из-за своей радиоактивности радий обладает особыми свойствами. Во-первых, радий и все его соединения способны светиться в темноте за счет собственного излучения (автолюминесценция). Во-вторых, температура солей радия всегда выше окружающей температуры, так как при радиоактивном распаде радия выделяется значительное количество энергии. В-третьих, на примере  $\alpha$ -распада радия можно видеть «чудо» превращения металла в газ (радон и гелий):



Радиоактивность радия и связанные с ней особенности препятствуют точному определению ряда его физико-химических параметров. По химическим свойствам радий еще более активный металл, чем барий. Анализ спектра подтверждает справедливость его отнесения к щелочноземельным металлам. Конфигурация валентных электронов  $7s^2$ , а первый и второй потенциалы ионизации равны 5,28 и 10,15 эВ. Он легко способен переходить в ионное состояние, отдавая два электрона.

Радий — блестящий серебристый металл, более летуч, чем барий, и их можно отделить перегонкой. Этот металл самый активный и самый электроположительный из всех щелочноземельных. На воздухе радий покрывается не пленкой оксидов, а черной пленкой нитрида  $\text{Ra}_3\text{N}_2$ . Пары радия действуют на кварц:



Энергично разлагает воду с образованием  $\text{Ra}(\text{OH})_2$  и кислоты. Это основание более сильное, чем  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Большинство соединений радия растворимы, однако несколько хуже, чем такие же соединения бария. Наименее растворимы сульфат и карбонат бария.

В ионе  $Ra^{2+}$  отсутствуют возможные энергетические переходы в оптической области спектра, поэтому все соединения радия бесцветны. Летучие соединения окрашивают пламя в карминово-красный цвет.

Радий и его соли в настоящее время имеют ограниченное применение. Его используют в качестве эталонного источника  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучений и радона. В медицине используют как  $\gamma$ -источник при лечении кожных заболеваний и в некоторых других случаях, где требуется небольшая доза радиоактивного излучения. Интересно отметить, что малые концентрации радия усиливают ферментативное образование сахарозы в листьях.

## Побочная подгруппа II группы

### *Сравнительная характеристика элементов*

Радиусы атомов элементов, входящих в эту подгруппу, больше, а ионов меньше, чем у соседей по периоду в подгруппе меди. Их восстановительные свойства выше, энергия гидратации ионов больше, а потенциал отрицательнее, чем у соответствующих элементов I группы. Окислительно-восстановительный потенциал всех трех отрицательнее кислорода, а у цинка и кадмия — отрицательнее водорода. Следовательно, цинк и кадмий в природе в свободном состоянии не встречаются, не выделяются при электролизе водных растворов солей и вытесняют из растворов ионы  $Hg^{+}$ . Ртуть же встречается в природе в свободном состоянии и в форме соединений, она может выделяться при электролизе водных растворов солей и не вытесняет водород из растворов.

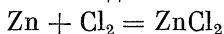
Гидроксиды элементов этой подгруппы при нагревании отщепляют воду, превращаясь в оксиды. Гидроксид цинка амфотерен, кадмия — слабое основание, а у ртути очень непрочен, но с признаками основных свойств. Элементы склонны к реакциям комплексообразования (этим, по-видимому, можно объяснить их активность). Они не склонны образовывать устойчивые гидриды.

Радиусы атомов незначительно возрастают от цинка к ртути; заряды ядер и радиусы ионов резко увеличиваются. Ионизационный потенциал возрастает, увеличивается доля ковалентности в связях с электроотрицательными элементами, и падает растворимость оксидов и сульфидов.

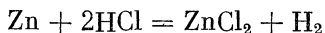
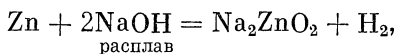
## Свойства простого вещества и соединений

Все три элемента могут иметь одну степень окисления, равную двум, высокие плотности и невысокие температуры плавления. Именно в этой подгруппе расположен металл-жидкость, затвердевающий ниже нуля. Это ртуть, которую надо охлаждать до  $-38^{\circ}\text{C}$ , чтобы получить в твердом виде. Металлические свойства в этой подгруппе выражены слабее, чем в подгруппе меди.

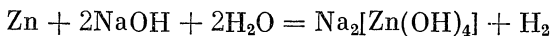
**Цинк.** Блестящий металл с синеватым оттенком. Относится к разряду легкоплавких, так как плавится ниже  $500^{\circ}\text{C}$ . На воздухе устойчив, потому что оксидная пленка  $\text{ZnO}$  препятствует разрушению металла. Этот же оксид получается при сжигании цинка на воздухе или при прокаливании гидроксида. Цвет  $\text{ZnO}$  белый; он практически не изменяется при соприкосновении с влагой воздуха и лишь медленно и трудно реагирует с водой. Цинк при нагревании вступает во взаимодействие с неметаллами:



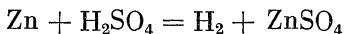
Способен растворяться в расплавах щелочей и растворах кислот:



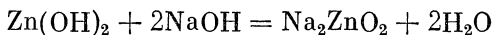
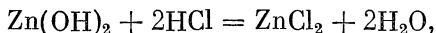
Это связано с амфотерностью его соединений, а растворение в щелочи — со склонностью к комплексообразованию:



Так как цинк не растворяется в воде, то получить его гидроксид можно лишь косвенным путем. Растворением металла или его оксида в кислотах получают соли цинка:



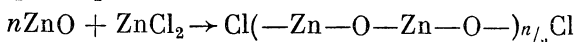
Затем из них действием сильных оснований получают белый студенистый осадок  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Гидроксид, как амфотерное соединение, способен взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами:



Во второй реакции получают соли цинковой кислоты — цинкаты.



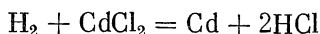
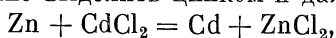
**Кадмий.** По своим свойствам близок к цинку. Об этом свидетельствует поведение их соединений, например свойства оксидов, гидроксидов и многих солей. В кислотах он растворим с образованием солей и выделением водорода. На воздухе, особенно сухом, при обычной температуре не изменяется вследствие образования сплошной тонкой пленки оксидов. Труднорастворимый, коричневого цвета, оксид кадмия получается при сжигании металла или при прокаливании его гидроксида. Связи в нем близки к ковалентным, поэтому он может рассматриваться как неорганический полимер. Продукт полимеризации получается при действии на оксид ( $\text{ZnO}$  или  $\text{CdO}$ ) концентрированного раствора хлорида этого же элемента:



Он широко известен стоматологам как зубной цемент.

Оксид в воде почти нерастворим (так же как и  $\text{HgO}$ ). В кислотах растворяется, образуя соответствующие соли. И уже из солей при действии сильных щелочей можно получить осадок  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Этот гидроксид проявляет амфотерность, под действием щелочи превращается в комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ .

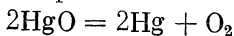
Кадмий менее активен, чем цинк. Так, из хлорида кадмия металл можно выделить цинком и даже водородом:



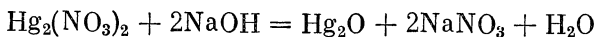
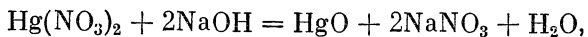
Из наиболее интересных применений кадмия укажем его использование в атомных реакторах как замедлителя нейтронов.

**Ртуть.** Отличается от членов подгруппы своей низкой химической активностью. Другая отличительная ее особенность — стремление к образованию соединений, где два атома связаны друг с другом  $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ . Поэтому можно различить два ряда соединений: в одних ртуть формально имеет степень окисления +1 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ), а в других +2 ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ).

Внешне ртуть — блестящий серебристо-белый металл. При комнатных температурах — жидкость. Пары ртути очень ядовиты, так же как все ее растворимые соединения на воздухе. Металл устойчив, а из оксида  $\text{HgO}$  довольно легко выделяется при нагревании:



Гидроксиды ртути отщепляют воду уже при своем образовании, и при действии щелочей на растворы ртутных солей выпадают оксиды ртути:



Среди ее солей хорошо растворимы в воде нитраты и сульфаты. Среди труднорастворимых галогенидов ртути интересен иодид. Он растворяется в избытке иодида щелочного металла с образованием комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Это соединение служит для обнаружения в растворе аммиака или солей аммония. Получается красно-оранжевый осадок.

## МЕТАЛЛЫ III ГРУППЫ

### Общая характеристика

Начиная с этой группы, из нашего рассмотрения исчезают элементы, стоящие ближе к концу периода. В первую очередь это члены малых коротких периодов. Ведь совокупность тех химических свойств, которые мы называем металлическими, определяет сравнительная легкость отрыва электронов от атома. Элементы, открывающие период, с легкостью отдают свой единственный электрон. Постепенно при движении вдоль периода радиус атома уменьшается, и, несмотря на увеличение числа электронов, они оказываются все в более сильном поле положительного ядра и оторвать их труднее. Это приводит наконец к тому, что атому становится легче присоединить чужие электроны от другого атома, чем отдать свои. В поле его ядра имеются такие энергетические состояния, в которых чужие электроны могут стабильно находиться.

Способность атомов присоединять электроны определяет свойства неметаллов и характерна для элементов, находящихся ближе к концу периода. Во II периоде это уже сказывается на атоме бора.

В III группе II периода лишь бор не относится к металлам, хотя внешне кристаллический бор обладает признаками металла (блеск, некоторая электропроводность, твердость). Однако оторвать электрон от его атома трудно. Первый ионизационный потенциал бора довольно высок

(8,3 эВ), но два последующих гораздо выше ( $E_{III} = 37,75$  эВ). Энергия, которая требуется на отрыв электронов для получения иона  $B^{3+}$ , не может быть компенсирована ни энергией при образовании ионных соединений, ни энергией гидратации таких ионов в растворе. Решающее значение приобретает образование ковалентных связей; поэтому соединения бора по своим свойствам похожи на аналогичные соединения других неметаллов. В начале книги уже говорилось о сходстве элементов, расположенных по диагоналям периодической системы. Вот и здесь можно отметить значительное диагональное сходство бора с кремнием. В свободном состоянии он обладает характеристиками, которые позволяют считать его промежуточным между металлом и неметаллом. Этот элемент является полупроводником и в таком качестве используется в технике.

По электронному строению все элементы III группы (табл. 5) — металлы, однако перечисленные выше особенности бора заставляют исключить его из рассмотрения. Тогда по строению предвнешнего слоя и радиусам атомов остальные элементы разделяются на две подгруппы: алюминия (Al, Ga, In, Tl) и скандия (Sc, Y, La и лантаноиды, Ac и актиноиды). Побочная подгруппа, если брать во внимание третий от внешнего слой энергетических уровней и размеры ионов, делится на три семейства: первое содержит в предвнешнем слое  $d$ -электроны, а  $f$ -подуровень пустой; второе — 14 элементов, следующих за La, содержащих в 4-м подуровне от 2 до 14 электронов, — лантаноиды; третье — 14 элементов, следующих за Ac и содержащих в 5-м подуровне от 0 до 14 электронов, — актиноиды.

## Главная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

У атомов элементов этой подгруппы во внешней оболочке появился один электрон на  $p$ -орбитали. Энергетические характеристики трех внешних электронов семейства сближены и характерная валентность их равна трем. По сравнению с членами подгруппы магния аналоги алюминия более слабые восстановители.

Радиусы атомов средние между элементами главной и побочной подгрупп соседней группы. Следовательно, восстановительные способности выше, чем у подгруппы цин-

## Металлы III группы

Элемент	Расположение валентных электронов	Радиус атома, $\text{\AA}$	Электронно-отрицательность	Плотность, $\text{г/см}^3$ (при $20^\circ\text{C}$ )	Темп. пл., $^\circ\text{C}$	Темп. кип., $^\circ\text{C}$	Твердость по Бринеллю, $\text{кгс/мм}^2$	Энергия ионизации, эВ		Радиус иона, $\text{\AA}$	Дата открытия
								I	II		
$_{13}\text{Al}$	$[\text{Ne}]3s^23p'$	1,43	1,47	2,7	660,2	2486	47	5,95	28,44	0,5	1825 г.
$_{31}\text{Ga}$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p$	1,53	1,82	5,9	29,78	2230	4,5	5,97	30,80	0,62	1875 г.
$_{49}\text{In}$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p$	1,67	1,49	7,3	156,4	2109	0,9	5,79	27,85	0,81	1863 г.
$_{81}\text{Tl}$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p$	1,71	1,44	11,85	304,5	1459	2,47—2,9	6,42	29,70	0,95	1861 г.
$_{21}\text{Sc}$	$[\text{Ar}]3d4s^2$	1,64	1,20	3,02	1540	2700	79—100	6,54	24,75	0,83	1879 г.
$_{39}\text{Y}$	$[\text{Kr}]4d5s^2$	1,80	1,41	4,47	1525	3025	45—50	6,38	20,5	1,06	1794 г.
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}]5d6s^2$	1,87	1,08	6,46	887	3470	36	5,61	49,17	1,06	1839 г.
$_{89}\text{Ac}$	$[\text{Rn}]6d7s^2$	1,88	1,00	10,07	1050	3300	—	6,89	?	1,11	1899 г.

ка, но ниже, чем у щелочноземельных металлов. Металлические свойства у них выражены слабее. В подгруппе наблюдаются последствия лантаноидного сжатия. Обычно связь валентных электронов убывает при переходе к нижним членам одной и той же группы. Здесь же таллий удерживает свои электроны прочнее. Их электроотрицательность и ионизационный потенциал выше (это приводит к тому, что бор, имеющий предвнешний слой всего из двух электронов, является неметаллом). Склонность к образованию ковалентных связей с электроотрицательными элементами больше. Оксиды малорастворимы. Основные свойства гидроксидов усиливаются от Al к Tl. В действительности  $Al(OH)_3$  — амфотерное основание, а  $TlOH$  — основание сильное.

### *Свойства простого вещества и соединений*

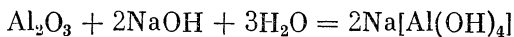
Все члены этой подгруппы — серебристо-белые металлы, но тип кристаллической решетки у них разный (у алюминия — кубическая гранецентрированная, у галлия — ромбическая, у индия — тетрагональная, у таллия — гексагональная), и это влияет на их прочность. Галлий и индий имеют тип решетки, несвойственный металлам, к тому же у галлия в узлах ее находятся двухатомные молекулы ( $Ga_2$ ), поэтому температура его плавления ниже (рис. 25), чем у алюминия и таллия, причем в расплавленном состоянии еще сохраняются молекулы  $Ga_2$ . Гидроксиды  $Al(OH)_3$  и  $Ga(OH)_3$  амфотерны;  $In(OH)_3$  — слабое, слегка амфотерное основание;  $Tl(OH)_3$  — основание средней силы, а  $TlOH$  — сильное основание. Гидроксид таллия (III) в щелочах почти не растворяется, однако он неустойчив и уже в растворе отщепляет воду, превращаясь в коричневатый оксид таллия  $Tl_2O_3$  (соединение  $TlOH$  приближается по силе к щелочам).

Энергия гидратации ионов выше, а окислительно-восстановительный потенциал отрицательнее подгруппы цинка и, что самое существенное, значительно отрицательнее водорода. Поэтому элементы семейства не встречаются в свободном состоянии, вытесняют водород из раствора его ионов, не выделяются при электролизе водных растворов солей.

**Алюминий.** Серебристо-белый легкий металл. Он легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие лис-

ты. Металл на воздухе покрывается тонкой пленкой оксида, столь плотной, что она препятствует проникновению кислорода к металлу и практически полностью прекращает дальнейшее окисление. Из-за образования этой пленки алюминий выглядит матово-белым. Если натереть поверхность алюминия ртутью, то образовавшаяся жидкая пленка амальгамы не удерживает защитную пленку и металл начинает быстро окисляться, покрываясь рыхлым слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Если бы защитная пленка оксида не обладала способностью быстро восстанавливаться и надежно изолировать металл от внешней среды, металл нельзя было бы применять в технике в тех масштабах, в которых его теперь применяют.

При действии на алюминий водных растворов щелочей слой оксида растворяется, причем образуются алюминаты — соли, содержащие алюминий в составе аниона:



Разбавленные соляная и серная кислоты растворяют алюминий. Холодные концентрированные азотная и серная кислоты алюминий не растворяют, так как в них он пассивируется (покрывается пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

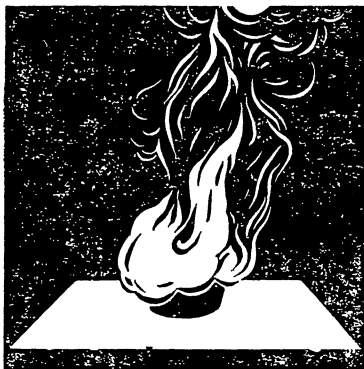
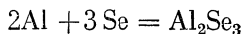
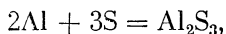


Рис. 26. Так бурно происходит реакция алюминия с иодом, стоит только прибавить несколько капель воды (она служит катализатором) и перемешать.



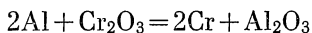
Рис. 25. Металлический галлий можно расплавить на ладони.

Если удалить оксид с поверхности металла, то он охотно проявляет свои металлические качества — легко реагирует с неметаллами. Достаточно лишь небольшого нагревания (рис. 26) для инициирования реакций. Образуются соединения с ковалентными связями:



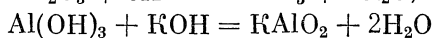
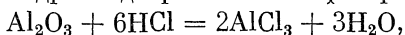
Окисление алюминия сопровождается выделением большого количества теплоты. Нагретый порошок алюминия при попадании (под давлением) в атмосферу кислорода реагирует с выделением такого большого количества теплоты, что развивается температура до 3000—3500°C.

Процесс соединения с кислородом используется для восстановления при помощи алюминия других металлов из их оксидов:



и даже для сварки стальных деталей (рельсов, труб и др.).

Его оксид и гидроксид проявляют амфотерные свойства:

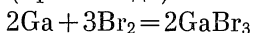


Металлический алюминий — химически активный металл.

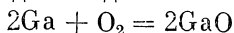
**Галлий.** Отличается от соседей по подгруппе необычно низкой температурой плавления 29,75°C (рис. 25) из-за того, что в узлах его кристаллической решетки расположены ионы  $\text{Ga}_2^+$ . Такая особенность сказывается на его свойствах. При затвердевании он не сжимается, а, наоборот, расширяется. Кристаллы галлия обладают тепловой и электрической анизотропностью: теплопроводность и электропроводность зависят от направления прохождения тока по кристаллу и меняются в 7 раз. Это качество используется при создании полупроводников на основе соединений галлия.

По физическим качествам это металл серебристо-белого цвета, с довольно высокой плотностью, по твердости близок к свинцу, а по электропроводности — к железу. Слабая связь между молекулами  $\text{Ga}_2$  в металле обуславливает его склонность к переохлаждению, а в химическом поведении способствует хорошему растворению в нем многих металлов. Образуются интерметаллические соединения и сплавы, легкоплавкие и с пониженной механической прочностью.

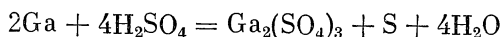
Галлий близок к алюминию. Легко реагирует с галогенами уже на холоде (кроме иода):



По отношению к воде галлий устойчив, сухим кислородом окисляется труднее, чем алюминий. При нагревании до 300°C идет окисление до оксида галлия (II):



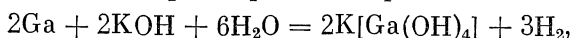
Защитная пленка на его поверхности отсутствует, поэтому он легко растворяется в кислотах: соляной, азотной, серной. В последнем случае реакция идет не совсем обычно:



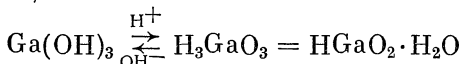
Выделяющаяся сера окутывает металл плотной пленкой и препятствует его дальнейшему растворению.

Прямым взаимодействием веществ могут быть получены сульфид  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , фосфид  $\text{GaP}$ , арсенид  $\text{GaAs}$ , антимонид  $\text{GaSb}$ . Многие из них — полупроводники. Арсенид галлия — рабочее вещество первого полупроводникового лазера, дающего излучение в инфракрасной области ( $\lambda = 8430 \text{ \AA}$ ).

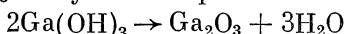
Галлий и его гидроксид проявляют амфотерность. В щелочах идет их растворение с образованием галлатов:



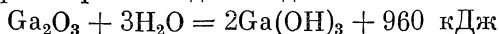
Гидроксид галлия одинаково хорошо диссоциирует и как основание, и как кислота:



Оксид  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  получается прокаливанием гидроксида:

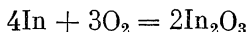


Он легко растворим в воде с выделением теплоты:

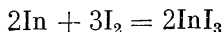


Устойчив  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  до  $1795^\circ\text{C}$  и плавится без разложения.

**Индий.** Блестящий тяжелый металл серебристо-белого цвета. Его блеск объясняется отсутствием оксидной пленки на его поверхности. Это используется при изготовлении зеркал, рефлекторов и тому подобных отражателей, так как на воздухе индий не окисляется, а в воде не растворяется. С кислородом реагирует только при нагревании:

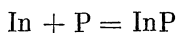
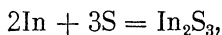


Оксид индия (III) при нагревании выше  $850^\circ\text{C}$  переходит в оксид  $\text{In}_2\text{O}_3$ . С галогенами металл реагирует охотно уже при комнатных температурах, а с иодом при небольшом нагревании:

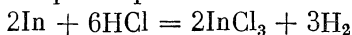




Требуется нагревание и при взаимодействии с серой и фосфором:

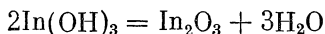
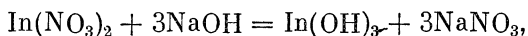


В кислотах металл растворяется легко:



Со щелочами реагирует с трудом, образуя индаты  $\text{Na}_3[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, амфотерность его имеет большую тенденцию в сторону оснований.

Ни оксид, ни гидроксид индия в воде нерастворимы. Получаются косвенным путем:



Гидроксид амфотерен, но в щелочах растворяется труднее, чем в кислотах:



Следовательно, его кислотный характер выражен слабее, чем у гидроксидов галлия и алюминия.

**Таллий.** Металл серебристо-белого цвета с сероватым оттенком, поверхностная пленка оксида  $\text{Tl}_2\text{O}$  обуславливает цвета побежалости. Таллий на воздухе окисляется, поэтому его слитки хранят под слоем кипяченой дистиллированной воды или покрывают лаком. Он имеет две модификации: гексагональный переходит в кубический  $\beta$ -таллий при  $230^\circ\text{C}$ . По физическим свойствам таллий очень похож на свинец: очень пластичен, ковок, намного мягче свинца, но, в отличие от него, становится ковок уже при холодной обработке. Таллий более летуч, чем его аналоги (темп. пл.  $303^\circ\text{C}$ , темп. кип.  $1457^\circ\text{C}$ ); при  $2,34\text{ K}$  он становится полупроводником. Хотя его электропроводность в три раза выше, чем у галлия, и только в два раза ниже, чем у индия, применение в электротехнике и полупроводниковой технике он нашел гораздо меньше, чем эти металлы.

Таллий легко отдает свои электроны под действием свечения, для ионизации атома достаточно даже тепловых инфракрасных лучей, поэтому он (обычно в виде сульфида  $\text{TlS}_2$  или окисульфида — таллофида) применяется в инфракрасных фотоэлементах и фотосопротивлениях, позволяющих «видеть» в темноте, так как инфракрасные

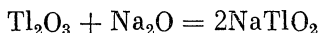
лучи испускают все нагретые предметы, животные и растительные организмы.

По химическому поведению таллий отличается от своих аналогов, так как может иметь степень окисления +1. В таком состоянии он похож на щелочные металлы, а его гидроксид  $Tl(I)$  проявляет свойства сильного основания. В обескислороженной воде таллий не растворяется, но в присутствии кислорода растворение, хотя и медленное, происходит:

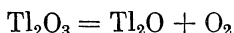


В кислотах таллий растворяется с образованием солей  $Tl(I)$  (в азотной, серной).

Щелочи на таллий не действуют, поэтому соответствующие таллаты  $MeTlO_2$  (где степень окисления таллия равна +3) получают только сплавлением оксида  $Tl_2O_3$  с оксидами металлов:



Таллий легко взаимодействует с кислородом, образуя смесь двух оксидов —  $Tl_2O$  и  $Tl_2O_3$ , причем с повышением температуры соотношение между ними смещается в сторону  $Tl_2O$ . При  $90^\circ C$  оксид таллия (III) начинает отщеплять кислород:



Гидроксид таллия  $Tl(OH)_3$  не существует. Есть гидратное соединение  $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ , обладающее слабыми основными свойствами. Оксид таллия  $Tl_2O_3$  растворяется в кислотах, но устойчив в щелочах. Следовательно, можно утверждать, что соединения таллия (III) практически лишены амфотерности. Это, естественно, подтверждает усиление металлических качеств у соединений элемента, завершающего III группу периодической системы.

### Побочная подгруппа III группы

#### *Сравнительная характеристика элементов*

По строению внешнего энергетического слоя члены этой подгруппы похожи на щелочноземельные металлы, но отличаются от них появлением одного электрона в  $d$ -подуровне предвнешнего слоя, энергетически близкого к  $s$ -электронам внешнего слоя; поэтому устойчивая валент-

ность элементов равна +3. Радиусы атомов и ионов элементов средние между щелочноземельными металлами и элементами подгруппы галлия и растут от скандия к актинию. Сила их восстановительных свойств также является средней между щелочноземельными металлами и семейством галлия, растет от скандия к актинию. Окислительно-восстановительный потенциал отрицательнее водорода.

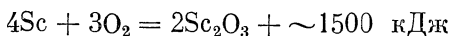
Скандий и иттрий по своим свойствам очень близки к лантану. Все они типичные металлы и при нагревании довольно охотно вступают в реакцию с неметаллами. Оксиды их соединяются с водой и дают почти нерастворимые в воде гидроксиды, обладающие характером оснований. Актиний — радиоактивный металл, проявляющий более сильные, чем лантан, металлические качества. По некоторым реакциям своих соединений он приближается к щелочноземельным металлам.

#### *Свойства простого вещества и соединений*

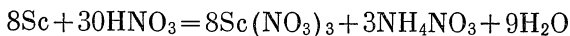
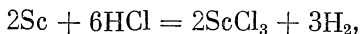
По своей химической активности металлы подгруппы скандия уступают лишь щелочным и щелочноземельным. Причем их активность возрастает в ряду  $\text{Sc}—\text{Y}—\text{La}—\text{Ac}$ . При более или менее сильном нагревании все они реагируют с большинством неметаллов. При сплавлении с металлами образуют соединения.

**Скандий.** Легкий тугоплавкий металл серебристо-белого цвета. Мягкость его в сочетании с прочностью и тугоплавкостью позволяет предвидеть его разнообразное применение. Сдерживающим фактором здесь является стоимость металла.

С водой он не взаимодействует даже при нагревании. На воздухе покрывается защитной пленкой  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , которую можно разрушить при 200—250°C. Освобожденный от защитной пленки скандий охотно реагирует с кислородом:

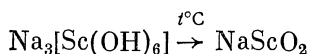


В кислотах довольно легко растворим:

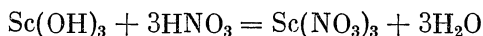


Гидроксид скандия амфотерен. В этом отношении металл напоминает алюминий:





Однако в кислотах растворяется легче, чем в щелочах:

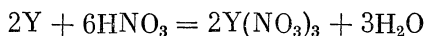


При нагревании скандий охотно вступает в реакции с неметаллами.

**Иттрий.** Типичный металл: мягкий, средней плотности, довольно тугоплавкий и по величине электропроводности приближается к ртути.

По химическим качествам иттрий больше похож на стронций, чем на аналоги алюминия. Он химически активнее скандия, проявляет при этом более металлический характер. Его гидроксид  $\text{Y}(\text{OH})_3$  имеет лишь тенденцию к амфотерности. Соли иттриевой кислоты, получающиеся при взаимодействии гидроксида с горячими концентрированными растворами щелочей, тотчас же гидролизуются.

Металлический иттрий очень легко растворяется в кислотах (кроме плавиковой, что объясняется, очевидно, образованием нерастворимого фторида, покрывающего поверхность металла защитной пленкой):



При нагревании металл растворяется в воде и совершенно не взаимодействует со щелочами. С неметаллами — кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором и т. д. — образует соединения при нагревании. Оксид его  $\text{Y}_2\text{O}_3$  покрывает поверхность металла в интервале от 400 до 760°C. Выше этой температуры защитное действие пленки оксида исчезает и идет дальнейшее окисление металла.

Оксид иттрия гигроскопичен и благодаря слабоосновным свойствам легко поглощает при стоянии оксид углерода (IV). В воде  $\text{Y}_2\text{O}_3$  образует  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , но получившийся гидроксид иттрия в воде практически нерастворим. Характер гидроксида иттрия слабоосновной, поэтому он при стоянии поглощает  $\text{CO}_2$ , превращаясь в карбонат, и легко растворяется в кислотах с образованием солей.

Аналогия иттрия щелочноземельным металлам подтверждается растворимостью солей.

**Краткая характеристика лантаноидов.** Радиусы атомов лантаноидов и их ионов средние между лантаном и скан-

дией, поэтому свойства элементов семейства средние между ними. Наиболее характерной валентностью является +3 (у Gd и Lu единственное состояние ионов +3). У церия, празеодима и тербия энергии двух электронов подуровня  $4f$  сближены с энергией подуровня  $5d^1$ . Поэтому проявляются степени окисления +3 и +4. У самария, европия и иттербия энергии подуровня  $4f$  наиболее удалены от подуровня  $5d^1$ . Поэтому их главные степени окисления +2 и +3. Гидроксиды элементов обладают основными свойствами. Сила оснований и их растворимость падают от церия к лютецию. Вследствие близости энергетических характеристик  $4f$ - и  $5d^1$ -электронов элементы легко переходят в возбужденное состояние.

В природе они встречаются только в форме соединений, главным образом фосфатов в монацитовых и торонитовых песках, по свойствам близки друг к другу. Раздельное получение их представляет большие трудности. Прометий радиоактивен и вследствие малого времени полураспада в свободном виде не встречается. Его получают в атомных реакторах. Остальные элементы получают электролизом смеси расплавленных хлоридов в форме сплава, имеющего название «мишметалл». Легче всего из смеси выделяется церий вследствие его способности образовывать четырехвалентные ионы.

В компактном состоянии эти металлы довольно устойчивы на воздухе, но в мелко раздробленном способны самовозгораться. Растворяясь в кислотах, они образуют трехвалентные ионы. В щелочах металлы нерастворимы. Оксиды их тугоплавки. Некоторые из них находят применение для изготовления стекол, устойчивых к радиоактивному излучению (не темнеют). Галогенопроизводные соединения лантаноидов склонны к реакциям комплексообразования с галогенидами других элементов и органическими соединениями — донорами электронных пар. Гидроксиды в воде труднорастворимы.

**Краткая характеристика актиноидов.** Энергии подуровней  $5f$ ,  $5d^1$  и  $7s^2$  у этих элементов сближены сильнее, чем подуровней  $4f$ ,  $5d^1$  и  $6s^2$  у лантаноидов. Следовательно, элементы должны проявлять валентности выше трех чаще, чем в семействе лантаноидов (табл. 6).

Все элементы радиоактивны; начиная с нептуния, являются искусственно полученными. Свойства относительно хорошо изучены для элементов до америция. Для

## Валентные состояния элементов семейства актиноидов

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
(2), 3 4	3, 4 5	(2), 3 4, 5, 6	(2), 3, 4 5, 6	(2), 3 4, 5, 6	(2), 3 4, 5, 6	3	3, 4	3	3	3	3	3	3

остальных элементов имеется только ограниченное число данных. Радиусы атомов и ионов установлены неточно и, по-видимому, лежат между актинием и лантаном, постепенно уменьшаясь от тория к лауренсию. Основные свойства гидроксидов, включающих ионы элементов одинаковой степени окисления, падают от тория к лауренсию. Они представляют собой серебристо-белые металлы, устойчивые в сухом воздухе и воде. Устойчивость урана невысока, и он медленно разлагает воду, выделяя водород. Двухвалентные ионы элементов — сильные восстановители. Четырехвалентные ионы тория, урана, плутония — слабые окислители (отличие от ионов лантаноидов в степени окисления +4).

## МЕТАЛЛЫ IV ГРУППЫ

Из этой группы углерод и кремний не могут считаться металлами по тем же причинам, что были рассмотрены для бора. По предвнешнему электронному слою, радиусам атомов и ионов оставшиеся элементы разделяются на две подгруппы (табл. 7). В одну входят германий, олово и свинец, а в другую — титан, цирконий и гафний. Отнесение германия к металлам или неметаллам затруднено. По внешнему виду — блестящий, серебристый — он похож на металл. Однако по структуре, типу химической связи его следует отнести к неметаллам. В то же время его оксид  $\text{GeO}$  легко растворяется в кислотах, а  $\text{GeO}_2$  амфотерен. Это соединение хорошо растворяется в щелочах и труднее в кислотах. Решающее значение имеет увеличение электропроводности с температурой. Здесь проявляется его сходство с кремнием и свойства полупроводника.

Т а б л и ц а 7

## Металлы IV группы

Элемент	Электронная конфигурация атома	Радиус атома, Å	Электропроводность	Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20°С)	Темп. пл., °С	Темп. кип., °С	Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	Энергия ионизации, эВ		Радиус иона, Å	Дата открытия
								I	II		
<sub>32</sub> Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	1,39	2,02	5,35	958,5	2700	190	8,43	45,7	0,53	1886 г.
<sub>50</sub> Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	1,58	1,72	7,29(β) 5,84(α)	231,84	2362	4,2—5,2	7,30	39,6	0,71	до нашей эры
<sub>82</sub> Pb	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	1,75	1,55	11,34	327,4	1725	3,8—4,2	7,42	42,3	0,84	до нашей эры
<sub>22</sub> Ti	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	1,46	1,32	4,49	1677	3277	160	6,82	43,24	0,64	1791 г.
<sub>40</sub> Zr	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	1,60	1,22	6,25	1855	4477	107—200	6,84	33,97	0,87	1789 г.
<sub>72</sub> Hf	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	1,59	1,23	13,31	2222	5280	78	7,0	(31)	0,84	1915 г.

## Главная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

Здесь в число металлов включены лишь два элемента — олово и свинец. Они не являются типичными металлами, особенно олово, которое при температурах ниже  $-13^{\circ}\text{C}$  легко превращается в свою некристаллическую модификацию (в этом причина так называемой «оловянной чумы»). Олово и свинец образуют соединения с ионными, ковалентными и координационными связями. Тенденция к отдаче электронов у этих элементов менее выражена, чем у атомов металлов главных подгрупп I, II, III групп. Следовательно, их электроположительный характер проявляется слабее, чем у элементов главных подгрупп III, II, I групп.

Электроотрицательность элементов уменьшается с ростом атомного номера C, Si, Ge, Sn, Pb. В отличие от элементов главных подгрупп I, II, III групп контраст между первым элементом (неметаллом углеродом) и последним (металлом свинцом) значительнее. Это различие проявляется в уменьшении сродства к водороду, снижении устойчивости гидридов (она чрезвычайно мала для свинца и исключительно высока для углеводородов) и в отношении тетрагалогенидов элементов этой подгруппы к воде. В ряду напряжений олово и свинец располагаются непосредственно перед водородом, а германий — после водорода, между медью и серебром.

### *Свойства простого вещества и соединений*

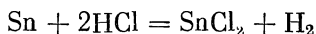
Основное отличие в химии свинца и олова состоит в устойчивости соединений разных степеней окисления: для олова  $+4$ , а для свинца  $+2$ . Известно несколько неустойчивых соединений, соответствующих свинцу (I). Соли германия (II) и олова (II) — сильные восстановители, а соединения свинца (IV) обладают сильным окислительным действием. Переход от низшей степени окисления к высшей осуществляется обычно в щелочной, а обратный переход — в кислой среде.

**Олово.** Металлическая  $\beta$ -модификация олова серебристо-белого цвета, мягкая и легкоплавкая ( $t_{\text{пл}} = 232^{\circ}\text{C}$ ). Устойчив металл к воздуху, кислороду и воде. Именно из-

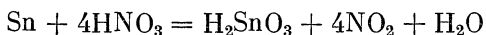


за этого олово применяется для защиты железа и других металлов от коррозии (лужение).

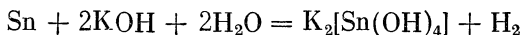
Активность олова резко повышается при нагревании, оно начинает взаимодействовать со многими элементами, как неметаллами, так и металлами. С кислотами олово реагирует медленно. В неокисляющих кислотах получают соединения и со степенью окисления +2:



В кислотах-окислителях реакция идет глубже:



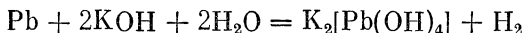
Образуется практически нерастворимая метаоловянная кислота. В концентрированных водных растворах щелочей при нагревании идет реакция:



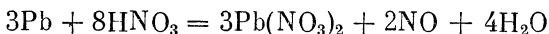
Оксид олова (IV) белого цвета, тугоплавкий и в воде нерастворим. Он обладает амфотерностью. При продолжительном нагревании с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает соль  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ , а при сплавлении со щелочами дает соединения типа  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  или  $\text{Na}_4\text{SnO}_4$ .

**Свинец.** Этот металл активнее олова. На воздухе свежий блестящий срез свинца постепенно покрывается тонкой пленкой оксида (частично карбоната) и теряет свой металлический блеск.

В воде свинец окисляется растворенным в ней кислотом до  $\text{PbO}$ . В разбавленных кислотах металл практически нерастворим, так как водород вытесняется свинцом из кислот с трудом. В щелочах при нагревании свинец образует комплексы:



Лучший растворитель свинца — разбавленная азотная кислота:



Известен целый ряд оксидов свинца:  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ . Все они в той или иной мере проявляют амфотерность и могут быть растворены как в кислотах, так и в щелочах. У гидроксида  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  преобладают свойства основания, хотя и слабого.

## Побочная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

Элементы подгруппы титан, цирконий, гафний являются металлами, так как на внешнем слое они имеют только два электрона. В предвнешнем уровне всех элементов имеются два электрона на  $d$ -подуровне. Радиусы атомов элементов средние между подгруппой галлия и подгруппой германия в тех же периодах. Величины их изменяются незначительно от титана к гафнию, в то время как радиусы ионов заметно нарастают. Поэтому различия в энергиях связи  $s$ -электронов внешнего уровня и  $d$ -предвнешнего невелики и максимальная степень окисления, совпадающая с характеристикой, для них равна  $+4$ , а устойчивость ее нарастает от титана к гафнию. Восстановительные свойства элементов ниже подгруппы галлия, но выше соответствующих элементов подгруппы германия. Ковалентная составляющая в соединениях с электроотрицательными элементами высокая и уменьшается от титана к гафнию. Элементы образуют большое число комплексных соединений.

### *Свойства простого вещества и соединений*

В отличие от элементов главной подгруппы IV группы, которые проявляют как металлические (олово, свинец), так и неметаллические (углерод, кремний, германий) свойства, элементы побочной подгруппы IV группы обладают только металлическими свойствами. Оксиды металлов (IV) подгруппы титана похожи на оксиды металлов побочных подгрупп III и IV групп, поскольку они устойчивы, тугоплавки и плохо растворимы в воде. При сжигании металлов подгруппы титана в кислороде или прокаливании соединений общей формулы  $H_4MeO_4$ , соответственно  $Me(OH)_4$ , образуются устойчивые, тугоплавкие, плохо растворимые в воде и разбавленных кислотах и щелочах оксиды  $MeO_2$ .

**Титан.** Блестящий серебристо-белый металл. При  $20^\circ C$  имеет плотность  $4,49 \text{ г/см}^3$  и относится к легким металлам. Титан по своим качествам отвечает всем основным требованиям (рис. 27), которые предъявляются к металлам современной техникой: тугоплавко, парамаг-

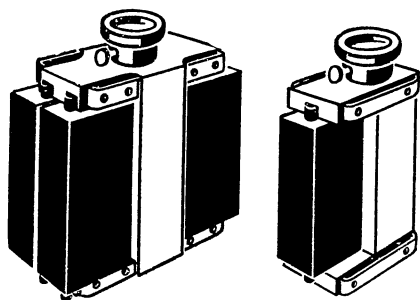
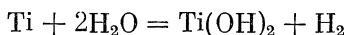


Рис. 27. Вакуумные ионные насосы, в которых используются титановые катоды. Работают без каких-либо жидкостей или движущихся частей.

титан, отличается высокой прочностью и вязкостью, сохраняет хорошие механические качества в широком интервале температур (от  $-180$  до  $500^{\circ}\text{C}$ ), легко поддается различным видам обработки. При загрязнении углеродом, бором, кислородом, азотом или водородом металл становится хрупким, твердым и теряет пластичность.

Металл на воздухе и в воде при комнатных условиях устойчив. Правда, кипящую воду способен медленно разлагать:



В порошкообразном состоянии способен поглощать большие количества водорода. Температура способствует активности металла по отношению к кислороду, галогенам, азоту, углероду, бору и т. д.

Оксид титана (IV) — прочное соединение белого цвета ( $t_{\text{пл}} = 1855^{\circ}\text{C}$ ), проявляет едва заметные слабокислые свойства. Гидроксид представляет студенистый белый осадок, плохо растворимый в воде. Слабо реагирует со щелочами. На этом основании его формула записывается так:  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ .

Из солей титана заслуживает внимания титанат бария  $\text{BaTiO}_3$ . Эта соль является широко используемым ферро- и сегнетоэлектриком. Под влиянием переменного электрического поля он меняет свои размеры и может служить генератором звуковых колебаний.

**Цирконий и гафний.** Оба относятся к тяжелым тугоплавким металлам. По внешнему виду блестящие, серебристо-белые. Цирконий механически прочен, а гафний мягок и легко обрабатывается. Имеется у них некоторое различие в тепло- и электропроводности. Гафний по этим качествам превосходит цирконий. Свойства их зависят от примесей и температуры. Чистые металлы пластичны, а содержащие загрязнения хрупки и тверды.

Значения атомных радиусов и объемов циркония и гафния, а также ионных радиусов ( $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$ ) очень близки.

Для металла подгруппы титана известно большое число природных изотопов. Эти металлы образуют сплавы с железом, хромом, марганцем, ванадием, алюминием, медью, углеродом, серой, азотом, фосфором, бором и т. д. В порошкообразном состоянии они способны поглощать большие количества водорода. С химической точки зрения металлы подгруппы титана неактивны, устойчивы на воздухе или в воде при нормальных условиях. При повышенных температурах становятся активными по отношению к кислороду, галогенам, сере, азоту, углероду, бору и т. д.

Оксиды циркония и гафния проявляют свойства слабоосновные. Гидроксиды элементов  $Hf(OH)_4$ ,  $Zr(OH)_4$  (или в виде гидратированных оксидов  $MeO_2 \cdot 2H_2O$ ) образуются при обработке растворов соответствующих тетрагалогенидов щелочами. Представляют собой студенистые белые осадки, плохо растворимые в воде; обнаруживают слабо выраженные кислые свойства, вследствие чего они почти не реагируют со щелочами. Основной характер соединений усиливается от циркония к гафнию, одновременно появляется способность растворяться в сильных кислотах.

Металлы побочных подгрупп III и IV групп имеют серебристо-белый цвет, в отличие от светло-серого цвета металлов побочной подгруппы V группы. По химической активности цирконий и гафний отличаются от металлов подгруппы скандия и приближаются к металлам подгруппы ванадия.

## МЕТАЛЛЫ V ГРУППЫ

### Общая характеристика

Наличие металлических качеств у As, Sb и Bi и использование их на практике требуют рассмотрения (табл. 8) этих элементов наряду с металлами побочной подгруппы. Радиусы атомов и ионов плавно нарастают сверху вниз как в подгруппе мышьяка, так и в подгруппе ванадия. Следовательно, также последовательно должны усиливаться металлические свойства. Небольшие различия в величинах энергии  $s$ - и  $p$ -электронов в первом случае и  $s$ - и  $p$ -орбиталей во втором позволяют этим

Таблица 8

## Металлы V группы

Элемент	Электронная конфигурация состояния электронов	Радиус ато- ма, Å	Электроотри- цательность	Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20°С)	Темп. пл., °С	Темп. кип., °С	Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	Энергия иони- зации, эВ	Радиус иона, Å	Дата откры- тия
<sup>33</sup> As	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	1,21	2,0	5,72	814 (36 ат)	610	147	9,81	62,9 (0,47)	~1250 г.
<sup>51</sup> Sb	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	1,41	1,82	6,62	603,5	1635	30	8,64	63,8	до нашей эры
<sup>83</sup> Bi	[Xe]4d <sup>10</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	1,52	1,67	9,84	271,3	1560	9	7,29	56,0	1737 г.
<sup>23</sup> V	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	1,34	1,45	5,96	1900	3450	264	6,74	65,2	1830 г.
<sup>41</sup> Nb	[Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	1,47	1,23	8,58	2415	4930	210—250	6,88	49,5	1801 г.
<sup>73</sup> Ta	[Xe]5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	1,49	1,33	16,69	3000	5425	200—250	7,88	45	1802 г.

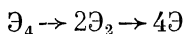
элементам проявлять валентность, равную пяти. Правда, в подгруппе мышьяка различие орбиталей больше, и поэтому у этих металлов может существовать степень окисления +3. Заполнение *p*-орбиталей определяет склонность элементов этой подгруппы проявлять свойства неметаллов и состояние со степенью окисления —3.

Радиусы атомов и ионов (+5) элементов в главной подгруппе плавно нарастают от азота к висмуту. Следовательно, различие строения предвнешнего слоя мало сказывается на свойствах элементов и их можно рассматривать как одну подгруппу. Вследствие небольшого различия энергий *s*- и *p*-электронов внешнего уровня в подгруппе азота максимальная положительная валентность равна пяти, а отрицательная — трем. Различие энергий электронов *s*-подуровня внешнего слоя и *d*-орбиталей предвнешнего в подгруппе ванадия невелико, и максимальная валентность в ней равна +5.

## Главная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

На основе характеристик атомов и ионов можно объяснить изменение их химических свойств как металлов. Электроотрицательность, ионизационный и окислительно-восстановительный потенциалы в подгруппе снижаются. Восстановительная способность усиливается от мышьяка к висмуту. Устойчивость соединений высших степеней окисления падает. Прочность связи в водородных соединениях уменьшается. Свойства оксидов и гидроксидов усиливаются в сторону оснований. Элементы в свободном виде имеют несколько аллотропных модификаций, некоторые из них по внешнему виду могут быть отнесены к металлическому состоянию. В парах существует равновесие (до 2000°C):

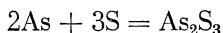
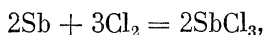


Радиусы атомов и ионов элементов меньше, чем у элементов подгруппы углерода. Их восстановительные свойства ниже элементов подгруппы углерода и нарастают к висмуту. В водородных соединениях связи полярны. Электроотрицательность, ионизационный и окислительно-восстановительный потенциалы уменьшаются в сторону

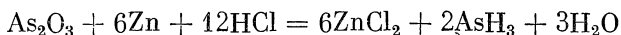
висмута. Основные свойства гидроксидов ниже, чем в подгруппе углерода и нарастают в подгруппе сверху вниз. Элементы подгруппы склонны к реакциям комплексообразования.

### *Свойства простого вещества и соединений*

Обычные формы мышьяка, сурьмы и висмута имеют металлический блеск и обладают кристаллической структурой, подобной структуре черного фосфора. Они неплохо проводят теплоту и электрический ток, однако хрупки и могут легко превращаться в порошок. Ни в воде, ни в органических растворителях они нерастворимы. Эти элементы и практически все их соединения ядовиты. Сурьма менее токсична, чем мышьяк, а висмут похож по отравляющему действию на ртуть. Металлы на воздухе взаимодействуют с кислородом, образуя оксиды; непосредственно реагируют с галогенами, серой и некоторыми другими неметаллами:



Образование гидридов непосредственно взаимодействием с водородом не происходит, а возможно только косвенным путем, например:



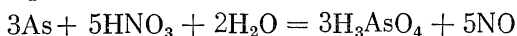
В электрохимическом ряду напряжений элементы As, Sb и Bi располагаются между водородом и медью. Значит, из кислот они не выделяют водорода и нерастворимы в них.

Могут образовывать соединения с металлами. Некоторые из арсенидов ( $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\text{ZnAs}_2$ ,  $\text{Co}_5\text{As}_2$ ), антимонидов ( $\text{AsSb}$ ,  $\text{ZnSb}$ ) и висмутидов ( $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ) имеют большую практическую ценность.

**Мышьяк.** Если брать химию элемента в целом, то мышьяк с этой точки зрения не является металлом. Однако как простое вещество мышьяк может образовывать несколько аллотропных модификаций: белую, желтую, серую и черную. Из них две последние относятся к металлическому состоянию. Серый мышьяк — хрупкая серо-стальная кристаллическая масса с металлическим блеском, который на воздухе быстро пропадает из-за окисле-

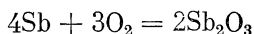
ния поверхностного слоя металла. Черный мышьяк — самая устойчивая его форма — порошок черного цвета, как и большинство металлов, в мелкодисперсном состоянии (вспомните чернь серебра). В отличие от серой формы устойчива на воздухе, но при 285°C переходит в серую форму. Жидким металлом мышьяк не бывает. Известен либо в парах, либо в твердом состоянии. При 615°C возгоняется, не плавясь.

В свободном состоянии это металл средней силы. Проводит электрический ток, дает сплавы с другими металлами. На воздухе постепенно окисляется, а если измельчить, то вспыхивает голубым пламенем, при этом появляется белый дым — пары оксида  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $\text{As}_4\text{O}_6$ ). Горит он с образованием соответствующих соединений при контакте с хлором и серой. Хлорид  $\text{AsCl}_3$  и сульфид  $\text{As}_2\text{S}_3$  подтверждают наличие металлических свойств у мышьяка. Если растворить его в разбавленной  $\text{HNO}_3$ , то образуется желтый раствор мышьяковой кислоты:



В этом уже проявляются его свойства неметалла. Подобное поведение мышьяка заставляет отнести его к элементам, обладающим свойством как металла, так и неметалла.

**Сурьма.** Она образует несколько модификаций: желтую, черную и серую. При обычных условиях устойчива лишь кристаллическая серебристо-белая сурьма с синеватым металлическим оттенком. Чистый элемент в свободном состоянии образует игольчатые кристаллы, напоминающие форму звезд. Металлические свойства по сравнению с мышьяком у сурьмы усиливаются. Она проводит теплоту и электрический ток, хотя и хуже, чем обычные металлы, и, в отличие от них, обладает хрупкостью. На воздухе при обычных условиях сурьма не окисляется. При прокаливании сгорает:



Если пары резко охладить, то получается черная модификация. Нагревание этой формы до 400°C переводит сурьму из черной в серую. Желтая аллотропная модификация существует только при низкой температуре и получается отнятием водорода от гидрида сурьмы.

Существует еще разновидность сурьмы, внешне похожая на графит и обладающая способностью взрываться.



Она получается при электролизе раствора треххлористой сурьмы  $\text{SbCl}_3$  в соляной кислоте. На катоде осаждается аморфная масса, всегда содержащая значительные количества хлора. Трение или прикосновение нагретого металла вызывает ее «шумный» переход в обычную серую сурьму. С серной кислотой сурьма образует сульфат  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  и тем самым утверждает себя в металлическом качестве, а азотная кислота окисляет сурьму до кислоты  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ , доказывая ее характер неметалла.

**Висмут.** Широко известна единственная, металлическая форма его существования. Лишь при чрезвычайно высоких давлениях обнаружилось еще пять аллотропных форм. Что они собой представляют, пока не выяснено. К ним, видимо, следует добавить еще одну — «взрывчатый висмут», по аналогии с «взрывчатой сурьмой».

В свободном состоянии висмут довольно красив — серебристо-белый металл с розовым оттенком, хрупок и легко измельчается в порошок. Изделия, изготовленные из него прессованием, также хрупкие и легко ломаются. Обычная форма висмута обладает некоторыми особенностями. Электропроводность его резко меняется в момент плавления. Объем металлического висмута при этом заметно уменьшается, что противоречит свойствам почти всех других металлов. Причина этого — в строении кристаллов образуемых элементов.

В соединениях висмут встречается как в степенях окисления, характерных для главной подгруппы ( $-3$ ,  $+3$ ,  $+5$ ), так и свойственных членам побочной ( $+1$ ,  $+2$ ,  $+4$ ). В итоге получается шесть степеней окисления, но из них чаще встречается  $+3$ .

Единственным оксидом висмута, изученным более или менее полно, является  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Он устойчив, встречается в природе и известен как висмутовая охра. Один из сильнейших окислителей — перманганат  $\text{KMnO}_4$ . Обыкновенно в кислой среде ион марганца в степени окисления  $+7$  отбирает электроны у других веществ и становится двухзарядным ионом  $\text{Mn}^{2+}$ . Пятизарядный висмут заставляет ион марганца отдать электроны и «поворачивает» процесс в обратную сторону. У оксидов элементов пятой группы подтверждается общая тенденция: чем выше порядковый номер элемента в группе, тем менее кислотным становится характер его оксидов. По сравнению с трех- и пятиокисленными состояниями остальные еще более неустой-

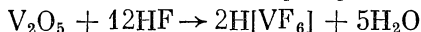
чивы. Гидрид висмута — висмутин — очень неустойчив и уже при комнатной температуре распадается на составляющие его висмут и водород. Твердо установлен лишь сам факт его существования, но надежные характеристики его отсутствуют.

## Побочная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

Радиусы атомов элементов этой подгруппы меньше радиусов атомов подгруппы титана и мало изменяются от ванадия к танталу. Как следствия этого, восстановительные свойства элементов ниже, чем в подгруппе титана; связь с электроотрицательными элементами (O, Cl) близка к ковалентной. Металлы не могут быть получены электролизом их расплавленных оксидов или галогенопроизводных. Оксиды этих элементов труднорастворимы. Окислительно-восстановительный потенциал у них отрицательнее, чем у водорода. Поэтому они не встречаются в свободном состоянии и не выделяются при электролизе водных растворов соединений; вследствие образования труднорастворимой пленки оксидов на поверхности не растворяются в кислотах.

Радиусы ионов высшей валентности меньше, чем в подгруппе титана, и растут от ванадия к танталу; поэтому элементы склонны к образованию соединений с максимальной степенью окисления ионов (+5); устойчивость соединений высшей положительной валентности растет от ванадия к танталу. Кислотные свойства гидроксидов выше, чем в подгруппе титана, и падают от ванадия к танталу. Гидроксид ванадия — слабая кислота, а ниобия и тантала — соединения амфотерные. Так как у этих элементов не заполнены *d*-орбитали, то, значит, они склонны к образованию комплексных соединений. Взаимодействуя со смесью азотной и плавиковой кислот, они растворяются с образованием комплексов типа  $\text{H}[\text{VF}_6]$ :



### *Свойства простого вещества и соединений*

В химической характеристике подгруппы ванадия надо отметить, что и по своему свободному состоянию, и по химическим взаимодействиям члены этой подгруппы рез-

ко отличаются от мышьяка, сурьмы и висмута. Металлы ванадий, ниобий и тантал очень тугоплавки, тверды, химически малоактивны. Кристаллизуются в кубической объемноцентрированной решетке. Их сравнительная химическая активность мало изменяется в ряду  $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$ . Ни вода, ни большинство кислот на них не действуют. На воздухе они покрыты плотным слоем оксидов, который препятствует при обычной температуре их дальнейшему взаимодействию даже с такими активными химическими реагентами, как кислород, галогены и сера. Только довольно значительное нагревание способно вывести их из столь пассивного состояния.

**Ванадий.** Металл серебристо-серого цвета, ковкий и пластичный. При температуре, близкой к абсолютному нулю (4,3 К), обладает сверхпроводимостью. Однако даже небольшие примеси кислорода, азота или водорода делают металл твердым и хрупким, как бы переводя его из типичного металла в нетипичный. В таком изменении свойств есть своя логика: по мере того как он все более насыщается кислородом и переходит от оксида ванадия  $VO$  к оксиду  $V_2O_5$ , его металлический характер меняется на неметаллический.

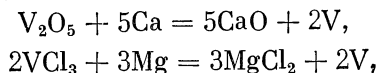
По числу оксидов и по состоянию окисления элемента в них ванадий не уступает азоту. Если к оксидам  $VO$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ , отвечающим степеням окисления +2, +3, +4, +5, добавить недавно обнаруженное соединение  $V_2O$ , то ряд получается внушительный.

Характер оксидов меняется постепенно при переходе от низших к высшим. Оксиды  $VO$  и  $V_2O_3$  имеют основной характер; причем у первого он выражен более ярко. Оксид ванадия (IV) амфотерен, а высший ванадиевый оксид при растворении в воде дает ванадиевую кислоту.

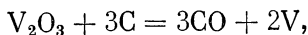
На воздухе ванадий не изменяется, устойчив к воде, к растворам минеральных солей и щелочей. Кислоты на него действуют только такие, которые одновременно являются окислителями. На холоде на него не действуют разбавленные азотная и серная кислоты. По-видимому, на поверхности металла образуется тончайшая пленка оксида, препятствующая дальнейшему окислению металла, находящегося в пассивированном состоянии.

Процесс получения чистого ванадия довольно сложный. Сначала стремятся получить его оксид ( $V_2O_5$  или

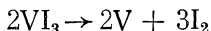
$V_2O_3$ ) или галогенид ( $VCl_3$  или  $VI_3$ ), а затем применяют либо металлотермию:



либо восстановление углем в вакууме:



либо термическую диссоциацию в вакууме на горячей проволоке:



Последним способом получают металл самой высокой чистоты (темп. пл.  $1735^\circ C$ , темп. кип.  $3400^\circ C$ ).

**Ниобий.** Он настолько красив, что одно время даже пытались из него делать ювелирные изделия. Своим светло-серым цветом ниобий напоминает платину. Несмотря на высокие температуры плавления ( $2500^\circ C$ ) и кипения ( $4840^\circ C$ ), из него легко

можно сделать любое изделие. Металл настолько пластичен, что его можно обрабатывать на холоде (рис. 28). Очень важно, что ниобий сохраняет свои механические свойства при высоких температурах. Правда, как и в случае ванадия, даже небольшие примеси водорода, азота, углерода и кислорода сильно уменьшают пластичность и повышают твердость. Ниобий становится хрупким при температуре от  $-100$  до  $-200^\circ C$ . Он особенно ценится за его устойчивость к действию неорганических и органических веществ. Есть разница в химическом по-

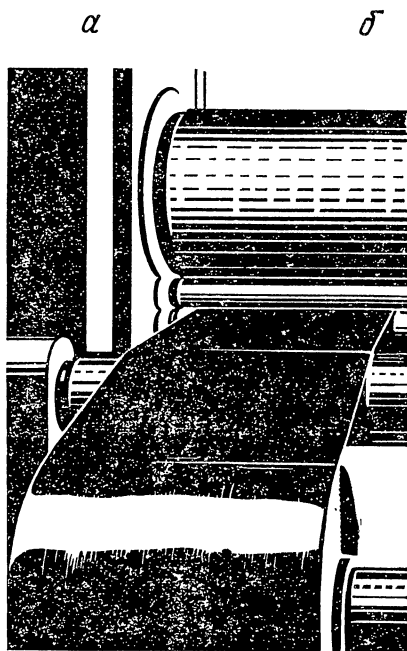
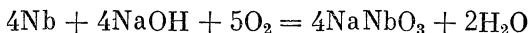


Рис. 28. Холодная прокатка металла.

ведении порошкообразного и кускового металла. Последний более устойчив. Металлы на него не действуют, даже если нагреть их до высоких температур. Жидкие щелочные металлы и их сплавы, висмут, свинец, ртуть, олово могут находиться в контакте с ниобием долго, не меняя его свойств. На него не действуют даже такие сильные окислители, как хлорная кислота, царская водка. Растворы щелочей на ниобий тоже не действуют.

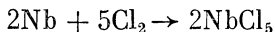
Существуют, однако, три реагента, которые могут переводить металлический ниобий в химические соединения. Одним из них является расплав гидроксида какого-либо щелочного металла:



Двумя другими являются плавиковая кислота  $\text{H}_2\text{F}_2$  или ее смесь с азотной ( $\text{H}_2\text{F}_2 + \text{HNO}_3$ ).

Если взять порошкообразный ниобий, то он несколько более активен. Например, в расплавленном нитрате натрия он даже воспламеняется, превращаясь в оксид.

В виде опилок при нагревании выше  $900^\circ\text{C}$  он полностью сгорает до  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Энергично сгорает в токе хлора:



При нагревании реагирует с серой. С большинством металлов он сплавляется с трудом. Исключение, пожалуй, составляют лишь два: железо, с которым образуются твердые растворы с разным соотношением компонентов, да алюминий, имеющий с ниобием соединение  $\text{Al}_3\text{Nb}$ . При соприкосновении с окислителями на поверхности металла возникает тончайший (поэтому он и незаметен), но очень плотный слой оксидов. Этот слой встает неодолимой преградой на пути окислителя к чистой металлической поверхности. Ниобий в пассивированном состоянии может проводить ток, если является отрицательным электродом — катодом, т. е. электроны могут проходить сквозь слой оксидов со стороны металла. Из раствора путь электронам закрыт. Поэтому, когда через такой прибор пропускают переменный ток, проходит только одна фаза, для которой платина — анод, а ниобий — катод.

Нитрид  $\text{NbN}$  светло-серый с желтоватым оттенком, тугоплавкий, темп. пл.  $2300^\circ\text{C}$ , имеет замечательную особенность: при температуре, близкой к абсолютному нулю ( $15,6\text{ K}$ , или  $-267,4^\circ\text{C}$ ), обладает сверхпроводимостью.

**Тантал.** Металл серого цвета с синевой. Имеет исключительно прочную связь между атомами, что обуславливает его чрезвычайно высокую температуру плавления ( $3000^{\circ}\text{C}$ ) и кипения ( $5300^{\circ}\text{C}$ ). Механические качества тантала лучше, чем у ниобия. Он легко обрабатывается на холоде под давлением (рис. 28). При высоких и низких температурах сохраняет свои отличные качества. Остается пластичным и не бывает хрупким даже в жидком азоте ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). Правда, если содержит даже небольшие примеси азота, водорода, кислорода или углерода, то свойства металла резко ухудшаются. Поэтому получение его в возможно более чистом виде — основная задача при переработке танталового сырья.

Тантал в виде металла обладает целым набором хороших качеств: твердостью, ковкостью на холоде, пластичностью, устойчивостью к химическим воздействиям. Этот список надо дополнить еще одним совершенно уникальным. В отличие от других металлов тантал совершенно не раздражает соприкасающуюся с ним живую ткань.

Пластины и проволока из него — ценнейший материал для костной и пластической хирургии. Металлический тантал устойчив в подавляющем большинстве агрессивных сред. На него не действуют никакие кислоты и даже царская водка. Исключение составляет лишь плавиковая кислота  $\text{H}_2\text{F}_2$ , но это из-за присутствия в ней иона фтора. Очень слабо действуют на него даже расплавы щелочей.

Секрет устойчивости металлического тантала состоит в том, что на его поверхности всегда имеется тонкая, но прочнейшая пленка оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Если вещество или соединение может вступать во взаимодействие с этой пленкой или проникать сквозь нее, то оно будет разрушать металлы, а если нет, то тантал будет сохранять свою неприступность. К реагентам, обладающим разрушительной способностью, относятся ионы фтора, оксид серы (VI) да еще расплавы щелочей. Эта же пленка препятствует протеканию электрического тока от металла в раствор при электролизе (когда танталовый электрод служит анодом). Поэтому тантал используется в электронной технике для изготовления выпрямителей тока.

В отсутствие кислорода и азота тантал устойчив ко многим жидким металлам. Обескислороженный металлический натрий не действует на него даже при  $1200^{\circ}\text{C}$ ,

магний и сплавы (уран-магний и плутоний-магний) — при 1150°C. Это позволяет использовать тантал для изготовления некоторых деталей ядерных реакторов.

Тантал способен поглощать довольно значительные количества (до 1%) водорода, кислорода и азота. Происходит процесс, который называется абсорбцией — явление поглощения какого-либо вещества всем объемом поглотителя без образования прочных соединений. Подобный процесс обратим. Поглощенный водород при нагревании металла в вакууме при 600°C выделяется. Металл, которому водород придал хрупкость, восстанавливает свои прежние механические качества. Свойством тантала растворять газы пользуются, когда вводят его в качестве добавки в сталь.

## МЕТАЛЛЫ VI ГРУППЫ

### Общая характеристика

Здесь находится самый твердый из всех металлов — хром. По внешним признакам к металлам может быть причислен и теллур. Из двух его модификаций — неметаллической и металлической — последняя даже более обычна. Но по своим свойствам он все же стоит ближе к неметаллам. Следующий за теллуrom в главной подгруппе элемент — полоний — определенно металл.

Приведенные факты свидетельствуют, что мы вплотную (табл. 9) подошли к той границе, где стираются различия между металлом и неметаллом. Это лишний раз подчеркивает условность такого деления и необходимость более скрупулезного исследования характера элементов и свойства его соединений. Рассмотрим свойства хрома, молибдена, вольфрама, теллура и полония.

При переходе по периоду к более высоким номерам групп вместе с электронными конфигурациями меняется и размер атомов и ионов. Несмотря на увеличение числа электронов, атомный и ионный радиусы уменьшаются. На внешнем электронном слое элементов подгруппы хрома находятся один или два электрона. Однако вследствие сближения *s*- и *d*-подуровней они способны представлять для образования химических связей электроны предвнешнего слоя и проявляют максимальную валентность, равную шести. Правда, склонность к этому у них выражена слабее, чем в подгруппе ванадия,

## Главная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

Радиусы атомов главной подгруппы меньше  $r_{ат}$  подгруппы азота и растут от кислорода к полонию. Поэтому их восстановительные свойства ниже подгруппы азота и усиливаются к полонию. Устойчивость соединений максимальной валентности падает от серы к полонию, а окислительные свойства таких соединений нарастают. Склонность к образованию и устойчивость водородных соединений выше в подгруппе азота и уменьшается от кислорода к полонию.

У ионов высшей валентности подгруппы радиусы меньше, чем у элементов подгруппы азота, и растут от серы к полонию. Поэтому их гидроксиды являются более сильными кислотами, а некислотные свойства уменьшаются сверху вниз. В состоянии высшей валентности они в форме простых ионов не существуют. Усиливается их склонность к реакциям комплексообразования.

Окислительно-восстановительный потенциал элементов подгруппы кислорода положительнее водорода и уменьшается от кислорода к полонию. Поэтому элементы не вытесняют водород из растворов его ионов и встречаются в природе в свободном состоянии. Их получают электролизом водных растворов соединений, содержащих простые ионы. С водородом они образуют соединения с полярной ковалентной связью со смещением электронных пар от водорода к элементу.

### *Свойства простого вещества и соединений*

**Теллур.** Серебристо-серый цвет с характерным блеском придает ему внешнее сходство с сурьмой. Хрупкостью он сходен с висмутом. Теплопроводность его небольшая; электропроводность его тоже небольшая — в 100 000 раз меньше, чем у серебра, и меняется при освещении. Теллур — полупроводник. Химическое сходство его с металлами состоит в том, что возможно образование солей с сильными кислотами. Характерные степени окисления +2, +4, +6. При комнатной температуре он устойчив к воздуху и кислороду, а при нагревании окисляется до  $TeO_2$ . С галогенами взаимодействует на холоде, с водородом



Таблица 9

## Металлы VI и VII групп

Элемент	Электронная конфигурация	Радиус атома, Å	Электростатическая плотность	Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20°C)	Темп. пл., °C	Темп. кип., °C	Твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	Энергия ионизации, эВ		Радиус иона, Å	Дата открытия
								I	VI; VII		
<sup>24</sup> Cr	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	1,3	1,56	7,2	1855	2642	90	6,76	90,6	0,64 <sup>1</sup>	1797 г.
<sup>42</sup> Mo	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	1,39	1,30	10,22	2610	4830	120	7,10	125	0,68 <sup>1</sup>	1778 г.
<sup>74</sup> W	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	1,41	1,40	19,32	3380	5930	70	7,98	61	0,68 <sup>1</sup>	1781 г.
<sup>52</sup> Te	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	1,40	2,01	—	449,8	1000	—	9,01	(73)	0,56 <sup>1</sup>	1782 г.
<sup>84</sup> Po	[Xe] 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	1,76	1,76	9,5	254	962	—	8,2	119	1,02 <sup>1</sup>	1898 г.
<sup>25</sup> Mn	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	1,3	1,60	7,44	1244	2150	(5—6) <sup>2</sup>	7,43	94	0,46 <sup>1</sup>	1774 г.
<sup>43</sup> Tc	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	1,36	1,36	11,49	2140	—	—	7,45	79	0,56 <sup>1</sup>	1937 г.
<sup>75</sup> Re	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	1,37	1,46	21,04	3180	5630	(7,4)	7,87	—	0,56	1925 г.

<sup>1</sup> Cr<sup>3+</sup>; Mo<sup>4+</sup>; W<sup>4+</sup>; Po<sup>4+</sup>; Mn<sup>3+</sup>; Tc<sup>3+</sup>; Re<sup>3+</sup>.

<sup>2</sup> По шкале Мооса.

дом, азотом и углеродом не реагирует, и его соединения с этими элементами получаются лишь косвенным путем. С металлами легко соединяется при нагревании. Получающиеся теллуриды важны для электронной промышленности, так как обладают полупроводниковыми свойствами. Важнейшие из них — бесцветный теллурид цинка  $\text{ZnTe}$ , черные теллуриды кадмия  $\text{CdTe}$ , ртути  $\text{HgTe}$  и висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Одно из важнейших применений соединений теллура — при синтезе материалов для полупроводниковой техники, обладающих высокой чувствительностью к различным излучениям: телевизионные трубки, фотосопротивления, приборы ночного видения, дозиметры. Вот далеко не полный перечень использования теллуридов.

В металлургии теллур применяется как легирующая добавка к свинцу, чтобы придать ему твердость, механическую прочность и антикоррозионную стойкость. В резиновой промышленности теллур используется для вулканизации каучука, а его соединения могут окрашивать стекло и фарфор в различные цвета от бурого до розового.

Необходимо помнить, что соединения теллура ядовиты и обладают непереносимо неприятным, чесночным запахом. Химиков, работающих с соединениями теллура, иногда даже отправляют за город «проветриться» на несколько дней: теллур постепенно выходит из организма в виде летучих органических соединений.

**Полоний.** Он стоит в главной подгруппе, но по своим характеристикам является безусловно металлом. Причем металлом необычным — радиоактивным. Существует 24 его изотопа. В их число входят как природные, так и искусственно созданные. Наибольший интерес вызывает изотоп  $^{210}\text{Po}$ . Он образуется в результате превращений урана, радия и является их дочерним элементом. Практическое значение полония определяется относительной легкостью его получения в чистом виде в атомных реакторах, продолжительностью жизни (период полураспада 183,4 дня), чистотой и относительной безопасностью излучения ( $^{210}\text{Po}$  испускает только  $\alpha$ -лучи). Этот изотоп может быть выделен из урановых руд и является побочным продуктом добывания радия.

Полоний — более благородный металл, чем серебро, и поэтому может быть вытеснен серебром из раствора поло-

ниевых солей. Это серебристо-белый, с характерным блеском металл.

Плотность 9,4, тем. пл.  $254^{\circ}\text{C}$ , темп. кип.  $962^{\circ}\text{C}$ . Электронная конфигурация подобна селену и теллуру, поэтому степени окисления могут быть такими:  $-2$ ,  $+2$ ,  $+4$  и  $+6$ . Наиболее устойчив  $\text{Po}^{+4}$ , именно в такое состояние переходит элементарный полоний при реакциях. Его характер как металла проявляется при реакциях с кислотами: серной, плавиковой, соляной. Легко он растворяется в концентрированной азотной кислоте (разбавленная на него не действует).

С кислородом полоний образует при  $250^{\circ}\text{C}$  оксид  $\text{PoO}_2$ . Галогены довольно легко превращают полоний в соединения типа  $\text{PoCl}_4$ , а с азотом он не взаимодействует. Соединение металлического полония с водородом получить простым способом нельзя, так как, в отличие от  $\text{H}_2\text{S}$ , аналогичное производное полония неустойчиво. Гидрид полония в небольших количествах образуется, если растворять магний, покрытый слоем полония в 2н. соляной кислоте. По химическому поведению полоний напоминает своих соседей по периодической системе — висмут и теллур.

Аналитически соединения полония выделяют вместе с соединениями висмута. Например, вместе с сульфидом висмута осаждается и сульфид полония; обогащение полонием можно осуществить и при осаждении основного нитрата висмута  $\text{BiOH}(\text{NO}_3)_2$ . Сходство с теллуrom было установлено в 1903 г. Полоний способен кристаллизоваться вместе с висмутом, серебром, медью, цинком, кадмием, оловом, свинцом, сурьмой, но не дает совместных кристаллов с теллуrom. Значит, структуры кристаллических решеток теллура и полония сильно отличаются друг от друга. Полоний образует кристаллы особого типа. В них каждый атом окружен шестью другими, расположенными в вершинах октаэдра, который так сильно искажен, что все расстояния между атомами различны и меняются почти в полтора раза от 2,8 до 4,13Å. В противоположность свободному состоянию металлического полония его соединения близки по структуре к аналогичным соединениям теллура.

## Побочная подгруппа

### *Сравнительная характеристика элементов*

Элементы побочной подгруппы — металлы и вследствие близости энергий  $s$ -электронов внешнего и  $d$ -предвнешнего уровней способны переходить в устойчивое состояние со степенью окисления  $+6$ . Склонность проявлять максимальную валентность выражена слабее, чем в подгруппе ванадия, вследствие повышенной прочности  $d$ -подуровня (правило Ганча). Радиусы атомов элементов подгруппы хрома меньше, чем в подгруппе ванадия, и мало меняются сверху вниз. Поэтому элементы не склонны образовывать водородные соединения, но растворяют водород в значительных количествах. Устойчивость соединений высшей положительной валентности растет от хрома к вольфраму, а их окислительные свойства падают.

Основная степень окисления  $+6$ . Потенциалы ионизации растут в подгруппе сверху вниз. Значит, химическая их активность должна снижаться соответственно, что в действительности и наблюдается. Это всегда можно проверить по реакции металлов с активными неметаллами. В VI группе по реакции с галогенами хром реагирует на холоде с фтором, а с остальными галогенами — при нагревании; молибден нельзя заставить реагировать с иодом даже при нагревании; вольфрам уже не реагирует не только с иодом, но и с бромом.

Радиусы ионов подгруппы хрома высшей степени окисления уменьшаются по периоду, а в подгруппе растут от хрома к вольфраму. Это приводит к тому, что кислотные свойства высших гидроксидов выражены сильнее, чем в подгруппе ванадия, и падают при переходе к нижнему члену подгруппы — вольфраму. Элементы уже не могут существовать в растворах в форме простых ионов и входят в состав сложных анионов типа  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Элементы склонны в очень большой степени к реакциям поликонденсации и комплексообразования. Растворимость оксидов и гидроксидов уменьшается от хрома к вольфраму.

Окислительно-восстановительный потенциал элементов подгруппы хрома отрицательнее водорода. Поэтому они не встречаются в природе в свободном состоянии, вытесняют водород из растворов его ионов, получают электролизом

водных растворов простых ионов<sup>1</sup>. Однако склонность растворять водород делает их получение электролизом водных растворов нецелесообразным. Электролиз подкисленных серной кислотой водных растворов хромовой кислоты находит применение при получении хромовых покрытий на металлах.

### *Свойства простого вещества и соединений*

Все три металла в чистом виде внешне представляют собой плотные, твердые, белые и блестящие слитки. Хорошо обрабатываются прокаткой, штамповкой и другими способами. Химически малоактивны и чрезвычайно стойки к действию обычных корродирующих реагентов. Это объясняется образованием на их поверхности тонких плотных и чрезвычайно стойких оксидных пленок, подобно тому как это имеет место в подгруппе ванадия.

Окислительно-восстановительный потенциал хрома выше, чем у водорода; поэтому неактивированный металл легко растворяется в разбавленных кислотах-неокислителях, но не растворяется (из-за образования оксидной пленки) ни в холодной царской водке, ни в азотной кислоте (ни в разбавленной, ни в концентрированной). Молибден и вольфрам растворяются в царской водке и в горячей азотной кислоте. При продолжительном нагревании вступают в реакцию с кислородом, дают сплавы почти со всеми металлами. Подобные качества имеют огромную ценность для металлургии, где их применяют либо в чистом виде, либо как легирующие добавки при производстве высококачественных сталей.

Значение ионизационных потенциалов показывает, что образование их ионов в степени окисления +6 маловероятно. Скорее всего связи в таком состоянии элементов ковалентны. Это подтверждается, например, летучестью высших галогенидов (молекула  $WF_6$  имеет огромную массу  $\approx 300$ , а при обычных условиях — это газ). Для всех элементов подгруппы хрома характерно образование при взаимодействии с пероксидом водорода пероксидных соединений. Известны синий оксид хрома (V), красные соли кислоты  $H_3CrO_8$ .

---

<sup>1</sup> В условиях повышенного перенапряжения водорода.

## МЕТАЛЛЫ VII ГРУППЫ

### *Сравнительная характеристика элементов*

Количество элементов, которые могут быть отнесены к металлам, последовательно уменьшается (от 8 до 3) по мере завершения периодов от III группы к VII. Из элементов главной подгруппы VII группы к металлам ни один не относится, хотя некоторые «намеки» на металлическую у иода имеются: блеск, упорядоченная кристаллическая решетка, небольшая электропроводность, равная при 25°C  $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , относительная легкость образования катионов. Вероятно, то же можно было бы сказать и об астате, если бы его содержание в земле было более значительно, а не исчерпывалось тремя наперстками. Однако все поведение иода и измеримых количеств астата доказывает, что это типичные неметаллы-галогены.

Таким образом, в качестве металлов здесь можно рассматривать только марганец, технеций и рений. На их внешнем слое находятся либо два, либо один электрон (технеций). Следующий *d*-подуровень заполнен наполовину — пятью электронами из десяти максимально возможных. Разница между энергиями *s*- и *p*-электронов невелика и уменьшается от марганца к рению. Поэтому марганец способен иметь основное ионное состояние +2, а технеций и рений — более высокие (+4 и +7). Для них вообще неизвестно существование ни одного простого двухзарядного иона. Устойчивость соединений, где элементы находятся в состоянии окисления +7, растет в такой же последовательности.

Небольшой атомный радиус и плотная упаковка (кубическая объемноцентрированная решетка у марганца и гексагональная у Tc и Re) определяют относительно высокие температуры плавления. Они увеличиваются сверху вниз по подгруппе. Потенциал ионизации и электроотрицательности их выше, чем у соседей по периоду в предыдущих группах. Следовательно, они не спешат проявлять одно из основных химических свойств металла — способность отдавать электроны. Радиусы элементов в подгруппе изменяются незначительно. Восстановительные свойства падают от марганца к рению. У марганца они выше, чем у хрома, а у технеция и рения ниже, чем соответственно у молиб-

депа и вольфрама. Окислительно-восстановительный потенциал увеличивается. Для марганца он отрицательнее, чем у водорода, для технеция примерно равен водородному, а для рения более положителен. Склонности к образованию водородных соединений у этих элементов не наблюдается, но они могут растворять водород в значительных количествах.

### *Свойства простого вещества и соединений*

Общая химическая активность уменьшается по мере того, как растет масса атома. Марганец окисляется в мелкораздробленном состоянии, а для технеция и рения требуется подогрев до 400° С. Два последних элемента по химическим способностям близки между собой и заметно отличаются от марганца. По-видимому, тенденция здесь такая же, как и в подгруппе хрома. Однако проследить ее в VII группе труднее, так как технеций — искусственно созданный элемент — получен лишь в 1937 г. и не может считаться достаточно изученным.

Для характеристик соединений большое значение имеет радиус ионов. Их величины для высших степеней окисления меньше, чем в подгруппе хрома, и слегка увеличиваются от марганца к рению. В состоянии окисления +7 эти атомы склонны проявлять довольно сильные окислительные свойства, особенно марганец. Его ион настолько сильный окислитель, что оксид  $Mn_2O_7$ , имеющий вид масла, даже при небольшом нагревании разлагается со взрывом:



т. е. при этой окислительно-восстановительной реакции способен отобрать электроны даже у такого прочно удерживающего их иона, как  $O^{2-}$ . Окислительные свойства технеция и рения в степени окисления +7 ниже. Они склонны образовывать ковалентные связи, и поэтому их оксиды, образующиеся при горении металлов, летучи. Этим пользуются при выделении технеция.

При растворении в воде высшие оксиды образуют кислотные растворы, более сильные, чем в подгруппе хрома. Самая сильная из них — марганцовая кислота  $[HMnO_4]$ , существующая только в растворе. Металлы по внешнему виду напоминают своих последующих соседей по периоду: марганец — железо, а технеций и рений — палладий и пла-

тину. Реагируют с неметаллами при нагревании (с галогенами, кислородом), а марганец при температуре выше  $1200^{\circ}\text{C}$  — даже с азотом ( $\text{Mn}_3\text{N}_2$ ). В этих взаимодействиях более активен марганец.

## МЕТАЛЛЫ VIII ГРУППЫ

### Общая характеристика

Внешний энергетический слой элементов главных подгрупп периодической системы содержит число электронов, равное (табл. 10) номеру группы. Вследствие резкого различия электронной конфигурации внешнего энергетического слоя у элементов главной и побочной подгрупп VIII группы свойства членов этих подгрупп совсем непохожи.

К побочным подгруппам относят элементы, во внешнем слое которых не более двух электронов, а в  $d$ -подуровне предвнешнего уровня — от 1 до 10 электронов. Заполнение этого подуровня начинается с III группы периодической системы и заканчивается в VIII. Пять из них соответственно относятся к III, IV, V, VI, VII, а вместо одного элемента в побочной подгруппе VIII группы появляются сразу три. Рассмотрение электронного строения металлов в VIII группе показывает, что все они содержат от 1 до 2 электронов во внешнем энергетическом слое и от 6 до 9 электронов в  $d$ -подуровне предвнешнего уровня. Исключение составляет палладий, внешний слой которого не содержит электронов, а предвнешний  $d$ -подуровень заполнен.

Радиусы атомов элементов в подгруппе растут сверху вниз. При этом у триады элементов, занимающих одну клетку периодической системы в каждом из периодов, эти величины оказываются ближе друг к другу, чем при рассмотрении по вертикали. Очевидно, свойства элементов одной клетки периодической системы ближе друг к другу, чем к стоящим под ними в вертикальном направлении. По радиусам атомов элементы подгруппы можно разделить на два семейства — семейство железа (Fe, Co, Ni) и семейство платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Объединение этих шести элементов в одно семейство целесообразно, так как их радиусы очень близки, а электронное строение сходно. Элементы семейства обладают близкими друг к другу свойствами.



## Металлы VIII группы

Элемент	Электронная конфигурация	Радиус атома, Å	Электроотрицательность	Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20°C)	Темп. пл., °C	Темп. кип., °C	Твердость по Бриллю, н/мм <sup>2</sup>	Энергия ионизации, эВ		Радиус иона, Me <sup>2+</sup> (Me <sup>3+</sup> )	Дата открытия
								I	VIII		
<sup>26</sup> Fe	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	1,26	1,64	7,88	1539	2730 (3000)	35—45	7,81	151	0,83 (0,67)	до нашей эры
<sup>27</sup> Co	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	1,257	1,70	8,83	1493	2255	300	7,86	161	0,78	1735 г.
<sup>28</sup> Ni	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	1,245	1,75	8,90	1455	3075	85	7,63	166	0,78	1751 г.
<sup>44</sup> Ru	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	1,339	1,42	12,3	2400	3727	220	7,36	119	0,71 <sup>1</sup>	1844 г.
<sup>45</sup> Rh	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s	1,345	1,45	12,44	1966	3729	139	7,46	126	(0,68)	1803 г.
<sup>46</sup> Pd	[Kr] 4d <sup>10</sup>	1,375	1,35	12,03	1557	3127	49	8,33	132	0,88	1803 г.
<sup>76</sup> Os	[Xe] 4f <sup>15</sup> 5d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	1,352	1,52	22,7	2700	4230	400	8,7	99	0,67	1804 г.
<sup>77</sup> Ir	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	1,357	1,55	22,65	2454	4130	164	9,2	104	0,757	1803 г.
<sup>78</sup> Pt	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s	1,383	1,44	21,45	1774	3827	47	9,0	109	0,76	1735 г.

1 Ионы Me<sup>4+</sup>.

## Металлы семейства железа

Радиусы атомов уменьшаются от железа к никелю. Склонность терять электроны падает. Максимальная валентность уменьшается от 6 у железа до 4 у кобальта и никеля. Характерная валентность падает: для железа она равна 3, а для кобальта и никеля — 2. При этом двухвалентное железо окисляется кислородом воздуха в трехвалентное как в кислой, так и щелочной средах;  $\text{Co}^{2+}$  окисляется в  $\text{Co}^{3+}$  в щелочной среде (и в особых условиях — в кислой), а никель переходит в трехвалентное состояние только при действии сильных окислителей и в этом состоянии неустойчив.

Химически чистое железо представляет собой в компактном состоянии серебристо-белый металл, устойчивый на воздухе и в воде вследствие образования на поверхности сплошной пленки оксидов. По отношению к щелочам устойчиво, а кислотой и сильными окислителями пассивируется. В порошкообразном состоянии железо легко окисляется кислородом воздуха, сгорая при этом в оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Можно получить еще оксид  $\text{FeO}$  при прокаливании щавелевокислого железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  без доступа воздуха.

При нагревании железо вступает в реакцию со многими веществами. Его устойчивая степень окисления +3, поэтому все соединения  $\text{Fe}^{2+}$  — восстановители, так как железо стремится перейти в устойчивое состояние  $\text{Fe}^{3+}$ . Железо проявляет заметную склонность к реакциям комплексообразования. По химическому поведению остальные члены подгруппы железа похожи на него.

Все металлы VIII группы имеют небольшой объем атомов, плотную упаковку кристаллической решетки и, как следствие этого, прочность металлической связи и высокие температуры плавления. Важной особенностью железа, кобальта и никеля является способность этих металлов к намагничиванию. Переменная валентность VIII группы обуславливает отчасти и их разнообразнейшие каталитические свойства.

Способность образовывать кислородные соединения в каждом ряду VIII группы быстро уменьшается с возрастанием порядкового номера. Железо окисляется легко, никель — с трудом, а палладий и платина в этом отношении сходны с серебром и золотом. Гидроксиды элементов амфо-

терны с преобладанием основных свойств. Существуют соединения железа, например ферраты ( $K_2FeO_4$ ), где атом входит в состав аниона. Подобно хроматам и перманганатам, эти соединения — сильные окислители. Металлы VIII группы легко дают сплавы и интерметаллические соединения. Характерная их черта, особенно платины и палладия, — способность поглощать огромное количество водорода. Поглощенный водород частично, видимо, диссоциирует на атомы и проявляет повышенную химическую активность. Это используется при проведении химических процессов с участием водорода.

### Металлы семейства платиновых металлов

Радиусы этих элементов близки друг к другу; поэтому многие их свойства сходны, и элементы обычно встречаются вместе в свободном состоянии. Часто они сопутствуют некоторым железным рудам.

Радиусы атомов элементов несколько возрастают в каждом из рядов слева направо, поэтому плотность упаковки их в решетке падает. Соответственно довольно быстро от рутения к палладию и от осмия к платине уменьшаются температуры плавления. Рутений и осмий характеризуются высокой твердостью и хрупкостью. Поэтому их легко превращать в порошок простым растиранием. Наоборот, палладий и платина отличаются высокой вязкостью и легко превращаются в тонкую проволоку и фольгу.

Платиновые металлы чрезвычайно устойчивы против коррозии. Они не растворяются в кислотах, и только палладий и платина растворимы в царской водке и концентрированных горячих  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Все металлы характеризуются высоким значением окислительно-восстановительных потенциалов. Несмотря на это, многие из металлов отличаются заметно выраженным сродством к кислороду. При нагревании рутений, осмий, родий и иридий соединяются с кислородом. Осмий в раздробленном состоянии медленно реагирует с кислородом при обычной температуре, образуя при этом  $OsO_4$ . Палладий с кислородом соединяется лишь с трудом, а платина с ним не взаимодействует. Все платиновые металлы при нагревании соединяются с фтором и хлором, кроме радия, который устойчив к действию фтора. Металлы легко выделяются в мелкораздробленном состоянии из растворов солей при

действии восстановителей. При этом они приобретают высокую активность в качестве катализаторов реакций окисления и гидрирования. Особенно высокой активностью в качестве катализаторов при гидрировании обладают порошки палладия и платины, растворяющие значительные количества водорода в атомной форме. В соединениях элементы семейства встречаются в различных состояниях окисления. При этом максимальная и характерная валентность<sup>1</sup> в семействе нарастает сверху вниз и уменьшается слева направо:

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Степень окисления	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	3, 4	2, 3, 4	2, 3, 4, 6, 8	1, 2, 3, 4, 6	2, 3, 4, 6

### *Вопросы и эксперименты*

1. Как меняются радиусы атомов и ионов в группах и подгруппах?
2. В чем отличие внешних электронных слоев металлов одной группы, но разных подгрупп?
3. Как используется легкость отдачи электрона щелочными металлами в технике?
4. Какую роль играет бромид серебра в фотографическом процессе?
5. Ионы каких щелочноземельных элементов создают жесткость воды?
6. Что такое эманация радия?
7. Соединения какого элемента II группы проявляют амфотерность?
8. Чем объясняется наличие аллотропных модификаций олова, мышьяка, сурьмы?
9. Почему ванадий растворяется в царской водке, а ниобий и тантал нет?
10. Чем объясняется твердость и тугоплавкость хрома, молибдена и вольфрама?

---

<sup>1</sup> Наиболее характерные валентные состояния элементов выделены жирным шрифтом.

11. Назовите оксиды марганца и кратко охарактеризуйте изменение их свойств.
12. Почему в VIII группе в каждом из периодов с IV по VI находятся три элемента-металла?
13. Чем объяснить активность элементов семейства железа и инертность платиновых металлов?

**Окрашивание пламени солями щелочных и щелочно-земельных элементов.** Рассмотрите (под лупой) выданные соли. Сравните их цвет, форму кристаллов и попробуйте по внешнему виду определить, где находится хлорид лития, калия, натрия, кальция, стронция, бария. Затем возьмите стеклянную палочку с нихромовой нитью. Палочку можно приготовить самому. Кусочек нихромовой проволоки (например, от электроплитки) одним концом нужно прикрепить к стеклянной палочке, а другой конец — свернуть петлей. Опустите палочку в концентрированную соляную кислоту, после этого хорошо промойте водой и прокалите над пламенем. Очищенную петлю опустите в соль и внесите в пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Для прокаливания каждой соли очистку нихромовой петли нужно повторять. Составьте таблицу по результатам опыта и определите каждую соль по цвету пламени. Можно ли на этом основании различить между собой данные металлы? Ответ поясните.

При испытании раствора соли калия следует рассматривать пламя через синее стекло, чтобы желтое окрашивание от возможных примесей соли натрия не маскировало ту окраску пламени, которую дала соль калия. Результаты испытаний запишите в тетрадь.

## СПЛАВЫ — ОСНОВА ПРОГРЕССА

### НОВЕЙШИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Ч**истые металлы на практике для изготовления различных деталей машин, приборов и аппаратов применяются редко. Сплавы — основа современной техники. Известно немногим более 80 металлов, но из них могут быть получены десятки тысяч различных сплавов. В последнее время металловедение и физикохимия металлов значительно расширили круг своих основных объектов. Стали доступными для исследований тугоплавкие, переходные и редкие металлы. Развитие производства постепенно выдвигало на первый план одни металлы и отодвигало на второй те, которые раньше были в почете. Так произошла смена бронзы, железа, стали и чугуна, затем цветных и легких металлов. Появление в середине XX столетия трех китов техники, определяющих развитие, — атомной, электронной и реактивной (включая космоплавание) — потребовало создание новых, еще невиданных материалов.

В области чистых металлов это стали монокристаллы, в которых все эквивалентные плоскости решетки строго параллельны друг другу. Получение монокристаллов заставило пересмотреть сложившиеся в металловедении представления о свойствах многих давно известных металлов. Так, обычное железо и некоторые сорта стали после охлаждения до  $-40^{\circ}\text{C}$  становятся хрупкими и трескаются. Монокристалл железа даже при температуре жидкого гелия ( $-269^{\circ}\text{C}$ ) остается пластичным. Монокристаллы тугоплавких металлов значительно мягче, более текучи и обладают уникальными физическими и технологическими свойствами, что делает изделия из них перспективным материалом для ответственных узлов ряда электронных приборов

и преобразователей тепловой энергии в электрическую. Применение тугоплавких монокристаллов позволяет иногда в 5—10 раз увеличить срок службы соответствующих электровакуумных приборов или создать приборы особо высокой чувствительности и надежности.

Появление монокристаллов, получение их в виде волокон способствовало созданию композиционных материалов (композитов) с волокнистым, слоистым и тонкодисперсионным упрочнением.

В основу композиционных материалов кладутся нитевидные кристаллы или непрерывные волокна. Затем все это тем или иным способом соединяется (обычно сплавляется) с матрицей — металлом в виде расплава или порошка, керамическими составами, полимерами и др. Композиты позволяют создавать конструкционные материалы с заранее заданными свойствами, отвечающими условиям работы, например летательных аппаратов и других приборов современного машиностроения.

По мнению специалистов, появление композиционных материалов должно привести к качественному скачку не только в авиационной, космической и судостроительной отраслях техники, но и в машиностроении, энергетике, электронной, электротехнической, радиотехнической промышленности, строительстве и других отраслях народного хозяйства.

Некоторые зарубежные ученые утверждают, что успешное решение проблемы композиционных материалов по своему влиянию на развитие техники равнозначно промышленной революции начала прошлого столетия.

Композиции не из волокон, а из порошков металла и керамического материала получили особое название — керметы. Они хорошо работают в агрессивной среде при высоких температурах. Высокая жаропрочность, коррозионная стойкость и твердость керметов предопределяются керамической составляющей (карбиды, оксиды, бориды, силициды, нитриды). Наиболее распространенной керамической составляющей в настоящее время является карбид титана  $TiC$ , который связывают порошками кобальта или никеля. Равномерное распределение тонких металлических прослоек  $Ni$  или  $Co$  между частицами керамики предопределяет высокую прочность керметов.

Керметы изготовляют горячим и гидростатическим прессованием. Керметы на базе  $TiC$  используют при работе

до 1100°C. Для более высоких температур применяют керметы на основе бора ( $\text{CrB}_2$ ). Их называют боролитами. Из боролитов делают сопла высокотемпературных горелок, системы сжигания топлива и другие детали, работающие при высоких температурах в среде химически агрессивных газов. В особом ряду стоит легкий кермет на алюминиевой основе, получивший название САП (спеченная алюминиевая пудра). САП длительное время может работать при 600°C и применяется для изготовления компрессорных лопаток, поршней, уплотнительных колец для газовых турбин и тому подобных изделий.

К керметам примыкает еще один тип новых технических материалов — пирокерамы. Более широко известное их название — ситаллы. Оно произведено от латинского названия кремния «силициум» и слова «кристалл». По сути, они представляют собой кристаллические стекла. Специальными добавками и определенным режимом варки добиваются того, чтобы наступил переход стекла в ситалл. В качестве катализаторов и центров кристаллизации в состав стекла вводят либо мелкий порошок благородных металлов ( $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$ ), либо оксиды тугоплавких металлов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ). В некоторых случаях используются оксиды цинка, фосфора, фториды и сульфиды переходных металлов.

Важнейшие технические ситаллы получены на основе литиевых стекол. Основу их составляют  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , а добавкой является оксид титана (IV). Можно создавать металлы, которые будут обладать заданным коэффициентом теплового расширения: а) при нагревании сильно увеличиваться в объеме, б) совершенно не реагировать на изменение температуры, в) в противоположность обычным стеклам сжиматься под воздействием теплоты.

Первые из них могут использоваться для получения спаев с такими металлами, как медь, серебро, алюминий. Ситаллы с нулевым тепловым расширением нечувствительны к резкой смене температур (тепловому удару) и их можно охлаждать и нагревать с любой скоростью. Если к тому же ситаллы с малым или отрицательным коэффициентом расширения оптически оформлены, то они с успехом могут заменить прозрачное кварцевое стекло, например в иллюминаторах подводных лодок и космических кораблей.

Все же основой технического могущества страны, показателем ее технической оснащенности являются спла-



вы. Недаром одним из показателей уровня развития государства считается количество стали на одного человека. В наиболее развитых странах оно составляет от 3 до 8 кг на душу населения. Советский Союз входит в число лидеров.

Сплавы потому и приобрели большое значение в современной технике, что они по некоторым своим свойствам значительно превосходят чистые металлы. Многие сплавы обладают большей прочностью, коррозионной стойкостью и твердостью, лучшими литейными свойствами, чем металл. Существуют сплавы с особыми физическими свойствами, как, например, магнитные, сплавы с высоким электрическим сопротивлением, сверхпроводимостью и др. Чистая медь очень плохо поддается литью, из нее трудно получить отливки, в то же время оловянная бронза (сплав  $\text{Cu} + \text{Sn}$ ) обладает прекрасными литейными свойствами; из нее отливают художественные изделия, требующие тонкой проработки деталей. Чугун — сплав железа с углеродом — великолепный литейный материал, твердый и прочный, нашедший широкое применение как металл для изготовления отливок. Чистый алюминий — металл очень мягкий и сравнительно непрочный на разрыв. Но сплав, состоящий из  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Cu}$ , называемый дюралюминием, в четыре раза прочнее на разрыв. Можно было бы привести еще много примеров, указывающих на более высокие качества сплавов. Кроме того, сплавам присущи свойства, отсутствующие у чистых металлов: примером может служить полученная на основе железа нержавеющая сталь, магнитные, проводниковые сплавы, с высоким электрическим сопротивлением, с малым коэффициентом термического расширения и др.

## ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ СПЛАВОВ

К сегодняшнему дню количественная теория металлических сплавов пока отсутствует. Подбор компонентов для создания того или иного сплава приходится производить путем долгих и тщательных экспериментов.

Основные исследования по сплавам металлов в нашей стране проводятся научной школой, созданной академиком Н. С. Курнаковым. Физикохимики, металлофизики и металловеды в своей работе опираются на данные о строении вещества, периодический закон, термодинамику, кван-

товую механику, неорганическую и физическую химию, кристаллографию, физику твердого тела и др.

Исследованием закономерностей образования металлических сплавов на основе взаимосвязи между составом, строением, физико-химическими свойствами компонентов занимается металловедение. Научной основой современного учения о сплавах является физико-химический анализ. Основополагающие работы в области сплавов принадлежат (кроме Н. С. Курнакова) П. П. Аносову, Д. К. Чернову, А. А. Байкову, Роберте-Аустену (Англия), Ф. Осмонду и Ле-Шателье (Франция), Тамману (Германия), Розебому (Голландия), Гиббсу (США) и многим другим.

Широкое применение микроскопа при исследовании строения сплавов, изобретение способа точного измерения высоких температур, а также разработка термодинамической теории равновесий в системах из двух или нескольких компонентов способствовали созданию современного учения о сплавах. Свойства сплавов, как теперь выяснилось, определяются не только их химическим составом, но и структурой, т. е. соотношением и взаимным расположением компонентов, из которых состоит сплав.

Структура сплава зависит, во-первых, от характера взаимодействия компонентов сплава, во-вторых, от условий, в которых протекала кристаллизация, в-третьих, от механических и тепловых воздействий, которым подвергался сплав. К настоящему времени точно установлено, что фазы, из которых слагаются сплавы, могут состоять из: 1) смеси чистых компонентов; 2) твердых растворов; 3) химических соединений, образуемых компонентами сплава.

Основой сплавообразования является металлическая связь и способность металлов перестраивать свои кристаллические решетки. Как и всегда при химических превращениях, образование сплава происходит при взаимодействии атомов сплавляемых элементов между собой. Распределение электронов и изменение их энергии — вот фактор, определяющий кристаллическое строение и все свойства металлов и сплавов.

Принципиально образование сплава можно представить себе таким образом (для простоты будем рассматривать системы, содержащие два элемента, так как при изучении более сложных качественно подход остается тот же самый — требуется лишь некоторое расширение установлен-

ных понятий). В чистый металл тем или иным способом вводят другое вещество. Атомы обоих компонентов должны в кристаллической решетке в итоге занять такое положение, чтобы вся система в целом обладала минимальной энергией. В твердом состоянии металлы практически не взаимодействуют: слишком трудно перестроить в таком случае кристаллические решетки.

Наиболее распространенным способом получения сплавов является нагревание смеси металлов действием теплоты или электрического тока до плавления и последующее охлаждение. Именно к этому типу относится самый древний способ получения сплавов из природной смеси — руды. Из медных руд, содержащих олово, впервые была получена бронза и начался бронзовый век. И поныне так выплавляют чугуны или более современные сплавы — феррититан, феррохром и феррованадий.

Разновидностью этого метода является добавление твердого металла в другой, находящийся в жидком состоянии. Металлы, вводимые в небольших количествах, называются легирующими (буквально «связывающими»). Таким методом получают легированные стали с добавкой марганца, хрома, вольфрама, титана и др. Атомы легирующих элементов, входя в кристаллические решетки различных структур, изменяют свойства сплава в соответствии с природой вводимых компонентов. Так можно получить сталь нержавеющую, кислотостойкую, жаропрочную, магнитную, немагнитную, с особыми тепловыми и электрическими свойствами. Легирующие добавки заполняют пустоты, удаляют газы или переводят водород, кислород или азот в гидриды, оксиды и нитриды, улучшают микроструктуру и, наконец, могут образовать химические соединения с основными компонентами сплавов. Добавка всего 0,5% бериллия к меди придает ей твердость, близкую к твердости стали, и одновременно усиливает электропроводность. Более твердым становится алюминий, если ввести в него литий или бор.

Легкоплавкие сплавы могут быть получены амальгамированием — введением ртути в сплав. Иногда, наоборот, металлы вводят в ртуть и появляются сплавы ртути — амальгамы. Процесс их образования заключается в диффузирования — проникновении одного металла в другой. В зависимости от соотношения количеств ртути и других металлов амальгамы при 20°C могут быть жидкими, полужидкими или твердыми. Широко известны в лабораторной

практике амальгамы натрия, цинка, аммония ( $\text{NH}_4\text{-Hg}$ ) и др. Лучшей растворимостью в ртути обладают золото и серебро. При помощи амальгамирования можно извлечь мельчайшие частицы золота из руды. Есть и такие металлы, которые вовсе не растворимы в ртути: марганец, железо, никель, туллий, лютеций.

Все большее и большее распространение получает сплавление порошков, спрессованных под высоким давлением и подвергнутых спеканию при высокой температуре. Такой способ называется металлокерамическим из-за сходства изготовления сплавов с производством керамических изделий (фосфора, фаянса и т. п.). Порошковые сплавы применяют для изготовления резцов, фрез, пористых подшипников, электродов, магнетодиэлектриков и др. Твердый сплав, полученный под высоким давлением из порошков монокарбида вольфрама  $\text{WC}$  и кобальта, — знаменитый «победит». Его по твердости можно сопоставить с алмазом. Он используется для изготовления резцов, обрабатывающих чугун и сплавы, в горно-буровом инструменте, для изготовления волоочильных фильеров. Диффузией одного металла в другой пользуются не только при получении амальгам, но и в других случаях: при насыщении стали алюминием (алитирование), хромом (хромирование), азотом (цианирование), бором (борирование).

Образование новой структуры происходит при охлаждении и кристаллизации металлических расплавов в некотором интервале температур. В конечном счете система затвердевает, образуя сплав. Природа образовавшейся структуры может быть различной в зависимости от отношения составляющих ее атомов. Они могут не взаимодействовать, притягиваться друг к другу, взаимно отталкиваться.

1. Если атомы двух металлов не взаимодействуют друг с другом, то им (подобно частицам двух газов) все равно, какие атомы находятся по соседству. В этом случае они распределяются статистически равномерно и своим поведением во многом напоминают раствор двух жидкостей, инертных к химическому взаимодействию. Атомы различных компонентов распределены в почти беспорядочных построениях (рис. 29, а). Такие сплавы называют разупорядоченными твердыми растворами. Строение многих реальных сплавов близко к идеализированной схеме, приведенной на рисунке.

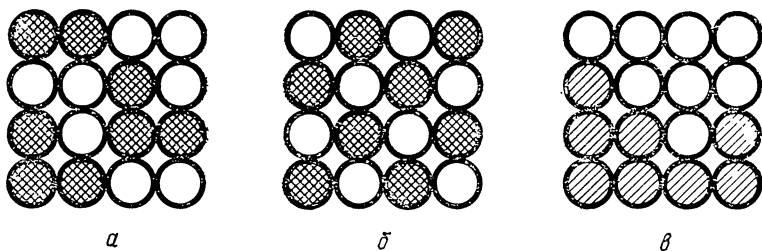


Рис. 29. Три случая расположения атомов в сплавах:

*a* — разупорядоченный твердый раствор; *б* — упорядоченный твердый раствор; *в* — смеси.

2. Если атомы разных металлов притягиваются друг к другу сильнее, чем однородные, то каждый из них стремится окружить себя атомами другого. Тогда при сочетании истинных металлов образуется строение упорядоченного твердого раствора (рис. 29, б). Возникает так называемая сверхструктура. Если имеется значительное электрохимическое различие между компонентами (различие атомных радиусов, электроотрицательности, кристаллических решеток и др.), то могут возникнуть интерметаллические соединения. В предельном случае — с углеродом, серой, кислородом, хлором — образуются чисто химические соединения.

3. Если атомы различных компонентов притягиваются слабее, чем подобные, то атомы каждого типа стремятся обособиться (рис. 29, в). Появляются отдельные мелкие кристаллы разного типа, связанные между собой только общими границами зерен. И хотя в этих зернах можно встретить атомы обоих компонентов, но в одном зерне больше одних, а в другом — других атомов. Такие равновесные структуры называют смесями; они являются гетерогенными, т. е. отдельные части их различаются составом, структурой и свойствами. Мелкие кристаллы двух металлов связаны в единое целое металлической связью.

Если сплавы содержат разное количество компонентов, то говорят, что они отличаются составом. Когда металлы сплавляются и образуют твердые растворы во всем интервале составов от одного чистого металла до другого, это значит, что они обладают полной растворимостью. Однако в большинстве случаев растворимость ограничена какой-либо областью температур и концентраций.

Часто твердые растворы имеют строение, отличное от строения составляющих компонентов. Распространенность таких систем объясняется тем, что связь в них, как и в металлах, осуществляется за счет притяжения ионов и атомов кристаллической структуры сплава к электронной среде, находящейся между частицами. Из-за ненаправленности металлической связи и большой степени обобществления электронов не требуется точного количественного соотношения атомов (не соблюдается валентность) и не нужно их точное расположение на атомных местах. Это благоприятствует образованию твердых разупорядоченных растворов. В отличие от этого в неметаллических кристаллах, например хлорида натрия, ионная связь требует соблюдения точного соотношения атомов натрия и хлора и строго определенного их расположения.

Типичный металл — это совокупность ион-атомов, погруженных в «облако» из электронов, все время передвигающихся, не связанных с каким-либо определенным ионом, но принадлежащих всему кристаллу. Причина общности как физических, так и химических свойств металлов и сплавов лежит в общности строения атомов и природы кристаллических решеток. Все сплавы, как и металлы, характеризуются высокой электропроводностью и теплопроводностью, блеском, пластичностью. Прочность межатомных связей в металлах и сплавах приблизительно оценивают по теплоте испарения, температурам плавления и кристаллизации, коэффициенту термического расширения и т. д. Разработка способов непосредственного измерения величины сил межатомной связи в металлических кристаллах — одна из главнейших задач физикохимии металлов.

Были выявлены основные факторы, от которых зависит межатомное взаимодействие в сплавах.

1) кристаллический — подобие или отличие кристаллических решеток. Сходство структур (изоморфизм) обуславливает хорошую растворимость;

2) размерный — различия атомных радиусов для достижения лучшей растворимости компонентов должно быть не более 8—12%. Довольно большая энергия, требующаяся для внедрения крупного атома в ту или иную решетку, и необходимость в то же время искажения решетки должны ограничивать растворимость в металле компонентов с крупными атомами. Обратное действие — замещение крупного атома металла элементом с излишне малым размером —

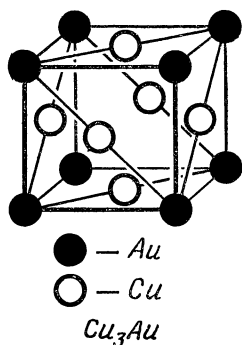


Рис. 30. Структура раствора замещения в системе золото — медь.

также сопряжено с уменьшением энергии связи, так как требуется перестройка расположения окружения заменяемого атома. До 8 % разница в размерах не играет роли, но более 12 % делает невозможным образование сплавов (табл. 11).

3) химический — близость положения в периодической таблице Менделеева (т. е. сходство внешних электронных оболочек) и примерно одинаковая (разница не более 0,2) величина электроотрицательности способствуют взаимному растворению металлов. Чем

более электроположителен один и более электроотрицателен другой, тем больше склонность к образованию не раствора, а интерметаллического соединения. Взаимная растворимость компонентов становится весьма мала. Энергия связи повышается с увеличением числа связей, которые способен образовывать данный элемент.

Сплавы могут быть растворами или замещения, или внедрения. Обязательным условием в растворах замещения является одинаковый или близкий размер атомов. Только тогда они могут заменять друг друга в узлах кристаллической решетки и образовывать раствор, условно изображенный на рисунке 30. Растворителем считается тот компонент, решетка которого сохранилась в твердом растворе. Сплавы такого типа образуют медь — алюминий, серебро — золото, медь — золото, железо — марганец, железо — никель (табл. 11). Характер распределения атомов в общем случае зависит от температуры. При низких может быть упорядоченное строение, а при высоких — разупорядоченное. В системе Cu — Ni образуются твердые растворы путем замещения в кристаллической решетке атомов одного металла атомами другого металла (Cu). Твердые растворы замещения являются фазами переменного состава с неупорядоченным расположением атомов в решетке, с металлическим типом связи и характеризующиеся плавным изменением свойств с изменением состава.

В растворах внедрения размеры внедряющихся атомов должны быть малы и соответствовать размеру пор (про-

## Системы, дающие твердые растворы замещения

Система	Величина отклонения атомных радиусов, %	Система	Величина отклонения атомных радиусов, %
Ag — Au	0,2	Pd — Au	5,0
Pd — Pt	0,5	V — Fe	6,0
Zr — Hf	0,5	Fe — Rh	6,0
Cr — Fe	1,0	Rb — Cs	7,5
Co — Ni	1,0	Fe — Pd	8,0
Mo — W	1,0	Ni — Pt	8,5
Ca — Sr	2,0	Co — Pd	9,0
Ir — Pt	2,0	Co — Pt	10,0
Mn — Fe	3,0	Ni — Pt	10,0
Mn — Co	4,0	Cu — Au	11,0
Pd — Ag	5,0	K — Cs	12,0

странству между узлами кристаллической решетки) или, может быть, чуть-чуть больше, чтобы облегчить перекрывание электронных орбит всех атомов и способствовать обобществлению электронов в единое облако. Маленькие атомы внедряются в пространства или промежутки между атомами другого компонента, которые образуют правильную или слегка искаженную плотно упакованную структуру. В том случае, когда внедрившиеся атомы не имеют большого отрицательного заряда, образуются сплавы с истинно металлическими свойствами.

Если поры между узлами кристаллической решетки недостаточно велики для размещения в них атомов, то образуется более сложная кристаллическая структура по сравнению с исходной. Так, например, меняется объемноцентрированная кубическая решетка железа на объемноцентрированную тетрагональную при образовании сплава с углеродом — цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Так получают сплавы не только железа с углеродом (сталь), но и железа с алюминием, железа с азотом.

При отсутствии взаимодействия между атомами в результате нерастворимости образуется механическая смесь мелких кристаллов того и другого компонента. Смесь кристаллов, а не ионов и атомов! Подобная структура называется эвтектикой, что в переводе означает «легко плавящаяся». Существуют эвтектики, представляющие смесь



кристаллов кадмия и висмута, свинца и олова, свинца и сурьмы и др.

Кроме случаев полной растворимости или нерастворимости компонентов, известны такие, где получается не раствор, а соединение.

## СТАЛЬ

Сталь — сплав железа и углерода, содержащий в небольших количествах марганец, кремний, фосфор, серу. Кроме того, специальные стали могут иметь в своем составе хром, никель, вольфрам, молибден и другие элементы (рис. 31). Сталь бывает углеродистая и легированная. Первая содержит до 2% С, до 1% Мн, до 0,4% Si, до 0,08% S и до 0,09% Р. Исключительное разнообразие свойств получается при введении в состав стали легирующих элементов.

Образовавшаяся в результате добавления специальных добавок легированная сталь обнаруживает ценные физические и химические свойства. Атомы легирующих элементов

входят в кристаллические решетки различных структур сталей (твердых растворов), изменяют свойства их в соответствии с природой вводимых элементов. Кроме того, могут возникнуть химические соединения между железом и легирующими элементами или между углеродом и легирующими элементами, что также приводит к изменению свойств сталей. Легированием можно изменить физико-химические свойства стали и получить сталь нержавеющей, кислотостойкую, жаропрочную, магнитную, немагнитную и с особыми тепловыми и электрическими свойствами. От того, для какой цели предназначена сталь, зависят требования, предъявляемые к

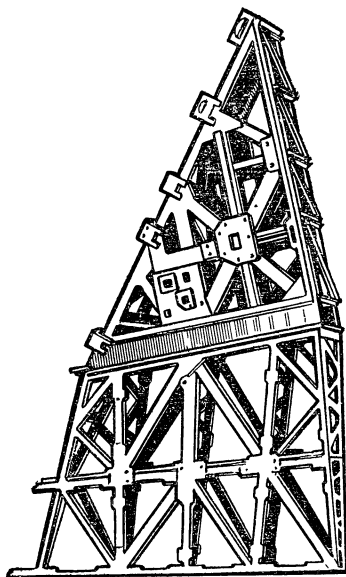


Рис. 31. Конструкция крыла самолета из ванадиевой стали, выдерживающая температуру 1200°C.

ее составу. В зависимости от назначения легированные стали делят на конструкционные и инструментальные.

Конструкционная сталь должна быть прочна и пластична. Инструментальную сталь отличают твердость и стойкость против истирания.

Инструментальную сталь применяют для изготовления различного режущего, измерительного и штамповочного инструмента. Такая сталь проявляет высокую твердость и стойкость против истирания.

## ПРЕЦИЗИОННЫЕ СПЛАВЫ

**Магнитные сплавы.** Основу составляют системы железо — никель, а также хром и кобальт. Высокое содержание (65—80%) никеля обеспечивает большую магнитную проницаемость. Высокая индукция насыщения достигается при 36—50% Ni. Введение добавок Mo, Cr, Si повышает удельное электросопротивление: Sn и Au снижают магнитную вязкость. Содержанием Cu, V, Mn, W можно регулировать намагничиваемость сплава. Наиболее устойчивые атомные ядра и электронные оболочки атомов и молекул лишены магнитного момента, а процессы перестройки кристаллов, сопровождающиеся повышением его устойчивости, обычно связаны с уменьшением магнитного момента.

Стали, применяемые для изготовления постоянных магнитов, должны иметь большую устойчивую коэрцитивную силу. Такие магниты хорошо сохраняют намагничивание. Они содержат хром (до 10%) и кобальт (до 16%). Магнитомягкие стали должны обладать малой коэрцитивной силой и большой магнитной проницаемостью. Они содержат мало углерода (не более 0,04%), применяются для изготовления сердечников, а также наконечников электромагнитов. Некоторые магнитомягкие стали содержат в качестве легирующего элемента кремний (до 5%). Существуют стали — динамные (от слова «динамомашина»), а те виды, что идут на изготовление трансформаторов, именуются трансформаторным железом.

Немагнитные сплавы создаются на основе титана:

$Ti-Mo$ ,  $Ti-Nb$ ,  $Ti-V$ ,  $Ti-Cr$ ,  $Ti-Zr$ .

Развитие аппаратного оформления в радиотехнике и электронно-вычислительных машинах требует миниатюризации. Для магнитных стержневых антенн, сердечников

магнитных усилителей используются ферриты. Они получают спеканием порошков оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$  и др.

Области применения прецизионных сплавов достаточно широки и охватывают практически все современные отрасли: кибернетику, создание ЭВМ, электронную промышленность, радиотехнику, тематическую аппаратуру. Условия эксплуатации сплавов необычны: низкие и высокие температуры, глубокий вакуум и высокие давления, вибрация и механические нагрузки. В производстве прецизионных сплавов имеются значительные успехи. На сегодняшний день создано более 200 марок сплавов.

**Сплавы с заданным тепловым расширением.** Обычно нужен материал, который бы не менялся под действием температуры. Таковы требования к части инструментальных сплавов. Вакуумной технике необходим материал для пайки с тугоплавким стеклом, цветному телевидению — фиксаторы в кинескопах. Такие сплавы имеют следующие пары:  $\text{Fe} - \text{Cr}$ ,  $\text{Fe} - \text{Rd}$ ,  $\text{Fe} - \text{Pt}$ ,  $\text{Fe} - \text{Ni}$ .

**Сплавы с высокой упругостью.** Детали приборов, работающие под знакопеременной нагрузкой, т. е. на сгибание-разгибание, требуют для изготовления материал, обладающий повышенными упругими свойствами. Примером могут явиться волоски часовых механизмов, держатели в электронно-лучевых приборах, размыкатели в электротехнике. Основой являются сплавы  $\text{Fe} - \text{Ni}$  (36%) —  $\text{Cr}$  (6—13%) и легирующая добавка  $\text{Mo}$ .

**Сплавы с заданным электросопротивлением.** Без них не могут быть созданы нагревательные приборы для температур 1200—1400°C. Основой жаростойкости в них служит хром в системе  $\text{Ni} - \text{Cr}$  или  $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Al}$ . В последнем случае сплав не подвержен язвенной высокотемпературной коррозии до 1400°C.

## СПЛАВЫ МЕДИ

Из сплавов цветных металлов наиболее известны бронзы и латуни, основой их является медь. Бронза — это сплавы, содержащие в различных пропорциях медь с оловом (причем медь в избытке); сюда же относятся сплавы меди с оловом и цинком, а также некоторыми другими металлами и неметаллами (свинцом, марганцем, алюминием, фосфором, кремнием и др.). Свойства металлов в составе брон-

зового сплава значительно изменены по сравнению с их свободным состоянием. Чистая медь плавится при  $1083^{\circ}\text{C}$ , а добавка олова значительно снижает температуру плавления. Кроме того, добавка олова увеличивает твердость, упругость и др. Добавка фосфора в бронзу значительно улучшает литейные свойства бронзы, повышает твердость, увеличивает упругость и сопротивление разрыву. Так называемая фосфорная бронза состоит из 90% меди, 9% олова и 0,5% фосфора. При добавке фосфора бронза приобретает исключительно высокие литейные качества (художественная бронза). Еще у египтян и ассирийцев искусство отливать из нее статуи достигло высокого развития и обширного применения.

Оловянные бронзы — древнейшие сплавы, какими научился пользоваться доисторический человек. Позже стали известны бронзы безоловянистые, с алюминием, кремнием, бериллием, свинцом. За время продолжающегося несколько тысячелетий бронзового века люди научились получать сплавы меди с оловом и использовать их для изготовления оружия, инструментов и украшений. В Московском Кремле находятся отлитые из бронзы Царь-пушка (1586) и Царь-колокол (1735).

Ввиду высокой стоимости олова получили распространение безоловянные бронзы. Они не только заменяют оловянные, но в некоторых случаях и превосходят их по свойствам. Так, алюминиевые бронзы (до 5—11% Al) с различными добавками имеют некоторые технологические преимущества, относительно дешевы и их применяют в производстве изделий под давлением или литьем. Кремнистая бронза (до 5% Si) отличается большой электропроводностью и используется при изготовлении телефонных проводов, а также лент, пружин, сеток и пр. Бериллиевые бронзы (до 2—2,5% Be) отличаются хорошими механическими свойствами (производство пружин). Кадмиевые бронзы являются сплавом меди с небольшим ( $\sim 1\%$ ) количеством кадмия и идут на троллейные провода и для других целей. Свинцовые бронзы используются главным образом для изготовления подшипников, работающих на больших скоростях скольжения (до 27—33% Pb).

Латуни — это самые распространенные цветные сплавы. Они содержат медь, цинк и иногда добавки других элементов. Латунь более тверда, чем медь, и, следовательно, труднее изнашивается, легко прокатывается в тонкие лис-

ты, вытягивается в проволоку и штампуется в самые разнообразные формы. Ее часто называют желтой или зеленой медью.

Цвет всей группы медно-цинковых сплавов в зависимости от содержания цинка имеет от медно-красного оттенка до латуни золотистого цвета (при 30—35% Zn). Для повышения механических свойств в латуни вводят специальные элементы: олово, марганец, алюминий, кремний, свинец и др. Такие латуни называют специальными.

Мельхиоры — сплавы меди и никеля, устойчивые против коррозии и отличающиеся высокой пластичностью. Они хорошо обрабатываются под давлением. Советский мельхиор марки МН19 содержит 18—20% Ni. Применяется для изготовления штампованных изделий, посуды, для чеканки монет и др. Применяются мельхиоры и с большим содержанием никеля (до 30—40%). В электротехнике большое значение получили сплавы высокого электрического сопротивления. Их применяют для изготовления реостатов, электропечей и т. д. Сплав, называемый константаном состоит из 60% меди и 40% никеля. Для изготовления элементов сопротивления применяют сплавы, объединяемые общим названием манганин. Состав наиболее распространенного манганина: 12% Mn, 3% Ni, остальное Cu.

## СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ

Сам металл очень мягок и сравнительно непрочен на разрыв. Известно большое число его сплавов с различными легирующими элементами (Cu, Si, Mg, Zn и др.), которые намного превосходят по качествам чистый металл. Они делятся на две группы: литейные сплавы и деформируемые. Широкое применение алюминиевых сплавов началось с быстрым развитием авиации. В этом случае решающее значение имела малая плотность сплавов — менее 3 г/см<sup>3</sup> (это в 2—3 раза легче стали и медных сплавов). Алюминиевые сплавы содержат от 10 до 14% Si; магналий содержит, кроме алюминия, от 8 до 12% Mg. Магналии — самые легкие сплавы на алюминиевой основе. Они отличаются высокой стойкостью против атмосферной коррозии.

Из деформируемых алюминиевых сплавов наиболее распространен дюралюминий, содержащий 3—5% Cu, 0,5—1% Mn, 0,5—1% Mg. Он после термической обработки имеет прочность на разрыв 45—46 кгс/мм<sup>2</sup>, что в 4 раза пре-

вышает прочность чистого алюминия и приближается к прочности малоуглеродистых сталей. С учетом того, что плотность дюралюминия  $\approx 2,75 \text{ г/см}^3$ , этот сплав нашел широчайшее применение в авиации. Он легко поддается обработке прокаткой (рис. 28), волочением, штамповкой и прессованием. Кроме указанных, большое количество сплавов алюминия с другими элементами с успехом используется в народном хозяйстве.

## СПЛАВЫ МАГНИЯ

Характеризуются исключительно низкой плотностью и этим представляют большой технический интерес. Их получают сплавлением магния с алюминием, цинком, марганцем. Чистый магниевый как материал для конструкций не применяется вследствие недостаточной прочности. Введение различных добавок значительно увеличивает прочность металла, а малая плотность ( $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$ ) магниевых сплавов делает их необходимыми для машино- и приборостроения. Наибольшее применение имеют магниевые сплавы, содержащие алюминий (до 11 %), цинк (до 4 %) и марганец (до 2,5 %).

Магниевые сплавы позволяют не только облегчить конструкции, но и значительно повысить быстроходность и производительность машин и механизмов.

## ЛЕГКОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ

Висмут, олово, свинец, кадмий, индий, галлий и некоторые другие металлы способны образовывать сплавы с низкой точкой плавления (ниже  $231^\circ\text{C}$ ). Конечно, это происходит тогда, когда образуются эвтектики. Температура плавления обычно ниже, чем у составляющих компонентов. Широко известен сплав Вуда состава: 12,5 % Sn, 25 % Pb, 50 % В и 12,5 % Cd. Он плавится в горячей воде (при  $68^\circ\text{C}$ ). Индий и галлий образуют (при 20,5 % In) сплав, который будет уже жидким даже в холодной воде при  $15,2^\circ\text{C}$ . Подобные сплавы используются в качестве припоев при пайке различных изделий, для изготовления зубоорудийных отливок, в противопожарной технике.

Еще более легкоплавкими могут быть сплавы, полученные путем введения в обычные легкоплавкие сплавы ртути. Сплавы, содержащие ртуть Hg, получили название амаль-

гам. Процесс образования амальгам заключается в том, что ртуть смачивает другой металл и оба металла диффундируют (т. е. проникают друг в друга), образуя сплав. При этом могут образовываться твердые растворы и химические соединения. В зависимости от соотношения количества ртути и других металлов амальгамы могут быть при 20°C жидкими, полужидкими или твердыми. При добыче золота пользуются способом, называемым амальгамацией. При смачивании руд, содержащих золото в виде мельчайших частиц, золото растворяется в ртути, образуя амальгаму. Пустая порода, песок не растворяются и не соединяются с ртутью. После отделения пустой породы амальгама подвергается нагреву и отгонке ртути. Полученный металл расплавляют и отливают в слитки. Амальгамацией можно получать также платину и другие благородные металлы. Для лучшей амальгамации предварительно активизируют золото обработкой серной кислотой.

Амальгамация также применяется при золочении металлических изделий, в зубоврачебном деле (для изготовления пломб) и т. п. Амальгамы натрия, цинка и некоторых других металлов широко применяются в лабораторной практике как восстановители. При действии на них воды или кислоты выделяется водород.

## СПЛАВЫ ТИТАНА

Особый интерес представляют сплавы на основе титана. Они стали незаменимыми материалами авиастроения, так как (рис. 32) отличаются комплексом необходимых свойств: высокой прочностью, пластичностью, жаростойкостью и успешно противостоят коррозии.

Современные конструкционные сплавы для самолетостроения должны обладать малой плотностью и жаропрочностью. Титановые сплавы лишь немного тяжелее алюминиевых, а прочность их выше в 10 раз и более. Удалось создать сплавы титана, которые могут работать при 700—800°C (температура газовой горелки), не теряя при этом своих свойств. Предполагается, что для самолетов, летающих со скоростью 3000 км/ч, более половины всех конструкторских узлов будут изготовлять из сплавов титана. В сверхзвуковом пассажирском лайнере ТУ-144 из них выполнены мотогондола, элероны, рули поворота и другие конструкции.

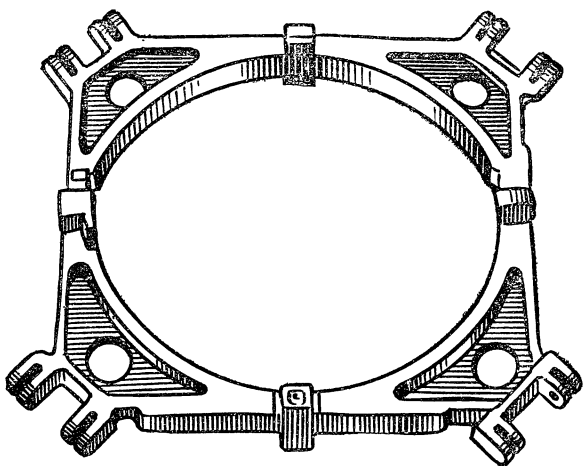


Рис. 32. Штампованный фасонный фланец из титанового сплава.

Сплавы, как и сам свободный металл, весьма пластичны и легко поддаются горячей и холодной обработке. Все промышленные титановые сплавы по типу структуры являются твердыми растворами на основе одной из аллотропических модификаций титана. Такие твердые растворы обладают более высокими прочностью и твердостью, чем чистые металлы, имеют достаточно хорошую пластичность, широко применяются для изготовления материалов, подвергающихся обработке давлением. К ним принадлежит большинство конструктивных технических сплавов (кроме титановых сплавов, еще латунь, дюралюминий, нержавеющая сталь и др.). Создание металлически твердых растворов — один из главных путей увеличения твердости и прочности многих металлов. Прочность дюралюминия в 4 раза выше чистого алюминия, прочность сплавов ниобия таким путем может быть увеличена в 5 раз по сравнению с исходным металлом. Кроме того, твердые растворы благодаря большой химической стойкости являются хорошими антикоррозионными материалами.

Для повышения прочности титана с сохранением необходимой пластичности применяют легирование такими элементами, атомы которых замещают атомы титана в его решетке, образуя твердые растворы замещения. К таким



элементам относят марганец, алюминий, хром, железо, олово, ванадий и молибден. Эти элементы значительно упрочняют титан, но несколько уменьшается его пластичность.

К высокопрочным сплавам относят сплавы титана с алюминием, ванадием, цирконием; они обладают к тому же большой стойкостью против коррозии. В атмосферных условиях, в морской воде, горячих маслах, в некоторых кислотах и щелочах коррозия указанных сплавов практически отсутствует. Такие сплавы создаются на основе твердых растворов титан — цирконий, титан — молибден, титан — ниобий, титан — тантал и др.

Некоторые титановые сплавы в отношении стойкости против коррозии успешно соперничают с золотом и платиной. Сплавы титана с танталом (95% титана и 5% тантала) нашли применение для изготовления химических аппаратов, заменяя дорогостоящий чистый тантал. В некоторых случаях от сплавов требуется стойкость к весьма низким температурам ( $-100^{\circ}\text{C}$  и даже ниже). Аппаратура для сжижения газов при получении сверхпроводимых веществ изготавливается из титановых сплавов. Значение титановых сплавов в народном хозяйстве все более и более возрастает, особенно в создании летательных аппаратов. Уже говорилось о широком применении их в самолетостроении. Ракетная техника также предъявляет спрос на сплавы. Они особенно нужны для постройки орбитальных космических станций.

Применение титановых сплавов позволит уменьшить массу автомобильных и дизельных двигателей и соответственно увеличить число оборотов и мощность двигателей. Судостроительная техника заинтересована в постройке танкеров и рефрижераторов, корпуса которых из титановых сплавов будут отличаться легкостью, прочностью и устойчивостью. Так как титан не поддается действию морской воды, то эти суда не потребуют окраски. Для постройки судов на подводных крыльях и глубоководных аппаратов сплавы титана являются просто незаменимыми.

При изготовлении хирургического инструмента, медицинских протезов и приборов эти сплавы также перспективны. Уже изготавливают из титановых сплавов клапаны сердца, протезы суставов и т. д.

Так как сплавы титана обладают высокой химической активностью, нагревание под прокатку, ковку, штамповку

производят в инертной атмосфере. Штамповка имеет одну особенность: металл прилипает к рабочей поверхности штампа. Процесс поэтому ведут через стеклянную шайбу с применением стеклянной смазки.

## МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В ядерной энергетике к сплавам предъявляют особые требования. Металлы, из которых изготовлены реакторы, в процессе эксплуатации изменяют свои свойства. Это связано с их облучением различными элементарными частицами, образующимися при работе реактора. Облучение оказывает сильное и вредное влияние на физико-механические свойства конструкционных металлов. На детали ядерного реактора воздействует поток нейтронов, протонов, дейтронов, электронов, позитронов,  $\alpha$ -частиц, а также жесткие электромагнитные излучения высокой частоты.

Наибольшее влияние на свойства металлических сплавов оказывают нейтроны. Не имея заряда, они свободно проникают в кристаллическую решетку металла, внося беспорядок и нарушая взаимодействие атомов. При этом искажаются параметры решетки. Во многих случаях металлы и сплавы в результате подобного обстрела теряют пластичность и упругость. Сопротивление коррозии также уменьшается. Для атомной техники требуются как материалы с высокой способностью поглощать нейтроны (для биологической защиты, для регулирования реакций распада), так и материалы с малой способностью поглощать нейтроны (для оболочек топливных элементов в атомных реакторах). Для защиты от нейтронного облучения используются кадмий, бор, гафний, обладающие высокой способностью поглощать нейтроны. Металлы с малой способностью к поглощению нейтронов — цирконий, бериллий, магний, алюминий — применяют в качестве отражателей нейтронов. Преимущественное применение получил цирконий, который покрывают тепловыделяющие элементы труб.

В качестве ядерного горючего служат обычно уран-235, уран-238 и плутоний-239. Пребывание урана в ядерном реакторе резко ухудшает его механические свойства. Уменьшение прочности, пластичности, плотности объясняется наличием образующихся в результате облучения многочисленных трещин. С ухудшением механических свойств урана в результате работы ядерного реактора добавляют к

нему в помощь другие металлы. Особенно ценной добавкой оказался молибден, 10% которого совершенно изменяют свойства урана. Под действием радиации свойства сплава не ухудшаются, а даже улучшаются. Эти сплавы хорошо сопротивляются коррозии, не изменяют своих геометрических размеров и устойчивы против термической усталости. Сплавы урана с цирконием также дают обнадеживающие результаты. Практика работы реакторов показала, что ядерное горючее можно применять в различных сочетаниях в виде сплавов урана с молибденом, цирконием, ниобием.

## СПЛАВЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛАНТАНОИДЫ

При переработке руды лантаноиды выделяют в виде смеси оксидов и других соединений. Дальнейшее разделение их из-за близости физико-химических свойств представляет большие технологические трудности, хотя в настоящее время оно уже освоено благодаря успехам в химии комплексобразователей и ионообменной хроматографии. Однако для получения сплавов, содержащих лантаноиды, вовсе не обязательно иметь чистые металлы. Они могут вводиться как в виде оксидов, так и прочих соединений.

Надо иметь в виду, что чаще всего вводят не отдельный лантаноид, а смесь с преимущественным содержанием того или иного элемента. Так как в природе больше распространены лантаноиды с четными атомными номерами, то чаще всего именно они являются главными компонентами. Среди них первые места отводятся церию  $_{58}\text{Ce}$  и неодиму  $_{60}\text{Nd}$ .

Лантаноиды представляют интерес для металлургии в качестве легирующих добавок. Эти элементы получили применение как в «классических» отраслях промышленности, так и в новейших областях технической физики (лазеры, термоэлектрические преобразователи, атомные батареи, переносные источники излучений и т. п.). Черная металлургия является наиболее важным потребителем лантаноидов. Добавление церия в чугун придает прочность этому сплаву. Такой чугун является высокопрочным, дешевым и технологичным материалом. Это дает возможность изготавливать коленчатые валы тракторных двигателей не из стали, а отливать из чугуна. Стойкость против истирания шеек таких коленчатых валов превышает стойкость стальных валов в 2—3 раза.

Лантаноиды эффективно влияют на качество стали раз-

личных сортов. Они очищают сталь от вредных неметаллических включений и тем самым повышают прочность стали. Добавки ферроцерия (сплав железа с церием) настолько улучшают свойства стали, что литая сталь не уступает ковальной по своим свойствам. Это имеет большое экономическое значение.

Добавление небольших количеств церия к марганцовистой стали, из которой изготовляют ковши экскаваторов, увеличивает в полтора-два раза стойкость против истирания. Добавка церия в сталь увеличивает стойкость стали при низких температурах. В условиях Сибири и Арктики многие сорта обычной стали становились хрупкими. Добавка церия ликвидирует этот недостаток. Введение церия в алюминий значительно повышает прочность этого сплава и позволяет увеличить расстояние между опорами столбов и тем самым значительно удешевить строительство линий электропередачи.

Механизм действия лантаноидов заключается в следующем. По физико-механическим свойствам лантаноиды очень похожи на алюминий, ударной вязкостью (основная механическая характеристика) схожи с магнием, удлинение у них меньше, чем у железа, алюминия или меди. По химическим качествам их следует отнести к числу активных агентов. Лантаноиды легко образуют сульфиды типа  $\text{CeS}_3$  и  $\text{CeS}_4$ , отличающиеся тугоплавкостью, жаростойкостью и химической стойкостью, гидриды, нитриды и карбиды, а со многими металлами сплавы и соединения. Реагируя с примесями, содержащимися в сплавах, они образуют прочные структуры. Лантаноиды действуют как сильные раскислители для большинства металлов и сплавов и поэтому механические свойства сплавов значительно улучшаются и увеличивается пластичность.

В авиации и ракетной технике применяются легкие магниевые стали. Но у них имеется один существенный недостаток: при повышенных температурах прочность их значительно уменьшается. Добавление неодима и иттрия значительно увеличивает их устойчивость при повышенных температурах. Весьма эффективно влияние добавок лантаноидов к сплавам железа, никеля, хрома, применяемым для изготовления нагревателей электропечей и плиток. При добавке к нихрому 0,5% церия срок службы увеличивается в 5—10 раз. Введение церия в ничтожных количествах в титановые сплавы значительно увеличивает

прочность этих сплавов. В железных, медных, никелевых и других сплавах красноточность, т. е. хрупкость при температуре красного каления, может быть полностью устранена путем добавления небольших количеств лантаноидов. В химической промышленности и радиоэлектронике оксиды и другие соединения применяются как катализаторы и как катодные материалы. Лантаноиды, обладающие свойствами, близкими к свойствам урана, тория и плутония, могут служить заместителями этих радиоактивных и опасных для работы металлов.

Лантаноиды обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, поэтому области их применения так необычайно многочисленны. Они широко применяются в металлургии, машиностроении и приборостроении. В ближайшие годы следует ожидать резкого увеличения их использования в ядерной энергетике. Регулирующие стержни, разбавители, атомные батареи, замедлители нейтронов, отражательные, поглотительные и защитные экраны — вот далеко не полный перечень тех случаев, где могут внести значительную лепту лантаноиды. Уже сейчас гадолиний, самарий, европий, диспрозий используются в качестве компонентов сплавов для стержней регулирования атомных реакторов. Прометий  $^{147}\text{Pm}$  применяется в качестве источника в миниатюрных атомных батареях, туллий  $^{170}\text{Tm}$  — в качестве источника мягких  $\gamma$ -излучений в портативных рентгенопросвечивающих приборах.

В электронной промышленности без лантаноидов не обойдутся создатели ферромагнитных материалов, сверхпроводников, полупроводников и катодов. Находят себе применение гексабориды лантана в катодах электродных ламп; неодим и самарий — в качестве оптически действенных добавок к кристаллам для лазеров. Особый интерес представляют полупроводниковые свойства селенидов и теллуридов лантаноидных элементов. Лантаноиды играют значительную роль в оптике и цветном телевидении.

Ныне редкоземельные элементы, в число которых включают, кроме лантаноидов, еще скандий и иттрий, примерно поровну распределены между четырьмя основными областями. Примерно 25% от их общего объема производства используется в металлургии. Введение лантаноидов в сплавы улучшает структуру и свойства почти всех сплавов вследствие большого сродства этих элементов к кислороду, сере, водороду, фосфору, мышьяку, т. е. тех элементов, которые

вызывают хрупкость сталей и различных сплавов. Оксиды, сульфиды, бориды, карбиды, нитриды и силициды — потенциальные тугоплавкие материалы.

В сплавах черных металлов редкоземельные элементы играют роль графитизирующих и десульфлирующих добавок. При этом повышаются прочность при растяжении, ударная вязкость, пластичность и свариваемость. Введение их в нержавеющую хромистую сталь или в сплавы типа хромель повышает сопротивление материала окислению.

У цветных металлов и их сплавов улучшение механических и металлургических свойств наступает при наличии в них редкоземельных элементов из-за облагораживания структуры путем измельчения зерна сплавов. Материалы при присутствии в них легирующих компонентов лучше обрабатываются в нагретом состоянии.

В оптической и стекольной промышленности редкоземельные элементы используются в виде оксидов. Полировка оптических линз и зеркал высокой точности, необходимых астрономам, облегчается при наличии в стекле оксида церия  $\text{CeO}_2$ . Ряд других оксидов вводят для обесцвечивания стекол или, напротив, чтобы придать им окраску.

Еще одну четвертую часть редкоземельных элементов поглощает аппаратура электродугового освещения: кинопроекторы, осветительные установки в фото-, кино- и телестудиях, военные прожектора и ряд другой осветительной аппаратуры.

Оставшаяся четвертая часть распределяется между катализаторами, составами при изготовлении водонепроницаемых тканей, фунгицидами и т. п.

Следует заметить, что глубокое изучение редкоземельных элементов вообще и лантаноидов в особенности очень важно для теоретических построений. Единообразие и резкие различные отклонения в свойствах того или иного металла от этого единообразия являются экспериментальной проверкой теории.

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ СПЛАВЫ

### Порошковые

Порошковые сплавы представляют собой порошок из железа, цветных металлов и иногда графита, спрессованный при высоком давлении и подвергнутый спеканию при

высокой температуре. Такие сплавы называют металлокерамическими ввиду сходства их изготовления с производством керамических изделий (фарфора, фаянса и т. д.) Порошковые сплавы широко применяются для изготовления режущих инструментов (резцов, фрез и др.), пористых подшипников, для изготовления фитилей и горелок, электродов аккумуляторов, пористых железных снарядных поясков, магнетодиэлектриков и др.

В народном хозяйстве получили большое применение сплавы (типа «победит»), содержащие в своей основе карбид вольфрама WC. Такой карбид имеет исключительно высокую твердость (близкую к твердости алмаза). Для изготовления режущих инструментов порошок карбида вольфрама прессуют и спекают при  $1400^{\circ}\text{C}$  с порошком кобальта, который играет роль пластичной связки. Этот сплав применяется для изготовления волоочильных фильеров, резцов для обработки чугуна и цветных сплавов, горно-бурового инструмента и т. п.

Часто в вольфрамокобальтовые сплавы вводят карбиды титана TiC и карбиды тантала TaC. Подобные сплавы отличаются, кроме высокой твердости, износостойкостью и жаростойкостью (до  $900^{\circ}\text{C}$ ). Благодаря таким качествам можно значительно увеличить скорость резания. Вольфрам, титан, кобальт весьма дороги, и поэтому в целях экономии сплавы изготовляют в виде пластин, которые припаивают на державку из углеродистой стали.

### Сверхпроводящие сплавы

Еще в 1911 г. голландский физик Каммерлинг-Оннес открыл сверхпроводимость ртути в области низких температур. Сверхпроводимость — явление, заключающееся в исчезновении электрического сопротивления металлов ниже определенной, критической температуры. При охлаждении ртути до температуры  $4,12\text{ K}$  ее сопротивление падало скачком до величины, не поддающейся измерением. Известны десятки чистых металлов, обладающих сверхпроводимостью. Помимо чистых элементов, известно большое количество сплавов и химических соединений, также обладающих сверхпроводимостью. Наилучшими свойствами обладают сплавы ниобия с цирконием и оловом.

Явление сверхпроводимости начинает использоваться в технике, например для создания сверхсильных магнитов.

Эти магниты нужны для мощных ускорителей элементарных частиц, магнитногидравлических генераторов, термоядерных реакторов, лазеров, телескопов, электрических приборов и пр. Проблема освоения термоядерных реакций не может быть решена без применения сверхпроводящих мощных магнитов. Сверхпроводники используются в электронно-счетных машинах. Элемент, предназначенный для хранения информации в вычислительной машине, должен обладать свойством быстрого и однозначного перехода из одного физического состояния в другое. Сверхпроводники обладают следующим свойством: пока они находятся при очень низкой температуре, они могут быть переключены в нормальное состояние за счет помещения их в магнитное поле выше критического значения.

Типичными парами сверхпроводников, используемых для вентильного и управляющего элементов, являются тантал и ниобий, свинец и индий. В сверхпроводящем гироскопе (приборе ориентации движущихся объектов в пространстве) сверхпроводящий шар, изготовленный из ниобия или его сплава, «подвешивается» в магнитном поле, а затем раскручивается и служит ротором гироскопа. Подшипников здесь не надо. Отсутствие трения повышает надежность и долговечность таких гироскопов.

Любопытный парадокс наблюдается в изменении электропроводимости меди. Как известно, медь является хорошим проводником электрического тока и поэтому является лучшим материалом для изготовления проводов и кабелей. Однако при температуре жидкого гелия она оказывает значительное сопротивление движению электрического тока. Поэтому в настоящее время медью покрывают сверхпроводящие провода и в этом случае медь работает как изолятор (!).

Природа сверхпроводника, ее состав, внутреннее строение, чистота, микро- и макроструктуры определяют характеристики сверхпроводящих материалов, магнитов и различных других установок.

Во многих странах усиленно работают научно-исследовательские институты над разработкой композиции сверхпроводящих сплавов и сверхпроводящих магнитов. В СССР получена сверхпроводящая проволока из сплавов ниобия с цирконием. Из этой проволоки изготовлены малогабаритные сверхпроводящие соленоиды на десятки тысяч эрстед.



Рекордными сверхпроводящими характеристиками обладают химические соединения  $Nb_3Sn$ ,  $V_3Ga$ ,  $V_3Si$ . Все сверхпроводящие материалы могут работать только в условиях жидкого гелия. Было бы весьма ценно изобрести сверхпроводники, которые не требовали бы охлаждения. В этом направлении в настоящее время ведется напряженная исследовательская работа.

### Специфические сплавы

Достижения в той или иной области деятельности человека иногда требуют создания материала узкоцелевого назначения. Так, для медицинской техники стал необходим прочный сплав для костной и пластической хирургии. Такой сплав был создан на основе ниобия и тантала. Металлы эти нисколько не вредят деятельности живых тканей организма. Лечение ранений черепа и сшивание внутренних сосудов стали возможны с появлением такого сплава. Особенностью его является то, что при помощи холодной обработки из него можно получить тонкую фольгу и тонкую проволоку.

Появление электростимулятора сердца потребовало появления проводов диаметром 0,2 мм. Вживление таких проводов в организм может спасти человеку жизнь и в то же время избежать сложной операции на сердце. Был создан сплав с хорошей электропроводностью, устойчивый к коррозии и не влияющий заметным образом на организм. Основу такого сплава составляет железо, но со значительной добавкой хрома (27 %), тантала (2 %) и углерода (0,05 %).

Существуют сплавы, способные менять свои акустические свойства в зависимости от структуры. Она меняется с температурой, поэтому, если происходит нагрев, то звук, издаваемый сплавом при ударе, меняет свой тон. Сплав митинол с такими качествами образует никель с титаном. Выше 55°C он издает при ударе высокий звук, что может служить сигналом пожарной опасности. У него есть и другое свойство. При охлаждении он «запоминает» свою исходную форму и при нагревании вновь возвращается к ней.

## *Вопросы и эксперименты*

1. Какие сплавы определяют техническую мощь страны?

2. Сплавы каких металлов выдвинулись сейчас на первый план? Объяснение подтвердите примерами.

3. Какие свойства титана делают необходимыми его сплавы для современной техники?

4. Какое свойство тантала и ниобия используется при создании сплавов для медицины?

5. Как используются сходство и различие лантаноидов в современной металлургии?

6. Перечислите основные новейшие материалы будущего, основанные на металлах и сплавах.

**Открытие марганца по бесстружковому методу.** Чтобы открыть тот или иной металл в готовом изделии, на поверхность металлической детали нанесите немного жидкости, растворяющей данный металл, а затем определите его капельным методом.

Попробуйте открыть в стальном изделии (полоска стали) марганец. Для этого нанесите на очищенную наждачной бумагой поверхность металла каплю или две азотной кислоты (1 : 1). Через 1—2 мин перенесите азотную кислоту с изделия на фильтровальную бумагу и смочите бумагу в том же месте аммиачным раствором оксида серебра. Объясните наблюдаемые явления.

**Обнаружение ванадия в стали.** На поверхность ванадиевой стали нанесите 3—5 капель серной кислоты (разбавление водой 1 : 4) и через 3 мин прибавьте 3 капли азотной кислоты (разбавление водой 1 : 1).

Через 2 мин снимите капли раствора фильтровальной бумагой и действуйте одним из восстановителей ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) — синяя окраска доказывает присутствие ванадия.

## ДРУЗЬЯ И ЗАЩИТНИКИ МЕТАЛЛОВ

**В** настоящее время каждая пятая доменная печь работает практически впустую, она лишь восполняет убыль металла, поверженного коррозией. Этот страшный враг металла сейчас встречает отпор со стороны многочисленной армии металлургов, химиков, физиков и представителей еще нескольких десятков различных профессий. Забота об упрочении и сохранении металлов поистине стала всемирной заботой.

Защита металлических изделий от коррозии заключается в сохранении свойств металлов и сплавов от воздействия внешней среды. Меры, предпринимаемые с этой целью, различаются по своим направлениям: на металл, на пограничный слой металл — среда или на изменение свойств среды. Улучшение качества металла введением в него других компонентов привело к развитию металлургии сплавов. При выборе добавок руководствуются как свойствами отдельных элементов, так и диаграммами состояния систем из нескольких компонентов. По ним определяют характер взаимодействия вводимых элементов с остальными. О легировании стали и характере тех или иных сплавов уже говорилось. Здесь же обратим внимание только на способность сплавов сопротивляться коррозии и меры, которые принимают, чтобы сохранить металл в целостности.

От коррозии металл может быть защищен следующими способами: 1) легированием (сплавлением); 2) неметаллическими защитными покрытиями; 3) неорганическими пленками; 4) металлическими покрытиями; 5) вве-

дением ингибиторов в коррозионную среду; 6) методами электрохимической защиты (протекторная, электрозащитная).

## СОЗДАНИЕ АНТИКОРРОЗИЙНЫХ СПЛАВОВ

Если при эксплуатации сооружения нет специальных условий, то применяют низколегированные стали с небольшими добавками меди, хрома, никеля, молибдена, ванадия. При введении в углеродистые стали меди удается повысить устойчивость металла против коррозии примерно в 3 раза. Введение никеля и особенно молибдена в сталь заметно повышает их устойчивость к растворам серной и соляной кислот. Большой интерес представляют стали, содержащие значительный процент хрома, который легко переходит в пассивное состояние и, образуя твердый раствор с железом, передает пассивность всему сплаву. В связи с образованием плотно сцепленных с металлом защитных слоев эти стали не требуют дополнительной защиты. В США и Швеции из таких сталей даже построены несколько высотных зданий. Они не окрашены и не требуют этого. В любую погоду эти монументальные здания сохраняют хороший декоративный вид. В том случае, когда большое значение имеет масса, применяют алюминиевые или титановые сплавы. В их коррозионной устойчивости может убедиться всякий, кто был на Выставке достижений народного хозяйства в Москве. Перед входом на ВДНХ стоит обелиск в ознаменование первого полета человека в Космос, сделанный из титанового сплава. На его матово-блестящей поверхности не заметно ни одного следа ржавчины.

Развитие авиации и ракетной техники потребовало создания высокопрочных сталей, не поддающихся самому опасному виду разрушения — коррозионному растрескиванию. В настоящее время благодаря проведению обширных исследований в Советском Союзе разработан ряд составов сплавов и методов их обработки, предотвращающих такой вид коррозионного поражения.

Защита легированием состоит в добавлении к сплаву легирующих элементов, увеличивающих его коррозионную стойкость. Сегодня возрастает роль редкоземельных элементов в деле защиты металлов от коррозии. Например, оказалось, что добавки всего 0,25—0,5% церия вме-

сте с небольшими добавками молибдена резко измельчают зерна железоалюминиевых сплавов и повышают их прочность и коррозионную стойкость при комнатных и повышенных температурах. Суммарное воздействие перия и молибдена на эти сплавы повышает их жаропрочность до 1200°C и изменяет характер коррозионного разрушения. Почти полностью исчезает точечное разъедание — питтинг.

Коррозионная стойкость высоколегированных сталей и специальных сплавов объясняется образованием однородной структуры (например, аустенитовой структуры в хромоникелевых нержавеющих сталях) или созданием на поверхности изделия тонких защитных оксидных пленок легирующих элементов (например, в нержавеющих сталях, легированных хромом, кремнием, алюминием). Кроме того, повышение коррозионной стойкости при легировании также объясняется увеличением электрохимического потенциала, полученным в результате легирования стали или специального сплава.

Наиболее совершенны в борьбе с коррозией нержавеющие стали. Они содержат высокий процент хрома, никеля. Для создания антикоррозионных свойств их подвергают специальной закалке и последующему отпуску или отжигу, чтобы получилась стойкая структура. Такие стали сопротивляются действию атмосферы воздуха, воды, растворов солей, кислот и т. п. Хромоникелевые нержавеющие стали стойко сопротивляются коррозии, и их широко применяют в химической, нефтяной и пищевой промышленности, в автостроении, транспортном машиностроении, в архитектуре и др.

## НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Раньше пользовались дешевыми, но недолговечными покрытиями: красками, лаками, смазками. Раз в два года, а иногда и чаще их требовалось обновлять. Следовательно, применяя подобные средства защиты, надо было заранее планировать постоянные расходы. Гораздо выгоднее оказались защитные слои из алюминия, цинка и их сплавов. Правда, создание их довольно дорого, но зато они позволяют стальным конструкциям существовать без заметного разрушения 20—30 лет. Для многих объектов, например крыш домов, это более чем достаточно.

Значение лакокрасочных покрытий хотя снизилось, но и сейчас их ежегодное производство составляет в СССР более 700 тыс. т. Они применяются для защиты от атмосферной коррозии строительных сооружений, машин, трубопроводов. Покрытия подземных и подводных конструкций делают толстыми. Трубы, укладываемые в землю, имеют защитное покрытие от 3 до 20 мм. Металлические детали, находящиеся под водой, имеют 7—10 лакокрасочных слоев. Однако и такие покрытия сплошь и рядом оказываются недолговечными. Дело в том, что через них постепенно проникают электролиты, которые с влагой дают раствор. Слой краски, лака или полимера набухает, вспучивается и, как правило, растрескивается. К настоящему времени разработан принцип модифицированных покрытий. В состав красок, лаков и полимеров вводят водо- и маслорастворимые вещества — ингибиторы коррозии. Если даже пленка набухает, все равно присутствие ингибиторов создает среду, препятствующую коррозии. Защитные качества покрытия сохраняются. Главная трудность — подобрать соединения — ингибиторы, сочетающиеся с материалом покрытия.

В настоящее время все большее значение приобретает покрытие изделий слоем полимеров: полиэтилена, полихлорвинила, полиамидных смол и др. Пленку полимера или приклеивают к изделию, или покрывают слоем расплава при погружении нагретого изделия в порошок полимера, который плавится и приваривается к металлу.

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

При рассмотрении химической коррозии уже говорилось, что плотная оксидная пленка препятствует разрушению металла (рис. 33). Защита оксидированием состоит в искусственном создании или утолщении тонкой и прочной защитной пленки. Ее специально создают на металлической поверхности при помощи анодного окислителя. В зависимости от методов различают газовое оксидирование, воронение, электротехническое оксидирование. Кроме оксидных, защитным действием обладают и некоторые другие поверхностные соединения, особенно фосфатные.

Газовое оксидирование мелких изделий в виде пружек, пуговиц и т. д. можно осуществить, нагревая их на воз-

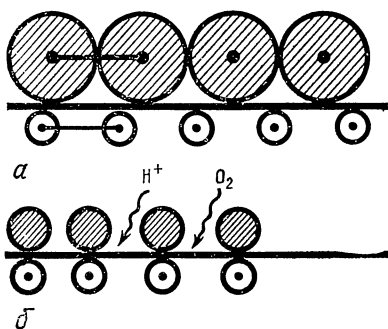


Рис. 33. Оксидные пленки:

а — сплошная; б — неплотная (не препятствует коррозии).

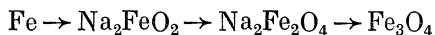
духе до 270—300°C. На них образуется пленка толщиной до 1 мкм. С повышением температуры ее цвет меняется от коричневого до синего.

Так называемое воронение стали представляет собой процесс получения тончайшей пленки оксидов железа на поверхности стального изделия. В современном массовом производстве оно осуществляется погружением деталей

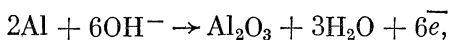
в горячие щелочные растворы нитратов и нитритов натрия или в расплавленную смесь селитры и оксида марганца (IV). До проведения операции поверхность тщательно обезжиривают. После воронения изделие промывают, дополнительно пассивируют в горячем растворе хромовой кислоты, а затем погружают в подогретое смазочное вещество (например, в веретенное масло). Воронение представляет собой частный случай оксидирования и пассивирования металлов. Получаемая искусственная оксидная пленка темно-синего или черного цвета представляет собой в основном магнитный оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Для повышения ее коррозионной стойкости эту оксидную пленку пропитывают жировыми веществами. Пленки этого соединения менее склонны к растрескиванию, чем пленки типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Почти все стрелковое оружие и точные приборы подвергают воронению. В результате металлическая поверхность приобретает красивый темный цвет с синеватым отливом. Этот метод, кроме всего прочего, позволяет в точности сохранить исходные размеры изделия, ведь фактически при щелочном оксидировании поверхностей слой металла прорабатывается всего на 1 мкм.

Основной современный метод оксидирования — электрохимическая обработка в щелочных растворах (обычно в 40%  $\text{NaOH}$ ) при температуре не выше 120°C и умеренной плотности тока, в присутствии некоторых окислителей. Перед оксидированием детали обезжиривают и протравливают. После оксидирования детали промывают в мыльном растворе. Затем их подвергают промасливанию

(для повышения защитных качеств пленки). Толщина получаемых пленок не превышает 1—2 мк. Недостатком оксидирования являются хрупкость пленки и ее нестойкость в воде. Только в сочетании со смазкой оксидирование надежно защищает от коррозии под действием атмосферного воздуха и газов. Детали анодируют в ваннах, наполненных растворами электролитов, в качестве которых применяют щелочи, кислоты и соли в зависимости от вида металла. Механизм образования оксидной пленки различен для разных металлов. На поверхности стали появление магнитного оксида железа возможно в результате следующей цепочки превращений:



Процесс образования оксида алюминия на поверхности металла имеет электрохимическую природу и протекает так:

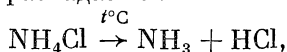


Пленки, получающиеся при анодной обработке алюминия, обладают целым комплексом ценных качеств: они устойчивы к истиранию, что важно для деталей, работающих на трение и износ; имеют высокое сопротивление прохождению электрического тока, поэтому могут служить для изготовления электроизоляционных слоев. На необработанный алюминий органические покрытия ложатся плохо, а на оксидную пленку — хорошо. В результате анодирования изделие покрывается твердой и бесцветной оксидной пленкой толщиной до 12 мк. Благодаря своей пористости пленка хорошо пропитывается маслом, хорошо окрашивается красителями и является хорошим грунтом для лакокрасочных покрытий. После анодирования детали промывают и пассивируют в горячем растворе хромпика или в горячем растворе серной кислоты. Полученная пленка обладает высокими защитными свойствами. Анодирование применяют для отделки изделий из алюминия, меди, магния и стали в производстве деталей самолетов, радиоаппаратуры, точных приборов и т. д.

Из неметаллических защитных покрытий следует еще отметить азотирование — насыщение поверхностного слоя металлических изделий азотом. Поверхность при этом



приобретает серебристо-белый цвет. Иногда производят борирование или силицирование — в решетку железа внедряются атомы бора или кремния. Таков же механизм алитирования. Стальную деталь погружают в смесь оксида алюминия и хлорида аммония и нагревают до 900°C. Соединение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  распадается:



и продукты распада вытесняют кислород из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; образовавшийся алюминий прилипает к поверхности металла и внедряется в кристаллическую решетку железа.

### МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Для защиты металла от коррозии покрывают металлическое изделие слоем другого металла. Основная цель — создание на поверхности защитных слоев, которые обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем сам основной металл. Широко используется цинкование и алитирование, т. е. покрытие слоем цинка или алюминия; давно известен способ лужения (покрытие оловом). Никелирование, хромирование, свинцевание, кадмирование, меднение также применяются для защиты металлов. В некоторых случаях используют латунь и бронзу для покрытия.

При металлопокрытии необходимо учитывать ряд условий. Во-первых, необходимо, чтобы сцепление покрывающего металла с основным было прочным; во-вторых, покрытие должно быть сплошным, т. е. без пор; в-третьих, равномерным и соответствующей толщины, и, в-четвертых, достаточно твердым и хорошо сопротивляться механическому износу.

Металл можно наносить на поверхность детали различными способами; погружать деталь в расплавленный металл, наносить его гальванически, диффузионным методом, набрызгиванием (рис. 34) или плакированием. При плакировании на поверхность защищаемого листа накладывают тонкие листы другого металла и прокатывают между вальцами при большом давлении. Такой метод применяют при получении биметалла, для нанесения тонкого антикоррозийного слоя алюминия на листы дюралюминия, для нанесения латунного покрытия на листы стали и т. д.

Для нанесения покрытия путем погружения детали в расплавленный металл применяют металлы, имеющие невысокую температуру плавления: цинк, олово, свинец, алюминий. Металл покрытия прочно сцепляется с поверхностью детали благодаря образованию в этом месте интерметаллических соединений (например,  $\text{FeSn}_2$ , при лужении).

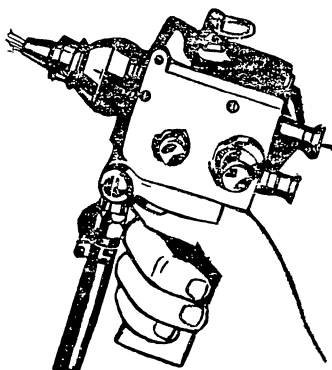


Рис. 34. Газовый металлизатор.

При диффузионном методе покрытие получается за счет диффузии металла из внешней среды в поверхность детали. При этом деталь помещают в среду, содержащую соответствующие химические элементы. Насыщение производят при высоких температурах (рис. 35) (алитирование, хромирование, силицирование и др.). При гальваническом покрытии изделие погружают в водный раствор соответствующей соли и присоединяют к катоду; анодом служат пластины из металла, которым хотят покрывать изделие. При включении такой ванны в цепь постоянного тока на катоде (т. е. на изделии) осаждается металл.

Важно выбрать металл для покрытия. Если покрывают изделие более электроотрицательным металлом (т. е.

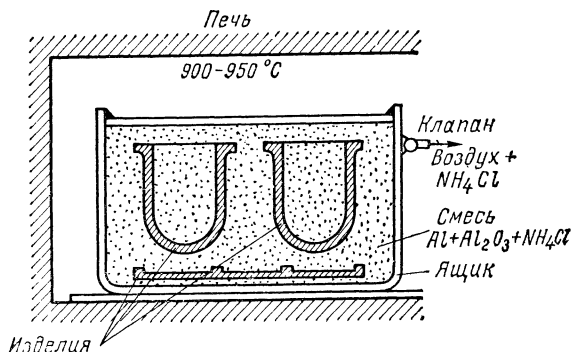


Рис. 35. Схема алитирования изделий (два тигля и подставка).

стоящим левее защищаемого в электрохимическом ряду напряжений), то образуется гальваническая пара. При коррозии разрушается металл, покрывающий изделие, а само оно не изменяется. Покрытие имеет более отрицательный электрохимический потенциал по сравнению с основным материалом, т. е. является по отношению к основному металлу анодом. Примерами могут служить покрытия стальных деталей цинком или кадмием. При местном нарушении, например вследствие царапины и попадания туда электролита, разрушаться при коррозии будет покрытие. Слой цинка разрушается, а изделие сохраняется в целости (см. Электрохимическая коррозия). В этом случае трещины, царапины и другие нарушения оказываются неопасными. Такое покрытие называется анодным. Оно создает как электрохимическую, так и механическую защиту деталей.

Если защищающий металл в электрохимическом ряду напряжений находится правее защищаемого, то разрушаться будет защищаемый металл, т. е. изделие. Катодное покрытие имеет более положительный электрохимический потенциал по сравнению с основным металлом, т. е. является по отношению к нему катодом. Примерами могут служить покрытия стальных деталей никелем, медью, оловом, свинцом.

Железный лист, покрытый слоем олова (0,1%), называют белой жстью или луженой. Она имеет блестящую поверхность и хорошо сопротивляется ржавлению. Однако при малейшем нарушении целостности оловянного слоя в местах такого нарушения в присутствии влаги образуется гальваническая пара олово — железо. При этом олово играет роль катода, а железо — анода, и луженая жсть начинает ржаветь быстрее, чем обычная, не покрытая слоем олова. Это покрытие называется катодным. Оно применяется главным образом для декоративных целей.

В технике осаждения металлов на поверхности металлических изделий за последние 15—20 лет прогресс резко усилился. Только в 60-х годах было предложено более 200 патентов для никелирования. Известно 63 процесса золочения, позволяющие получать позолоченные поверхности 45 цветных оттенков. С развитием автомобильной промышленности матовые покрытия стали заменяться блестящими. Сейчас научились создавать блестящие покрытия, не требующие шлифовки, и гладкие матовые.

Разработаны методы получения многослойных покрытий из одного и того же или из разных металлов.

Верхний слой делается блестящим, нижний — полублестящим, а между ними — промежуточный. Этот средний слой имеет много посторонних включений, в основном серы, и является анодным по отношению как к верхнему, так и нижнему слою. В результате такого сочетания верхний сохраняет свой облик почти до полного разрушения промежуточного. Двухфазные покрытия из трех-четырёх слоев включают частицы оксидов, карбонатов, карбидов и т. д.

Биметаллическим покрытиям из никеля и лежащего на нем слоя хрома придается особая устойчивость, если между ними находится слой микропористого никеля, способного поглощать водород. Прочными и коррозионно-устойчивыми показали себя медные гальванопокрытия. Они употребляются чаще всего как подслои на железных, стальных изделиях и цинковом литье. Покрытые сверху никелем, они способны долго работать в условиях подземных шахт.

Большие возможности имеет процесс хромирования. Обычно возникают матовые слои светло-серого цвета. Они износостойкие, относительно ковкие и легко полируются. Если применять специальные блескообразователи (соли некоторых металлов с органическими кислотами), то покрытия сразу же получают зеркальными. Хромирование обладает одной особенностью: процесс можно прервать и после перерыва продолжать наращивание, тогда как при никелировании важна строго определенная толщина каждого слоя.

Очень удачным в коррозионном отношении оказался защитный слой на стальных железных изделиях из трех металлов: меди, лежащей на железе, затем никеля и верхнего слоя — хрома. При создании такой защиты применяют микропористое хромирование, что снижает коррозионные токи и резко повышает стойкость всего покрытия в целом. Все чаще в технике встречаются покрытия драгоценными металлами. Раньше серебро и золото использовали для защиты столовой посуды, ювелирных и часовых изделий. Ныне это важные материалы электротехнической и электронной промышленности. Ими защищают волноводы, электрические контакты, печатные схемы и т. д. Для этих целей используют и другие бла-

городные металлы: платину, палладий, родий, иридий и рутений.

Стойкость металлических покрытий оценивают на основе лабораторных и производственных испытаний. Например, определяют потерю массы металла при действии кислотой. Таким путем можно определить скорость коррозии, если рассчитать убыль массы образца за определенный период на единицу площади металла. Можно определить глубины проникновения коррозии в миллиметрах в единицу времени. Если коррозия протекает неравномерно, тогда измеряют наибольшую глубину изъятий и изменение механических свойств.

### ИНГИБИТОРЫ И ЗАМЕДЛИТЕЛИ КОРРОЗИИ

Ингибиторы (буквально — помехи) и замедлители — это органические и неорганические вещества, вводимые в агрессивную среду в целях замедления процесса коррозии. Обычно это различные амины, альдегиды, кетоны, сульфокислоты, дихроматы, фосфаты и нитраты. Сорбируясь на поверхности того или иного металла, участвующего в образовании гальванопар, они изолируют его от среды и затрудняют разрядку частиц-окислителей.

Метод их применения — обработка среды с целью уменьшения ее агрессивности. Механизм действия — изменение скорости электрохимических реакций корродирующего металла. Ингибиторы и замедлители добавляются в растворы, в замкнутые системы охлаждения, в нефтепродукты. Их даже впрыскивают в газопроводы для снижения коррозии внутри труб. Для защиты при транспортировке и хранении используют так называемые летучие ингибиторы. Они адсорбируются на поверхности станков и приборов, находящихся в замкнутом пространстве. Ими пропитывают упаковочную бумагу, и детали, завернутые в эту бумагу, не корродируют. Применение высокоэффективных ингибиторов, разработанных в последние годы, оказывается экономически оправданным способом защиты металлов. Например, добавка в воду охлаждающей системы двигателей внутреннего сгорания 0,5% хромпика практически устраняет коррозию.

Значительные успехи достигнуты в защите металлов от коррозии различными органическими и металлоорганическими веществами. Они либо сильно замедляют про-

цесс коррозии, либо прерывают его вовсе. Ныне известно более трех тысяч соединений, влияющих на разрушение металлов. Однако далеко не все вещества, тормозящие разрушение металлов, могут считаться ингибиторами. Значительная часть из них должна быть (по мнению С. А. Балежина) отнесена к замедлителям. Ингибиторами можно считать лишь те вещества, которые не только замедляют процесс коррозии, но и сохраняют неизменными химико-физические свойства металлов. Вещества, которые только тормозят разрушение металла, целесообразно назвать замедлителями. Таково принципиальное отличие ингибиторов от замедлителей. И те и другие могут оказывать воздействие как на среду, так и на состояние поверхности металлов, причем в некоторых случаях непосредственный контакт защитного вещества с металлом необязателен.

Принцип действия ингибиторов и замедлителей заключается в сильном ускорении катодного процесса. Железо при этом переводится в пассивное состояние, что раньше считалось невозможным. При этом используются органические окислители, которые, отбирая у какого-либо вещества электрон, восстанавливались бы с большой скоростью. Возникающие при этом коррозионные токи более чем достаточны, чтобы запассивировать многие металлы. На поверхности образуются оксиды с высокой степенью окисления металла, а это затрудняет или делает невозможным совсем переход ионов и атомов из кристаллической решетки в раствор. Можно указать общие требования, которые должны соответствовать истинным ингибиторам: они должны не только уменьшать количественное разрушение металлов, но и сохранять такие их свойства, как прочность, пластичность и другие, быть достаточно стабильными к действию окислителей, сохранять устойчивость в температурном интервале, при котором осуществляется защита металла, иметь высокую эффективность действия при малых концентрациях ингибитора, обладать быстротой действия после введения в коррозионную среду, строго соответствовать санитарно-гигиеническим нормам.

Из всего множества применяемых для защиты металлов веществ истинными ингибиторами в указанном выше смысле и отвечающим перечисленным требованиям являются всего несколько десятков. Среди них представители различных классов органических соединений, катапин

(парадодецилбензолпиридинийхлорид), формальдегид и др. Выбор того или иного ингибитора зависит от природы и особенностей коррозионного процесса.

Применение ингибиторов позволяет перевозить кислоты в стальных емкостях. Например, соляная кислота при перевозке и хранении «уक्रощается» полимером бутиламина. Некоторые ингибиторы даже повышают механические качества металлов. Так, при добавлении катапина к серной кислоте сталь становится в ней в два раза устойчивее, чем на воздухе. Ингибиторы атмосферной коррозии делят на летучие и контактные. Для последних необходимо присутствие металла хотя бы на части поверхности. При применении летучих непосредственный контакт вещества и металла не обязателен. Постепенно распространяясь, ингибиторы обволакивают всю поверхность металлического изделия. Их применяют в виде порошков, вводят в масла, бумагу, ткани. Летучие ингибиторы являются донорами электронов. В основном это амины типа диэтиламина или диэтиламинобензола. Летучие ингибиторы успешно прошли испытания и начали применяться в промышленности. Они способны годами сохранять не только свойства, но и внешний вид изделий. Для защиты черных металлов применяют нитраты органических соединений или смеси из нитрита натрия и органических аминов. При гидролизе они образуют органический катион, пассивирующий сталь и нитрит аммония, который выделяют в атмосферу аммиак. Эти продукты также пассивируют сталь.

Все более действенным фактором становится борьба за уменьшение агрессивности промышленной атмосферы. Этого добиваются улучшением технологии производства, установкой пыле- и газоуловителей. Применяют более прогрессивные виды топлива, заменяют этилированный бензин автомашин на такой, который дает при сгорании менее токсичные и агрессивные газы.

В Польше, по свидетельству журнала «Химия и жизнь», на электростанции «Явожно-II» с успехом испытан аппарат, улавливающий железо из дыма. При включении этого аппарата возникает вращающееся электромагнитное поле, под действием которого осаждаются частицы металла. Так польские инженеры сразу «убили двух зайцев»: атмосфера предохраняется от загрязнения и одновременно из дымового облака добывают металл.

## МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

К электрохимическим методам борьбы с коррозией относятся те, в основе которых лежит воздействие на скорость протекания катодных или анодных реакций. При этом защищаемое сооружение является одним из электродов. Соответственно различают катодную и анодную защиту.

Наиболее широко применяют метод, при котором защищаемый объект — катод — соединен с отрицательным полюсом источника постоянного тока. Анодом при этом служит кусок рельса, отрезок (рис. 36) старой трубы и т. п. В результате коррозии разрушается анод, а изделие (катод) сохраняется. Разновидностью таких методов электрохимической защиты является протекторная защита (рис. 37). При этом защищаемую металлическую конструкцию (труба, котел и др.) соединяют с листом или куском более активного металла. Так, например, стальные трубы, заложенные в землю, соединяются с листами цинка.

В результате образуется гальваническая пара и цинк играет роль анода, а труба роль катода. С этой же целью к деталям конструкции мостов крепятся или привариваются куски цинка.

Метод анодной защиты основан на явлении анодной пассивации. Защища-

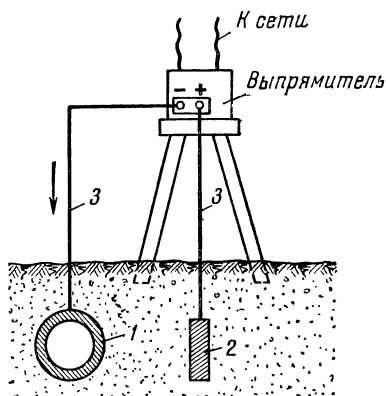


Рис. 36. Схема катодной защиты трубопровода:

1 — трубопровод; 2 — заземление; 3 — провода.

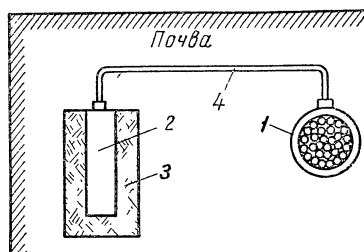


Рис. 37. Схема протекторной защиты кабеля:

1 — кабель; 2 — электрод (протектор); 3 — заполнитель; 4 — провод.



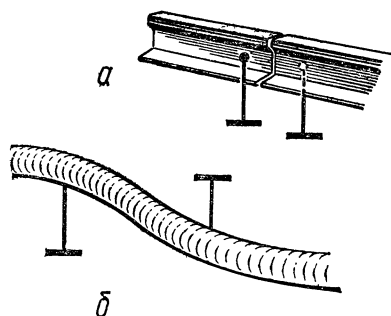


Рис. 38. Схема дренажной защиты:

а — рельсов; б — труб.

рает роль и электрическое поле. Механизм анодной защиты до конца еще не выяснен. Очевидно, только одно возникающее пассивное состояние характеризуется меньшей скоростью растворения поверхностного слоя, чем в условиях самопроизвольного процесса. Анодно запассивировать металл можно либо с помощью тока, либо с добавлением в раствор подходящего окислителя — пассиватора. Анодная защита находит основное применение при сохранении химического оборудования и емкостей для хранения агрессивных жидкостей.

Борьба с электрической коррозией, вызванной блуждающими токами, в основном связана с ограничением утечки тока из проводников. При устройствах рельсовых путей желательнее уменьшение сопротивления стыков рельсов, увеличение числа междурельсовых соединителей, тщательная изоляция рельсовых путей от арматуры железобетонных сооружений и опор контактной сети. Применяется дренажная защита — металлические штыри (рис. 38), которые отводят блуждающие токи из анодной зоны подземного сооружения обратно в рельсовую сеть или на тяговую подстанцию.

Электрохимические методы защиты широко применяются для защиты подземных сооружений, трубопроводов, металлических оснований и опор, а также для противокоррозионной защиты кораблей, холодильных устройств, теплообменников и др.

### *Вопросы и эксперименты*

1. Перечислите известные вам методы защиты от коррозии.

емый металл делают анодом. Казалось бы, это должно привести лишь к быстрому разрушению металла. На самом деле скорость возрастает лишь вначале на некоторое время. Затем наступает пассивация. Она может быть связана с образованием труднопреодолимого барьера из поверхностных соединений металла. Возможно, что здесь иг-

2. Какие факторы надо принимать во внимание при выборе метода защиты сооружений от коррозии?

3. Как защищать металлические изделия от коррозии при перевозке их на открытых платформах?

4. Где и как применяется протекторный метод защиты?

5. Как защитить подземные металлические сооружения от коррозии блуждающими токами?

6. Какое железо целесообразнее применять для изготовления резервуаров и кровель сооружений — оцинкованное или луженое — и почему?

7. Что такое воронение стали?

**Оксидирование стали нагреванием.** Стальную пластинку очистите наждачной бумагой, укрепите в горизонтальном положении в лапке штатива. Под другой конец пластинки подставьте горелку и нагревайте его до тех пор, пока на пластинке не образуются тончайшие слои оксидов, которые легко распознать по цветам побежалости. Охладите пластинку и вдоль нее, начиная от одного края к другому, нанесите на равных расстояниях в трех местах по одной капле раствора сульфата меди. В каком месте пластинки быстрее всего выделилась металлическая медь и почему?

**Пассивирование металлов.** В две железные проволоки, заканчивающиеся петлями, проденьте два одинаковых железных гвоздя. Один из них опустите (под тягой) в пробирку с концентрированной азотной кислотой на 2—3 мин. Затем выньте гвоздь из пробирки с кислотой, тщательно промойте водой. Налейте в 2 пробирки по 4 мл 1 н. раствора серной кислоты и опустите в них оба гвоздя. Через некоторое время наблюдайте в одной из них выделение водорода (в какой?). Составьте уравнение реакции между железом и концентрированной азотной кислотой (железо окисляется до  $\text{Fe}^{2+}$ ). Почему пассивированное железо не выделяет водорода из раствора серной кислоты?

**Воронение стальных изделий.** В стакан емкостью 100 мл влейте 75 мл раствора для оксидирования (60 г нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , 50 г нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$  и 600 г едкого натра на 1 л воды) и нагрейте его до кипения. В это время стальной предмет (шайбу, плоское кольцо и др.) очистите наждачной бумагой, опустите на 2—3 мин в 1 М раствор серной кислоты и тщательно промойте водой. Предмет подвесьте на крючок стеклянной па-

лочкой и опустите его в нагретый раствор (палочка — должна лежать на верхних стенках стакана). Включите секундомер и через 3, 5, 10 и 15 мин поднимайте палочку из раствора и наблюдайте изменение окраски железного предмета (желтая, светло-шоколадная, бурая и синечерная).

**Защита металла ингибитором.** Железную пластинку погрузите в раствор дихромата калия на 5 мин. Пластинка, погруженная в раствор, покроется защитной пленкой. Затем смойте дихромат калия водой и пластинку опустите в раствор  $\text{CuSO}_4$ . Конец пластинки, покрытой защитной пленкой, не изменится, а выше этой пленки железо покроется медью.

**Метод протекции.** Возьмите две одинаковые железные пластинки и к одной из них по двум ее сторонам прикрепите железными концевыми скрепками цинковые пластинки или гранулы. Поместите обе железные пластинки (с цинком и без цинка) в два стакана с 5-процентным раствором хлорида натрия, к которому добавлен раствор красной кровяной соли. Объясните наблюдаемые явления.

## НАУКА НЕ СТОИТ НА МЕСТЕ

(послесловие)

**К**аждый день исследователи добавляют все новые и новые сведения к тому огромному потоку информации, который обрушивается на современников. По данным ЮНЕСКО, число научных публикаций удваивается в среднем каждые 15 лет, а в такой быстроразвивающейся области знаний, как химическая наука, этот процесс происходит еще быстрее. Постоянно обнаруживаются принципиально новые факты как в химии элементов, так и в практическом использовании их в различных областях науки и техники.

В полной мере это относится и к металлам. Прогресс в ведущих областях техники: авиационно-космической, энергетической, машиностроительной и других неразрывно связан с созданием новых материалов и нетрадиционных технологических процессов. Возросшие возможности металлургии вызвали к жизни новые отрасли, основанные на тугоплавких и редких металлах, а точнее на их сплавах и соединениях. К тугоплавким относятся условно все те металлы, температура плавления которых выше, чем у железа ( $1535^{\circ}\text{C}$ ). Некоторые из них плавятся лишь выше  $3000^{\circ}\text{C}$ : вольфрам, рений, осмий. К ним примыкают тантал ( $2996^{\circ}\text{C}$ ), молибден ( $2625^{\circ}\text{C}$ ), ниобий ( $2415^{\circ}\text{C}$ ), цирконий ( $1860^{\circ}\text{C}$ ) и хром ( $1900^{\circ}\text{C}$ ). Использование этих металлов значительно расширило возможности техники. Содержащая вольфрам инструментальная сталь позволила в 10—15 раз повысить скорость обработки металлических изделий. Сплав видиа, включающий в свой состав карбид вольфрама, 5—15% кобальта и примесь карбида тантала, в 1,3 раза тверже вольфрамовой стали.

Резцами из этого сплава можно снимать за минуту до двух километров железной стружки. Добавка к вольфраму рения и молибдена позволяет создавать сплавы с замечательными свойствами. Изделия из них сохраняют свои свойства в самых необычных и суровых условиях эксплуатации: на морских судах, самолетах, в полярных экспедициях и в космических кораблях. Они используются в электронно-лучевых трубках и для изготовления опор в измерительных приборах высших классов точности. В 1963 г. из сплавов вольфрама и рения стали делать цельнотянутые трубки для оболочек тепловыделяющих элементов и других деталей атомных реакторов, несущих свою службу при температурах от 1650 до 3000°C. Когда же понадобился материал для теплозащитных экранов аппаратов, возвращающихся из Космоса на нашу планету, то им стал сплав тантала с 2,5% рения и 8% вольфрама.

Так как температура плавления перечисленных металлов высокая, то получать их сплавы нелегко. Обычные методы сплавления для этого не годятся. Вольфрам, рений и другие тугоплавкие металлы еще не успеют расплавиться, а большинство металлов уже превратятся в летучие жидкости или станут газообразными. Значит здесь нужно создать иную технику плавки. Обычно применяют порошковую технологию, а во избежание окисления процессы ведут в вакууме или в атмосфере инертного газа. Используется зонная или электронно-лучевая плавка. Под воздействием излучений высоких энергий смесь разогревается в точно заданном месте и объеме. Произошел переворот в технологии одного из древних металлургических процессов — получении чугуна. Это связано с использованием редкоземельных металлов, которые с каждым годом становятся все доступнее и дешевле. Введение всего 0,4% ферроцерия с магнием позволяет получать такой высокопрочный чугун, который в ряде случаев можно использовать вместо стали. Мало того, что он гораздо дешевле стабильных отливок и поковок, но и превосходит сталь по стойкости и истиранию.

Например, она у коленчатых валов из такого чугуна в 2—3 раза выше, чем у стальных. Такие валы уже работают в мощных тепловозах, тракторах и других тяжелых машинах.

Сейчас в химии металлов и сплавов, как и во всем ма-

териаловедении вообще совершается скачок к иным, принципиально новым конструкционным материалам. Достижения исследователей за последние два десятилетия привели к созданию материалов, обладающих таким комплексом свойств, которые нельзя получить, используя только металлы или даже сплавы. Это материалы грядущего будущего. Их создание основано на композиционном принципе. Его легко можно понять, если вспомнить железобетон. Металлические прутья придают железобетону в отличие от простого бетона гораздо большую прочность и упругость. Композиционные материалы состоят из металла, полимера или керамики, а внутри (как бетон железными прутьями) упрочены волокнами (металлов, сплавов или полимеров), нитевидными кристаллами (монокристаллами) или мелкодисперсными частицами различных соединений (оксидов, карбидов, силицидов и т. п.). В зависимости от цели можно создать материалы и элементы конструкций с заранее заданными свойствами.

В настоящее время достаточно широко используются металлические волокна вольфрама, молибдена, стали, ни хрома, а также волокна бора, углерода и органических соединений. В США композиционный материал, состоящий из полимера, упроченного металлическими волокнами, применяется в конструкциях самолетов. Он пластичен, легок и прочен одновременно. В Советском Союзе введение нитевидных кристаллов в керамику или карбид позволило получить термостойкие и ударопрочные покрытия, способные служить защитой для космических возвращаемых аппаратов и предназначенные для работы при температурах 1300—1600°C.

Именно такие материалы требуются для решения тех задач, которые встают перед учеными и техниками.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### Предисловие

(3)

### ОТ ДРЕВНОСТИ ДО НАШИХ ДНЕЙ

Развитие представлений о металлах (5) Металлы современной техники (19)

### СЛОВО О ФИЗИКЕ МЕТАЛЛОВ

Агрегатные состояния (22) Пространственная кристаллическая решетка (24) Строение металлов и металлическая связь (29) Электропроводность (33) Теплопроводность (37) Механические свойства металлов (39) Оптические свойства металлов (46) Магнитные свойства металлов (50)

*Вопросы и эксперименты.* Выращивание кристаллов свинца (52) Изготовление макетов элементарных ячеек металлических решеток (52) Сопоставление теплопроводности (по времени) некоторых металлических и неметаллических предметов (53) Установление относительной твердости металлов (53)

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ СИЛА МЕТАЛЛОВ

Открытие профессора Бекетова (54) Электрохимический ряд металлов (58) Элемент Гальвани (62) Точка отсчета (63) Как возникает электродный потенциал (65) Сравнение электродов (67)

*Вопросы и эксперименты.* Вытеснение одних металлов другими (71) Составление электрохимического ряда напряжений металлов (71)

### В ЛАБИРИНТЕ ИЗ 105 ЭЛЕМЕНТОВ

Первая группа периодической системы (73) Металлы II группы (84) Металлы III группы (97) Металлы IV группы (110) Металлы V группы (115) Металлы VI группы (126) Металлы VII группы (133) Металлы VIII группы (135)

*Вопросы и эксперименты.* Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных элементов (140)

### СПЛАВЫ — ОСНОВА ПРОГРЕССА

Новейшие конструкционные материалы (141) Основы общей теории сплавов (144) Сталь (152) Прецизионные сплавы (153) Сплавы меди (154) Сплавы алюминия (156) Сплавы магния (157) Легкоплавкие сплавы (157) Сплавы титана (158) Металлы и сплавы атомной энергетики (161) Сплавы, содержащие лантаноиды (162) Специальные сплавы (165)

*Вопросы и эксперименты.* Открытие марганца по бесстружковому методу (169) Обнаружение ванадия в стали (169)

## **ДРУЗЬЯ И ЗАЩИТНИКИ МЕТАЛЛОВ**

(170)

Создание антикоррозийных сплавов (171) Неметаллические защитные покрытия (172) Неорганические пленки (173) Металлические покрытия (176) Ингибиторы и замедлители коррозии (180) Методы электрохимической защиты (183)

*Вопросы и эксперименты.* Оксидирование стали нагреванием (185)

Пассивирование металлов (185) Воронение стальных изделий (185)

Защита металла ингибитором (186) Метод протекции (186)

## **НАУКА НЕ СТОИТ НА МЕСТЕ**

(187)



ИБ № 1894

**Герман Николаевич Фадеев  
Алексей Петрович Сычев**

**МИР МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

---

Редактор О. П. Федорович  
Художник В. М. Прокофьев  
Технический редактор С. А. Птицына  
Корректор О. С. Захарова

●

Сдано в набор 30.06.77. Подписано  
к печати 11.05.78. 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>.

Бумага тип. № 2. Печать высокая.

Гарнитура обычнов. новая.

Условн. л. 10,8. Уч.-изд. л. 9,73.

Тираж 100 000 экз.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство «Просвещение» Государственного  
комитета Совета Министров РСФСР по делам  
издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Заказ 448. Цена 25 коп.

●

Полиграфический комбинат им. Я. Коласа  
Государственного комитета Совета Минист-  
ров БССР по делам издательств, полигра-  
фии и книжной торговли. Минск, Крас-  
ная, 23.

25 к.

