

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

МЕТАЛЛЫ.
Общие химические
и физические свойства

Учебное пособие

Под редакцией Ю. П. Перелыгина

2-е издание, дополненное и переработанное

Пенза
Издательство ПГУ
2016

УДК 546(075.8):669.017.53

М54

Р е ц е н з е н т ы:

кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Защита в чрезвычайных ситуациях»
Пензенского казачьего института технологий (филиала)
Московского государственного университета
технологий и управления им. К. Г. Разумовского
(Первого казачьего университета)

Н. А. Виноградова;

кандидат технических наук,
доцент кафедры «Химия и теория и методика обучения химии»
Педагогического института им. В. Г. Белинского
Пензенского государственного университета

О. В. Зорькина

Металлы. Общие химические и физические свойства :

М54 учеб. пособие / Ю. П. Перелыгин, Э. Г. Яковлева, Л. М. Фирюлина, С. Ю. Киреев, И. С. Лось, Г. Е. Ванина, Н. К. Евсеева, И. Г. Кольчугина, Т. К. Семченко ; под ред. Ю. П. Перелыгина. – 2-е изд., доп. и перераб. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2016. – 114 с.
ISBN 978-5-906855-86-2

Рассмотрены химические, электрохимические и физические свойства металлов и некоторых сплавов на основании современных представлений о строении атома элемента и его положении в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Значительное место уделено вопросам получения и очистки металлов от примесей, защите металлов от коррозии и их токсичности.

Издание подготовлено в соответствии с действующим образовательным стандартом высшего образования на кафедре «Химия» Пензенского государственного университета и предназначено для бакалавров, обучающихся по специальностям, на которых предусмотрено изучение курса «Общая химия» (направления подготовки: 03.03.02 «Физика», 12.03.01 «Приборостроение», 13.03.02 «Электроэнергетика и электротехника», 13.03.03 «Энергетическое машиностроение», 15.03.01 «Машиностроение» и др.), а также может быть полезно для преподавателей средних школ.

УДК 546(075.8):669.017.53

*Работа подготовлена на кафедре «Химия»
Пензенского государственного университета в рамках государственного задания Минобрнауки России № 2014/151 (проект № 490) на тему
«Создание новых многослойных коррозионно-стойких материалов, обеспечивающих безопасность эксплуатации объектов химической промышленности и атомной энергетики»*

ISBN 978-5-906855-86-2

© Пензенский государственный университет, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ТИТ ЛУКРЕЦИЙ КАР. О ПРИРОДЕ ВЕЩЕЙ.....	5
О происхождении металлов	5
1. РОЛЬ МЕТАЛЛОВ В ИСТОРИИ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «МЕТАЛЛ»	6
2. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ	9
3. ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ	14
4. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ.....	17
4.1. Возникновение электродного потенциала металла	17
4.2. Измерение стандартного потенциала металла. Электроды сравнения.....	18
4.3. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов (ряд напряжений)	20
5. ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.....	22
5.1. Общие химические свойства s- и p-металлов.....	25
5.2. Химические свойства d-металлов.....	30
6. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ	42
7. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	51
8. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ	59
9. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.....	72
10. СПЛАВЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ	82
11. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА МЕТАЛЛОВ.....	93
12. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МЕТАЛЛОВ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109
СЛОВАРЬ-УКАЗАТЕЛЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ	110

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель данного пособия – дать основные представления о химических и физических свойствах металлов, строении металлов и способах их получения и очистки. Свойства металлов рассматриваются в соответствии с их положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Важность знаний свойств металлов обусловлена широким их использованием в различных отраслях промышленности в качестве основного конструкционного материала или материала со специфическими физико-механическими или химическими свойствами (твёрдость, износостойкость, электропроводность, высокая коррозионная стойкость и др.).

К физико-механическим свойствам металлов относятся: цвет, плотность, электропроводность, теплопроводность, теплоёмкость, магнитные свойства, прочность, пластичность, твёрдость и некоторые другие свойства.

Химические свойства – окисляемость, растворимость, коррозионная стойкость, жаропрочность и некоторые другие.

В данном пособии авторами не ставится задача рассмотреть все химические и физические свойства металлов и описать их изменения в зависимости от внешних факторов. Задача более чем скромная. В настоящем пособии приводятся общие свойства металлов и их изменения в зависимости от положения в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Это в значительной степени должно способствовать более глубокому усвоению материала при изучении других специальных курсов (металловедение, литейное производство, обработка металлов и др.), где свойства металлов изучаются более подробно и конкретно.

По вопросу, рассматриваемому в данном учебном пособии, опубликовано несколько монографий, в том числе Б. Е. Зайцева «Общие физические и химические свойства металлов» и Н. П. Пекшевой «Химия металлов» [1, 2]. В настоящее время эти книги являются библиографической редкостью, что и послужило одной из причин написания данного пособия.

Другая причина написания пособия состоит в том, что материал по общим химическим и физическим свойствам металлов, приводимый в [3–6], изложен не в одной главе, а распределен по нескольким разделам. Это затрудняет изучение свойств металлов студентами.

О ПРИРОДЕ ВЕЩЕЙ

О происхождении металлов

Были открыты затем и разного рода металлы:
Золото, медь, серебро, и веский свинец и железо,
После того, как огонь истребил, охвативши пожаром,
Лес на высоких горах... недра земли распались
И, в углубленья ее собираясь, по жилам кипящим
Золото, медь, серебро потекли раскаленным потоком
Вместе с ручьями свинца. А когда на земле появились
Слитки застывшие их, отливавшие ярко, то люди
Начали их поднимать, плененные глянцем блестящим,
И замечали при том, что из них соответствует каждый
В точности впадине той, которая их заключала.
Это внушило ту мысль, что, расплавив, металлы возможно
В форму любую отлить и любую придать им фигуру:
И до любой остроты, и до точности также возможно
Лезвий края довести, постепенно сжимая их ковкой,
Чтобы оружие иметь и орудья для рубки деревьев,
Чтобы обтесывать лес и выстругивать гладкие брусья,
Чтоб буравить, долбить и просверливать в дереве дыры.
Это они серебром или золотом делать пытались
Так же сначала, как силой могучей и мощною меди.
Тщетно: слабей была стойкость у этих металлов, и с медью
Вровне они не могли выдерживать грубой работы.
Ценной была тогда медь, и золото было в презреньи,
Как бесполезная вещь с лезвием, от удара тупевшим.
Ныне презрении медь, а золото в высшем почете...
Далее, как естество железа было открыто,
Это и сам без труда ты можешь понять в состоянии, Меммий,
Древним оружием людей были руки, ногти и зубы,
Камни, а также лесных деревьев обломки и сучья,
Пламя затем и огонь, как только узнали их люди,
Силы железа потом и меди были открыты.
Но применение меди скорей, чем железа узнали:
Легче ее обработка, а также количество больше.
Медью и почву земли бороздили, и медью волнение
Войн поднимали, и медь наносила глубокие раны;
Ею и скот, и поля отнимали: легко человекам,
Вооруженным в бою, безоружное все уступало.
Мало-помалу затем одолели мечи из железа,
Вид не из меди серпа становился предметом насмешек;
Стали железом потом и земли обрабатывать почву,
И одинаковым все оружием в битвах сражаться.

Тит Лукреций Кар

1. РОЛЬ МЕТАЛЛОВ В ИСТОРИИ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «МЕТАЛЛ»

Каменный век в истории человечества сменился бронзовым потому, что бронза прочнее камня. Сталь победила бронзу, ибо оказалась еще прочнее. **Прочность** – это способность материала длительно сопротивляться деформации под нагрузкой. Прочность – главное достоинство металлов. В автомобиле, прошедшем без ремонта 50 тыс. км, коленчатый вал сделал более 100 млн оборотов! Кстати, при работе мотора он (вал) испытывал более 7000 ударов каждую минуту. Вот один из примеров прочности. Именно поэтому наш век можно по-прежнему назвать железным веком, или веком металла, который остается материалом № 1 – основой всей человеческой цивилизации.

Древние металлурги открыли руды, умели их выплавлять и как первые естествоиспытатели знали очень много о природных веществах и их превращениях. Об этом свидетельствуют старинное бронзовое литье, изящные драгоценные украшения, совершенные по форме металлические сосуды.

Уже по древним источникам известно, что планеты и металлы обозначены сходными знаками. В этом нет ничего удивительного, поскольку блеск металлов и в самом деле напоминает сияние ночных светил. Еще три столетия назад существовал такой алхимический ряд металлов: золото (Au), серебро (Ag), ртуть (Hg), медь (Cu), железо (Fe), олово (Sn) и свинец (Pb). Их знаками были соответственно Солнце, Луна, Меркурий, Венера, Марс, Юпитер и Сатурн.

Первостепенным по важности металлом остается пока железо. Алюминий – один из легких металлов – применяется для самолето-, автомобиле-, и ракетостроения. Алюминий используется при изготовлении мебели, бытовой техники и многих других полезных для жизни человека вещей. Все это стало возможным только потому, что стоимость производства алюминия за последние сто лет снизилась примерно в 1000 раз. Некоторые ученые полагают, что если алюминий подешевеет еще в 10 раз, то он может начать вытеснять чугун и даже сталь, становясь одним из новых фундаментов цивилизации будущего, так как запасы алюминия практически неисчерпаемы и по распространенности в природе он занимает третье место среди всех элементов и первое среди металлов – 8,8 % от массы зем-

ной коры. Алюминия примерно в два раза больше, чем железа, и в 2500 раз больше, чем меди. Сказанное в некоторой степени можно отнести и к титану, применение которого все более расширяется.

Значительный интерес к тугоплавким металлам (ниобий, молибден, хром, таллий и вольфрам) связан со строительством ракет, космических кораблей, атомных реакторов и развитием энергетических установок, отдельные детали которых работают при температуре до 2000 °С.

В промышленности находят широкое применение магний, медь, никель, свинец, олово, золото и сплавы на их основе.

Интересна эволюция использования металлов. Например, ранее медь использовалась только как компонент сплавов (**бронза** – сплав меди с оловом, **латунь** – сплав меди с цинком), в настоящее время медь является основным материалом электротехнической промышленности. Свинец ранее использовался в военном деле, для изготовления водопроводных труб и посуды, что очень опасно для здоровья. Сейчас свинец используется для изготовления кислотных аккумуляторов, специальных сплавов и для защиты от радиации.

Таким образом, применение металлов позволяет человеку повысить жизненный комфорт, быстрее перемещаться в пространстве, получать более высокие урожаи сельскохозяйственных продуктов, значительно облегчить свой труд, удовлетворить свою любознательность в познании микро- и макромиров и т.д. Перечислить все области применения металлов для блага человека практически не представляется возможным. Необходимо отметить, что металл используется и для уничтожения (винтовка, танк, ракета) человека, т.е., как и у всякой вещи, у металла есть положительная и есть отрицательная стороны. Какая из сторон будет преобладать, зависит от человека.

Что же такое металл? «Металлом называется светлое тело, которое ковать можно», – писал М. В. Ломоносов. **Металлы** – твердые тела, у которых особый вид кристаллической решетки и особая химическая связь. Металлы – вещества, основной отличительной особенностью которых в конденсированном (твердом и жидком) состоянии является наличие свободных, не связанных с определенным атомом электронов, способных перемещаться по всему объему тела. Эта способность металлического состояния вещества определяет собой всю совокупность свойств металлов – высокую электро- и теплопроводность, положительный температурный коэффициент элек-

тросопротивления (с повышением температуры электросопротивление возрастает), хорошую отражательную способность к световому излучению (блеск и непрозрачность), высокую пластичность, термоэлектронную эмиссию (т.е. способность испускать электроны при нагревании), магнитные свойства и др.

Атомы металлов на внешнем энергетическом уровне имеют мало электронов, энергия ионизации их незначительна, поэтому все они являются восстановителями, т.е. при окислении отдают электроны, образуя катионы. Таким образом, с химической точки зрения **металл – это элемент, который во всех соединениях проявляет положительную степень окисления.**

Вопросы для самоконтроля

1. Какова роль металлов в истории человечества?
2. Какова эволюция использования металлов человеком?
3. Дайте определение металла с физической и химической точек зрения.

2. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Основной отличительной особенностью металлов является наличие в конденсированном состоянии свободных, не связанных с определенным атомом электронов. Эти электроны способны перемещаться по всему объему тела. Наличие свободных электронов определяет всю совокупность свойств металлов: высокую тепло- и электропроводность, пластичность, положительный температурный коэффициент электросопротивления, магнитные свойства и др.

Малая величина **энергии ионизации** электронов приводит к тому, что при конденсации и последующей кристаллизации валентные электроны утрачивают связь с отдельным атомом, обобществляются и удерживают положительные ионы на определенном расстоянии. **Связь** положительных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки, и обобществленных электронов называется **металлической**. Таким образом, общие электроны «стягивают» положительные ионы и уравнивают силы отталкивания, действующие между катионами металлов, и тем самым удерживают их в узлах кристаллической решетки.

Металлическая связь имеет сходство как с ионной, так и с ковалентной связью. Отсутствие направленности металлической связи и образование положительно заряженных ионов придают ей сходство с ионной связью, а сходство с ковалентной связью обусловлено обобществлением электронов. Однако в образовании ковалентной связи участвует одна пара электронов, которые все время находятся между атомами, тогда как металлическая связь образуется путем обобществления валентных электронов всех атомов, образующих данное тело. Общие электроны при этом не локализованы у своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки. **Энергия металлической связи** приблизительно равна энергии ковалентной связи и имеет порядок значений около 1000 кДж/моль.

В твердом состоянии большинство металлов имеет **кристаллическую** высокосимметричную **структуру** одного из типов: кубическую объемно-центрированную, кубическую гранецентрированную или гексагональную плотноупакованную (рис. 1).

Объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку образует куб, в вершинах которого находятся ионы металлов, один ион расположен в центре куба.

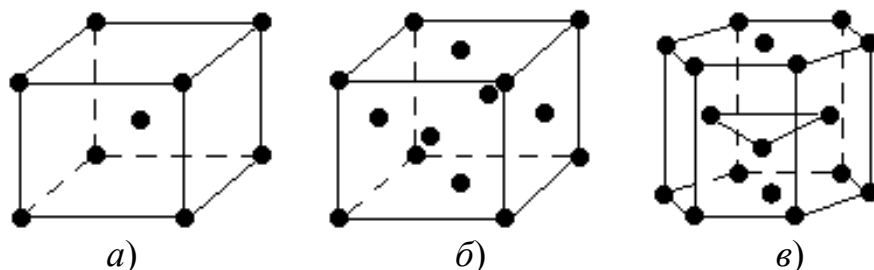


Рис. 1. Типичная структура кристалла металлов:
 а – кубическая объемно-центрированная; б – кубическая гранецентрированная;
 в – плотная гексагональная

Такую решетку имеют щелочные металлы, хром, молибден, вольфрам, ванадий. В гранецентрированной кубической решетке (ГЦК) ионы расположены в вершинах и центрах граней куба.

Гранецентрированную решетку имеют медь, никель, серебро. В гексагональной плотноупакованной решетке (ГПУ) ионы расположены в углах и центрах шестигранных оснований призмы, три иона находятся в средней плоскости. Гексагональную плотноупакованную решетку имеют титан, бериллий, магний.

Размеры кристаллических решеток характеризуются периодами, под которыми понимают расстояние между ближайшими параллельными атомными или ионными плоскостями, образующими элементарную ячейку. Период решетки металлов находится в пределах от $1 \cdot 10^{-12}$ до $7 \cdot 10^{-12}$ м.

Определяя **энергию кристаллической решетки** как работу, которую необходимо затратить на расщепление кристалла металла на катионы и электроны, можно получить уравнение для расчета энергии металлической решетки ($U_{\text{реш}}$):

$$U_{\text{реш}} = \Delta H_{\text{суб}} + I,$$

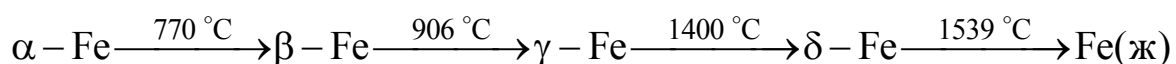
где $\Delta H_{\text{суб}}$ – **энтальпия сублимации**, т.е. теплота, которую необходимо затратить для перевода металла из кристаллического в газообразное состояние (Дж/моль); I – энергия ионизации атома металла (Дж/моль).

Металлы представляют собой поликристаллические тела, состоящие из большого числа очень мелких (1000 – 0,1 мкм), различно ориентированных по отношению друг к другу кристаллитов.

Аллотропия. Некоторые металлы в зависимости от температуры и давления могут существовать в нескольких кристаллических модификациях. Это явление называют аллотропией или полиморфизмом. Известны полиморфные превращения в железе, титане,

олове. Переход от одной решетки к другой происходит при определенных внешних условиях (температура, давление) и сопровождается выделением или поглощением тепла.

Так, при обычной температуре (до 770 °С) устойчиво α -Fe, имеющее объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку и обладающее **ферромагнитными свойствами**. При 770 °С α -Fe переходит в β -Fe. При этом у железа пропадают ферромагнитные свойства, и металл становится **парамагнитным**, но кристаллическая структура существенно не изменяется. При 906 °С происходит полиморфное превращение, при котором решетка металла переходит от объемно-центрированной к гранецентрированной кубической структуре γ -Fe. Металл становится парамагнитным. При 1400 °С образуется δ -Fe с объемно-центрированной кубической решеткой, которое существует вплоть до температуры плавления железа (1539 °С):



Дефекты кристаллического строения. В идеальных кристаллах все атомы располагаются в узлах решетки. В реальных кристаллах всегда имеются дефекты. Они возникают при кристаллизации, под влиянием тепловых, механических, электрических воздействий, а также при облучении нейтронами, электронами и рентгеновскими лучами. Дефекты кристаллов подразделяют на точечные, линейные, поверхностные. Размеры точечных дефектов соответствуют межатомному расстоянию. У линейных дефектов длина на несколько порядков превышает ширину. Поверхностные дефекты имеют малую толщину и значительную площадь.

Точечные дефекты. К этому виду дефектов относят вакансии, межузельные атомы и чужеродные атомы внедрения. Межузельным атомом называют атом, перемещенный из узла кристаллической решетки в положение между узлами. В результате этого перемещения образуется пустой узел кристаллической решетки, который называют вакансией. Вакансии и межузельные атомы присутствуют в кристаллах при любых температурах выше абсолютного нуля. В результате закалки, при пластической деформации количество этих дефектов резко возрастает. С течением времени избыток вакансий уничтожается на свободных поверхностях кристалла, порах, границах зерен. Все виды точечных дефектов искажают кристаллическую решетку

и влияют на физические свойства. В технически чистых металлах точечные дефекты повышают электросопротивление.

Линейные дефекты. К этому виду дефектов относят краевые и винтовые дислокации. Дислокация – это одномерный дефект, возникающий в результате сдвига части кристалла. Линейная (краевая) дислокация представляет собой край «лишней» полуплоскости, образовавшейся в направлении, перпендикулярном направлению сдвига. Экстраплоскость может находиться над плоскостью скольжения или под ней. Винтовая дислокация также образуется при неполном сдвиге кристалла. Винтовая дислокация в отличие от линейной параллельна направлению сдвига.

Дислокации образуются в металле при кристаллизации. Они влияют на скорость фазовых превращений, рекристаллизацию и на механические свойства материалов. С увеличением числа дислокаций и уменьшением их подвижности прочность металлов увеличивается в несколько раз.

Поверхностные дефекты. К этому виду дефектов относят большеугловые и малоугловые границы, дефекты упаковки, границы двойников.

Большинство применяемых в промышленности металлических материалов являются поликристаллическими, т.е. состоят из большого числа мелких зерен. Размеры зерен (в поперечнике) составляют от 1–2 мкм до 300–500 мкм. Каждое зерно состоит в свою очередь из субзерен или блоков. Кристаллическая решетка блока имеет относительно правильное строение. Ориентация кристаллических решеток соседних блоков различна. Блоки сопрягаются друг с другом за счет участков повышенной дефектности. Угол разориентировки составляет несколько градусов (до 5 °). Поэтому границы между блоками называют малоугловыми. Границы между зернами называют большеугловыми, так как разориентировка кристаллографических плоскостей составляет десятки градусов. Граница представляет собой переходный слой толщиной 1–5 нм, в котором значительно нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей.

Поверхностные дефекты влияют на механические и физические свойства металлов. Особенно значительно влияние границ зерен. С уменьшением размера зерен увеличивается протяженность границ. Чем мельче зерно, тем выше вязкость и меньше опасность хрупкого разрушения.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте характеристику металлической связи.
2. Опишите основные виды кристаллических решеток металлов.
3. Что такое аллотропия?
4. Какие виды дефектов существуют в кристаллах?

3. ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Из известных в настоящее время 109 элементов 86 являются металлами. В табл. 1 приведена Периодическая система элементов Менделеева, в которой элементы, относящиеся к металлам, выделены жирным шрифтом.

В соответствии с местом, занимаемым в Периодической системе элементов, различают металлы главных и побочных подгрупп. Металлы главных подгрупп называют непереходными. Эти металлы характеризуются тем, что в их атомах происходит последовательное заполнение s- и p-электронных оболочек.

Типичными металлами являются **s-элементы** (щелочные Li, Na, K, Rb, Cs, Fr и щелочно-земельные металлы Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Данные металлы расположены в Ia и IIa подгруппах (т.е. в главных подгруппах I и II групп). Этим металлам отвечает конфигурация валентных электронных оболочек ns^1 или ns^2 (n – главное квантовое число).

К **p-металлам** относятся элементы IIIa (Al, Ga, In, Tl), IVa (Ge, Sn, Pb), Va (Sb, Bi) и VIa (Po) групп с главными квантовыми числами 3, 4, 5, 6. Данным металлам отвечает конфигурация валентных электронных оболочек ns^2p^z (z может принимать значение от 1 до 4 и равно номеру группы минус 2).

В атомах металлов побочных подгрупп, называемых переходными металлами, происходит застраивание d- и f-оболочек, в соответствии с чем их делят на d-группу и две f-группы: лантаноиды и актиноиды.

К переходным металлам относят 37 элементов d-группы и 28 металлов f-группы. К **металлам d-группы** относят элементы Ib (Cu, Ag, Au), IIb (Zn, Cd, Hg), IIIb (Sc, Y, La, Ac), IVb (Ti, Zr, Hf, Db), Vb (V, Nb, Ta, J), VIb (Cr, Mo, W, Rf), VIIb (Mn, Tc, Re, Bh) и VIII групп (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Rt, Hn, Mt, Db, J, Rf, Bh, Hn, Mt). Этим элементам отвечает конфигурация $3d^z4s^2$. Исключения составляют некоторые атомы, в том числе атомы хрома с полузаполненной $3d^5$ -оболочкой ($3d^54s^1$) и меди – с полностью заполненной $3d^{10}$ -оболочкой ($3d^{10}4s^1$).

К **металлам f-группы** относят 14 лантаноидов (от Ce до Lu) и 14 актиноидов (от Th до Lr).

Таблица 1

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Период	Группа																					
	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII b			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa				
1	H																H	He				
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7	Fr	Ra	Ac**	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt													

* Лантаноиды

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

** Актиноиды

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Существует и техническая классификация металлов. Обычно выделяют следующие группы: **черные металлы** (Fe); **тяжелые цветные металлы** (Cu, Pb, Zn, Ni, Sn, Co, Sb, Bi, Hg, Cd), **легкие металлы** с плотностью менее 5 г/см^3 (Al, Mg, Ca и т.д.), **драгоценные металлы** (Au, Ag и платиновые металлы) и **редкие металлы** (Be, Sc, In, Ge и некоторые другие).

Вопросы для самоконтроля

1. Где расположены металлы в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева?
2. Какие металлы относятся к s-, p- и d-элементам?
3. Приведите конфигурацию электронных оболочек s-, p- и d-металлов.

4. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

4.1. Возникновение электродного потенциала металла

Электроны в металле занимают энергетические уровни, образующие зоны. Эти зоны расположены ниже уровня энергии свободного электрона. Если мы хотим удалить электрон из металла, т.е. перенести его от нижнего края зоны проводимости до уровня свободного электрона, мы должны затратить работу. Эта работа называется внешней работой выхода электрона [3–6].

Если два разных металла приведены в тесное соприкосновение – контакт, то определенное количество электронов переходит от того металла, у которого **работа выхода** меньше, к тому, у которого она больше, в результате чего один металл зарядится отрицательно, а другой – положительно. Это явление лежит в основе возникновения **контактной разности потенциалов**.

Погрузим теперь металл в любой раствор электролита или в воду. Кристаллическая решетка металлов образована катионами, между которыми движутся нелокализованные электроны. Характер взаимодействия полярных молекул воды (растворителя) с катионами решетки металла зависит от энергии его кристаллической решетки (энергии сублимации и ионизации атомов) и **энергии гидратации его ионов**. При этом возможны два случая.

1-й случай. Если энергия гидратации ($E_{\text{гидр}}$) больше энергии кристаллической решетки ($E_{\text{кр.р.}}$), то более вероятен процесс отрыва от поверхности металла положительных ионов, которые взаимодействуют с полярными молекулами воды и в гидратированном состоянии переходят в раствор. Поверхность металла приобретает отрицательный заряд, а слой раствора, примыкающий к ней, – положительный.

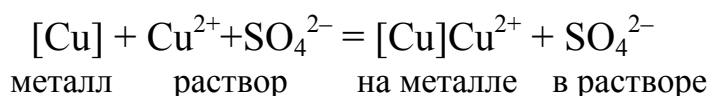
Удаление первых катионов сопровождается меньшей затратой энергии, чем удаление последующих, так как поверхность металла уже приобрела отрицательный заряд. По мере увеличения концентрации катионов в растворе у поверхности вероятность выхода ионов из металла уменьшается, а вероятность входа их в металл (адсорбция) из раствора увеличивается. Если скорости этих процессов сравниваются, то устанавливается динамическое равновесие на границе металл-раствор. Между отрицательно заряженным металлом и положительно заряженным раствором возникает **двойной элек-**

трический слой, строение которого напоминает строение конденсатора, между обкладками которого существует разность потенциалов, называемый в электрохимии **равновесный потенциал**. Согласно Конвенции Международного союза химиков потенциалу условились приписывать тот знак, который возникает на поверхности металла в двойном электрическом слое. Схематически этот процесс можно изобразить так: окисление



Такое поведение металла в растворе электролита характерно для активных металлов (Mg, Zn, Fe, Ni...).

2-й случай. Если энергия гидратации будет меньше энергии кристаллической решетки металла (это характерно для неактивных металлов: Cu, Hg, Bi), то преобладает процесс адсорбции катионов из раствора на поверхности электрода, заряжая его положительно; раствор же заряжается отрицательно за счет избытка анионов соли. На границе двух фаз металл-электролит также возникает двойной электрический слой с определенным электродным потенциалом. На примере медной пластины в растворе сульфата меди процесс схематично можно изобразить следующим образом:



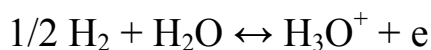
4.2. Измерение стандартного потенциала металла.

Электроды сравнения

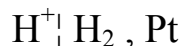
Непосредственно измерить абсолютную величину потенциала электрода в настоящее время не представляется возможным. Ее измеряют относительно величины другого электрода – **электрода сравнения**, потенциал которого принято считать постоянным при стандартных условиях.

В электрохимии в качестве электрода сравнения используют водородный электрод, потенциал которого условно принят за нуль. Он состоит из платиновой пластины, покрытой платиновой чернью и погруженной в раствор H_2SO_4 , где $[H^+] = 1$ моль/л, давление газообразного водорода 101,325 кПа, температура 25 °С.

На границе раздела фаз устанавливается равновесие:



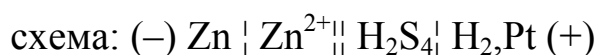
Схему водородного электрода обозначают так:



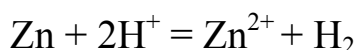
Потенциал водородного электрода, погруженного в менее концентрированный раствор ионов H^+ будет отрицательным, а в более концентрированный раствор – положительным.

Если составить электрическую цепь из водородного электрода и пластины металла, опущенной в раствор своей соли, где концентрация ионов металла равна 1 моль/л при стандартных условиях, то возникшая разность потенциалов – **электродвижущая сила (ЭДС)** будет являться величиной **стандартного электродного потенциала металла (E_0)**.

Например: цинковая пластина опущена в 1 М раствор своей соли и соединена со стандартным водородным электродом:



В элементе осуществляется реакция:

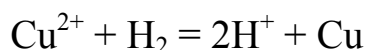


Электроны по внешней цепи движутся от цинкового к водородному электроду. Стандартный электродный потенциал цинкового электрода равен $-0,763 \text{ В}$.

Взяв в качестве электрода медь при тех же условиях в сочетании со стандартным водородным электродом, получим электрическую цепь из двух полуэлементов, которую можно изобразить в виде схемы:



Его ЭДС, а следовательно, и стандартный электродный потенциал (E_0) меди равны $+0,34 \text{ В}$. В этом случае протекает реакция



а электроны во внешней цепи движутся от водородного электрода к медному.

Потенциал (E) каждого электрода зависит от природы металла, концентрации (C , моль/л) его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается **уравнением Нернста**:

$$E = E_0 + RT/nF \ln C$$

или при температуре 298 К

$$E = E_0 + 0,059/n \lg C,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль К; T – температура в Кельвинах; n – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль.

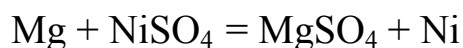
4.3. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов (ряд напряжений)

Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов (E_0), получают ряд стандартных электродных потенциалов металлов **в водных растворах** или ряд напряжений металлов.

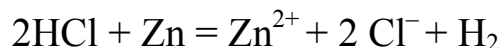
Ряд напряжений (табл. 2) характеризует:

1. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность металла и тем ниже окислительная способность его ионов.

2. Каждый предыдущий металл, т.е. расположенный в ряду напряжения левее или имеющий меньший стандартный потенциал, вытесняет последующие металлы из водных растворов их солей. Например:



3. Все активные металлы, имеющие стандартный потенциал меньше 0,0 В, т.е. расположенные в ряду до водорода, вытесняют водород из кислот, где он выполняет функцию окислителя (разбавленная и концентрированная соляная кислота и разбавленная серная кислота):



4. Большой энергией гидратации иона Li (–515 кДж/г-ат) обуславливается высокоотрицательное значение его потенциала ($E_0 = -3,045$ В) (см. табл. 2).

Необходимо отметить, что данный ряд напряжений применим только к водным растворам. В растворах других растворителей данный ряд напряжений будет иметь другую последовательность.

Таблица 2

**Стандартные электродные потенциалы (E) некоторых металлов
в водном растворе их солей**

Элемент	Электродный процесс	Потенциал, В
Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,02
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,92
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2,92
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,84
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,713
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,38
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66
V	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{V}$	-1,186
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,05
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,763
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,44
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,41
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,402
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,28
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,25
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,140
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126
H_2	$\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{H}_2$	0,0
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,34
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,799
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,85
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1,30
Au	$\text{Au}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Au}$	1,50

Вопросы для самоконтроля

1. Какими факторами обусловлено возникновение электродного потенциала?
2. Каким образом измеряется электродный потенциал металлов?
3. От каких факторов зависит электродный потенциал?
4. Что характеризует ряд напряжений металлов?

5. ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Химические свойства элементов определяются их положением в Периодической системе элементов Менделеева [3–6]. Так, металлические свойства сверху вниз в группе возрастают, что обусловлено уменьшением силы взаимодействия между валентными электронами и ядром вследствие увеличения радиуса атома и за счет возрастания экранирования электронами, расположенными на внутренних атомных орбиталях. Это приводит к облегчению ионизации атома. В периоде металлические свойства уменьшаются слева направо, так как это связано с увеличением заряда ядра и тем самым с увеличением прочности связи валентных электронов с ядром.

В химическом отношении атомы всех металлов характеризуются сравнительной легкостью отдачи валентных электронов (т.е. малой величиной энергии ионизации) и низким значением **сродства к электрону** (т.е. малой способностью удерживать избыточные электроны). Как следствие этого, – низкое значение **электроотрицательности**, т.е. способность образовывать только положительно заряженные ионы и проявлять в своих соединениях только положительную степень окисления. В связи с этим металлы в свободном состоянии являются восстановителями.

Восстановительная способность разных металлов неодинакова. Для реакций в водных растворах она определяется значением стандартного электродного потенциала металла (т.е. положением металла в ряду напряжений (см. табл. 2) и концентрацией (активностью) его ионов в растворе.

Общие химические свойства s-, p-, d- и f-металлов приведены ниже.

Взаимодействие металлов с элементарными окислителями (F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , S и т.д.). Например, реакция с кислородом, как правило, протекает следующим образом:



где n – валентность металла.

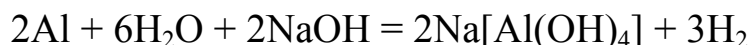
Взаимодействие металлов с водой. Металлы, обладающие стандартным потенциалом менее $-2,71$ В, вытесняют водород из воды на холоде с образованием гидроксидов металлов и водорода.

Металлы со стандартным потенциалом от $-2,7$ до $-1,23$ В вытесняют водород из воды при нагревании:



Остальные металлы с водой не реагируют.

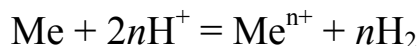
Взаимодействие с щелочами. С щелочами могут реагировать металлы, дающие амфотерные оксиды, и металлы, обладающие высокими степенями окисления, в присутствии сильного окислителя. В первом случае металлы образуют анионы своих кислот. Так, реакция взаимодействия алюминия с щелочью запишется уравнением:



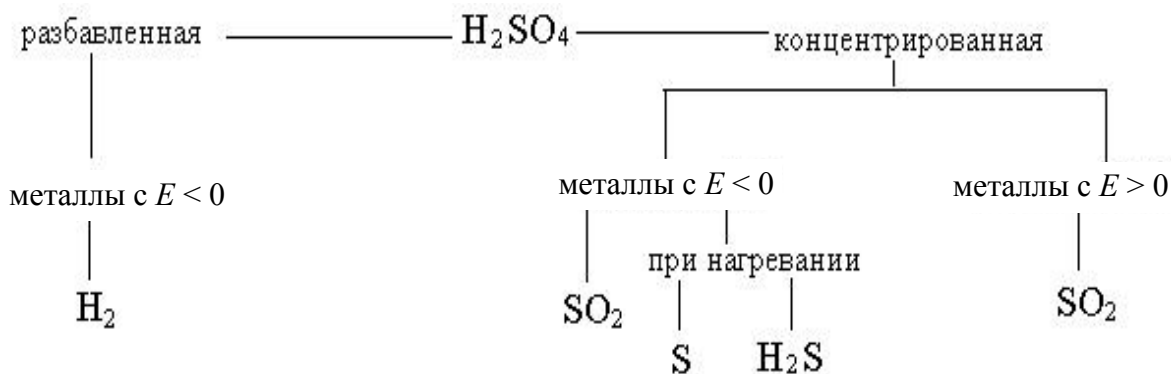
в котором лигандом является ион гидроксида. Во втором случае образуются соли, например K_2CrO_4 .

Взаимодействие металлов с кислотами. С кислотами металлы реагируют по-разному в зависимости от численного значения стандартного электродного потенциала (E) (т.е. от положения металла в ряду напряжений) и окислительных свойств кислоты:

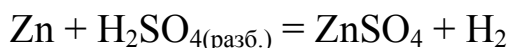
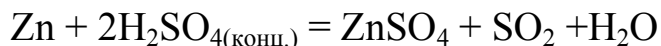
– в растворах галогеноводородов и разбавленной серной кислоты окислителем является только ион H^+ , и поэтому с этими кислотами взаимодействуют металлы, стандартный потенциал которых меньше стандартного потенциала водорода:



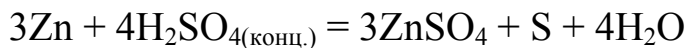
– концентрированная серная кислота растворяет почти все металлы независимо от положения их в ряду стандартных электродных потенциалов (кроме Au и Pt). Водород при этом не выделяется, так как функцию окислителя в кислоте выполняет сульфат-ион (SO_4^{2-}). В зависимости от концентрации и условий проведения опыта сульфат-ион восстанавливается до различных продуктов, что иллюстрирует схема:



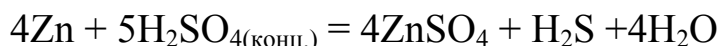
Так, цинк в зависимости от концентрации серной кислоты и температуры реагирует следующим образом:



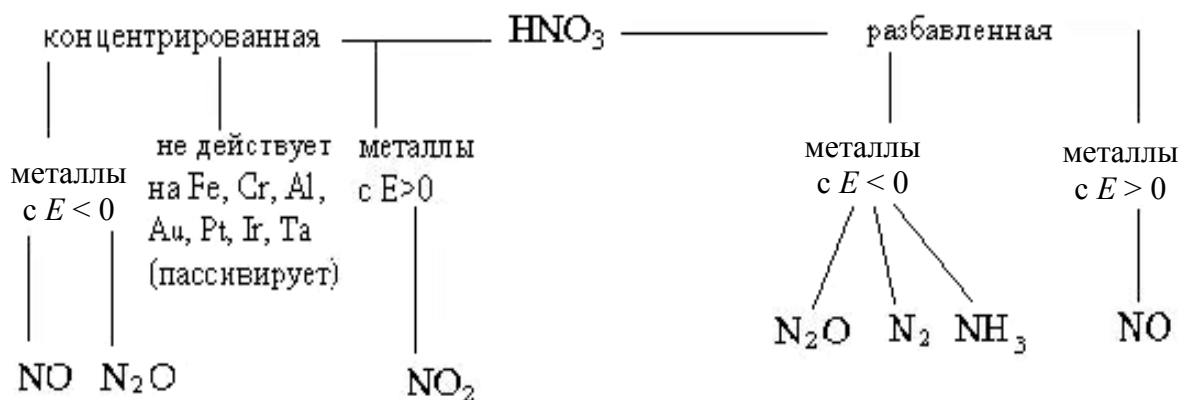
– при нагревании



– при очень высокой температуре



– в разбавленной и концентрированной азотной кислоте функцию окислителя выполняет нитрат-ион (NO_3^-), поэтому продукты восстановления зависят от степени разбавления азотной кислоты и активности металлов. В зависимости от концентрации кислоты, металла (величины его стандартного электродного потенциала) и условий проведения опыта нитрат-ион восстанавливается до различных продуктов, что иллюстрирует схема:



Так, кальций в зависимости от концентрации азотной кислоты реагирует следующим образом:



Взаимодействие металлов друг с другом. При высоких температурах металлы способны реагировать друг с другом с образованием сплавов. Сплавы могут быть твердыми растворами и химическими (интерметаллическими) соединениями (Mg_2Pb , SnSb , Na_3Sb_8 , Na_2K и др.).

5.1. Общие химические свойства s- и p-металлов

Типичными металлами являются s-элементы (щелочные и щелочноземельные металлы). S-металлы являются элементами IA и IIA групп (т.е. I и II группы, главные подгруппы). К p-металлам относятся элементы IIIA, IVA, VA групп с главными квантовыми числами 3, 4, 5, 6.

Общая характеристика s- и p-металлов

s-металлы

Для данных металлов характерно:

- а) металлы имеют на внешнем уровне 1–2 электрона, поэтому проявляют постоянные степени окисления +1, +2;
- б) оксиды этих элементов носят основной характер (исключение – бериллий, так как малый радиус иона придает ему амфотерные свойства);
- в) гидриды имеют солеобразный характер и образуют ионные кристаллы;
- г) возбуждение электронных подуровней возможно только у металлов IIA группы с последующей Sp-гибридизацией орбиталей.

p-металлы

Для данных металлов характерно:

- а) образование химических связей осуществляется s- и p-электронами в процессе их возбуждения и гибридизации (Sp- и Spd), однако сверху вниз по группам способность к гибридизации падает;
- б) оксиды p-металлов амфотерные или кислотные (основные оксиды только у In и Tl);
- в) гидриды p-металлов имеют полимерный характер $(AlH_3)_n$ или газообразный (SnH_4 , PbH_4 и т.д.), что подтверждает сходство с неметаллами, открывающими эти группы.

Свойства щелочных металлов (элементы IA-группы). К этой группе s-металлов относятся следующие элементы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr.

На валентном уровне атомов щелочных металлов содержится по одному электрону (ns^1). В соединениях эти металлы проявляют единственную степень окисления (+1). Электроотрицательность щелочных металлов очень низка, что обуславливает их существование

в виде однозарядных катионов. По химическим свойствам эти элементы являются типичными металлами, кристаллы их солей и бинарных соединений – ионные, их оксиды и гидроксиды имеют сильно щелочной характер.

При сгорании на воздухе щелочные металлы образуют различные кислородные соединения с увеличивающимся содержанием кислорода от Li к Cs:

литий – Li_2O – оксид лития,

натрий – Na_2O_2 – пероксид натрия.

На холоде у всех элементов образуются оксиды Me_2O . Эти оксиды – типичные основные оксиды. При взаимодействии с водой они образуют гидроксиды



которые хорошо растворимы в воде и полностью диссоциированы, что создает сильно щелочную среду



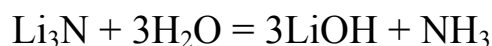
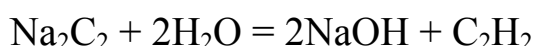
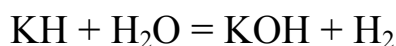
Катионы щелочных металлов окрашивают пламя газовой горелки в различные цвета:

Li^+ – темно-красный,

Na^+ – желтый,

K^+ , Rb^+ , Cs^+ – сине-фиолетовый.

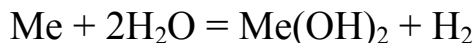
Щелочные металлы образуют много бинарных соединений, в том числе Me_3N – нитриды, MeH – гидриды, Me_2C_2 – карбиды. Все они энергично разлагаются водой:



Свойства элементов IIА-группы. В эту группу Периодической системы входят следующие элементы: Be – бериллий, Mg – магний и **щелочноземельные металлы**: Ca – кальций, Sr – стронций, Ba – барий и Ra – радий.

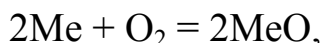
На валентном уровне элементов IIА-группы – два электрона (общая электронная конфигурация ns^2), характерная степень окисления +2, электроотрицательность у бериллия достаточно высока (1,47), что обуславливает амфотерное поведение бериллия и типично металлическое у остальных элементов.

Все металлы в свободном виде менее реакционноспособны по сравнению с щелочными металлами, химическая активность увеличивается с ростом порядкового номера. Например, бериллий и магний устойчивы по отношению к воде, тогда как остальные щелочно-земельные металлы реагируют с ней



где Me – Ca, Ra или Ba.

Наблюдается увеличение восстановительных свойств от бериллия к радю. Все металлы обладают большим сродством к неметаллам; с кислородом они образуют оксиды



с водородом – гидриды MeH_2 , с азотом – нитриды Me_3N_2 , с галогенами – галогениды $\text{Me}\Gamma_2$, а с серой – сульфиды MeS .

Оксиды и гидроксиды проявляют основные (кроме бериллия) свойства, растворимость в воде $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ велика, и их относят к щелочам. Растворимые в воде соли щелочно-земельных металлов гидролизу по катиону не подвергаются. Катионы этих металлов окрашивают пламя газовой горелки в различные цвета:

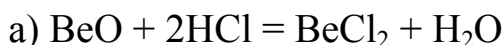
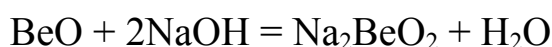
Ca^{2+} – темно-оранжевый,

Sr^{2+} – темно-красный,

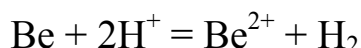
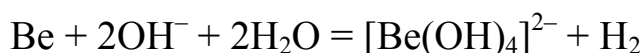
Ba^{2+} – светло-зеленый.

Поэтому их хлориды и нитраты используют в пиротехнических составах для фейерверков.

Оксид и гидроксид бериллия – типично амфотерные соединения:



Химические свойства бериллия сильно напоминают свойства алюминия. Бериллий переводится в раствор и кислотами, и щелочами:

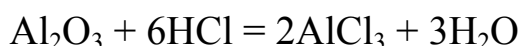


Свойства р-металлов IIIA-группы. К этой группе металлов относятся следующие элементы: Al – алюминий, Ga – галлий,

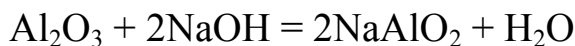
In – индий и Tl – таллий. Эти металлы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня атомов ns^2np^1 , поэтому наиболее характерной для них является степень окисления +3.

Сверху вниз по группе возрастает металлический характер элементов. Al, Ga, In – амфотерные элементы, Tl – металл, для которого наиболее характерной является степень окисления +1, его оксид и гидроксид носят основной характер.

Оксид алюминия Al_2O_3 – типичный амфотерный оксид (минерал – корунд, техническое название – глинозем), который образует два типа солей. При взаимодействии с кислотами, например с хлороводородной кислотой, оксид алюминия образует хлориды



При сплавлении с гидроксидом натрия образуется $NaAlO_2$ (метаалюминат натрия)

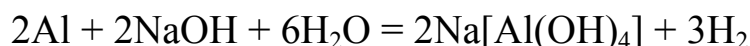
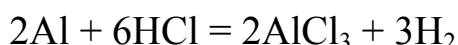


Алюминаты могут иметь различное строение: $NaAlO_2$ – метаалюминат натрия, Na_3AlO_3 – ортоалюминат натрия.

При растворении в щелочах образуются гидроксоалюминаты:

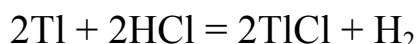


В обычном состоянии алюминий покрыт оксидной пленкой и пассивен, но так как оксид алюминия амфотерен и реагирует и с кислотами, и с щелочами, через некоторое время начинается активное растворение алюминия в обоих типах сред:



Азотная кислота, являясь сильным окислителем, пассивирует алюминий.

Галлий и индий реагируют с кислотами и щелочами так же, как и алюминий, а таллий, обладая основными свойствами, растворяется только в кислотах



Таллий хорошо растворяется в «царской водке» (смесь одного объема концентрированной азотной и трех объемов концентрированной хлороводородной кислот), но степень его окисления равна +1.

Свойства р-металлов IVA-группы. Олово и свинец. В IVA-группу Периодической системы входят: углерод, кремний, герма-

ний, олово и свинец. Электронная конфигурация внешнего уровня их атомов ns^2np^2 , поэтому в соединениях эти элементы проявляют степени окисления +2 и +4.

Сверху вниз по группе металлические свойства возрастают, и поэтому олово и свинец относят к типичным р-металлам, для которых наиболее характерна степень окисления +2.

С водородом олово и свинец образуют нестойкие газообразные соединения SnH_4 и PbH_4 , последний из которых в чистом виде не получен.

С разбавленными кислотами олово реагирует очень медленно, что объясняется большим затруднением выделения водорода на этом металле. Свинец сильно пассивируется серной кислотой, образуя труднорастворимую соль сульфат свинца $PbSO_4$, и в меньшей степени пассивируется хлороводородной (соляной) кислотой.

Диоксид свинца PbO_2 обладает сильными окислительными свойствами. Например, в азотнокислой среде окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- :



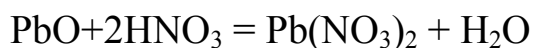
Оксиду олова (+4) SnO_2 соответствует оловянная кислота H_2SnO_3 . Известны две ее модификации: α – оловянная и β – оловянная кислоты. α – оловянная кислота легко растворяется в кислотах и щелочах, β – оловянная не растворяется ни в тех, ни в других.

Оксиду свинца PbO_2 соответствуют орто- (H_4PbO_4) и метасвинцовые (H_2PbO_3) кислоты. Так, сурик Pb_3O_4 можно рассматривать как соль ортосвинцовой кислоты Pb_2PbO_4 .

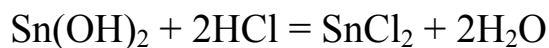
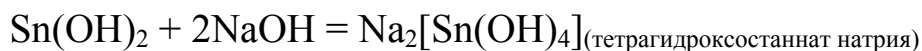
Оксиды PbO и SnO амфотерны, т.е. они могут реагировать со щелочами



и кислотами



Гидроксиды олова $Sn(OH)_2$ и свинца $Pb(OH)_2$ также амфотерны и реагируют и с кислотами, и с щелочами:

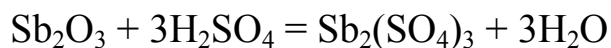
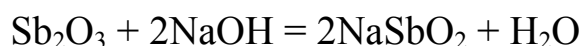


Свойства р-элементов VA-группы, имеющие металлический характер. В VA-группу Периодической системы входят следующие р-элементы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут.

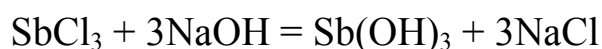
Всем этим элементам соответствует общая электронная формула ns^2np^3 . Сверху вниз по группе уменьшаются неметаллические свойства элементов, и сурьма, и висмут приобретают металлические свойства, хотя металлами в полном смысле этого слова их назвать нельзя.

Bi и Sb образуют много соединений преимущественно со степенью окисления +3, но особой химической активности не проявляют. Гидриды p-металлов VA-группы SbH_3 , BiH_3 – газообразные неустойчивые соединения. Строение их приближается к строению аммиака, но полярность значительно меньше. Эти соединения очень ядовиты.

Оксиды p-металлов получают непосредственно при нагревании. Оксид сурьмы Sb_2O_3 – типичный амфотерный оксид, с преобладанием основных свойств. Оксид висмута Bi_2O_3 с щелочами не реагирует, но растворяется в азотной и горячей концентрированной серной кислотах:



Сурьмянистая кислота или гидроксид сурьмы $Sb(OH)_3$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли сурьмы



Осадок легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах.

5.2. Химические свойства d-металлов

Все переходные элементы можно подразделить на три основные группы:

- а) группа d-элементов;
- б) лантаниды;
- в) актиниды.

Группа d-элементов состоит из металлов, у которых заполняются d-оболочки предвнешнего энергетического уровня. По положению в Периодической системе их можно объединить в ряды: первый – d-элементы четвертого периода; второй – пятого; третий – шестого периода (тяжелые металлы).

Эти элементы обладают некоторыми общими свойствами:

- 1) все они образуют сплавы между собой и другими металлами;
- 2) наличие частично заполненных электронных оболочек обуславливает способность d-металлов образовывать парамагнитные соединения;

3) в химических реакциях они проявляют переменную валентность (за немногими исключениями), а их ионы и соединения, как правило, окрашены;

4) в химических соединениях d-элементы электроположительны. «Благородные» металлы, обладая высоким положительным значением стандартного электродного потенциала ($E > 0$), взаимодействуют с кислотами необычным образом;

5) ионы d-металлов имеют вакантные атомные орбитали валентного уровня (ns, np, (n-1)d), поэтому они проявляют акцепторные свойства, выступая в качестве центрального иона в координационных (комплексных) соединениях.

Переходные металлы первого ряда отличаются от элементов главных подгрупп тем, что их свойства при движении по периоду от группы к группе меняются гораздо менее резко, чем свойства элементов главных подгрупп. Это связано со строением атома. От скандия до цинка с увеличением заряда ядра происходит последовательное заполнение электронами 3d-оболочки, при этом происходит так называемое d-сжатие, радиус атома монотонно уменьшается от $1,64 \cdot 10^{-10}$ м у скандия до $1,39 \cdot 10^{-10}$ м у цинка. С ростом числа электронов на 3d-подуровне энергия ионизации первого электрона возрастает (от 6,54 у скандия до 9,39 эВ у цинка). Однако относительно низкая величина энергии отрыва двух электронов с s-подуровня способствует образованию ионов с зарядом +2. Увеличиваются потенциальные возможности атомов к образованию все большего числа ковалентных связей. Этим элементам отвечает конфигурация $3d^n 4s^2$. Исключения составляют атомы хрома с полузаполненной 3d⁵-оболочкой ($3d^5 4s^1$) и меди – с заполненной 3d¹⁰-оболочкой ($3d^{10} 4s^1$).

Исходя из этого можно установить некоторые закономерности в свойствах этих элементов и их соединений:

1. Предпочтительное состояние окисления в ионных соединениях будет +2.

2. При переходе от титана к марганцу наибольшая степень окисления соответствует общему числу электронов, расположенных на d- и внешнем s-орбиталях в атоме. Устойчивость высшего состояния окисления уменьшается от Ti^{+4} до Mn^{+7} . После марганца, т.е. у Fe, Co, Ni, состояния с наибольшей степенью окисления (Fe^{+6} , Co^{+4}) получить трудно из-за роста эффективного заряда ядра.

3. В первом ряду с увеличением максимальной степени окисления оксиды и гидроксиды металлов изменяют свой характер

от основных через амфотерные к кислотным. Так, скандий Sc (III) образует гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$, титан (IV) – амфотерное соединение $\text{Ti}(\text{OH})_4$ или H_4TiO_4 , а ванадий (V), хром (VI) и марганец (VII) образуют соответствующие кислоты HVO_3 , H_2CrO_4 и HMnO_4 . В галогенидах этих металлов характер связи становится ковалентным и возрастает склонность этих солей к гидролизу. Так, при растворении хлорида хрома CrCl_3 в воде протекает реакция гидролиза:



и раствор становится кислым из-за наличия хлороводородной кислоты (HCl).

4. Один и тот же элемент может образовывать несколько соединений с разной степенью окисления (табл. 3).

Таблица 3

**Известные и устойчивые степени окисления металлов
первого переходного ряда**

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	
	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+		
		5+	5+	5+	5+	5+			
			6+	6+	6+				
				7+					

П р и м е ч а н и е. Жирным шрифтом обозначены наиболее устойчивые степени окисления, а обычным шрифтом – устойчивые в отсутствии кислорода или воды.

5. Так, марганец, степень окисления которого изменяется от +2 до +7, может образовывать следующие оксиды: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 и Mn_2O_7 . По мере возрастания степени окисления металлов их оксиды и гидроксиды приобретают более кислый характер.

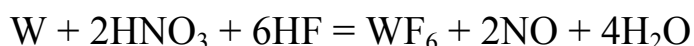
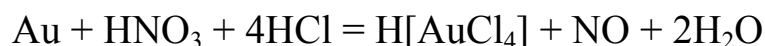
6. Все элементы первого ряда, кроме меди, имеют отрицательные значения стандартного электродного потенциала, поэтому растворяются в обычных и сильных кислотах. Некоторые металлы пассивируются (т.е. не растворяются) под действием кислот-окислителей: хром и кобальт пассивируются под действием концентрированной азотной кислоты, а железо – в концентрированных азотной и серной кислотах.

Переходные элементы второго и третьего рядов по своим химическим свойствам, в общем, напоминают элементы соответст-

вующих групп первого ряда переходных элементов, но вместе с тем отличаются от них существенными особенностями:

1. Заполнение 4f-орбитали у металлов третьего ряда сопровождается равномерным уменьшением размеров атомов и ионов и называется это лантанидным сжатием. В связи с этим при переходе от второго к третьему ряду переходных элементов, несмотря на увеличение числа электронов и главного квантового числа внешнего уровня, размеры атомов практически мало изменяются. Поэтому атомные и ионные радиусы двух более тяжелых металлов каждой группы почти одинаковы, а радиусы атомов первого ряда значительно меньше.

2. У металлов второго и третьего рядов переходных элементов (тяжелые металлы) высшие степени окисления более устойчивы, чем у элементов первого ряда. Так, Mo, W, Tc, и Re в высших валентных состояниях, например, MoO_4^{2-} , не отличаются склонностью к переходу в восстановленное состояние, тогда как аналоги соединений элементов первого ряда являются сильными окислителями (CrO_4^{2-}). У тяжелых элементов часто встречаются такие соединения, как OsO_4 , RuO_4 , WCl_6 , PtF_6 , не имеющие аналогов среди элементов первого ряда. В химии элементы второго и третьего рядов степени окисления +2 и +3 не имеют большого значения. По химической активности тяжелые переходные металлы в целом уступают металлам первого ряда. Так, вольфрам и золото реагируют с концентрированной азотной кислотой в присутствии галогенидных кислот следующим образом:

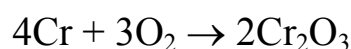
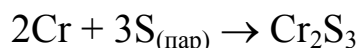
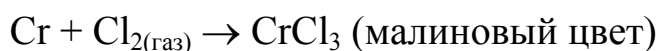
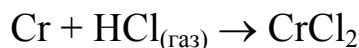


3. Переходные металлы второго и третьего рядов образуют по несколько оксидов с различными степенями окисления, но связь металл – кислород более ковалентная, чем в оксидах элементов первого ряда.

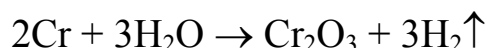
4. Важной особенностью некоторых тяжелых переходных металлов является их склонность к образованию полиядерных соединений. Например, при подкислении хромат-ион (CrO_4^{2-}) способен димеризоваться с образованием дихромат-иона ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), в случае молибдатов и вольфраматов ионы легко полимеризуются с образованием в растворе различных полианионов $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ и $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$.

Свойства металлического хрома (...3d⁵4s¹). Простое вещество хром представляет собой блестящий на изломе серебристый металл, который хорошо проводит электрический ток, имеет высокую температуру плавления (1890 °С) и кипения (2430 °С), большую твердость (в присутствии примесей очень чистый хром мягок) и плотность (7,2 г/см³).

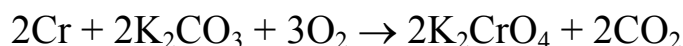
При обычной температуре хром устойчив к действию элементарных окислителей и воде благодаря плотной окисной пленке. При высоких температурах хром взаимодействует с кислородом и другими окислителями:



С металлами при сплавлении хром образует интерметаллиды (FeCr₂, CrMn₃). При 600 °С хром взаимодействует с парами воды:



В присутствии окислителей хром реагирует с K₂CO₃:



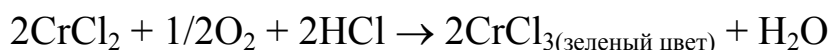
В электрохимическом отношении металлический хром близок к железу:

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^\circ} = -0,44 \text{ В}; \quad E^\circ_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^\circ} = -0,86 \text{ В}; \quad E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^\circ} = -0,71 \text{ В}.$$

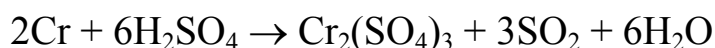
Поэтому он может растворяться в неокисляющих (по аниону) минеральных кислотах, таких как галогеноводородные:

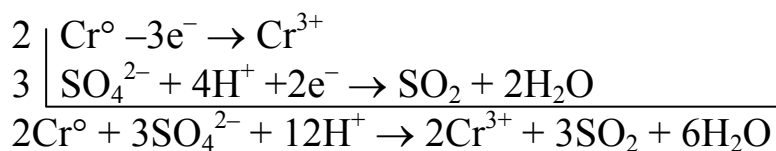


На воздухе идет быстро следующая стадия:



Окисляющие (по аниону) минеральные кислоты растворяют хром до трехвалентного состояния:





В случае с $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ происходит пассивация хрома: на поверхности образуется прочная пленка оксида – и металл не реагирует с кислотой (пассивный хром имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал = + 1,3 В).

Основная область применения хрома – металлургия: создание хромистых сталей. Так, в инструментальную сталь вводят 3–4 % хрома, шарикоподшипниковая сталь содержит 0,5–1,5 % хрома, в нержавеющей стали (один из вариантов): 18–25 % хрома, 6–10 % никеля, < 0,14 % углерода, ~0,8 % титана, остальное – железо.

Свойства металлического железа (...3d⁶4s²). Железо – белый блестящий металл. Образует несколько кристаллических модификаций, устойчивых в определенном температурном интервале.

Химические свойства металлического железа определяются его положением в ряду напряжений металлов:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}; \quad E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,036 \text{ В}.$$

При нагревании в атмосфере сухого воздуха железо окисляется:

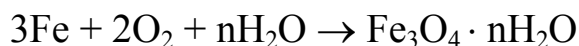


В зависимости от условий и активности неметаллов железо может образовывать металлоподобные (Fe_3C , Fe_3Si , Fe_4N), солеподобные (FeCl_2 , FeS) соединения и твердые растворы (с C, Si, N, B, P, H).

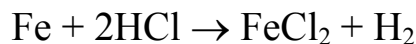
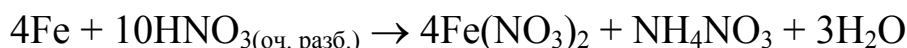
В воде железо интенсивно корродирует:



При недостатке кислорода образуется смешанный оксид Fe_3O_4 :



Разбавленная соляная, серная и азотная кислоты растворяют железо до двухвалентного иона:



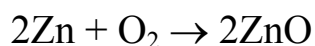
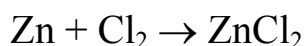
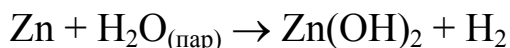
Более концентрированная азотная и горячая концентрированная серная кислоты окисляют железо до трехвалентного состояния (выделяются NO и SO_2 соответственно):



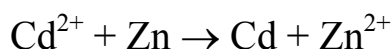
Очень концентрированная азотная кислота (плотность 1,4 г/см³) и серная (олеум) пассивируют железо, образуя на поверхности металла оксидные пленки.

Железо используют для получения железоуглеродистых сплавов. Велико биологическое значение железа, так как оно – составная часть гемоглобина крови. В организме человека содержится около 3 г железа.

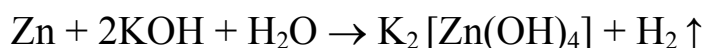
Химические свойства металлического цинка (...3d¹⁰4s²). Цинк – синевато-белый, пластичный и тягучий металл, но выше 200 °С становится хрупким. Во влажном воздухе он покрывается защитной пленкой основной соли ZnCO₃ · 3Zn(OH)₂ или ZnO и дальнейшего окисления не происходит. При высоких температурах взаимодействует:



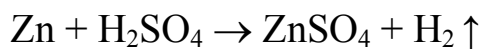
Исходя из величин стандартных электродных потенциалов цинк вытесняет кадмий, который является его электронным аналогом, из солей:



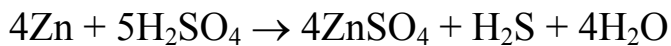
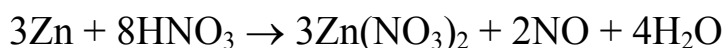
Благодаря амфотерности гидроокиси цинка металлический цинк способен растворяться в щелочах:



В разбавленных кислотах:



В концентрированных кислотах:

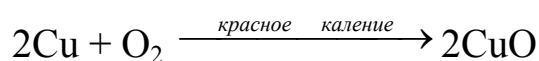
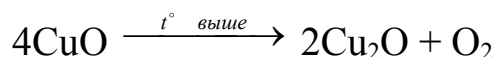


Значительная часть цинка расходуется для цинкования железных и стальных изделий. Широкое промышленное использование имеют сплавы цинка с медью (нейзильбер, латунь). Цинк широко используется при изготовлении гальванических элементов.

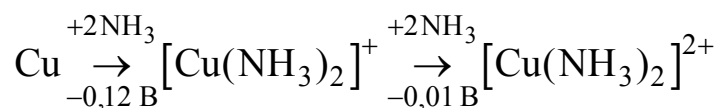
Химические свойства металлической меди (...3d¹⁰4s¹). Металлическая медь кристаллизуется в кубической гранецентрированной кристаллической решетке. Это ковкий мягкий, вязкий металл розового цвета с температурой плавления 1083 °С. Медь находится на втором месте после серебра по электро- и теплопроводности, что обуславливает значение меди для развития науки и техники.

Медь реагирует с поверхности с кислородом воздуха при комнатной температуре, цвет поверхности становится темнее, а в присутствии CO₂, SO₂ и паров воды покрывается зеленоватой пленкой основных солей (CuOH)₂CO₃, (CuOH)₂SO₄.

Медь непосредственно соединяется с кислородом, галогенами, серой:



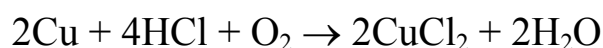
В присутствии кислорода металлическая медь взаимодействует с раствором аммиака при обычной температуре:



Находясь в ряду напряжений после водорода

$$E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = +0,52 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В},$$

медь не вытесняет его из разбавленных соляной и серной кислот. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах:



Бромоводородная кислота (более «мягкая» кислота) может взаимодействовать с медью, давая прочное комплексное соединение Cu(I):



Окисляющие кислоты растворяют медь с переходом ее в двухвалентное состояние:



Со щелочами медь не взаимодействует.

Соли меди реагируют с более активными металлами, и эта окислительно-восстановительная реакция лежит в основе некоторых гальванических элементов:



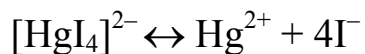
Медь образует с другими металлами большое число интерметаллических соединений. Наибольшую известность и ценность имеют сплавы: латунь Cu–Zn (18–40 % Zn), бронза Cu–Sn (колокольная – 20 % Sn), инструментальная бронза Cu–Zn–Sn (11 % Zn, 3–8 % Sn), **мельхиор** Cu–Ni–Mn–Fe (68 % Cu, 30 % Ni, 1 % Mn, 1 % Fe).

Металлы и особенно d-металлы в водных растворах способны образовывать комплексные соединения. **Комплексные соединения** (координационные соединения) – соединения сложного состава, в которых можно выделить центральный атом (**комплексобразователь**) и непосредственно связанные с ним молекулы или ионы, так называемые **лиганды**, или адденты. Центральный атом и лиганды образуют внутреннюю сферу (комплекс: при написании формул его заключают в квадратные скобки), молекулы или ионы, окружающие комплекс составляют внешнюю сферу.

Например – в комплексном соединении $\text{CoBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кобальт (III) является комплексобразователем или центральным атомом. Его окружают лиганды – отрицательные ионы или нейтральные молекулы, как в данном соединении NH_3 , H_2O . Комплексобразователь (Co) и лиганды (NH_3 , H_2O) составляют внутреннюю сферу комплексного соединения. Общее число лигандов, окружающих комплексобразователя, для кобальта (III) равно шести. За пределами внутренней сферы находится внешняя сфера, в нее входят ионы брома.

Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия и в растворах легко отщепляются подобно ионам сильных электролитов.

Комплексные ионы, будучи устойчивыми, в водных растворах могут в какой-то степени диссоциировать. Этот процесс обратимый и характеризуется константой равновесия, которая называется в данном случае **константой нестойкости комплекса**. Так, для реакции



константа нестойкости комплекса равна

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]} = 1,5 \cdot 10^{-31}.$$

Очевидно, что чем большую устойчивость проявляет комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.

Комплексы металлов достаточно широко используются в промышленности для отмывки теплоэнергетического оборудования от отложений, представляющих собой соли жесткости, в сельском хозяйстве для введения микроэлементов в качестве удобрения, в медицине для введения лекарств или выведения из организма вредных веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяются радиусы и потенциалы ионизации атомов S-металлов с ростом порядкового номера элементов? Дайте объяснение закономерности на основе электронного строения атомов.

2. Почему радиус иона Cu^{2+} меньше радиуса иона K^+ ? Какой из этих ионов обладает большей поляризующей способностью?

3. Как и почему изменяются основные свойства в ряду $\text{LiOH} - \text{CsOH}$; $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$?

4. Рассмотрите особенности строения атомов элементов главной подгруппы третьей группы. Какие валентные состояния характерны для этих элементов? Как изменяются их свойства с увеличением порядкового номера элемента?

5. Какие особенности электронных структур определяют различие химических свойств s- и p-элементов?

6. Что лежит в основе классификации d-элементов на группы аналогов?

7. Почему все d-элементы обладают металлическими свойствами?

8. Почему по-разному изменяются радиусы атомов элементов в группах А и Б?

9. Какие типы реакций определяют химическое «лицо» d-элементов? Ответ увяжите с электронными структурами d-элементов.

10. Какие степени окисления характерны для металлов семейства железа?

11. Охарактеризуйте отношение железа, кобальта и никеля к кислотам.

12. Как изменяется устойчивость к окислению в ряду Fe (II) – Co (II) – Ni (II)? Как изменяется окислительная способность в ряду Fe (III) – Co (III) – Ni (III)?

13. В каких степенях окисления соединения железа, кобальта и никеля наиболее устойчивы?

14. Почему увеличивается энергия ионизации от хрома к вольфраму?

15. Как проявляются окислительные и восстановительные свойства железа, кобальта и никеля в ряду $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{3+} - \text{Ni}^{3+}$ и в ряду $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$?

16. Какие из перечисленных соединений CrCl_2 , CrCl_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ проявляют только восстановительные свойства или только окислительные, а какие – окислительно-восстановительные, т.е. двойственность? Ответ увяжите с закономерностями изменения степеней окисления хрома и строением атома.

17. О чем говорит увеличение электроотрицательности в группе Cr – Mo – W?

18. Почему для соединений хрома характерна переменная валентность?

19. Какой из оксидов группы VIБ $\text{CrO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ проявляет более сильные кислотные и окислительные свойства?

20. По какому признаку объединены марганец, технеций и рений в одну группу аналогов?

21. Какой из ионов в ряду $\text{MnO}_4^- - \text{TcO}_4^- - \text{ReO}_4^-$ является более сильным окислителем и почему?

22. Какое яркое химическое свойство проявляют перманганаты? Какие продукты восстановления дают перманганаты в зависимости от среды?

23. Как изменяются восстановительные и окислительные свойства от марганца к рению и почему? Какова связь этих свойств с электронными структурами атомов металлов?

24. Почему платиновые металлы являются химически инертными?

25. s-элементы группы IA и d-элементы группы IB имеют на внешнем электронном слое по одному s-электрону. В чем заключается причина того, что элементы этих групп значительно отличаются по химическим свойствам?

26. Приведите примеры реакций, которые показывают уменьшение химической активности в группе Cu – Ag – Au.

27. Почему цинк, кадмий и ртуть не проявляют переменной валентности в своих соединениях?

28. Почему кадмий и ртуть имеют близкие орбитальные радиусы, хотя атом ртути имеет на 32 электрона больше, чем кадмий?

29. Запишите реакции, характеризующие амфотерные свойства цинка.

30. Запишите гидролиз солей ZnCl_2 и CdCl_2 . Для какой из солей степень гидролиза выше и почему?

31. Какие соединения называются комплексными? Опишите строение комплексных соединений. Приведите примеры их использования.

6. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ

В производстве часто возникает необходимость определения металла, из которого изготовлена деталь, химического состава сплава или других металлосодержащих изделий.

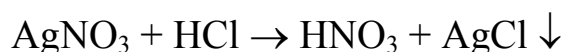
Методы анализа называют химическими, физико-химическими или физическими в зависимости от того, в какой мере определение химического состава вещества данным методом основано на использовании химических реакций или физико-химических и физических свойств металла или процессов.

Существующие химические методы анализа можно условно разделить на качественные (с использованием данных методов осуществляется определение наличие того или иного металла) и количественные, которые обеспечивают определение концентрации металла в образце.

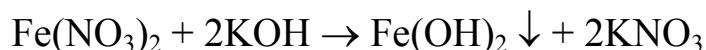
Качественные химические методы анализа металлов основаны на предварительном растворении металла и последующем проведении ионных реакций, в результате которых образуются нерастворимые соединения, комплексные соединения или происходят окислительно-восстановительные реакции с изменением цвета раствора.

В качестве реагентов для определения того или иного металла используются следующие групповые реагенты: хлороводородная (соляная) кислота, серная кислота, гидроксид натрия и раствор аммиака.

Ионы Ag^+ , Pb^{+2} , Hg^{+2} образуют с хлороводородной кислотой нерастворимые хлориды, а ионы Pb^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} образуют с серной кислотой или ее солями нерастворимые сульфаты:



Ионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} образуют с гидроксидом натрия или калия гидроксиды, растворимые в избытке щелочи, ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} образуют гидроксиды, не растворимые ни в избытке щелочи, ни в аммиаке:



Ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} образуют гидроксиды, растворимые в аммиаке с образованием комплексных соединений, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ или $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Количественный химический метод анализа позволяет определить концентрацию металла в анализируемом образце. В настоящее время количественные химические методы анализа можно классифицировать следующим образом:

- **гравиметрический метод** основан на получении труднорастворимого соединения, которое содержит определяемый элемент. Отделив осадок, высушив его или прокалив, определяют массу осадка, а затем, зная химический состав осадка, определяют массу анализируемого металла;

- **титриметрический анализ** основан на измерении объема раствора реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым металлом;

- **метод окислительно-восстановительного титрования** основан на определении объема раствора окислителя или восстановителя израсходованного на химическую реакцию с ионом металла.

Физико-химические и физические методы часто называют инструментальными, так как они обычно требуют применения приборов, измерительных инструментов. Принцип определения химического состава любыми методами один и тот же: состав вещества определяется по его свойствам. Дело в том, что каждое вещество, отличающееся от других веществ своим составом и строением, обладает некоторыми индивидуальными, только ему одному присущими свойствами.

Определив свойства неизвестного вещества, можно отождествить его с одним из известных веществ, т.е. опознать, определить неизвестное вещество. Для такого качественного анализа достаточно исследовать несколько характерных аналитических свойств данного вещества или продуктов некоторых его реакций. Очень важно то, что многие свойства веществ могут быть легко использованы для получения сигналов, обнаруживающих эти вещества среди других веществ, так при нагревании вещество испускает лучи, т.е. дает сигнал. Вещество также поглощает излучения, и благодаря этому можно заметить уменьшение интенсивности падающего на него светового сигнала.

В случае количественного анализа нас интересует концентрация анализируемого вещества, т.е. его содержание в единице объема исследуемого раствора. Концентрацию веществ определяют, пользу-

ясь тем, что между ней и значением исходящих от вещества (или поглощаемых им) сигналов всегда существует зависимость. Зная эту зависимость, можно находить концентрацию данного вещества по значению того или иного сигнала, указывающего на его присутствие.

Соотношение между составом и одним из аналитических свойств вещества устанавливают опытным путем и обычно выражают графически в виде градуировочного графика.

Распространение физико-химических методов анализа в первую очередь связано с тем, что эти методы обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка 10^{-5} моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум меньше примерно на пять порядков, т.е. $10^{-9} \div 10^{-10}$ моль/л.

Наибольшее распространение в заводских и научных лабораториях получили фотоколориметрия, спектрофотометрия, спектральный анализ и электрохимические методы.

Колориметрический анализ основан на определении концентрации вещества по интенсивности окраски раствора при переводе определяемой части анализируемого объекта в окрашенное соединение. Для окраски исследуемого вещества используются как органические, так и неорганические реагенты.

Из оптических методов анализа наиболее широкое распространение нашли колориметрические методы, основанные на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор. В колориметрии используется, как правило, длина волны от 400 до 750 нм.

Зависимость между интенсивностью прошедшего света через раствор (J) и концентрацией окрашенного вещества (c), толщиной светопоглощающего раствора (l) и интенсивностью падающего на раствор света (J_0) носит название закон Бугера–Ламберта–Бера и выражается уравнением

$$\lg J_0/J = \varepsilon cl,$$

где ε – коэффициент поглощения света, постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая от его природы.

Величина $\lg J_0/J$ является важной характеристикой окрашенного раствора, ее называют оптической плотностью раствора и обозна-

чают буквой D . Из всего этого следует, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора. Данное соотношение справедливо для разбавленных концентраций растворов (меньше 0,01 М). При более высоких концентрациях закон Бугера–Ламберта–Бера не соблюдается вследствие взаимного влияния частиц на их способность поглощать свет. Закон Бугера–Ламберта–Бера справедлив для монохроматического излучения, тогда как при использовании светофильтра с достаточно широкой областью пропускания наблюдается отклонение от прямолинейности.

Различают визуальные и фотоколориметрические методы измерения оптической плотности раствора. К визуальным методам относятся метод стандартных серий, метод дублирования или титрования и метод уравнивания. При фотоколориметрическом методе анализа световой поток, прошедший через окрашенный раствор, воспринимается фотоэлементом и возникающий при этом электрический ток измеряется чувствительным гальванометром.

Определение концентрации окрашенного вещества методом фотоколориметрии производят методом сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов, методом построения градуировочного графика и методом добавок.

С помощью **спектрального анализа** можно определить элементарный состав вещества по атомным характеристическим спектрам.

К оптическому спектральному анализу относятся эмиссионный и флуоресцентный методы, которые основаны на исследовании спектров испускания, и атомно-абсорбционный метод, основанный на исследовании спектров поглощения.

Возникновение атомных характеристических спектров связано с перестройками атомных электронных оболочек в результате определенных внешних воздействий.

Строение внешних электронных оболочек атомов определяет особенности атомных оптических спектров элементов, отсюда внешние валентные электроны называют также и оптическими электронами. Атомы со сходными внешними электронными оболочками имеют не только сходные химические свойства, но и близкие по строению оптические спектры. Оптические характеристические спектры элементов можно наблюдать только в том случае, когда их атомы изолированы, т.е. когда исследуемое вещество «атомизировано» и имеет при этом малую плотность.

В изолированном атоме распределение электронов на энергетических уровнях соответствует минимуму его внутренней энергии, и он находится в основном или нормальном состоянии, или в состоянии ионизации.

Возбужденное состояние характеризуется дополнительной энергией, которая может принимать лишь определенные значения. Поэтому внутренняя энергия атома при возбуждении и ионизации изменяется скачками. Каждому элементу присущи свои характерные энергетические состояния возбуждения и ионизации, которые зависят от заряда ядра атома и строения электронных оболочек.

Энергия, необходимая для перевода атома из основного состояния в возбужденное, называется энергией возбуждения, а энергия, необходимая для ионизации, – энергией ионизации.

Энергетические состояния атома – уровни энергии – изображают параллельными отрезками, расстояние между которыми пропорционально разности их энергий. Разрешенные изменения энергетических состояний атома, так называемые дозволенные энергетические переходы, изображают на диаграммах стрелками или же отрезками прямых, соединяющими начальный и конечный уровни. Число уровней очень велико, и они становятся чаще по мере удаления от основного стационарного уровня и приближения к границе, соответствующей энергии ионизации.

В спектральном анализе возбуждение и ионизация достигаются бомбардировкой атомов исследуемого вещества быстрыми электронами, а также при взаимодействии атомов с излучением. Источниками электронов могут служить пламя, электрические разряды. Применяют газоразрядные лампы и специальные лампы накаливания, которые испускают необходимый спектр частот в зависимости от определяемого элемента.

Атомные оптические спектры состоят из весьма большого числа линий испускания и поглощения порций энергий (квантов) атома.

Линейчатые спектры испускания и поглощения наблюдают в виде ряда узких полосок разной интенсивности, расположенных в порядке изменения длин волн. Линейчатый спектр сложного вещества складывается из характеристических спектров отдельных его атомов и ионов.

Для анализа химического состава вещества выделяют с помощью спектральных приборов из сложного спектра отдельные наиболее подходящие для данного случая линии определяемых элементов.

Электрохимические методы анализа можно разделить на три группы. К первой группе относится **электрогравиметрический анализ**, основанный на определении массы вещества, осажденного на электроде при прохождении постоянного электрического тока.

Вторая группа включает ряд объемных электрохимических методов. В этих методах при титровании наблюдают за изменением электрохимических свойств раствора: потенциала (потенциометрическое титрование) или электропроводности (кондуктометрическое титрование) и др.

Третья группа методов основана на измерении электрохимических свойств самого определяемого вещества. Например, можно опустить в испытуемый раствор стеклянный электрод и по показанию потенциометра непосредственно без титрования определить рН раствора. Такие методы, основанные на измерении потенциала, носят общее название **потенциометрия**. Потенциометрическое титрование является одним из методов потенциометрического анализа. Также применяют метод **кондуктометрии**. Наряду с кондуктометрическим титрованием широко используют метод непосредственного измерения электропроводности раствора. По изменению электропроводности можно судить о содержании того или иного электролита в растворе, воды в концентрированной кислоте и т.д.

Электрогравиметрический анализ основан на выделении металлов электрическим током и взвешивании полученного на электроде осадка металла. Отличительная особенность этого вида анализа состоит в том, что «реактивом» или «осадителем» являются электроны, которые подводятся к поверхности электрода.

Электрогравиметрический анализ применяется главным образом для очень точного определения некоторых металлов: меди, никеля, цинка, кадмия, а также свинца путем осаждения его в виде PbO_2 . Важное значение для разделения ряда элементов имеет электролитическое осаждение на ртутном катоде. Так, например, для определения примеси Al в железных сплавах сплав сначала растворяют в серной кислоте, а затем железо осаждают на ртутном катоде, а Al остается в растворе.

Потенциометрический анализ – это метод определения концентрации ионов, основанный на измерении электрохимического потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор. Потенциометрический метод был разработан еще в конце XIX столетия, после того как Нернст вывел уравнение, связывающее электродный потенциал с активностью (концентрацией) компонен-

тов обратимой окислительно-восстановительной системы. В разбавленных растворах коэффициенты активности ионов близки к единице, а активность близка к концентрации, поэтому можно пользоваться уравнениями Нернста в концентрационной форме, а именно:

$$E_{\text{Me/Me}^{n+}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}} \text{ (A)}$$

или, если измерения проводят в растворах, содержащих ионы одного и того же металла в различных степенях окисления:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \text{ (B)}.$$

В первом случае применяют электрод из металла, ионы которого содержатся в растворе. Во втором случае применяют инертный металлический электрод, чаще всего платиновый, потенциал которого зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм ионов.

Приведенные выше уравнения лежат в основе потенциометрических методов анализа. Существует два основных варианта использования этих уравнений в потенциометрии. *Первый вариант* – это измерение потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор, и вычисление концентрации определяемых ионов непосредственно по уравнению (A). Описанный способ получил название прямой потенциометрии.

Второй вариант – это метод потенциометрического титрования. Сущность метода заключается в том, что в исследуемый раствор погружают индикаторный электрод и титруют раствор, определяя в процессе титрования потенциал электрода. Концентрация определяемых ионов изменяется в зависимости от объема прибавленного рабочего раствора неравномерно: сначала это изменение невелико, затем становится более заметным и, наконец, в точке эквивалентности достигает наибольшего значения. Из уравнения (A) видно, что потенциал электрода зависит от концентрации ионов в растворе, причем максимальное изменение соответствует эквивалентному отношению реагирующих веществ.

Таким образом, потенциометрическое титрование представляет собой титриметрический метод анализа; его отличие от традиционного метода состоит в том, что точку эквивалентности определяют по характерному изменению потенциала электрода в процессе титрования, а не с помощью цветных индикаторов.

В последнее время широкое применение находят потенциометрические методики, основанные на применении ионоселективных электродов. **Ионоселективные электроды** – это электрохимические полуэлементы, в которых разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал – электролит зависит от концентрации (точнее активности) определяемого иона в растворе. Электродный материал представляет собой твердую или жидкую мембрану, в которую введено вещество, способное отщеплять подлежащие определению ионы. Эти ионы при соприкосновении с водой или водным раствором электролита способны переходить в него. Иногда, наоборот, ионы из раствора проникают в мембрану. В результате поверхность мембраны приобретает заряд, противоположный заряду перешедших в раствор ионов, и на границе раздела фаз возникает потенциал, значение которого зависит от активности данных ионов в растворе. Если мембрана разделяет два раствора с различной активностью, например однозарядных ионов, тогда потенциал определяется уравнением Нернста:

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a''},$$

где a' и a'' – активности ионов в обоих растворах.

Обычно в одном из растворов сохраняют активность данных ионов постоянной; если, например a'' – постоянная величина, то

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a',$$

т.е. потенциал электрода зависит только от активности a .

В последние годы предложено много мембранных электродов, с помощью которых определяют активность различных ионов и проводят потенциометрическое титрование. Известны, например, электроды для определения ионов натрия, калия, кальция, магния, цинка, свинца, лантана. Твердые мембранные электроды могут быть гомогенными и гетерогенными. В гомогенных электродах материалом для изготовления мембран служат малорастворимые соединения, содержащие определяемые ионы. Так, для определения ионов серебра или сульфид-ионов применяют мембрану из сульфида серебра. Мембраны из фторидов редкоземельных элементов, например фторида лантана, пригодны для определения ионов фтора.

Гетерогенные мембраны содержат какой-либо инертный связующий материал (матрицу) для придания электроду необходимой

механической прочности. В качестве такой инертной матрицы используют парафин, каучук, полиэтилен, агар-агар и другие материалы. Диспергированные в них соли, например, CaCrO_4 , BaSO_4 , AgI , Ag_2S , ThF_4 обеспечивают возможность определения ионов, входящих в состав названных солей.

Жидкие мембраны готовят из жидких или твердых ионитов или их растворов в подходящих органических растворителях, не смешивающихся с водой. Так, ионы Ca^{2+} можно определять посредством электрода на основе кальциевой соли эфира фосфорной кислоты.

Ионоселективные электроды очень чувствительны: пределы обнаружения ионов посредством этих электродов равны $10^{-5} \div 10^{-7}$ М, а минимальный объем пробы, необходимый для одного измерения, составляет $0,05 \div 1$ мл.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность качественного химического анализа?
2. Какие методы количественного химического анализа вы знаете?
3. Какие методы физико-химических методов анализа вы знаете?
4. Опишите принцип потенциометрического и кондуктометрического методов анализа.

7. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Слово *corrosio* (коррозия) в переводе с латинского означает разъедание, разрушение [14]. **Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлического изделия в результате его взаимодействия с веществами окружающей среды на границе раздела фаз, приводящий к потере функциональных свойств изделия.**

Ущерб от коррозии очень большой и, как правило, составляет несколько процентов от годового валового национального дохода. Потери от коррозии классифицируются на два вида. Первичные потери (несколько процентов от общих потерь от коррозии) обусловлены затратами, связанными с изготовлением и заменой детали, вышедшей из строя в результате коррозионного разрушения. Вторичные потери значительно превосходят первичные и связаны с простоем оборудования, ухудшением качества продукции вследствие загрязнения ее продуктами коррозии и некоторыми другими потерями.

Причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в коррозионной среде. Мерой термодинамической неустойчивости служит изменение **энергии Гиббса (ΔG)**, наблюдаемое при взаимодействии металла с веществами окружающей среды. С точки зрения термодинамики коррозионный процесс возможен лишь при $\Delta G < 0$.

Коррозионные процессы подразделяются на следующие виды: по механизму взаимодействия металла со средой; по виду коррозионной среды и по виду коррозионного разрушения.

По механизму взаимодействия окружающей среды с металлами коррозия делится на два основных типа: химическая и электрохимическая коррозия.

К химической коррозии относятся процессы, протекающие при непосредственном химическом взаимодействии металла с веществами среды и не сопровождающиеся появлением электрического тока, т.е. процесс взаимодействия материала детали с веществом происходит в один этап без разделения в пространстве и во времени. Типичный пример химической коррозии – это взаимодействие металла с кислородом:



где z – валентность металла.

К данному виду коррозии относится *газовая коррозия*, протекающая при высоких температурах, и *коррозия в растворах неэлектролитов*. Химической коррозии подвержены детали и узлы машин – двигатели поршневого и турбинного типов, ракетные двигатели, а также другие узлы и детали.

К **электрохимической коррозии** относятся коррозионные процессы, протекающие в водных растворах электролитов, в расплавах солей, в щелочах и во влажном воздухе, так как поверхность детали покрыта тонкой пленкой воды толщиной в несколько микрон до температуры 80–100 °С.

Мерой термодинамической неустойчивости служит изменение энергии Гиббса, наблюдаемое при взаимодействии металла с электролитом:

$$\Delta G = -nF\Delta E^p,$$

где n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F – число Фарадея, равное 96 485 Кл/моль; $\Delta E^p = (E_{\text{к}}^p - E_{\text{а}}^p)$ – разность равновесных потенциалов катодной $E_{\text{к}}^p$ и анодной $E_{\text{а}}^p$ реакций.

С точки зрения термодинамики коррозионный процесс возможен лишь при условии, что $\Delta G < 0$, поэтому $\Delta E^p > 0$, следовательно, $E_{\text{к}}^p > E_{\text{а}}^p$. Это означает, что электрохимическая коррозия металла будет происходить, если в растворе присутствует окислитель, равновесный потенциал которого положительнее равновесного потенциала металла.

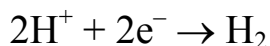
Разрушение металла происходит под действием возникающих гальванических пар. Механизм электрохимической коррозии, определяемый разностью потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков, сводится к работе гальванического элемента, однако результат коррозионных разрушений может быть различен. В результате электрохимической коррозии окисление металла может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (например, ржавчины), так и к переходу атомов металла в раствор в виде ионов.

В растворе электролита и при конденсации влаги из воздуха, на поверхности детали при наличии в нем примесей образуется короткозамкнутый гальванический элемент: более активный металл посылает в раствор свои ионы, т.е. окисляется, а на менее активном металле идет процесс восстановления ионов водорода или молекул кислорода. Последний всегда присутствует в растворе, поступая в него из воздуха.

В случае коррозии детали, изготовленной из стали, с анода в раствор переходят ионы железа:

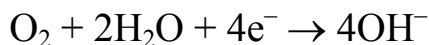


Освободившиеся электроны переходят с анодных участков к поверхности катода, где соединяются с имеющимися в растворе ионами водорода, выделяя газообразный водород:



В качестве материала катода в данном случае выступают примеси других металлов или карбид железа. Последняя реакция облегчает протекание реакции окисления железа. В электрохимии данный случай коррозии называется процессом с **водородной деполяризацией**.

На катоде, помимо выделения водорода, могут протекать и другие реакции, например с **кислородной деполяризацией**:



Эти процессы снижают поляризацию катода и увеличивают скорость коррозии.

Примеси, имеющие более положительный стандартный электродный потенциал, способствуют увеличению электрохимической коррозии. Если в железе имеются примеси с более отрицательным стандартным электродным потенциалом (цинк, алюминий), то анодом будут служить примеси, а катодом – железо. При этом примеси будут растворяться, защищая железо от коррозии.

Короткозамкнутые гальванические элементы могут возникать не только за счет примеси другого элемента, но и за счет разности потенциалов между участками различной механической обработки, структуры, состояния оксидной пленки на поверхности металла, различия состава раствора у отдельных участков его поверхности. Электрохимическая коррозия наблюдается и в том случае, когда имеется контакт различных металлов. Так, если при изготовлении какой-либо детали из алюминия применены медные заклепки, то в таком случае они играют роль катода, а алюминий является анодом, который будет интенсивно разрушаться.

Ряд металлов – железо, хром, никель, титан, алюминий, цирконий и другие – в концентрированных растворах окислителей разрушаются значительно меньше, чем в более слабых растворах – происходит **пассивация металлов**. Металл в данном случае называют **пассивным**. Таким образом, пассивное состояние характеризуется

относительно высокой коррозионной стойкостью, вызванной торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциала. Снижение скорости коррозии происходит в результате образования на поверхности металла фазовых или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс.

В процессе пассивации происходит резкое изменение электродного потенциала металла в положительную сторону. Например, железо в активном состоянии имеет потенциал около $-0,4$ В, а в пассивном $+1,0$ В. Такое изменение электродного потенциала указывает на торможение анодного процесса электрохимической коррозии.

Пассивность зависит от состава, структуры и состояния поверхности металла и сплава, концентрации агрессивной среды, температуры, наложения постоянного тока, движения раствора и т.д. Создать пассивное состояние возможно изменением состава сплава, внешних условий и состава агрессивной среды, соприкасающейся с металлом. Легко пассивируют металлы и сплавы окислители-пассиваторы: водные растворы HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , аэрированные растворы электролитов и др.

Способность к пассивации зависит от свойств металла. Так, никель легко переходит в пассивное состояние под действием некоторых органических (уксусная, лимонная, щавелевая) и минеральных (борная, ортофосфорная) кислот и в растворах ряда нейтральных солей; алюминий – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; хром – в разбавленной азотной кислоте. Все указанные металлы пассивируются значительно легче, чем железо, поэтому при введении в состав железоуглеродистых сплавов легко пассивирующихся металлов (Cr, Al, Ni) получают сплавы, коррозионная стойкость которых близка к стойкости легирующего элемента, хотя его содержание в сплаве невелико. Следует отметить, что металл, находящийся в пассивном состоянии, теряет некоторые свои свойства; например, пассивированное железо не вытесняет медь из растворов ее солей. Кроме того, запассивированное в концентрированной HNO_3 железо становится устойчивым в разбавленной азотной кислоте, в воде, в некоторых других средах и после сушки в сухом воздухе.

На скорость коррозии металлов и сплавов значительное влияние оказывает pH (кислотность) раствора. Скорость коррозии благородных металлов (Ag, Pt, Au) очень низкая и практически не зависит от pH.

Железо, магний, цинк и некоторые другие металлы малоустойчивы в кислых растворах. При их коррозии происходит выделение водорода. При повышении pH скорость коррозии данных металлов снижается как в результате уменьшения концентрации ионов водорода, так и в результате образования на поверхности металла нерастворимых гидроксидов.

Цинк, алюминий, олово, свинец устойчивы в нейтральных средах, но достаточно интенсивно разрушаются в кислых и щелочных растворах. Молибден, вольфрам и тантал устойчивы в кислых средах, но малоустойчивы в щелочных растворах. Никель и кадмий устойчивы в щелочных растворах и нестойки в кислых электролитах.

На скорость коррозии значительное влияние оказывают давление (с увеличением давления возрастает концентрация растворенного кислорода), температура (изменяется растворимость гидроксидов и оксидов, образующихся на поверхности металла, изменяется потенциал катодного и анодного участков), скорость движения электролита и его состав.

По характеру изменения поверхности металла в результате коррозионных процессов коррозионные разрушения могут быть нескольких видов. Если коррозия охватывает всю поверхность металла, то такой вид разрушения называется **сплошным или равномерным**. При данном виде коррозионных разрушений с течением времени происходит изменение катодных и анодных участков, т.е. катодные участки с течением времени становятся анодными, и наоборот.

При **местной коррозии** разрушаются отдельные участки поверхности металла. Наиболее характерными видами местной коррозии являются **коррозия в виде пятен, язв, точечная и подповерхностная, межкристаллитная и ножевая**.

Один из наиболее опасных видов местной коррозии – **межкристаллитная коррозия**, которая, не разрушая зерна кристаллов, продвигается по границам зерен.

Сплавы, как правило, подвержены избирательной коррозии, когда один из элементов или одна из структур сплава разрушается, а остальные практически остаются без изменения. К данному виду разрушения относятся межкристаллитная коррозия (разрушение по границам зерен), неравномерная коррозия, коррозия пятнами и язвами, точечная коррозия и структурно-избирательная коррозия.

Избирательная коррозия наиболее опасна, так как при малой общей площади поражений в отдельных местах может создать рез-

кую концентрацию механических напряжений, в свою очередь содействующих дальнейшему разрушению металла. Межкристаллитная коррозия, ослабляющая связь между металлическими зернами, приводит к развитию трещин.

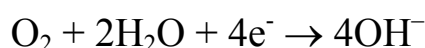
Часто одни и те же типы коррозионных разрушений металла могут быть вызваны разными процессами коррозии.

По виду коррозионной среды различают коррозию в жидкостях-неэлектролитах, газовую, атмосферную, морскую и почвенную коррозию, коррозию под действием блуждающих токов и другие виды.

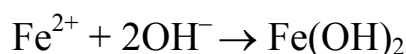
Атмосферная коррозия происходит во влажном воздухе при обычных температурах. Поверхность металла, находящегося во влажном воздухе, покрыта пленкой воды, содержащей различные газы и в первую очередь кислород. На скорость атмосферной коррозии влияют влажность воздуха и содержание в нем газов, наличие на поверхности металла шероховатостей, микрощелей, пор, т.е. мест, облегчающих конденсацию влаги. Рассмотрим процессы, происходящие при коррозии стального изделия, находящегося во влажном воздухе. Углеродистые и низколегированные стали содержат большое количество различных примесей, следовательно, на их поверхности расположено множество микрогальванических пар. На анодных участках, которыми является железо, происходит процесс окисления:



На катодных участках наблюдается **кислородная деполяризация**:



Затем ион железа связывается с гидроксид-ионами:



Образовавшийся гидроксид железа (II) быстро окисляется кислородом в присутствии воды:



Затем бурый $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выделяет влагу, образуя ржавчину:



Ржавчина является конечным продуктом атмосферной коррозии железа.

Почвенная коррозия приводит к разрушению проложенных под землей трубопроводов, оболочек кабелей, деталей строительных сооружений. Металл в этих условиях соприкасается с влагой грунта, содержащего растворенный воздух.

Коррозия при неравномерной аэрации наблюдается в тех случаях, когда деталь или конструкция находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным ее частям неодинаков. В этом случае восстановление кислорода протекает на более аэрируемых участках, а окисление металла – на менее аэрируемых участках поверхности. Локализация процесса окисления приводит к местной коррозии – интенсивному разрушению металла на определенных участках.

Коррозионную стойкость металлов (**скорость коррозии**) можно оценивать по следующим показателям:

– по изменению массы (Δm) металла при коррозии, отнесенной к единице поверхности (S) и единице времени (t) (массовый показатель используется при равномерной или сплошной коррозии):

$$K_{\text{масс}} = \Delta m / St;$$

– по уменьшению толщины образца за единицу времени (мм/год):

$$\Pi = K_{\text{масс}} 8760 / 1000\rho,$$

где ρ – плотность металла, г/см³; 8760 – число часов в году.

Для количественной и качественной оценки коррозионной стойкости металлов установлена десятибалльная шкала коррозионной стойкости (табл. 4).

Таблица 4

Шкала коррозионной стойкости

Группа стойкости	Скорость коррозии металла в год, мм/год	Балл	Группа стойкости	Скорость коррозии металла в год, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1	Пониженно-стойкие	0,1–0,5	6
				0,5–1,0	7
Весьма стойкие	0,001–0,005	2	Малостойкие	1,0–5,0	8
	0,005–0,01	3		5,0–10,0	9
Стойкие	0,01–0,05	4	Нестойкие	10,0	10
	0,05–0,1	5			

Для количественной оценки коррозионной стойкости может быть использовано любое свойство металла, в том числе и измене-

ние механических характеристик металла, если коррозия неравномерная.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение коррозии металлов.
2. Приведите классификацию коррозионных разрушений.
3. Что такое электрохимическая и химическая коррозия?
4. Что происходит при пассивации металлов?
5. В каких единицах измеряется скорость коррозии?
6. Какие факторы оказывают влияние на коррозионные разрушения?
7. Как оценивается коррозионная стойкость металлов?

8. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Необратимые коррозионные процессы наносят экономике огромный вред: потери чугуна и стали вследствие коррозии исчисляются десятками миллионов тонн. Из-за коррозионного разрушения даже одной детали может выйти из строя целая машина, коррозия снижает точность показаний приборов и стабильность их работы, выводит из строя электрические приборы. В связи с этим защита металлов от коррозии в технике, промышленности, сельском хозяйстве имеет огромное значение.

Конечно, в обычных условиях применения металлов и их сплавов полностью исключить коррозию невозможно, но резко уменьшить ее с помощью ряда методов вполне реально.

Основные методы защиты металлов от коррозии можно сгруппировать по следующим направлениям: изоляция металла от коррозионной среды, электрохимические методы защиты (протекторная защита, электрозащита), изменение свойств коррозионной среды и изготовление детали из коррозионно-стойкого материала.

1. Изоляция металла от коррозионной среды. Придать металлу устойчивость к коррозии можно путем создания защитной пленки на его поверхности. Применяются несколько разновидностей таких пленок:

- металлическую поверхность окрашивают раствором пигмента (красящего вещества) в олифе (частично окисленном в растительном масле). Олифа в тонком слое быстро окисляется кислородом воздуха и образует плотную защитную пленку;

- на поверхность металла наносят раствор высокомолекулярных соединений в низкокипящем растворителе. После испарения растворителя на поверхности металла остается полимерная пленка, преграждающая доступ окислителей к металлу;

- металлические изделия смазывают неокисляющимися маслами, которые хорошо смачивают металл при повышенной температуре в жидком виде и при застывании образуют на поверхности слой, изолирующий металл от окружающей среды. Для более надежной защиты металла в состав смазок вводят ингибиторы, замедляющие процесс коррозии;

- на поверхности металла создают неметаллические покрытия из неорганических веществ. Наиболее известны методы оксидирования (воронения) – образования на поверхности металлов слоя оксидов, например FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , через которые кислород воздуха почти не проникает. Нанесение данного вида покрытия

можно осуществить термическим, химическим и электрохимическим методами;

– корродирующий металл покрывают слоем другого металла, практически не корродирующего в тех же условиях (Zn, Cd и др.). Такие покрытия называют анодными, если они изготовлены из металла с более отрицательным потенциалом, и катодными, если они состоят из металла с более положительным потенциалом.

Наибольшее распространение для защиты от коррозии нашли лакокрасочные материалы, представляющие собой многокомпонентные, жидкие смеси, которые высыхают после нанесения на поверхность с образованием прочно сцепленной пленки. В состав лакокрасочного материала входят синтетические и природные смолы, растворители и разбавители, пластификаторы и пигменты.

Марка лакокрасочного материала складывается из буквенных обозначений, которые указывают состав пленкообразующих компонентов, и нескольких цифр, из которых первая указывает условия эксплуатации (табл. 5).

Таблица 5

Условное обозначение лакокрасочных материалов

Группа	Условное обозначение
Атмосферостойкие	1
Ограниченно атмосферостойкие (под навесом или внутри помещения)	2
Водостойкие	4
Маслобензостойкие	6
Химические, стойкие	7
Термостойкие	8
Электроизоляционные	9

Другим распространенным способом защиты изделия от коррозии является нанесение покрытия из другого более стойкого металла в данных условиях гальваническим методом. Рассмотрим действие никелевого и цинкового покрытий на стальной детали (рис. 2).

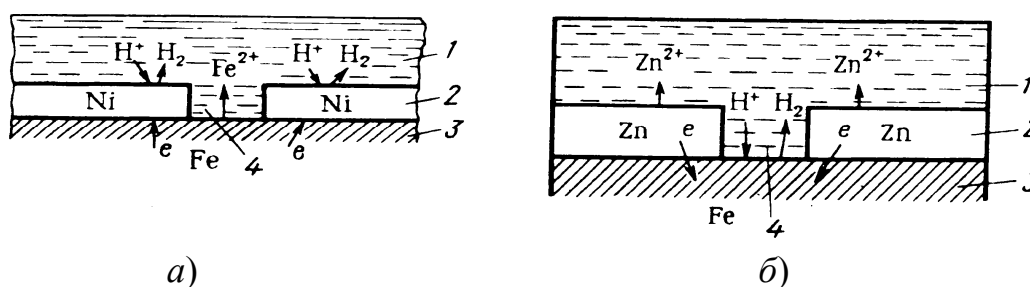


Рис. 2. Схемы коррозии в кислой среде:
а – никелированной стали; б – оцинкованной стали

При эксплуатации в атмосферных условиях поверхность детали практически всегда покрыта тонким слоем воды 1 (рис. 2), содержащим поглощенные из атмосферного воздуха оксиды углерода, серы или азота. Данная пленка, толщиной 20 и более микрон, достаточно прочно удерживается на поверхности металла вплоть до температуры 80 °С. Таким образом, водная пленка представляет собой раствор-электролит.

Цинковое покрытие 2 (рис. 2,б) является анодным по отношению к железу 3, так как стандартный электрохимический потенциал цинка более электроотрицателен, чем потенциал железа. Следовательно, цинк более активен, чем железо. В данном случае цинковое покрытие будет являться анодом по отношению к железу, которое будет катодом, т.е. цинк будет растворяться $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$, а на железе будут протекать реакции выделения водорода $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ или восстановления кислорода $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, что зависит от состава водного раствора. Эти процессы будут протекать до тех пор, пока не будет разрушен весь слой цинка.

Никелированное железо также представляет собой гальваническую пару (рис. 2,а), где катодом служит никель 2, а анодом – железо 3. Последнее обусловлено тем фактом, что стандартный потенциал никеля положительнее стандартного потенциала железа. В данном случае происходит растворение железа $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, а на никеле, в зависимости от состава раствора, происходит реакции выделения водорода или восстановления кислорода. Таким образом, никелевое покрытие защищает железо только механически, а при его повреждении ускоряет процесс коррозии железа.

При термическом методе нанесения неорганического покрытия (нагревание детали в атмосфере газа) металлические изделия подвергают действию высокой температуры. В результате окисления металла возникает защитная оксидная пленка, но при этом наблюдается некоторая деформация изделия, в связи с чем термический метод применяют очень редко.

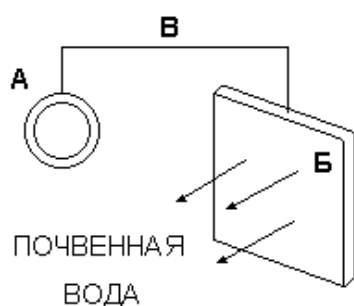
При химическом методе нанесения неорганического покрытия окисление проводят действием на металлическую деталь подходящими окислителями (например, для создания устойчивого покрытия черного цвета на стальных изделиях деталь помещают в ванну с раствором, содержащим NaOH, NaNO₃, NaNO₂, и нагретую до 140 °С).

Окисление алюминиевых изделий (анодирование) производят с использованием окислительных процессов на аноде электро-

лизера. При этом на поверхности детали формируется плотный слой из оксида алюминия, который и защищает деталь от коррозии. В естественных условиях данный оксид формируется самопроизвольно, в частности на изделиях, изготовленных из алюминия.

Кроме оксидирования, широко применяется процесс фосфотирования – отложения на поверхности защищаемой детали слоя солей, состоящего из дигидрофосфатов железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и марганца $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

2. Электрохимические методы защиты. В промышленности часто применяют так называемую **протекторную защиту**, пригодную в тех случаях, когда защищаемая конструкция (например, корпус судна, подземный трубопровод) находится в среде электролита (морская, почвенная вода). Для осуществления



протекторной защиты используют специальный анод-протектор (например, цинковая пластина, магниевые сплавы и т.д.) с более отрицательным потенциалом, чем потенциал металла защищаемой конструкции. Если соединить проводником тока (В) (рис. 3) защищаемую конструкцию (А) и протектор (Б), то последний будет разрушаться и тем самым предохранять от коррозии конструкцию А. Часто метод протекторной защиты применяют, используя серию анодов.

Электрозащита отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция (А) (рис. 4), находящаяся в среде электролита (почвенная вода), присоединяется к катоду внешнего источника электричества (В). В ту же среду помещают кусок старого металла (рельс, балка) (Б), присоединяемый к аноду внешнего источника постоянного тока (В). Поддерживая постоянное оптимальное напряжение, специально подбираемое для каждого случая, предохраняют конструкцию от коррозии.

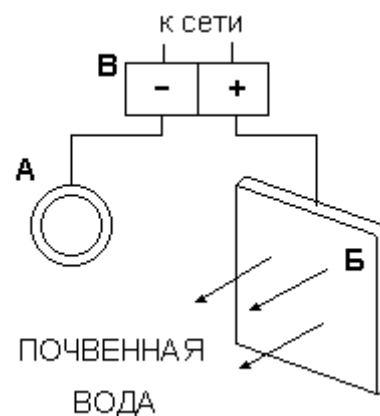


Рис. 4. Схема электрозащиты

3. Изменение свойств коррозионной среды. Изменение свойств окружающей среды возможно осуществить двумя путями – удаление агрессивного компонента среды или введение ингибитора.

Значительное снижение скорости коррозии наблюдается при удалении влаги (паров воды) из окружающей среды, что достигается

изоляция изделий от окружающей среды путем упаковки в полимерный материал и введением в ограниченный объем веществ, способных поглощать влагу, в частности для этих целей используется силикагель.

Вещества, способные при незначительных добавках их к коррозионной среде эффективно уменьшать коррозию металла или сплава, называют **замедлителями (ингибиторами) коррозии**. Чаще всего применяют такие замедлители коррозии, добавки которых к раствору электролита вызывают заметное изменение потенциала металла в этом растворе, приближая его к потенциалу малоактивных металлов.

Анодные замедлители коррозии (Na_2CO_3 , фосфаты, силикаты, хроматы, нитраты) способствуют уменьшению площади анодных участков на поверхности металла, уменьшая тем самым количество растворяющегося металла. Катодные замедлители коррозии (соли магния, цинка, никеля и др.) способствуют уменьшению площади катодных участков на поверхности металла, что ведет к уменьшению общей скорости коррозии за счет уменьшения количества водорода, выделяющегося на этих участках или за счет замедления **диффузии** кислорода, являющегося деполяризатором. Органические вещества – ингибиторы коррозии (тиомочевина, уротропин, производные аминов) – также относят к катодным замедлителям.

Необходимая для подавления коррозии металла концентрация замедлителя определяется с учетом ряда факторов: состава и pH среды, природы металла и сплава, температуры и скорости движения среды, наличия в металле внешних и внутренних напряжений, а также контактов с другими металлами.

Повышение коррозионной стойкости деталей возможно добиться путем изготовления их из коррозионно-стойких материалов, в частности из нержавеющей стали. Нержавеющие стали – это сплавы железа с хромом (11–18 %), с хромом (– 26 %) и никелем (8–11 %) или с некоторыми другими металлами. При таком содержании лигирующих металлов происходит пассивация материала, и изделие перестает подвергаться коррозионному разрушению. В некоторых случаях коррозионная стойкость повышается путем изготовления деталей из пластмасс.

Биметаллические и многослойные коррозионно-стойкие материалы

Стоимость высоколегированных сталей, цветных металлов и сплавов значительно выше стоимости углеродистых и низколеги-

рованных сталей (до 3 % легирующих элементов). Одним из распространенных способов снижения стоимости технологического оборудования, работающего в агрессивных средах, является плакирование. Плакированием называют нанесение на рабочую поверхность слоя металла или сплава, более стойкого в коррозионном отношении по сравнению с основным материалом конструкции. В результате образуется двухслойная или многослойная структура, которая обеспечивает высокую коррозионную стойкость и заданные показатели прочности. Толщина двухслойных листов, производимых по ГОСТ 10885–85, составляет от 4 до 60 мм. Толщина плакирующего слоя обычно составляет 15–20 % от толщины биметаллического листа. Марки сталей основного и плакирующего слоев приведены в табл. 6.

Таблица 6

Марки сталей основного слоя и плакирующего слоев

Основной слой	Плакирующий слой	Основной слой	Плакирующий слой
Ст3	08X13 08X17T 15X25T 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T 08X22H6T 06XH28MДT НП-2	16ГС	08X13 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T ХН65МВ, ХН65МВУ Н70МФВ-ВИ
20К	08X13 08X17T 15X25T 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T 08X22H6T 06XH28MДT	10XCHД	08X18H10T 12X18H10T
09Г2С	08X13 08X18H10T 12X18H10T 10X17H13M2T	12МХ	08X18H10T 12X18H10T

Теплопроводность двухслойной стали с плакирующим слоем из коррозионно-стойкой стали несколько ниже, чем основного слоя, и в 2–3 раза выше теплопроводности коррозионно-стойкой стали, что существенно при изготовлении теплообменной аппаратуры.

Коррозионная стойкость биметалла полностью определяется стойкостью плакирующего слоя.

Двухслойные стали с плакирующим слоем из аустенитных хромоникелевых сталей типа 08X18H10T применяют для изготовления аппаратов, работающих в большинстве органических соединений и в таких средах, как растворы азотнокислых, сернокислых и хлористых солей, углекислый и сернистый газы, сухой хлор. Плакированные хромоникельмолибденовыми сталями листы идут для изготовления аппаратов, работающих в растворах кислот, в том числе при повышенных температурах. В особо агрессивных средах используют двухслойную сталь с плакирующим слоем из сплавов на никелевой основе, титана и других цветных металлов и их сплавов.

В химическом машиностроении биметаллы с плакирующим слоем из сталей 08X18H10T и 08X13 применяют при изготовлении кристаллизаторов, конденсаторов, реакторов, теплообменников, варочных котлов, смесителей, аппаратуры сернокислых заводов и др. Двухслойные листы, плакированные сталями 08X17T и 15X25T, используют для изготовления химической аппаратуры, работающей под давлением и при повышенной температуре. В нефтяном машиностроении коррозионно-стойкие биметаллы служат для производства реакторов отгонки бензина из сырой нефти, реакторов для рафинирования, смесителей, теплообменников и т.п.

Широко применяются коррозионно-стойкие биметаллы в тракторном и сельскохозяйственном машиностроении при производстве машин для подготовки и внесения в почву твердых и жидких минеральных удобрений и химических средств защиты растений, что позволило увеличить срок их службы в 2–3 раза. В последние годы для изготовления деталей и узлов сельскохозяйственных машин используют тонколистовой трехслойный биметалл с плакирующим слоем из коррозионно-стойкой стали толщиной 0,2–0,3 мм.

В судостроении коррозионно-стойкие биметаллы служат основой для изготовления цистерн, опреснителей, деталей корпусных установок; в легкой и пищевой промышленности – для производства оборудования молочных заводов, резервуаров для брожения, перегонных кубовых установок, барабанных сушилок и другого оборудования. В целлюлозно-бумажной промышленности двухслойные стали применяют для изготовления варочных котлов, смесителей бумажной массы, резервуаров. Из листового биметалла сталь + никель изготавливают электролизные ванны для алюминиевой промышленности.

Алюминий и его сплавы в композиции со сталью образуют материалы, в которых сочетаются коррозионная стойкость, хорошая электрическая проводимость, достаточная прочность наряду с низкой плотностью. Такие биметаллы применяют в авиационной, судостроительной, электротехнической, химической, пищевой промышленности, в строительстве и бытовой технике. Сталь с алюминиевым покрытием заменяет такие дорогостоящие металлы, как свинец и олово, она легко поддается обработке давлением и пайке, на нее хорошо наносятся эмали и лаки. В теплообменной аппаратуре широко применяют листы и ленты с основным слоем из алюминиевого сплава АМц, плакированного силумином. Двух- и трехслойные листы шириной до 1300 мм имеют общую толщину 0,8–10,0 мм. Толщина плакирующего слоя составляет 1–10 % от общей толщины биметалла. Рулонные ленты шириной до 360 мм и толщиной 0,3–0,5 мм имеют плакирующий слой до 6 % от общей толщины. В тяжелом и транспортном машиностроении используют трехслойные листы из дюралюмина, плакированного коррозионно-стойким слоем алюминия.

Многослойные материалы, полученные электрохимическим способом

Как отмечалось выше, многослойные металлические материалы с правильно подобранными составами слоев позволяют эффективно защищать поверхности изделий от коррозии, в том числе препятствовать развитию питтинговой коррозии. Главным показателем качества многослойных покрытий является их способность защищать основной металл от коррозии. Данная способность проявляется в процессе эксплуатации изделия и зависит не только от условий коррозионного процесса, но и от толщины слоев, активности металлов каждого слоя, пористости и др. Последние параметры обеспечиваются, прежде всего, технологией формирования слоев.

Способов создания многослойных материалов в настоящее время существует достаточно много. В данном разделе наибольшее внимание будет уделено электрохимическому, а именно гальваническому способу формирования многослойных материалов.

Для защиты от коррозии и для декоративной отделки поверхности изделий машиностроения и приборостроения наиболее часто используются такие металлы, как цинк и никель. Покрытия индивидуальными металлами, нанесенными на материал основы, не всегда позволяют эффективно защищать его от коррозии.

Например, покрытия цинком по отношению к стали Ст3 являются анодными до температур 50...70 °С (в зависимости от среды). При более высоких температурах потенциал цинка смещается в область менее отрицательных значений и теряет способность к электрохимической защите стали, в данных условиях имеет место только механическая защита.

В условиях атмосферы промышленных районов цинк покрывается пленкой из малорастворимых соединений, которые обеспечивают дополнительную защиту всей конструкции. Однако в условиях морского климата с высокой концентрацией хлоридов скорость коррозии цинкового покрытия значительно возрастает, что не позволяет обеспечить длительную защиту основного металла.

Никелевые покрытия по отношению к стали являются катодными и механически защищают ее. Таким образом, при эксплуатации никелированных стальных изделий во влажной атмосфере наблюдается образование продуктов коррозии основного металла («красная коррозия»). Данные продукты коррозии появляются в местах пор или дефектов покрытия, которые неизбежно появляются при эксплуатации.

Для повышения защитных свойств никелевого покрытия увеличивают его толщину, наносят подслои другого металла, например меди, используют многослойные покрытия «би-никель» и «три-никель» либо заменяют покрытия никелем на его сплавы.

Основным преимуществом гальванического метода нанесения покрытий является экономия цветных металлов, а также возможность получения покрытий одним и тем же металлом, обладающим различными свойствами, в том числе и разными значениями электрохимических потенциалов. Так, в системах «би-никель» и «три-никель» чередуются слои, сформированные из электролитов различного состава (с разным количеством выравнивающих и блескообразующих добавок).

При этом компоненты электролита включаются в покрытия и, таким образом, меняют его электрохимический потенциал. Так, серосодержащие и бессернистые никелевые покрытия в разных средах имеют различные значения стационарного потенциала (табл. 7).

Из данных, приведенных в табл. 7, видно, что наибольшие различия в значениях стационарных потенциалов наблюдаются в кислой среде, не содержащей сернистый газ.

Более широкого варьирования величинами стационарных потенциалов слоев можно добиться путем использования различных металлов.

**Значения стационарных электродных потенциалов никелевых покрытий
в различных средах**

Покрытие	Значение стационарного потенциала (с.в.э.) в различных средах, В		
	pH $\approx$ 7,0	pH $\approx$ 3,0	pH $\approx$ 2,1 раствор SO ₂
Серосодержащий никель	–0,06	–0,12	–0,11
Бессернистый никель	–0,07	–0,03	–0,1

Так, по литературным данным, нанесение на поверхность стали многослойного покрытия медь-никель-хром обеспечивает полную защиту основного материала в условиях промышленной атмосферы в течение двух лет.

При выборе материалов для многослойного покрытия необходимо учитывать возможность их комбинации в соответствии с ГОСТ 9.005–72. В зависимости от скорости коррозии материала анода в многослойном покрытии предложены следующие критерии для обоснования допустимости контакта:

Виды контактов	Скорость коррозии анода, $\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$
Абсолютно допустимые контакты	0–50
Условно допустимые контакты	50–150
Недопустимые контакты	> 150

Для эксплуатации условно допустимых контактов определяются условия их работы: промышленная атмосфера или морская, необходимость периодического нанесения смазки, возобновления лакокрасочного покрытия и очистки поверхности от продуктов коррозии.

На основании вышеизложенного рассмотрим несколько примеров многослойных гальванических покрытий на стали. Электрохимический потенциал чистого никеля в активном состоянии, измеренный в морской воде, составляет –0,12 В, по отношению к углеродистой стали (потенциал в морской воде –0,40 В) данное покрытие будет выполнять роль катода, а по отношению к меди (потенциал в морской воде –0,08 В) – анода (рис. 5).



Рис. 5. Схема, иллюстрирующая соотношение потенциалов углеродистой стали (Ст 3), никеля и меди

Особенностью никелевых покрытий является возможность пассивации, которая наблюдается в нейтральной и щелочной среде, а также в среде, содержащей окислители. В данном случае электрохимический потенциал никеля смещается в область более положительных значений потенциалов (см. рис. 5). Так, потенциал никеля в пассивном состоянии, измеренный в морской воде ($\text{pH} \approx 7$), составляет $+0,25 \text{ В}$, а в щелочной среде ($\text{pH} 10$) в присутствии ионов-окислителей (гипохлоритов) – $+0,47 \text{ В}$. Это приводит к тому, что даже по отношению к меди данное покрытие будет катодным (рис. 6).

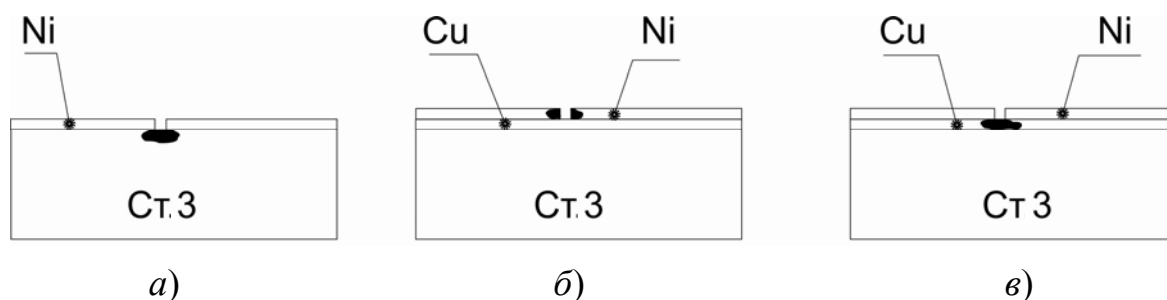


Рис. 6. Схематическое изображение возможных вариантов коррозионного разрушения в системах:

- а* – сталь Ст3 – Ni в кислой, не содержащей окислители среде;
- б* – Cu – Ni в кислой, не содержащей окислители среде;
- в* – Cu – Ni в щелочной, содержащей окислители среде

Таким образом, при эксплуатации стальных изделий в нейтральной и щелочной среде, содержащей ионы окислителей, целесообразно применение двухслойного медь-никелевого покрытия. В данном случае на сталь наносится слой меди, на поверхности которого будет затем формироваться никелевое покрытие. При наличии пор в тонком никелевом покрытии медь, не пассивирующаяся в данном случае, будет выполнять функции анода и активно растворяться, защищая при этом сталь. Развитие питтинга в глубину в данном случае наблюдаться не будет.

В кислой среде, например в растворе хлороводородной кислоты, покрытие никелем не будет пассивироваться, следовательно, будет анодом по отношению к меди (рис. 7). Последнее обстоятельство делает нецелесообразным применение данной системы в кислой среде.

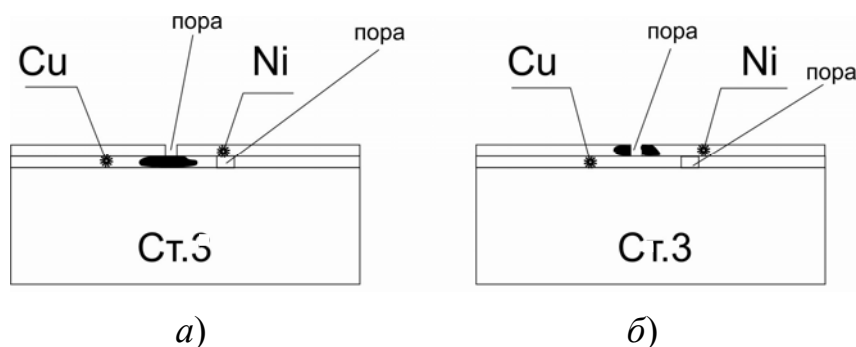


Рис. 7. Схема развития коррозионного разрушения в системе сталь Ст3 – медь – никель в различных средах:
 а – в нейтральной и щелочной среде, содержащей окислители;
 б – в кислой среде, не содержащей окислители

В системе, изображенной на рис. 7,а, появление «красной» коррозии стали Ст3 будет наблюдаться в случае совпадения пор в медном и никелевом покрытиях, что маловероятно, так как технологически более целесообразно наносить медное покрытие вначале из низко производительного цианистого электролита, а затем наращивать более толстое покрытие в кислом электролите. В данном случае само медное покрытие будет многослойным и практически беспоровым.

По нашему мнению, для более эффективной защиты от коррозии между сталью и никелем необходимо наносить подслой цинка. Цинковое покрытие, нанесенное на сталь, будет исполнять роль анода по отношению к стали и никелю при наличии пор в никелевом слое, и препятствовать образованию продуктов «красной» коррозии.

В нашем эксперименте на поверхности стали Ст3 из щелочного электролита был сформирован слой цинка толщиной 5 мкм, затем на него был нанесен никель толщиной 5 мкм. Полученные таким образом образцы были помещены в раствор хлорида натрия (концентрация 0,5 моль/л) и выдерживались при температуре 25 ± 1 °С. Продукты «красной» коррозии в виде отдельных пятен были обнаружены через 120 часов, причем площадь данных пятен не увеличивалась на протяжении 14 суток. Исследование никелированной стали в данных условиях показало, что продукты красной коррозии становятся за-

метными через 2–3 часа. Увеличивая толщину промежуточного слоя цинка, можно увеличить время до начала коррозии основы.

При формировании никелевого покрытия на цинке, для предотвращения коррозии цинка в электролите никелирования необходимо вносить образец в раствор «под током», что создает определенные трудности при использовании данной технологии в промышленном масштабе. Устранить указанные недостатки, а также формировать слои покрытий различного состава из одного раствора можно с использованием импульсного электролиза.

Очевидно, что толщина каждого слоя, а также состав слоев и их количество будут в значительной степени определять коррозионную стойкость всего изделия. Считаем, что актуальным будет исследование по выявлению оптимального состава многослойного покрытия, наиболее подходящего к конкретной коррозионной среде. Достоинством именно электрохимического способа формирования покрытий по сравнению с другими является то, что в данном способе возможно нанесение покрытий на детали сложной формы, в том числе и на сварные швы.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные способы защиты от коррозии.
2. Что такое катодное и анодное покрытие?
3. Какова сущность электрохимических методов защиты изделий от коррозии?
4. Что такое ингибитор и каков принцип его защитного действия?

9. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы в твердом и отчасти в жидком состояниях обладают рядом характерных свойств [7–10]:

- высокой тепло- и электропроводностью;
- положительным коэффициентом электросопротивления (с повышением температуры электросопротивление возрастает, что обусловлено увеличением сопротивления движению электронов из-за теплового движения атомов);
- сверхпроводимостью (при температуре, близкой к абсолютному нулю, электросопротивление падает скачкообразно практически до нуля), которая наблюдается у многих металлов;
- термоэлектронной эмиссией (способность испускать электроны при нагревании). Эмиссия электронов может возникать при воздействии электромагнитного излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра или при бомбардировке поверхности металла электронами;
- хорошей отражательной способностью (металлы непрозрачны и обладают металлическим блеском);
- термоЭДС – термоэлектродвижущей силой (перепад температуры вызывает в металле появление электрического тока);
- повышенной способностью к пластической деформации.

Физические свойства металлов изменяются в очень широких пределах. Температура плавления изменяется от $-38,9$ (ртуть) до 3380 °С (вольфрам), плотность от $0,531$ (литий) до $22,5$ г/см³ (осмий). Удельное электросопротивление при комнатной температуре находится в пределах от $1,63$ (серебро) до 140 мкОм · см (марганец), критическая температура, при которой наступает сверхпроводимость, находится в интервале от сотых долей до 9 К.

К физическим свойствам металлов относят плотность, температуру плавления, теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, магнитные свойства, тепловое расширение, упругость и внутреннее трение.

Плотностью называют массу единицы объема. Величину плотности ρ можно вычислить как отношение массы m к объему V . Массу образца определяют путем взвешивания, а объем – гидростатическим методом путем взвешивания на воздухе $m_{\text{в}}$ и в жидкости $m_{\text{ж}}$ с известной плотностью по формуле

$$V = (m_{\text{в}} - m_{\text{ж}}) / \rho_{\text{ж}},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

С плотностью связан **атомный объем** V_A , т.е. объем, занимаемый одним грамм-атомом:

$$V_A = A / \rho,$$

где A – атомная масса.

Атомный объем является периодической функцией атомного номера в Периодической системе. Наименьшие значения соответствуют переходным металлам, которые характеризуются наибольшей силой атомного взаимодействия. В табл. 8 приведены значения плотности и атомного объема некоторых металлов.

Таблица 8

**Плотность, г/см³, и атомный объем, см³,
некоторых металлов при 18 °С**

0,53 Li 13	1,82 Be 4,9								
0,97 Na 23,7	1,74 Mg 14,0	2,69 Al 10,03							
0,86 K 45,5	1,55 Ca 25,8	2,99 Sc 15,0	4,54 Ti 10,7	6,0 V 8,92	7,19 Cr 7,32	7,43 Mn 7,52	7,87 Fe 7,10	8,9 Co 6,7	8,5 Ni 6,67
8,96 Cu 7,10	7,13 Zn 9,16	5,9 Ga 11,82	5,36 Ge 13,4	5,72 As 13,1					
1,53 Rb 56,2	2,6 Sr 33,2	5,51 Y 19,4	6,53 Zr 13,9	8,57 Nb 11,0	10,2 Mo 9,42	11,5 Tc 8,52	12,3 Ru 8,28	12,4 Rh 8,37	12,0 Pd 9,28
10,5 Ag 10,3	8,65 Cd 13,0	7,31 In 15,8	7,98 Sn 16,3	6,62 Sb 18,2	6,25 Te 20,4				
1,87 Cs 71,0	3,5 Ba 38,2	6,15 La 22,6	11,4 Hf 14,0	16,6 Ta 11,2	19,3 W 9,63	21,2 Re 8,78	22,5 Os 8,49	22,4 Ir 8,62	21,4 Pt 9,12
19,3 Au 17,2	13,6 Hg 14,3	11,9 Tl 17,2	11,3 Pb 18,3	9,8 Bi 21,3					

П р и м е ч а н и е. Атомный объем металлов помещен под обозначением, а плотность – над обозначением элемента.

Нагревание металлов сопровождается их расширением. **Термическое расширение** связано с увеличением амплитуды колебания атомов. Склонность металла к термическому расширению оценивают **термическим коэффициентом линейного расширения α (ТКЛР)**. Средняя величина ТКЛР может быть вычислена по формуле

$$\alpha = \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{l_1},$$

где l_1 и l_2 – длина образца при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Величина ТКЛР является периодической функцией атомного номера.

Плавление – это переход вещества из твердого состояния в жидкое. Оно происходит при поглощении тепла. Главными характеристиками плавления чистых металлов являются температура (см. табл. 6) и теплота плавления. Наличие определенной теплоты плавления является важным признаком кристаллического строения. Аморфные тела не имеют фиксированной температуры плавления. Они переходят в жидкое состояние постепенно, размягчаясь при повышении температуры. Это связано с отсутствием строгой периодичности в расположении атомов. Самую высокую температуру плавления среди чистых металлов имеет вольфрам (3410 °С), а самую низкую – ртуть (–38,9 °С). Температура плавления может служить косвенной характеристикой силы связи между атомами в кристаллической системе.

Теплотой плавления называют количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу в равновесном изобарно-изотермическом процессе, чтобы перевести его из твердого состояния в жидкое. Различают удельную и молярную теплоту плавления, измеряемые в Дж/кг и Дж/моль соответственно.

Теплоемкость – это количество тепла, поглощаемого телом при нагревании на один градус (1 °С или 1 К). Количество теплоты, поглощаемого телом, зависит от способа нагревания. Различают теплоемкость при постоянном давлении c_p и теплоемкость при постоянном объеме c_v . При нагревании при $p = \text{const}$ часть теплоты расходуется на расширение тела, а часть – на увеличение внутренней энергии. Если при нагревании $V = \text{const}$, то вся теплота идет на увеличение внутренней энергии. В связи с этим всегда $c_p > c_v$. Для металлов разница между c_p и c_v мала. При умножении c_p и c_v на атомную массу A можно получить выражение для атомной теплоемкости.

Теплоемкость единицы массы вещества называют удельной, а теплоемкость 1 моль – молярной теплоемкостью. Единицы измерения – Дж/(кг · К), Дж/(моль · К).

Тепловое движение атомов в металлах представляет собой колебание вблизи узлов кристаллической решетки. При нагревании возрастают как потенциальная, так и кинетическая энергии атомов. Однако в интервале температур от комнатной до температуры плавления молярная теплоемкость твердого тела при постоянном давлении равна $C_p = 3R$ (где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К)), т.е. есть величина постоянная.

Электропроводность – это способность тела пропускать электрический ток под воздействием электрического поля. Электропроводность металлов определяется электронным строением атомов. Носителями тока являются электроны проводимости, обладающие высокой подвижностью. В электрическом поле эти электроны ускоряются и переходят на более высокие энергетические уровни. Возрастание скорости приводит к переносу заряда и, следовательно, к возникновению тока. В идеальных кристаллах при отсутствии тепловых колебаний электроны не встречали бы препятствий на своем пути. В реальных кристаллах существуют дефекты строения, на которых происходит рассеяние электронов. Тепловые колебания также вызывают рассеяние.

Константой, характеризующей электрические свойства металлов, является его **удельное электрическое сопротивление** ρ . Оно определяется по формуле

$$\rho = r \frac{l}{s},$$

где r – электрическое сопротивление образца длиной l и площади сечения проводника s .

Удельное сопротивление металлов зависит от температуры. С повышением температуры электросопротивление линейно возрастает:

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha_p T),$$

где α_p – температурный коэффициент электросопротивления.

В табл. 9 приведены значения удельного электросопротивления некоторых металлов. Минимальным электросопротивлением обладают непереходные металлы (Cu, Au, Ag, Al), в которых полностью заполнена валентная зона.

Температура плавления К
и удельное электросопротивление металлов, мкОм · см

9,32 Li 459	3,25 Be 1553								
9,21 Na 371	4,3 Mg 923	2,74 Al 933							
7,19 K 336	3,6 Ca 1123	– Sc 1541	43,2 Ti 2093	19,9 V 2008	12,9 Cr 2163	140 Mn 1518	9,8 Fe 1812	5,8 Co 1768	7,04 Ni 1728
1,7 Cu 1356	5,92 Zn 692	14,85 Ga 302	– Ge 1231	29 As 1087					
12,5 Rb 312	21,5 Sr 1043	19,9 Y 1528	42,4 Zr 2403	14,5 Nb 2668	5,33 Mo 2898	– Tc 2473	7,37 Ru 2773	4,78 Rh 2239	10,55 Pd 1827
1,61 Ag 1233	7,27 Cd 594	16,4 In 430	11,0 Sn 505	41,3 Sb 903	– Te 723				
19,9 Cs 301	39 Ba 977	79 La 1099	30,6 Hf 1973	– Ta 3269	5,33 W 3683	18,6 Re 3443	9,13 Os 2973	5,07 Ir 2723	10,42 Pt 2046
2,2 Au 1336	1,24 Hg 234	16,4 Tl 573	21,0 Pb 600	116 Bi 544					

П р и м е ч а н и е. Температура плавления приведена под обозначением элемента. Данные удельного электросопротивления приведены при 20 °С.

Поэтому даже небольшое внешнее поле вызывает перемещение электронов на более высокий уровень. Повышение электросопротивления у переходных металлов обусловлено взаимодействием *s*- и *d*-электронов с полем кристаллической решетки.

Магнитные свойства. Все материалы, помещенные во внешнее магнитное поле, намагничиваются. Намагниченность *M*, равная суммарному магнитному моменту атомов единицы объема, связана с напряженностью *H* внешнего магнитного поля соотношением

$$M = \kappa_m \cdot H,$$

где κ_m – магнитная восприимчивость.

В зависимости от величины и знака κ_m все материалы подразделяют на **диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики**.

Для диамагнетиков $\kappa_m < 0$ (-10^{-5}). К ним относят инертные газы, металлы Cu, Pb, Ag, Zn, Be, полимеры, стекла, сверхпроводники.

Парамагнетики – это материалы, для которых $\kappa_m > 0$ (10^{-4}) и которые слабо намагничиваются магнитным полем. Парамагнетиками являются K, Na, Al, Mo, W, Ti, Pt.

Ферромагнетики (Fe, Ni, Co) имеют $\kappa_m \gg 1$ (10^6). Ферромагнетизм рассматривают как результат обменного взаимодействия электронов недостроенных оболочек соседних атомов. При образовании кристаллов эти недостроенные оболочки перекрываются так, что вблизи ядра атома могут находиться электроны соседних атомов. Такое взаимодействие приводит к изменению энергетического состояния кристалла. Согласно квантовой теории все основные свойства ферромагнетиков обусловлены доменной структурой их кристаллов. Домен – это часть кристалла размером 10^{-4} – 10^{-6} м, в которой магнитные моменты ориентированы параллельно определенному кристаллографическому направлению. При отсутствии внешнего магнитного поля домены в монокристалле располагаются так, что их магнитные моменты замыкают друг друга. Суммарное магнитное поле оказывается равным нулю. В магнитном поле домены ферромагнетика ориентируются до полного совпадения с направлением внешнего поля.

Упругостью называют способность тел изменять форму и размеры под действием нагрузок и самопроизвольно восстанавливать исходную конфигурацию при прекращении внешнего воздействия. Упругость обусловлена силами взаимодействия атомов. Под действием внешней нагрузки атомы смещаются из своих равновесных положений. Потенциальная энергия при этом увеличивается. После снятия нагрузки система самопроизвольно возвращается в равновесное положение.

Упругие свойства материалов характеризуются четырьмя основными величинами: E – **модуль нормальной упругости**; G – **модуль сдвига**; D – **модуль всестороннего сжатия** и μ – **коэффициент Пуассона**. Модули E , G и D характеризуют пропорциональность между напряжением и упругой деформацией соответственно при растяжении, сдвиге и всестороннем сжатии. Это является следствием элементарного закона Гука для деформации в упругой области:

$$s = E \cdot \varepsilon; \tau = G \cdot g; p = D \cdot \Delta V/V,$$

где s , τ , p – напряжения: нормальное, касательное и всестороннего сжатия; ε , g , $\Delta V/V$ – относительное растяжение, сдвиг и изменение объема.

В табл. 10 приведены значения модулей упругости для некоторых металлов и сплавов.

Таблица 10

**Модули упругости поликристаллических металлов
и сплавов при 20 °С**

Металлы и сплавы	Коэффициент Пуассона μ	Модуль Юнга E , 10^9 Па	Модуль сдвига G , 10^9 Па	Модуль объем- ной упруго- сти D , 10^9 Па
Алюминий	0,345	70,6	26,2	75,2
Железо	0,293	211,4	81,6	169,8
Магний	0,291	44,7	17,3	35,6
Медь	0,343	129,8	48,3	137,8
Молибден	0,293	324,8	125,6	261,2
Никель	0,312	199,5	76,0	177,3
Ниобий	0,397	104,9	37,5	170,3
Серебро	0,367	82,7	30,3	103,6
Тантал	0,342	185,7	69,2	196,3
Титан	0,361	120,2	45,6	108,4
Цинк	0,249	104,5	41,9	69,4
Дюралюминий	0,345	70,8	26,3	75,4
Латунь (70 % Cu, 30 % Zn)	0,350	100,6	37,3	111,8
Инвар (36 % Ni, 63,8 % Fe, 0,02 C)	0,259	144,0	57,2	99,4
Сталь низкоуглеродистая	0,291	211,9	82,2	169,2

Коэффициент Пуассона μ характеризует изменения объема тела при упругой деформации. Для большинства металлов μ находится в пределах 0,25–0,35. Наибольшие значения μ имеют Pb (0,64), Tl и In (0,46), наименьшее – Be (0,039). Модуль упругости при комнатной температуре является функцией атомного номера элемента. Среди элементов третьего периода модуль увеличивается с возрастанием атомного номера, что связано с увеличением числа валентных электронов и уменьшением атомного радиуса. Средняя энергия межатомного взаимодействия изменяется с температурой, поэтому модули упругости также зависят от температуры. С увеличением температуры модуль упругости E уменьшается:

$$E = E_0(1 - eT),$$

где e – термический коэффициент модуля упругости.

Неупругое поведение заключается в отклонении от свойств упругости при деформировании тела. При изучении этого явления вво-

дят понятие **внутреннего трения**, которое заключается в способности твердых тел необратимо превращать механическую энергию деформирования в теплоту.

Механические свойства металлов. К механическим свойствам относят прочность, пластичность, твердость. Механические свойства металлов в значительной степени зависят от энергии кристаллической решетки.

Прочность – это способность материала сопротивляться деформированию и разрушению. В зависимости от условий эксплуатации прочность можно определять при нормальной, повышенной и пониженной температуре.

Для характеристики прочности используют временное сопротивление $\sigma_{\text{в}}$, определяемое как отношение максимальной нагрузки, которую выдержал образец до разрушения, к его первоначальной площади. Пластичность – это способность материала деформироваться под действием внешней нагрузки. Пластичность оценивают двумя показателями: относительным удлинением и относительным сужением. Они рассчитываются по формулам:

$$\delta = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100 \%,$$

$$\psi = \frac{F_0 - F_1}{F_0} \cdot 100 \%.$$

Твердость – это способность поверхностных слоев материала сопротивляться вдавливанию. В качестве индентора используют стальной шарик (метод Бринелля), алмазные конус (метод Роквелла) или пирамиду (метод Виккерса). Число твердости определяют по глубине или диаметру (диагонали) отпечатка.

Механические свойства металлов зависят от степени чистоты и электронного строения. Существует определенная взаимосвязь между физическими и механическими свойствами металлов. Тугоплавкие металлы с высокой плотностью обладают, как правило, большой прочностью и малой пластичностью.

Сочетание механических и физико-химических свойств металла определяет область его применения, а также возможность создания сплавов на его основе.

Рассмотрим первые шесть металлов четвертого периода Периодической системы элементов (табл. 11).

Твердость металлов при 20 °С по Бринеллю, МПа

Li 5,0	Be 600								
Na 0,69	Mg 260	Al 343							
K 0,36	Ca 250	Sc 750	Ti 950	V 600	Cr 1120	Mn 960	Fe 900	Co 1000	Ni 850
Cu 873	Zn 412	Ga 62	Ge –	As 1140					
Rb 0,21	Sr 190	Y 350	Zr 980	Nb 735	Mo 1500	Tc –	Ru 2160	Rh 1200	Pd 380
Ag 245	Cd 245	In 9,0	Sn 60	Sb 340	Te 195				
Cs 0,15	Ba 42	La 365	Hf 1750	Ta 700	W 2570	Re 1320	Os 4000	Ir 1670	Pt 400
Au 200	Hg –	Tl 20,5	Pb 39	Bi 80					

Калий – мягкий металл, его твердость равна 0,36 МПа, кальций обладает значительно более высокой твердостью (250 МПа), а твердость скандия превышает твердость кальция в три раза. Подобное изменение твердости происходит при переходе к титану и хрому. Знание электронной структуры металлов позволяет легко объяснить эти изменения. Атом калия имеет только один электрон, который может быть использован для образования связи. У кальция имеется два электрона, что позволяет образовывать две связи. Атом скандия образует три связи, а хром – шесть, так как на последней атомной орбитали находятся соответственно три и шесть электронов. Большее количество электронов, отданных для образования связи, приводит к большей ее прочности и, следовательно, к большей твердости металла.

После хрома твердость уменьшается, так как снижается количество d-электронов, участвующих в образовании связи. Причем твердости переходных элементов (железа, кобальта и никеля) мало различаются.

У цинка в образовании связи принимают участие только два s-электрона, что приводит к значительному уменьшению, более чем в два раза, его твердости по сравнению с твердостью меди.

Аналогичные зависимости наблюдаются и в других периодах Периодической системы элементов Менделеева.

В главных подгруппах I–IV групп при равных количествах электронов, отдаваемых на образование металлической связи, как

правило, твердость снижается с ростом атомной массы элемента, что, очевидно, обусловлено увеличением длины металлической связи, так как увеличивается радиус атома.

Вопросы для самоконтроля

1. Каким образом зависят температура плавления, кипения и твердость от положения металла в Периодической системе элементов?
2. Что такое электропроводность и удельное электросопротивление?
3. Что такое упругость, твердость, пластичность и в каких единицах измеряются данные величины?

10. СПЛАВЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ

В промышленности широко используют металлы технической чистоты, сплавы и различные композиционные материалы на основе соединений металлов [9, 11, 12].

Сплавами называют вещества, полученные сплавлением двух или более металлических или неметаллических элементов. Свойства сплавов определяются их химическим составом и характером их взаимодействия. Элементы, образующие сплав, называют компонентами. Практически во всех сплавах компоненты растворимы друг в друге в жидком состоянии. В твердом состоянии возможны следующие виды взаимодействия:

- 1) образование твердых растворов;
- 2) отсутствие взаимной растворимости;
- 3) образование химических соединений.

В твердом растворе так же, как и в чистом металле, атомы образуют кристаллическую решетку. Один из компонентов сохраняет свою кристаллическую решетку и составляет основу сплава. Другой компонент в виде отдельных атомов распределяется в решетке первого. В зависимости от характера этого расположения различают твердые растворы внедрения и твердые растворы замещения. **В растворах внедрения** атомы растворимого компонента размещаются в пустотах между атомами растворителя. Это возможно только при существенном различии размеров атомов компонентов, например, углерод, бор в кристаллической решетке железа. Растворы внедрения не могут быть концентрированными, так как с увеличением концентрации возрастают искажения кристаллической решетки основного компонента и растворимость прекращается.

В растворах замещения атомы растворимого компонента замещают атомы основного металла в узлах кристаллической решетки. Твердые растворы замещения могут быть ограниченными или неограниченными. Неограниченную растворимость имеют компоненты, для которых выполняются два условия:

1. Одинаковый тип кристаллической решетки.
2. Различие размеров атомов не превышает 5–7 %.

Например, Cu-Ni, Au-Ag. В полиморфных металлах встречается неограниченная растворимость в пределах одной модификации. Например, Fe- α дает непрерывный ряд твердых растворов с Cr, а Fe- γ – с Ni.

У металлов с различным типом кристаллических решеток может отсутствовать взаимная растворимость. В процессе кристаллизации таких сплавов образуется механическая смесь, состоящая из двух типов зерен.

Химические соединения чаще всего образуют элементы, значительно удаленные в таблице Менделеева. Особенности химических соединений:

1) соотношение атомов компонентов строго определено и отвечает формуле вида A_nB_m ;

2) кристаллическая решетка их отлична от кристаллических решеток образующих их компонентов;

3) свойства химических соединений существенно отличаются от свойств исходных компонентов;

4) подобно чистым металлам они имеют постоянную температуру плавления.

Сплавы применяют как конструкционные, так и инструментальные материалы. В машиностроении используют две группы сплавов железа с углеродом: стали (С от 0,05 до 1,5 %) и чугуны (С от 2,5 до 3,5 %). В состав сталей дополнительно могут входить Mn, Si, V, W, Mo, Ti, Cr, Ni. В качестве цветных сплавов широко применяют сплавы на основе меди и алюминия. Медные сплавы подразделяют на латуни (с содержанием Zn до 45 %) и бронзы, легированные Sn, Al, Be, Mn, Si. Сплавы на основе алюминия в зависимости от технологических свойств и химического состава подразделяют на **дюралюмины** (Al и 4 % Cu), **силумины** (Al и 9–12 % Si) и др.

В приборостроении используют **прецизионные сплавы**. Это сплавы со специальными физико-механическими свойствами, которые достигаются за счет точного химического состава и структуры.

По физическим свойствам и областям применения прецизионные сплавы делятся на группы: магнитнотвердые, магнитномягкие, с заданным температурным коэффициентом линейного расширения, с особыми упругими свойствами, сплавы с высоким электрическим сопротивлением. Значительное применение в приборостроении и микроэлектронике нашли сплавы на основе олова, палладия, серебра, индия и некоторых других металлов.

Сплавы олова со свинцом и сурьмой, сплавы индия с оловом, свинцом, кадмием и никелем нашли применение в промышленности в качестве припоев с низкой температурой плавления (менее 100 °С) и используются при изготовлении полупроводниковых приборов.

Сплавы на основе палладия, платины и серебра используются в промышленности в качестве материалов для скользящих электрических контактов. Сплав палладий-индий при содержании последнего более 36 % обладает высокой коррозионной стойкостью и имеет цвет золота, т.е. обладает высоким декоративным видом.

Сплавы с заданным ТКЛР. Для большинства металлов и сплавов ТКЛР возрастает с увеличением температуры. Для Fe при 0 °С составляет $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а при 600 °С – $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Для измерительных приборов в геодезии, метрологии часто требуется применение материалов с малым значением ТКЛР. В этих случаях используют сплавы системы Fe-Ni, имеющие аномальную зависимость ТКЛР от концентрации. Минимальное значение $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ имеет сплав с 36 % Ni, а максимальное значение $\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – сплав с 25 % Ni. Сплавы с содержанием никеля 32–39 % составляют группу **инварных сплавов**. Эти материалы отличаются низким значением ТКЛР. Сплав 36Н (инвар) имеет ТКЛР = $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Температурный диапазон эксплуатации от –20 до 100 °С.

Сплавы высокой проводимости применяются для проводников электрического тока, поэтому должны иметь малое удельное сопротивление, высокую коррозионную стойкость и технологические свойства. Практическое применение имеют медь и алюминий высокой чистоты. Медь имеет удельное сопротивление ниже, по сравнению с алюминием, но отличается большей плотностью и прочностью.

Сплавы с высоким электросопротивлением применяются для нагревательных элементов и прецизионных элементов сопротивления (обмоток потенциометров, шунтов, резисторов). Материалы нагревательных элементов, кроме высокого удельного сопротивления, должны обладать окалинстойкостью, т.е. не окисляться в условиях повышенной температуры. Одним из таких материалов является сплав на основе системы Ni-Cr, называемый **нихромом**. **Нихром** марки Х20Н80 содержит 20 % Cr и 80 % Ni.

Для изготовления прецизионных элементов сопротивления используют медно-никелевые сплавы. Они отличаются высоким электросопротивлением и малым температурным коэффициентом электросопротивления α_p . В сплаве МНЦ 3-12 (манганин) содержится 3 % Ni и 12 % Mn (остальное – Cu). **Манганин** применяется для прецизионных элементов сопротивления. В сплаве МНЦ 40-1,5 (константан) содержится 40 % Ni и 1,5 % Mn (остальное – Cu). Констан-

тан отличается высокой термоэлектродвижущей силой в паре с медью, поэтому его применяют в термопарах.

Магнитные сплавы подразделяют на две группы, резко отличающиеся формой гистерезисной кривой и значениями характеристик. К первой группе относятся магнитотвердые сплавы. Они характеризуются высоким значением коэрцитивной силы и остаточной индукцией. Эти материалы в течение длительного времени сохраняют намагниченное состояние и применяются для постоянных магнитов. Ко второй группе относят магнитомягкие сплавы, для которых значение коэрцитивной силы мало. Магнитные свойства материалов зависят не только от химического состава, но и от структурного состояния вещества. Легко намагничиваются, т.е. имеют малую коэрцитивную силу, технически чистые металлы и твердые растворы на их основе. Количество дефектов в них должно быть минимально. Границы зерен должны иметь минимальную протяженность, т.е. зерна должны быть крупными. В качестве магнитомягких материалов применяют техническое железо (0,02–0,04 % C) и электротехническую сталь (97 % Fe и 3 % Si), а также сплавы системы Fe-Ni (**пермаллои**) и системы Fe-Ni-Si (**альсиферы**).

Высокой коэрцитивной силой и остаточной индукцией обладают сплавы, которые имеют значительные структурные несовершенства. Эти несовершенства могут быть вызваны наклепом или фазовыми превращениями. В качестве магнитотвердых материалов применяют стали, легированные Cr и Co, а также сплавы на основе Fe, Ni, Co.

Сплавы с особыми упругими свойствами. В приборах часто используют упругие элементы (мембраны, пружины, сильфоны), которые должны обладать стабильностью упругих свойств. Упругие элементы должны обладать высоким пределом упругости, релаксационной стойкостью, коррозионной стойкостью, немагнитностью, а также стабильной характеристикой. Характеристикой называют зависимость деформации от приложенного напряжения. Характеристика упругого элемента должна быть линейной и допускать возможно большее упругое перемещение. Линейность характеристики обеспечивает точность прибора, а упругое перемещение – чувствительность. Материал, удовлетворяющий указанным требованиям, должен обладать стабильной дислокационной структурой, где закреплена практически каждая дислокация. Для закрепления дислокаций используют легирование, повышение плотности дислокаций за счет пластической деформации, выделение дисперсных частиц вторичных фаз.

Для изготовления таких элементов применяют сплавы на основе системы Fe-Ni с содержанием никеля от 25 до 45 % и сплавы системы Cu-Be. Сплав 44НХТЮ, называемый элинваром, содержит 44 % Ni, 5,5 % Cr, 2,5 % Ti, около 1 % Al, остальное Fe. Бериллиевая бронза БрБ2 содержит 2 % Be и 98 % Cu. Для достижения высоких эксплуатационных характеристик эти сплавы подвергают сложной термической обработке. Температурный диапазон эксплуатации бериллиевой бронзы до 100 °С, элинвара – до 200 °С.

Металлы, оксиды, нитриды и карбиды на основе металлов используются при изготовлении различных неметаллических материалов, в том числе керамики, ситаллов и различных композиционных материалов [11, 12].

Керамика. Керамикой называют неорганические материалы, полученные путем высокотемпературного спекания отформованных минеральных порошков. При нагреве до 1200–1250 °С исходные химические соединения взаимодействуют между собой и образуют кристаллическую и аморфную фазу. Керамика представляет собой пористый материал, состоящий из оксидов, нитридов, карбидов или твердых растворов на их основе. Керамические материалы обладают разнообразными свойствами. Различные классы керамики имеют специфическое применение. Характерной особенностью керамических материалов является хрупкость. Сопротивление разрушению тем выше, чем мельче кристаллы и чем меньше пористость. Существует две группы конструкционной керамики: оксидная и безоксидная.

Оксидная керамика содержит оксиды Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO и др. Температура плавления оксидов превышает 2000 °С, поэтому оксидную керамику относят к огнеупорам.

Корунд (Al_2O_3) обладает высокой прочностью, которая сохраняется при повышенной температуре, химической стойкостью, диэлектрическими свойствами. Плотность корунда $3,96 \text{ г/см}^3$, $\sigma_{сж} = 5000 \text{ Н/мм}^2$. Корунд широко применяют как инструментальный материал для деталей высокотемпературных печей, в вакуумной технике.

Оксид циркония (ZrO_2) имеет низкий коэффициент теплопроводности, поэтому применяется как тепловая изоляция печей, для тиглей.

Керамика на основе оксида бериллия (BeO) отличается высокой теплопроводностью, обладает способностью рассеивать ионизирующее излучение тепловых нейтронов, применяется в качестве вакуумной керамики в ядерных реакторах.

Безоксидная керамика. К этой группе относят нитриды, карбиды, бориды, силициды. Эти соединения отличаются высокой хрупкостью, огнеупорностью (свыше 3000 °С), твердостью, стойкостью в агрессивных средах.

Карбиды. Наибольшее распространение получил карбид кремния SiC – карборунд. Он применяется в качестве абразива и в качестве материала нагревательных элементов.

Бориды. Применяют бориды тугоплавких элементов – титана TiB₂ и циркония ZrB₂. Они отличаются металлическими свойствами, обладают высокой электропроводностью, твердостью, стойкостью к окислению. Их используют для термопар, работающих при температуре свыше 2000 °С, тиглей.

Нитриды обладают низкой теплопроводностью, при обычной температуре являются диэлектриками, а при высокой – полупроводниками. Наибольшее распространение имеют нитрид бора BN и нитрид кремния Si₃N₄. Нитрид бора имеет две модификации: α-BN с гексагональной структурой и β-BN с кубической структурой. α-BN применяют в качестве материала для обтекателей антенн и электронного оборудования летательных аппаратов. β-BN является заменителем алмаза, стоек к окислению до 2000 °С.

Нитрид кремния отличается высокой стойкостью к окислению до 1600 °С. По удельной прочности при высоких температурах нитрид кремния превосходит все конструкционные материалы, а по стоимости дешевле жаропрочных сплавов. Он применяется для высоконагруженных деталей, работающих при высоких температурах.

Ситаллы. Ситаллом называют искусственный поликристаллический материал, полученный кристаллизацией стекла определенного состава. Структура ситалла представляет собой смесь очень мелких (размером 0,01–1 мкм) беспорядочно ориентированных кристаллов и остаточного стекла. Кристаллическая фаза образует каркас, что в совокупности с остаточным стеклом обеспечивает ситаллам сочетание ценных физико-химических свойств. Плотность ситаллов 2,5–2,9 г/см³, предел прочности $\sigma_{изг} = 90\text{--}130 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{сж} = 400\text{--}800 \text{ Н/мм}^2$, ТКЛР = $5\text{--}80 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, термостойкость (в зависимости от группы) 250–900 °С, водопоглощение – нулевое.

Кристаллизация стекла происходит в присутствии катализаторов, которые инициируют процесс зарождения центров кристаллизации. В качестве катализаторов используют металлы Au, Ag, Pt, Cu, оксиды Li₂O, TiO₂, Al₂O₃, фториды NaF, CaF₂.

По основным эксплуатационным свойствам и по химическому составу ситаллы подразделяют на три основных вида: **термоситаллы, фотоситаллы и ситаллы на основе промышленных отходов**. В группу термоситаллов входят ситаллы с низким и высоким ТКЛР, высокими диэлектрическими свойствами, оптически прозрачные, глушеные. Термоситаллы с низким ТКЛР производят на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Оптически прозрачные материалы этой группы применяют для защитных окон высокотемпературных аппаратов. Термоситаллы на основе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ отличаются высокими диэлектрическими и механическими свойствами. Их применяют в радиотехнике в качестве материалов для плат и радиодеталей. Высококремнистые термоситаллы на основе системы $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ применяют для спаев с металлическими сплавами, а также в качестве диэлектриков.

Фотоситаллы – это стеклокристаллические материалы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Изделия из фотоситалла получают фотохимическим способом. Сначала на пластину из прозрачного фоточувствительного стекла накладывают негатив из кварцевого стекла. Проводят экспонирование, в результате чего на фоточувствительном стекле образуется невидимое изображение. При нагревании происходит кристаллизация облученных участков, изображение становится видимым. В изделии можно выполнить углубления или отверстия путем обработки в 10 % растворе плавиковой кислоты. Кристаллическая фаза растворяется более интенсивно по сравнению со стекловидной. После травления изделия повторно облучают и проводят кристаллизацию. В результате получают полупрозрачный материал, который отличается высокой прочностью, твердостью, способностью подвергаться металлизации.

Фотоситалл применяют для изготовления визирных сеток, шкал оптических приборов. В отличие от стекол этот материал не повреждается царапанием, не дает усадки после кристаллизации.

Ситаллы на основе промышленных отходов производят за счет утилизации промышленных отходов металлургического производства (шлакоситаллы) и отходов ТЭЦ на твердом топливе (золоситаллы). Они отличаются высокой химической стойкостью в кислотах и щелочах, стойкостью против истирания. Их применяют в качестве футеровочного материала в химических агрегатах, для облицовки стен и полов лабораторий и химических цехов.

Композиционные материалы. Композиционными называют материалы, обладающие совокупностью следующих признаков:

- не встречаются в природе, поскольку созданы человеком;
- состоят из двух или более компонентов, различающихся по химическому составу и разделенных выраженной границей;
- имеют новые свойства, отличающиеся от свойств составляющих их компонентов;
- неоднородны в микромасштабе и однородны в макромасштабе;
- состав, свойства, форма и распределение компонентов «запроектированы» заранее;
- свойства определяются каждым из компонентов.

Основой композиционного материала (КМ) служит матрица. Матрица непрерывна в объеме КМ. Матрица связывает композицию, придает ей форму. От свойств матрицы зависят технологические режимы получения КМ и его эксплуатационные характеристики, такие как плотность, рабочая температура, удельная прочность (временное сопротивление, отнесенное к плотности). Матрица может быть металлической (Al, Mg, Ni) и неметаллической (полимерной, углеродной, керамической). Созданы материалы с комбинированными матрицами, состоящие из двух или более слоев различного состава. Такие КМ называют полиматричными (рис. 8).

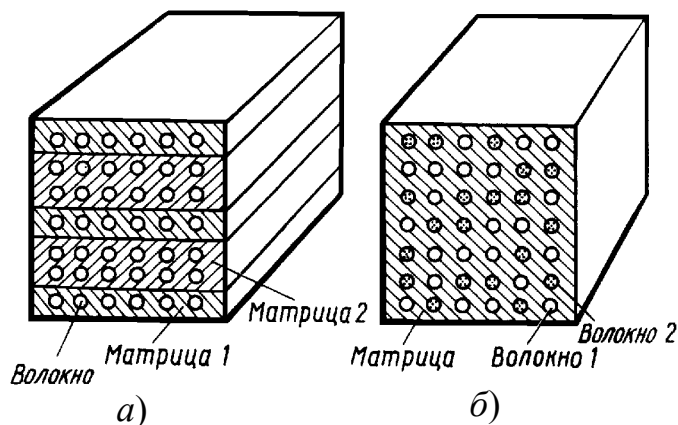


Рис. 8. Композиционные материалы:

а – с нуль-мерными наполнителями;

б – с одномерными и двумерными наполнителями

В матрице равномерно распределен армирующий элемент (наполнитель). По своим свойствам армирующие элементы должны значительно превосходить матрицу, т.е. иметь более высокие прочность, твердость, модуль упругости. Свойства КМ зависят от формы, размера и характера распределения наполнителя. Наполнители по форме бывают нуль-мерные, одномерные и двумерные. Нуль-

мерными наполнителями являются мелкодисперсные частицы. Одномерные наполнители имеют в одном направлении размер, намного превосходящий два других размера. Такими наполнителями являются волокна. Двумерные наполнители (пластины, ткань) имеют два размера, соизмеримые с размером всего КМ, а третий – значительно меньше.

Существуют материалы, армированные частицами или волокнами различного состава. Такие КМ называют полиармированными (см. рис. 8).

Композиционные материалы подразделяют на дисперсно-упрочненные и волокнистые. Первые имеют нуль-мерный наполнитель, вторые упрочнены одномерными и двумерными наполнителями.

В дисперсно-упрочненных материалах наполнителями служат частицы тугоплавких соединений – оксидов, нитридов, боридов, карбидов (Al_2O_3 , SiO_2 , BN , SiC). Достоинства этих соединений – высокий модуль упругости, низкая плотность, пассивность к взаимодействию с материалами матрицы. Основную нагрузку в этих материалах воспринимает матрица, а дисперсные частицы оказывают сопротивление движению дислокаций при нагружении материала. Прочность зависит от объемного содержания упрочняющей фазы, равномерности ее распределения, степени дисперсности и расстояния между частицами. Преимущество дисперсно-упрочненных КМ по сравнению с волокнистыми – изотропность.

Промышленное применение нашли материалы на алюминиевой основе – спеченной алюминиевой пудре (САП) и на основе никеля. Материал САП состоит из алюминия и оксида алюминия. Он характеризуется высокой прочностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью. Разработаны несколько материалов САП, отличающихся содержанием Al_2O_3 – от 6 до 22 %. Из этих материалов производят листы, трубы, фольгу, штампованные заготовки. САП хорошо деформируется в горячем состоянии, легко обрабатывается резанием, удовлетворительно сваривается. САП используют для деталей, работающих при температуре 300–500 °С, от которых требуется высокая удельная прочность, коррозионная стойкость (поршневые штоки, лопасти в химической и нефтяной промышленности).

Для дисперсно-упрочненных КМ на никелевой основе используют в качестве матрицы никель и его сплавы с хромом, а в качестве наполнителя – частицы оксида тория, гафния, иттрия. Эти материалы обладают более высокой жаростойкостью по сравнению с САП. Временное сопротивление зависит от объемного содержания упроч-

няющей фазы, максимальное значение $\sigma_b = 750\text{--}850 \text{ Н/мм}^2$ соответствует 4 % оксида гафния (IV) HfO_2 . Эти материалы предназначены для работы при температурах $800\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

В волокнистых композиционных материалах упрочнителями служат волокна или нитевидные кристаллы чистых элементов, или тугоплавких соединений (C, B, Al_2O_3 , SiC) и проволока (Mo, W, Be). Волокна могут быть непрерывными или дискретными, диаметром от долей до сотен микрометров. Свойства волокнистых КМ в большой степени зависят от схемы армирования. При одноосном армировании свойства материала имеют наибольшие значения в направлении расположения волокон, а наименьшие – в поперечном направлении. При двухосном армировании с взаимно перпендикулярным расположением волокон анизотропия не наблюдается.

Среди волокнистых композиционных материалов с металлической матрицей наибольшее распространение получили КМ на основе алюминия. Композиционный материал ВКА-1 состоит из чередующих слоев фольги алюминия и волокон бора, на которые нанесен барьерный слой нитрида бора. Это предотвращает взаимодействие фольги с борными волокнами при нагреве в условиях длительной эксплуатации. Свойства ВКА-1: плотность $2,65 \text{ г/см}^3$, $\sigma_b = 1200 \text{ Н/мм}^2$ в направлении волокон, $\sigma_b = 80 \text{ Н/мм}^2$ в поперечном направлении.

В качестве жаропрочных материалов в аэрокосмической технике применяют КМ с титановой матрицей, армированные волокнами вольфрама или молибдена. В этих материалах малая плотность не имеет значения, основной характеристикой является длительная прочность, т.е. способность выдерживать нагрузку в течение определенного времени при повышенной температуре.

Композиционные материалы на неметаллической основе имеют следующие достоинства перед КМ на металлической основе:

- низкая плотность;
- высокая технологичность;
- высокая коррозионная стойкость;
- низкая теплопроводность.

К недостаткам можно отнести низкую прочность связи армирующих волокон с матрицей, резкое снижение прочности при повышении температуры выше $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Среди КМ с неметаллической матрицей наибольшее распространение получили композиции с полимерной матрицей. Полимерами называют вещества, макромолекулы которых состоят из боль-

шого числа одинаковых элементарных звеньев. Эпоксидные, фенол-формальдегидные или полиамидные матрицы упрочняют углеродными, борными, стеклянными или органическими волокнами. Группы КМ, армированные однотипными волокнами, называют по названию волокна: с углеродными волокнами – углеволокнитами, с борными – бороволокнитами и т.д. Применение полимерных КМ позволяет снизить массу, повысить прочность, жесткость, теплоустойчивость конструкции.

Наиболее перспективными являются КМ на основе углеродных волокон. Основными преимуществами углеволокнитов являются низкая плотность – $1,5 \text{ г/см}^3$, высокая прочность – $650\text{--}1000 \text{ Н/мм}^2$, коррозионная стойкость, износостойкость, малый (близкий к нулю) термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР).

В полимерных бороволокнитах в качестве армирующего наполнителя применяют борное волокно в виде непрерывной единичной нити диаметром 100 мкм и комплексные боростеклониты, которые состоят из 7 или 49 бороволокон, сплетенных вспомогательной стеклянной нитью. Бороволокниты имеют плотность 2 г/см^3 , $\sigma_{\text{в}} = 900\text{--}1000 \text{ Н/мм}^2$.

Самую высокую прочность $\sigma_{\text{в}} = 2000 \text{ Н/мм}^2$ и удельную прочность имеют стекловолокниты. Основное их достоинство – низкая стоимость.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятия «сплав». Какие виды сплавов вы знаете?
2. Что такое интерметаллид?
3. В чем преимущество и недостаток сплавов?
4. Какие сплавы вы знаете и какова область их применения?
5. Керамика – что это? Какие виды керамики вы знаете?

11. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА МЕТАЛЛОВ

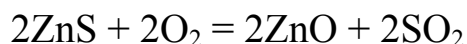
В настоящее время известны два десятка элементов, мировая добыча которых больше 1 млн т в год – это элементы-миллионеры. Среди них металлы: железо, алюминий, хром, марганец, медь, цинк, свинец, титан и некоторые другие, которые играют важнейшую роль в промышленности.

Вследствие высокой химической активности, металлы в природе находятся в виде различных соединений, и только малоактивные (благородные) металлы – платина, золото и т.п. – встречаются в самородном (свободном) состоянии.

Наиболее распространенными природными соединениями металлов являются оксиды (гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , куприт Cu_2O , корунд Al_2O_3 , пиролюзит MnO_2 и др.), сульфиды (галенит PbS , сфалерит ZnS , халькопирит CuFeS , киноварь HgS и т.д.), а также соли кислородосодержащих кислот (карбонаты, силикаты, фосфаты и сульфаты). Щелочные и щелочно-земельные металлы встречаются преимущественно в виде галогенидов (фторидов или хлоридов).

Основная масса металлов получается путем переработки полезного ископаемого – руды. Поскольку металлы, входящие в состав руд, находятся в окисленном состоянии, то их получение осуществляется путем реакции восстановления [3–6]. Предварительно руду обрабатывают с использованием различных физических или физико-химических методов для отделения от пустой породы или для отделения от сопутствующих других металлов. В некоторых случаях полиметаллические руды (содержащие различные металлы) подвергают реакции восстановления без предварительного отделения и сразу получают сложный сплав.

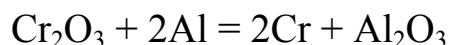
Образовавшийся концентрат оксида металла очищают от воды, а сульфиды для удобства последующей переработки переводят в оксиды путем обжига, например:



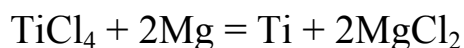
Для разделения элементов полиметаллических руд пользуются методом хлорирования. При обработке руд хлором в присутствии восстановителя образуются хлориды различных металлов, которые вследствие значительной и различной летучести могут быть легко отделены друг от друга и нехлорированной части руды. Чистые хлориды отдельных металлов подвергаются восстановлению до свободных металлов.

Восстановление металлов в промышленности осуществляется посредством различных процессов. Процесс восстановления безводных соединений металлов при высоких температурах называют **пи-рометаллургией**. В качестве восстановителей используют металлы, более активные, чем получаемый, либо углерод. В первом случае говорят о **металлотермии**, во втором – **карботермии**.

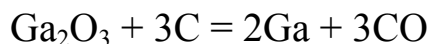
Металлотермия основана на окислительно-восстановительных реакциях, протекающих между соединениями металлов – оксидами, хлоридами или сульфидами – и более активным металлом. Для восстановления металлов из оксидов часто применяют порошковый алюминий. **Алюмотермический** процесс используется для получения из оксидов сравнительно тугоплавких металлов – ванадия, хрома, молибдена, марганца и др. Например, получение хрома возможно осуществить по реакции



Металлотермическим методом восстановления хлоридов, например хлорида титана, получаем с использованием в качестве восстановителя натрия или магния:



Углерод в качестве восстановителя применяется для получения сравнительно малоактивных металлов – железа, меди, цинка, свинца и галлия по реакции



Особое значение углерод приобрел как восстановитель железа. Углерод для восстановления металлов применяется обычно в виде кокса.

Процесс восстановления металлов из водных растворов их солей относится к области гидрометаллургии. Получение металлов осуществляется при обычных температурах, причем в качестве восстановителей могут быть использованы сравнительно активные металлы или электроны катода при электролизе. Электролизом водных растворов солей могут быть получены только сравнительно малоактивные металлы, расположенные в ряду напряжений (стандартных электродных потенциалов) непосредственно перед водородом или после него. Активные металлы – щелочные, щелочно-земельные, алюминий и некоторые другие, получают электролизом расплава солей.

Электролиз. Понятие электролиза. Электролизом называются процессы окисления и восстановления веществ, происходящие

на поверхности электродов под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую, т.е. под действием электрического тока происходит превращение одних веществ в другие.

Процесс электролиза осуществляют на установке, состоящей из электролизера и источника тока. Электролизер состоит из двух электродов и ванны, в которой находится электролит (рис. 9).

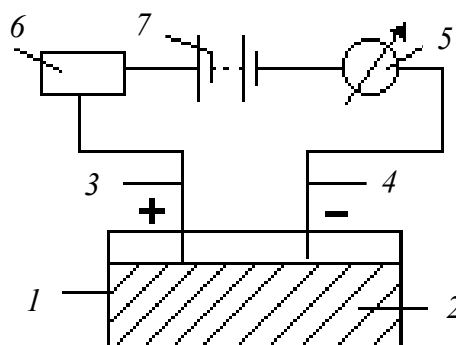


Рис. 9. Установка электролизера:
1 – электролизер; 2 – электролит; 3, 4 – электроды;
5 – амперметр; 6 – реостат; 7 – источник тока

В водном растворе перенос тока осуществляется катионами и анионами, которые образуются в результате диссоциации, т.е. распада растворенного вещества на ионы вследствие взаимодействия с молекулами растворителя.

Под действием электрического тока катионы, положительно заряженные ионы, движутся к отрицательному, а анионы, отрицательно заряженные ионы, – к положительному электроду.

Электрод, на котором идет процесс присоединения электронов ионами, т.е. процесс восстановления, называется катодом, и он имеет заряд (–). Электрод, на котором идет процесс отдачи электронов веществом, т.е. процесс окисления, называется анодом, и он имеет заряд (+).

При электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно, т.е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Причина этого в том, что процессы, протекающие при электролизе, обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента.

Протекание электрического тока через раствор и электроды приводит к тому, что потенциал последних изменяет свое значение

по сравнению с равновесным, определяемый уравнением Нернста. Отклонение от равновесного потенциала обусловлено необходимостью затраты энергии на совершение окислительно-восстановительных реакций. Разность между потенциалом электрода без тока и под током получила название **поляризация**. Поляризация может быть связана с изменением концентрации разряжающихся частиц и с замедленностью присоединения или отдачи электронов.

Последовательность электродных процессов. На процесс электролиза и характер конечных продуктов большое влияние оказывают различные факторы. Продукты электролиза зависят от: 1) природы растворителя; 2) материала электродов; 3) величины тока, приходящего на единицу поверхности электрода, т.е. от плотности тока на электродах, и других факторов, в том числе и от состава раствора и его концентрации.

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что, кроме ионов, образовавшихся в результате диссоциации растворенного вещества, имеются еще ионы, которые являются продуктами диссоциации воды: OH^- и H^+ . В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы OH^- – к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы, образовавшиеся в результате диссоциации растворенного вещества, так и катионы водорода. Аналогично, у анода может происходить разряд как анионов, так и гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению на электродах.

Реакции на катоде. Чем больше восстановительная способность вещества, образуемого на катоде, тем меньше его стандартный электродный потенциал. Поэтому на катоде в первую очередь протекает реакция восстановления тех ионов или молекул, которые имеют наибольшую величину стандартного электродного потенциала.

Для процесса катодного восстановления металлов из водного раствора все металлы можно разделить на три группы.

1-я группа. Катионы металлов, имеющих больший стандартный электродный потенциал, чем у водорода. На катоде указанные ионы разряжаются в первую очередь, а разряд ионов H^+ не проходит.

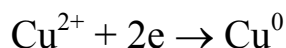
Рассмотрим электролиз раствора сульфата меди. В водном растворе CuSO_4 подвергается диссоциации:



а поскольку имеется водный раствор, то имеет место и диссоциация воды



Под действием электрического тока катионы меди Cu^{2+} и водорода H^+ движутся к отрицательному электроду. Поскольку нормальный окислительно-восстановительный потенциал реакции $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^0$ больше реакций $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$ или $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, то при электролизе на катоде будет выделяться медь:



2-я группа. Ионы металлов, потенциал которых отрицательнее стандартного потенциала водородного электрода, но больше стандартного потенциала марганца включительно. Стандартный потенциал иона H^+ больше стандартных потенциалов указанных ионов, и из водных растворов ионы водорода должны были бы восстанавливаться в первую очередь. Однако вследствие незначительной концентрации ионов водорода в воде и значительного затруднения реакции присоединения электрона к иону водорода на катоде из данных металлах потенциал выделения водорода становится более электроотрицательным, чем у марганца, цинка, железа и последующих металлов. Таким образом, в данном случае на катоде одновременно будут восстанавливаться и катион металла, и водород:



3-я группа. Ионы металлов, потенциал которых более отрицателен, чем стандартный потенциал марганцевого электрода. В водных растворах разряд этих ионов на катоде не происходит, так как на катоде восстанавливаются ионы водорода или молекулы воды:



Металлы этой группы могут быть получены лишь электролизом их расплавленных солей, в которых ионы водорода и молекулы воды отсутствуют.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения величины электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра, затем катионы меди и последним — катионы железа.

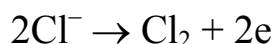
На аноде протекают процессы окисления. При электролизе веществ используют инертные или нерастворимые аноды (графитовые, платиновые, иридиевые), которые не изменяются в процессе электролиза, и растворимые аноды (из цинка, никеля, серебра, меди и других металлов), которые растворяются, т.е. окисляются в процессе электролиза легче, чем присутствующие в растворе анионы.

Материал анода является нерастворимым в водном растворе в том случае, когда его стандартный окислительно-восстановительный потенциал больше нормального потенциала следующих реакций:



или анод покрыт пленкой нерастворимой соли или оксида.

На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются до элементарного состояния. Например, при электролизе раствора хлорида натрия на платиновом аноде протекает следующая реакция:



Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), а также фторид-ион F^- , то на аноде окисляются не эти анионы, а молекулы воды или ионы гидроксила с выделением кислорода по следующим реакциям:



В случае растворимого анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден, т.е. требует наименьшей затраты энергии. Если стандартный потенциал металла-анода имеет меньший потенциал, чем стандартный потенциал последних трех реакций, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Так, при использовании анода, изготовленного из меди, нормальный окислительно-восстановительный потенциал которого ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^0$) меньше потенциала реакций $4\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}$

и $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$, то на аноде в растворе сульфата меди будет происходить растворение медного электрода:



Находящийся в электролите сульфат-ион SO_4^{2-} на аноде не окисляется, поскольку его стандартный потенциал имеет значительно большую величину, чем стандартный потенциал приведенных реакций с участием ионов гидроксида и воды.

В случае применения растворимых анодов уменьшение концентрации катионов металла в растворе при их восстановлении на катоде восполняется за счет растворения анодов. Это очень важно в производственных условиях, так как в данном случае состав электролита автоматически поддерживается постоянным.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов. Рассмотрим процесс **электрохимического рафинирования** (очистки) меди, применяемого в промышленности. При рафинировании анодом служит очищаемый металл (например, черновая медь), катодом – тонкий лист чистой меди. Предположим, черновая медь включает в себя примеси цинка, железа, серебра и золота.

На аноде в первую очередь будут окисляться (растворяться) металлы с более электроотрицательным потенциалом: цинк, железо, медь. Металлы с более положительным потенциалом (серебро и золото) будут выпадать из анода в виде шлама.

На катоде в первую очередь выделяется медь, имеющая наиболее положительный потенциал. Цинк и железо, стоящие левее меди в ряду напряжений, будут оставаться в растворе.

Законы электролиза. Таким образом, прохождение постоянного электрического тока в электролитах всегда сопровождается выделением на электродах химических составных частей электролита (продуктов электролиза). Выше мы рассмотрели процесс электролиза с качественной стороны, т.е. обсудили вопрос о том, какие вещества могут выделяться на электродах при различных условиях.

С количественной стороны процесс электролиза был впервые изучен в 30-х гг. XIX в. Фарадеем, который установил на опыте два основных закона электролиза.

Первый закон Фарадея. Количество вещества, восстановленного на катоде или окисленного на аноде, прямо пропорционально количеству пропущенного электричества:

$$m = kQ = kIt, \quad (11.1)$$

где m – масса вещества; Q – количество пропущенного электричества, Кл (один кулон равен количеству электричества, переносимого

через проводник силой тока 1 А за 1 с (1 Кл = 1 А · с); I – сила тока; t – время электролиза; k – постоянная, различная для разных веществ. Численно она равна массе данного вещества, выделяемого при пропускании заряда, равного одному Кулону. В электрохимии данная постоянная носит название электрохимического эквивалента.

Второй закон Фарадея касается величины электрохимического эквивалента. Фарадей обратил внимание на то, что электрохимические эквиваленты различных веществ всегда пропорциональны молярной (М) или атомной (А) массе вещества и обратно пропорциональны количеству электронов, принимающих участие в реакции на электроде (z). Отношение M/z или A/z называется химической эквивалентной массой (m_3).

Если пропустить одно и то же количество электричества через две или больше гальванических ванн, то отношение масс веществ, выделившихся на электродах, к их химическим эквивалентам есть величина постоянная:

$$m_1 / m_{э1} = m_2 / m_{э2} = m_3 / m_{э3} = \dots = \text{const.}$$

Из данного уравнения следует, что для выделения одной эквивалентной массы любого вещества необходимо пропустить всегда одно и то же количество электричества, а именно 96 484 (или приблизительно 96 500) Кл/моль. Эта величина получила название постоянной Фарадея (F). Поскольку один моль одновалентного вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро – N_A) молекул (атомов), то постоянная Фарадея определяется по уравнению $F = N_A \cdot e$ (где e – заряд электрона, равный $1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл). Электрохимический эквивалент вещества определяется по следующему уравнению:

$$k = A/(zF). \quad (11.2)$$

Значения электрохимических эквивалентов для некоторых веществ приведены в табл. 12.

Таблица 12

Значения электрохимических эквивалентов веществ

Вещество	Атомная масса A , г/моль	Валентность, z	Электрохимический эквивалент $k \cdot 10^{10}$, г/Кл
Серебро	107,9	1	11,18
Медь	63,57	2	3,294
Водород	1,008	1	0,1045
Кислород	16	2	0,8293
Хлор	35,46	1	3,674

Таким образом, второй закон Фарадея формулируется следующим образом: при прохождении равного количества электричества через различные электролиты количества различных веществ, испытывающих превращение у электродов, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

Объединив уравнения (11.1) и (11.2), получим математическое выражение, которое объединяет первый и второй законы Фарадея:

$$m = AQ/(zF) = AIt/(zF).$$

Следует отметить, что последнее уравнение строго соблюдается только в том случае, если на электроде протекает только одна реакция. В противном случае, т.е. когда на электроде протекает две и более реакции, последнее уравнение, а следовательно, и уравнения (1) и (2) не соблюдаются. Для соблюдения приведенных уравнений в электрохимии введено понятие «выхода по току» (V_t), которое определяет долю общего тока, расходуемого на осуществление данной реакции. Таким образом, математическое выражение, объединяющее первый и второй законы Фарадея, с учетом протекания на электроде нескольких реакций запишется следующим образом:

$$m = V_t AQ/zF = V_t AIt/zF.$$

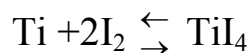
Количество металлов в земной коре ограничено. Так, по данным американских ученых, если не будут открыты новые месторождения, алюминия хватит на 570 лет, железа – на 250 лет, а других металлов – на 15–30 лет. В связи с этим большое значение имеет получение металлов путем переработки металлолома черных и цветных металлов.

В полупроводниковой технике, специальных жаропрочных сплавах, материалах для ядерных реакторов металлы используются в особо чистом состоянии (суммарное содержание примесей не превышает миллионных долей процента). Для очистки металлов используются различные методы: химические, электролитическое рафинирование, перегонка в вакууме, диссоциация летучих соединений и зонная плавка.

Получение и очистка металлов путем перегонки или переплавки в вакууме основаны на различной летучести металлов. При определенной температуре происходит отгонка примесей от менее летучего металла или, наоборот, отгонка более летучего металла от примесей.

Получение чистых металлов при термической диссоциации основывается на способности некоторых соединений металлов разла-

гаться при высокой температуре. Например, некоторые металлы (Ti, V, Zr, Hf) образуют с йодом при сравнительно низкой температуре соединения – иодиды (например, иодид титана TiI_4), которые, будучи летучими, легко отделяются от примесей. При более высокой температуре пары иодида разлагаются на чистый металл и иод. Такое иодидное рафинирование основано на обратимости реакции взаимодействия металла с йодом, и для процесса очистки титана его можно записать следующим образом:



Метод зонной плавки базируется на различной растворимости примесей в твердом и расплавленном металле. В ходе процесса через высокотемпературную зону (рис. 10), создаваемую нагревателем, очень медленно перемещается стержень из очищаемого металла.

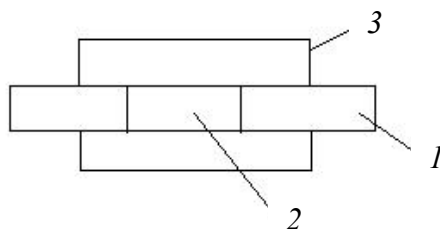


Рис. 10. Схема очистки металла методом зонной плавки:
1 – металлический стержень; 2 – высокотемпературная зона;
3 – нагреватель

В этой зоне происходит плавление металла, причем в жидкую фазу переходят все примеси. Зона плавления, передвигаясь, постепенно переносит все примеси на конец стержня. Процесс повторяется многократно. Таким образом очищают, например, германий и олово для полупроводниковых приборов.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные способы получения металлов.
2. Дайте определение электролиза. Сформулируйте первый и второй законы Фарадея.
3. В какой последовательности будут выделяться металлы на катоде, если в растворе присутствуют ионы меди, цинка, никеля и натрия?
4. Перечислите основные способы очистки металлов.

12. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МЕТАЛЛОВ

В состав живых организмов входят восемнадцать необходимых химических элементов (в земной коре их обнаружено девяносто). Принципы отбора этих восемнадцати элементов для построения живого организма до конца не ясны. Во всяком случае, решающим критерием здесь является неотнормальная распространенность химических элементов. Такие распространенные элементы, как алюминий, кремний и титан, не обнаруживаются в сколько-нибудь значительных количествах в подавляющем большинстве организмов, а такой редкий элемент, как молибден, входит в состав нескольких **металлоферментов** и играет большую роль в важных биохимических процессах.

Шесть элементов относятся к так называемым **органогенам** – из них построены наиболее важные полимеры: белки и нуклеиновые кислоты. Эти шесть элементов таковы: водород (I), кислород (II), азот (III), углерод (IV), фосфор (V), сера (VI, II). Главную роль в жизни, несомненно, играет углерод, хотя отбор остальных элементов в процессе длительной эволюции явно не случаен. Это видно хотя бы из того, что в указанной шестерке элементов можно найти все валентности от единицы до шести.

Установлено, что десять металлов совершенно необходимы для любого организма, их называют **металлами жизни**. Металлы жизни в Периодической системе Д. И. Менделеева расположены довольно закономерно; первый «остров» образуют металлы, количества которых в организме человека исчисляются десятками и сотнями граммов: натрий, калий, магний и кальций. Количества элементов середины четвертого периода в организме человека измеряются десятками долями и целыми граммами. Это марганец, железо, кобальт, медь и цинк. Несколько особняком стоит десятый металл «жизни» – молибден.

Десять упомянутых выше биометаллов целесообразно с химической точки зрения классифицировать следующим образом: непременные элементы – натрий, калий, магний, кальций и цинк; переходные элементы – марганец, железо, кобальт, медь и молибден.

Непереходные элементы характеризуются постоянством степени окисления и, следовательно, возможностью образовывать лишь один тип ионов, а именно Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} .

Переходные элементы характеризуются наличием нескольких довольно устойчивых степеней окисления (железо 2^+ и 3^+ , медь 1^+ и 2^+ , молибден 6^+ и 5^+ и т.д.).

Содержание перечисленных элементов в живом организме (в граммах на семьдесят килограммов веса) характеризуется такими цифрами: кальция – 1700, калия – 250, натрия – 70, магния – 42, железа – 5, цинка – 3, меди – 0,2, остальных элементов – менее 0,1.

Натрий и калий. Натрий является основным внеклеточным элементом и распределен по всему организму. Многие важные процессы, протекающие в организме, совершаются в присутствии ионов натрия.

Калий в больших количествах содержится внутри клетки и принимает участие в биокатализе.

Хотя ионы щелочных металлов абсолютно необходимы для нормального функционирования организмов, их роль и формы существования не до конца выяснены.

Кальций играет очень большую роль во многих жизненных процессах. В особенности важна роль кальция в образовании костей, где он находится преимущественно в виде гидроксиапатита – $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Ионы кальция регулируют сократительные функции белков мышц.

Магний является внутриклеточным катионом. В биологических жидкостях магний находится в виде ионов или комплексных биологических соединений. Магний входит в состав многих ферментов.

Цинк – биометалл, входящий в состав активных центров многих **металлоферментов**.

Марганец. Для катионных форм марганца характерны три степени окисления: 2+, 3+ и 4+. При участии соединений марганца в организме происходит синтез аскорбиновой кислоты (витамин С).

Железо – наиболее распространенный в организмах элемент из группы переходных металлов, входит в состав гемоглобина (сложный по составу белок). Гемоглобин является веществом, которое переносит кислород из легких к другим участкам тела.

Ион железа (II) наиболее легко из всех рассматриваемых здесь ионов степени окисления 2+ окисляется, образуя при этом соединения железа [III].

Кобальт – элемент, близкий по многим свойствам к железу, входит в состав некоторых металлоферментов и витаминов. Наиболее известное его соединение – витамин B₁₂.

Медь – биометалл, входящий в состав многочисленных металлоферментов, катализирующий ряд окислительно-восстановительных процессов в организме человека.

Медь – единственный из переходных металлов, встречающийся в организме в степени окисления 1+.

Молибден стоит несколько особняком в группе биометаллов. Он – единственный из биометаллов, входящий в пятый период системы Д. И. Менделеева и, следовательно, имеющий незаполненную 4*d*-электронную оболочку. Особенно велика роль молибдена в процессе мягкой фиксации молекулярного азота.

В зависимости от поведения в организме человека существует пять типов ионов металлов [13]. **Необходимыми** для человека считаются металлы, при недостатке которых в организме возникают функциональные нарушения, устраняемые путем введения в организм этих ионов металлов. **Стимуляторы** (в некотором роде катализаторы) – это ионы металлов (и не только металлов), которые оказывают ускоряющее влияние на обменные процессы в организме человека. Данные ионы металлов необходимы для стабилизации и активирования жизнедеятельности многих белков.

Ионы некоторых металлов при определенной концентрации являются **инертными**, безвредными и не оказывают какого-либо действия на организм. Данные металлы (Ta, Pt, Ag, Au и др.) используются для изготовления хирургических инструментов и в качестве имплантантов. Ионы многих металлов могут служить в качестве **терапевтических агентов**, т.е. лекарств. При высоких концентрациях большинство ионов металлов становятся **токсичными**, причиняют вред организму, иногда необратимый, что ведет к функциональным нарушениям, а в некоторых случаях и к смерти.

В зависимости от концентрации и времени контакта с организмом человека ион металла может действовать в одном и том же организме по одному из пяти указанных типов.

На рис. 11 дано представление о биологической активности (плюс (+) – положительная, минус (–) – отрицательная реакция) организма на увеличение концентрации ионов металлов.

Из данного рисунка следует, что необходимые металлы при определенной концентрации могут стать даже токсичными. Почти любое вещество в избытке становится токсичным. Организм поддерживает концентрацию веществ, в том числе и ионов металлов, в строго оптимальной концентрации.

Тяжелые металлы (медь, цинк, никель, железо, свинец, ртуть, хром, кадмий и другие, всего более 40 химических элементов) получили свое название из-за высоких значений атомной массы (атомный вес – 50 атомных единиц и более).

Они способны накапливаться в растительных массах и животных тканях, оказывая токсическое воздействие, нарушая деятельность сердца, мозга, печени и других органов.

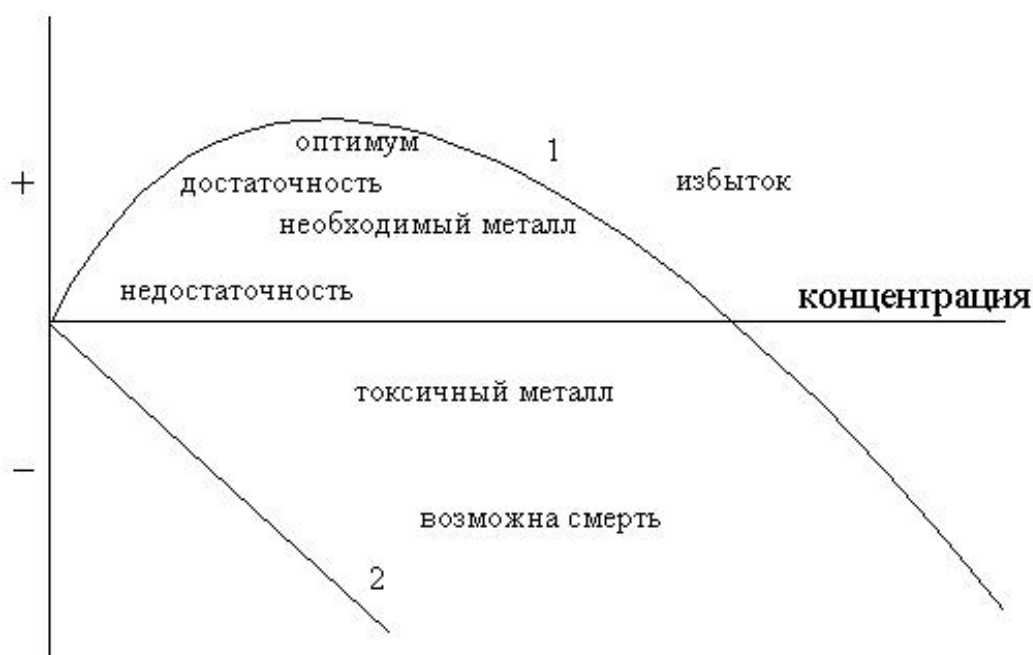


Рис. 11. Биологический ответ организма на концентрацию металла:
1 – необходимый; 2 – опасный металл

Источники поступления тяжелых металлов делятся на природные (выветривание горных пород, эрозионные процессы и т.п.) и техногенные, связанные с деятельностью человека.

Так, ежегодно при сжигании каменного угля в атмосферу выделяется, а затем оседает на поверхности земли цинка – 210 000, свинца – 75 000, никеля – 30 000, кобальта – 45 000, молибдена – 15 000 и ванадия – 300 000 т.

Согласно шкале стресс-факторов по воздействию на человеческий организм ионы тяжелых металлов выдвигаются на первое место (135 баллов), оставляя далеко позади такие факторы, как шум (15 баллов), радиоактивные отходы (40 баллов), химические удобрения (63 балла) и разлив нефти (72 балла).

Среди тяжелых металлов существует около двадцати, в том числе ртуть, хром, свинец, кадмий и некоторые другие, которые не являются необходимыми для жизнедеятельности человека.

Отравление свинцом происходит при употреблении молока, если корова паслась вдоль автомобильных дорог. В данном случае свинец, который содержится в бензине в виде тетраэтилсвинца, из выхлопных газов автомобилей попадает на траву, а затем в молоко. Некоторые краски и эмали содержат свинец, кадмий, хром, сурьму, и употребление их для окраски домашней мебели также может привести к отравлению. Следует отметить, что свинец очень тяжело вы-

водится из организма человека, т.е. он обладает свойством накапливаться в организме.

Отравление ртутью издавна известно человечеству. Главными источниками ртутного отравления населения являются употребление продуктов, содержащих ртуть, и контакт с металлической ртутью, в частности из разбитого медицинского термометра или люминесцентной лампы.

В небольших количествах некоторые из тяжелых металлов (медь, цинк, марганец, железо и др.) необходимы для жизнедеятельности человека, а их отсутствие в необходимых количествах приводит к нарушению функций некоторых органов человека. Так, недостаток цинка может привести к остановке роста, повреждению кожных покровов и пищевода, выпадению волос и существенному нарушению в восприятии вкуса и запаха. Перечень некоторых необходимых ионов металлов и их суточное потребление для взрослого человека приведены в табл. 13.

Таблица 13

Суточное потребление металлов человеком

Ион металла	Na ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Суточное потребление	1–3 г	0,8 г	0,1 мг	4 мг	20 мг	3 мкг	3 мг	15 мг

Тяжелые металлы в определенных количествах содержатся в питьевой воде, куда они попадают из почвы или в результате промышленной деятельности человека. Согласно санитарным правилам и нормам СанПин 2.1.4.559–96 «Питьевая вода» содержание ионов металлов в питьевой воде строго регламентировано, и для некоторых из них они, соответственно, не должны превышать следующих концентраций: медь 1,0, никель 0,1, свинец 0,03, железо (общее) 0,3, цинк 5,0, ртуть 0,0005 мг/л.

Многие думают, что фильтры на водопроводном кране могут очистить питьевую воду от тяжелых металлов. Но лишь некоторые из них, специальные, содержащие, в частности, активированный уголь, способны обеспечить извлечение тяжелых металлов.

Содержание металлов в атмосферном воздухе населенных пунктов регламентируют «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий. СН 245–71». Так, среднесуточная концентрация пятиоксида ванадия не должна превышать 0,002, свинца 0,0007, ртути 0,0003, мышьяка 0,003 и оксида марганца (IV) 0,01 мг/м³.

Этим же нормативным документом регламентируется содержание металлов и их соединений в воздухе рабочей зоны. В результате техногенной деятельности человека тяжелые металлы накапливаются в почве и очень медленно подвергаются растворению и усвоению растениями. Так, период полуудаления составляет 13 лет для цинка и 5900 лет – для свинца.

Вопросы для самоконтроля

1. Как металлы ведут себя в организме человека?
2. От каких факторов зависит биологическая активность металлов в организме человека?
3. Перечислите десять металлов «жизни». Какова их биологическая роль?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев, Б. Е. Общие физические и химические свойства металлов / Б. Е. Зайцев. – М., 1987.
2. Пекшева, Н. П. Химия металлов / Н. П. Пекшева. – Красноярск, 1987.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – М. : Химия, 1990.
4. Полинг, Л. Общая химия / Л. Полинг. – М. : Мир, 1974.
5. Харин, А. Н. Курс химии / А. Н. Харин, А. Н. Катаева, Л. Т. Харина. – М. : Высш. шк., 1983.
6. Курс общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 1981.
7. Свойства элементов : справочник : в 2 ч. – 2-е изд. – М. : Металлургия, 1976. – Ч. 1 : Физические свойства.
8. Лившиц, Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. – М. : Металлургия, 1980.
9. Материаловедение : учеб. для высших технических учебных заведений / под ред. Б. Н. Арзамасова. – М. : Машиностроение, 1986.
10. Бобылев, А. М. Механические и технологические свойства металлов : справочник / А. М. Бобылев. – М. : Металлургия, 1980.
11. Композиционные материалы : справочник / под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев : Наук. думка, 1985.
12. Химическая технология стекла и ситаллов / под ред. Н. М. Павлушкина. – М. : Стройиздат, 1983.
13. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / пер. с англ. под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. – М. : Мир, 1993.
14. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Металлургия, 1976.

СЛОВАРЬ-УКАЗАТЕЛЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

d-металлы 14, 30
f-металлы 14
p-металлы 14, 25
s-металлы 14, 25
Аллотропия 10
Алльсифер 85
Алюмотермия 94
Атмосферная коррозия 56
Атомный объем 73
Бронза 7, 38
Внутреннее трение 79
Водородная деполяризация 53
Газовая коррозия 52
Гидролиз 22
Гравиметрический анализ металла 43
Двойной электрический слой 17
Дефекты кристаллического строения 11
Диамагнетик 76
Драгоценные металлы 16
Диффузия 63
Дюралюмины 83
Законы Фарадея (электролиза) 99
Защита металлов от коррозии 59
Инвар 84
Ингибиторы 63
Интерметаллические соединения 24
Ионоселективные электроды 49
Карботермия 94
Качественные химические методы анализа 42
Керамика 86
Кислородная деполяризация 53, 56
Количественный химический метод анализа 43
Колориметрический анализ 44
Комплексные соединения 38
Комплексообразователь 38
Композиционные материалы 89
Константа нестойкости комплекса 38
Контактная разность потенциалов 17

Коррозия 51
Коррозия в растворах неэлектролитов 52
Коэффициент Пуассона 77
Кристаллическая структура 9
Латунь 7, 38
Легкие металлы 16
Лиганд 38
Магнитные сплавы 85
Манганин 84
Межкристаллитная коррозия 55
Мельхиор 38
Местная коррозия 55
Металл 7
Металлическая связь 9
Металлотермия 94
Металлофермент 103, 104
Металлы жизни 103
Метод зонной плавки 102
Метод окислительно-восстановительного титрования 43
Модуль всестороннего сжатия 77
Модуль нормальной упругости 77
Модуль сдвига 77
Нихром 84
Органогены 103
Парамагнетик 76
Пассивация металлов 53
Пермаллой 85
Пиromеталлургия 94
Плавление 74
Пластичность 85
Плотность 72
Потенциометрический метод анализа 47
Почвенная коррозия 57
Прецизионные сплавы 83
Прочность 6, 83
Работа выхода электрона 17
Равновесный потенциал 18
Раствор внедрения 82
Раствор замещения 82
Редкие металлы 16

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов (ряд напряжений) 20
Ситаллы 87
Силумин 83
Скорость коррозии 57
Спектральный анализ 44
Спектрофотометрический метод анализа 44
Сплав 82
Сплавы с высоким электросопротивлением 84
Сплавы с высокой проводимостью 84
Сплавы с особыми упругими свойствами 85
Сплошная или равномерная коррозия 55
Сродство к электрону 22
Стандартный потенциал металла 19
Твердость 79
Теплоемкость 74
Теплота плавления 74
Термический коэффициент линейного расширения 74
Титриметрический анализ 43
Токсичность металлов 105
Тяжелые цветные металлы 16
Удельное электрическое сопротивление 75
Упругость 77
Уравнение Нернста 19
Ферромагнетик 76
Фотоколориметрический метод анализа 44
Фотоситаллы 88
Химическая коррозия 51
«Царская водка» 28
Черные металлы 16
Щелочные металлы 25
Щелочно-земельные металлы 26
Электрогравиметрия 47
Электрод сравнения 18
Электродвижущая сила (ЭДС) 19
Электродный потенциал 17
Электролиз 94
Электроотрицательность 22
Электропроводность 75
Электрохимическая коррозия 52

Электрохимические методы анализа 47
Электрохимические методы защиты изделия от коррозии 62
Энергии гидратации ионов 17
Энергии Гиббса (ΔG) 51
Энергии ионизации 9, 46
Энергия кристаллической решетки 10
Энергия металлической связи 9
Энтальпия сублимации 10
Электрохимическое рафинирование 99

Учебное издание

Перелыгин Юрий Петрович,
Яковлева Эра Геннадьевна,
Фирюлина Лидия Михайловна,
Киреев Сергей Юрьевич,
Лось Ирина Сергеевна,
Ванина Галина Евгеньевна,
Евсеева Наталья Константиновна,
Кольчугина Ирина Геннадьевна,
Семченко Татьяна Константиновна

МЕТАЛЛЫ.

Общие химические и физические свойства

Редактор *Н. А. Сидельникова*
Компьютерная верстка *Н. В. Ивановой*
Дизайн обложки *А. А. Стаценко*

Подписано в печать 29.09.2016.
Формат 60×84¹/₁₆. Усл. печ. л. 6,63.
Тираж 68. Заказ № 579.

Издательство ПГУ.
440026, Пенза, Красная, 40.
Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru