



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з теми

“МЕТАЛИ”

курсу “Загальна хімія”

для студентів усіх спеціальностей
інженерного факультету денної форми навчання

Затверджено
на засіданні кафедри
як конспект лекцій
з курсу “Загальна хімія”
Протокол № 3
від 12.10.2005 р.

Суми
Вид-во СумДУ
2006

М 1031

Конспект лекцій з теми “Метали” курсу “Загальна хімія”
/Укладач Л.І.Марченко. – Суми: Вид-во СумДУ, 2006. – 47 с.

Кафедра загальної хімії

І ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО МЕТАЛИ

Від давніх часів метали відіграють виключно важливу роль у розвитку всіх галузей промисловості, а на сьогодні у зв'язку із бурхливим науково-технічним прогресом їх значення ще більше зросло, оскільки вони є головними конструкційними та інструментальними матеріалами. На основі багатьох металів створені різні сплави, композити та напівпровідники, які мають широкий спектр механічних, фізико-хімічних і хімічних властивостей.

Із 110 хімічних елементів, достовірно вивчених на цей час, переважна частина (більше 80) належить до металів. Однак розподіл елементів на метали і неметали вважається відносним, тому що існує ціла група елементів, які виявляють проміжні властивості, - так звані *напівметали* (В, Si, Ge, As, Sb, Te, At). Наприклад, для однієї поліморфної модифікації As - сірого арсену - характерні електропровідність і металевий блиск, у той час як інша поліморфна модифікація - жовтий арсен - є типовим неметалом.

Доречно згадати, що *поліморфізмом* називається здатність однієї речовини у твердому стані утворювати різні кристалічні структури, що відрізняються одна від одної не тільки будовою кристалічних решіток, а і властивостями. Поліморфні модифікації металів у міру зростання їх температур плавлення позначають буквами грецького алфавіту: найнижкотемпературній модифікації присвоюють символ α , потім β і т.д.

1.1 КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

Існує багато класифікацій металів. В основу кожної з них покладено найбільш яскраву ознаку, характерну для певної групи. Залежно від тих властивостей, що розглядаються, один і той самий метал може одночасно належати до різних класифікаційних груп.

Історично склався такий поділ металів:

- чорні (залізо Fe, марганець Mn, хром Cr);
- кольорові – решта металів.

За природним походженням (тобто за сумісним знаходженням в одних і тих мінералах, гірських породах чи рудних копалинах) метали поділяють на такі групи:

- лужні (літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs, францій Fr);
- лужноземельні (кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba, радій Ra);
- родина заліза – залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni;
- родина платинових металів – рутеній Ru, осмій Os, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, платина Pt;
- лантаноїди – 14 металів, що стоять у періодичній системі елементів після лантану La (№57) – від церію Ce (№58) до лютецію Lu (№71); інколи до цієї групи відносять і сам лантан; серед лантаноїдів є один радіоактивний метал – прометій Pm (№61);
- актиноїди - 14 металів після актинію Ac (№89), починаючи від торію Th (№90) і закінчуючи лоуренсієм Lr (№103); як і у випадку лантаноїдів, до родини актиноїдів часто приєднують і активній; активній і всі актиноїди належать до радіоактивних елементів, причому у природі знайдені тільки Th, Pa, U, Np, Pu і Ac, а решта, від америцію Am (№95) до лоуренсію Lr (№103), одержані штучно;

-*рідкоземельні* – скандій Sc, ітрій Y, лантан La і лантанойди.

За електронною конфігурацією валентних орбіталей метали поділяються на електронні родини:

-*s-метали* – лужні та лужноземельні метали, а також магній Mg і берилій Be;

-*p-метали* – алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl (головна підгрупа III групи), германій Ge, олово Sn, свинець Pb (головна підгрупа IV групи), вісмут Bi (головна підгрупа V групи), полоній Po (головна підгрупа VI групи);

-*d-метали* – елементи побічних підгруп I-VIII груп періодичної системи;

-*f-метали* – лантанойди і актиноїди.

За характерними ознаками з урахуванням фізичних, хімічних та інших особливостей метали поділяються на численні групи:

-*важкі*, густина яких перевищує 5г/см^3 , наприклад: мідь Cu, цинк Zn, свинець Pb, ртуть Hg, найважчим металом є осмій ($22,6\text{г/см}^3$);

-*легкі*, що мають густину менше 5г/см^3 , наприклад: калій K, натрій Na, магній Mg, алюміній Al, найлегший метал – літій ($0,53\text{г/см}^3$);

-*легкоплавкі*, температури плавлення яких не перевищують 1500°C ; до легкоплавких металів належать францій Fr ($T_{\text{плавл}}=18-21^\circ\text{C}$), цезій Cs ($T_{\text{плавл}}=28,5^\circ\text{C}$), галій Ga ($T_{\text{плавл}}=29,1^\circ\text{C}$), калій K ($T_{\text{плавл}}=62,3^\circ\text{C}$), натрій Na ($T_{\text{плавл}}=97,8^\circ\text{C}$), олово Sn ($T_{\text{плавл}}=231,85^\circ\text{C}$), свинець Pb ($T_{\text{плавл}}=327,4^\circ\text{C}$), найлегкоплавкіший метал – ртуть Hg ($T_{\text{плавл}}=-38,9^\circ\text{C}$);

-*тугоплавкі*, температури плавлення яких вище 1500°C : залізо Fe ($T_{\text{плавл}}=1539^\circ\text{C}$), молібден Mo ($T_{\text{плавл}}=2620^\circ\text{C}$), осмій Os ($T_{\text{плавл}}=3030^\circ\text{C}$); найтугоплавкіший метал – вольфрам W ($T_{\text{плавл}}=3420^\circ\text{C}$);

- *рідкі*, вміст яких у земній корі надто низький, наприклад: літій Li, рубідій Rb, цезій Cs, молібден Mo, вольфрам W, берилій Be, цирконій Zr, гафній Hf, ванадій V, ніобій Nb, тантал Ta;

- *розсіяні* – метали, що не утворюють самостійних мінералів, а знаходяться у родовищах інших металів як домішки, до них належать галій Ga, талій Tl, рубідій Ru;

- *благородні*, які виявляють підвищену хімічну стійкість відносно окиснювальних і агресивних реагентів; благородними металами є золото Au, срібло Ag, платина Pt, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, рутеній Ru, осмій Os;

- *радіоактивні* – це метали, усі ізотопи яких мають радіоактивні властивості: технецій Tc (№43), прометій Pm (№61), полоній Po (№84) і всі метали з більшими, ніж у полонію, атомними номерами.

1.2 ПОЛОЖЕННЯ В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ ТА ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ МЕТАЛІВ

Залежно від положення в періодичній системі та електронної конфігурації атомів метали поділяються на дві великі групи:

- *прості*, що розміщуються в головних А-підгрупах і представлені s-металами ІА- і ІІА-підгруп (лужні та лужноземельні метали, магній, берилій), а також р-металами ІІА-VІІА-підгруп; для них характерно заповнення електронами зовнішніх енергетичних s- і р-підрівнів;

- *перехідні*, які знаходяться в побічних В-підгрупах: d-метали ІВ-VІІВ-підгруп, в атомах яких заповнюються другі іззовні енергетичні d-підрівні, і f-метали (по 14 представників родин лантаноїдів і актиноїдів), в атомах яких проходить забудова третього іззовні енергетичного f-підрівня.

Напівдовгий варіант періодичної таблиці Д.І. Менделєєва наочно доводить перехідний характер d-елементів, які виконують функцію неначе сполучної ланки між s- і p-металами і виявляють вторинну періодичність у змінюванні потенціалів іонізації, атомних радіусів, фізичних і хімічних властивостей.

Спираючись на електронну будову атомів, метали ІВ-підгрупи (Cu, Ag, Au) неможливо остаточно віднести до типу перехідних металів. Це зумовлюється *промотуванням* (проскакуванням) електрона із зовнішнього ns- на другий іззовні (n-1)d-підрівень, де n – номер зовнішнього енергетичного рівня, який збігається із номером періоду. Названі метали у ступені окиснення +1 утворюють хімічні зв'язки за рахунок тільки зовнішніх s-електронів, тому поведуть себе як прості, а у більш високих ступенях окиснення (+2, +3) – як перехідні. У той самий час d-метали ІВ-підгрупи (Zn, Cd, Hg), у яких передзовнішній d-підрівень повністю укомплектований електронами, не можуть вважатися перехідними металами.

Із квантовомеханічних уявлень випливає, що високу стабільність мають не тільки повністю завершені енергетичні підрівні (p^6, d^{10}, f^{14}), а і забудовані рівно наполовину (p^3, d^5, f^7), тому особливі властивості притаманні серединним металам d-родин кожного періоду: Cr, Mo, W (електронна структура $(n-1)d^5 ns^1$), а також Mn, Tc, Re (електронна структура $(n-1)d^5 ns^2$). Аналогічна картина спостерігається також для лантанодів і актиноідів з електронною конфігурацією $(n-2)f^7$.

На зміну властивостей металів, що знаходяться у періодичній системі після лантану, найбільш помітно впливає явище, назване *лантанодієм стисненням*, або *контракцією*. Воно полягає у зменшенні атомних радіусів d- і p-елементів-аналогів шостого періоду у міру зростання порядкового номера елемента. Причиною лантанодієм стиснення вважається взаємодія f-електронів з ядром, що приводить до ряду особливостей,

а саме: зближення потенціалів іонізації та вирівнювання атомних радіусів у Zr-Hf, Nb-Ta, Mo-W.

Завдяки ефекту лантаноїдного стиснення для бр-елементів найбільш стійким стає не вищий ступінь окиснення, а той, що зумовлюється конкретно 6s-електронами: талій(+1), свинець(+2), вісмут(+3).

Особливості будови атомів металів визначають характер хімічного зв'язку. У атомів металів на зовнішньому енергетичному рівні міститься невелика кількість валентних електронів (1,2 чи – дуже рідко – 3), слабо сполучених із ядром завдяки великим атомним радіусам і екранувальній дії внутрішніх електронних шарів. Атоми, що знаходяться у вузлах металічної кристалічної решітки, неспроможні утримати свої зовнішні електрони, тому перетворюються у позитивно заряджені іони. У свою чергу, валентні електрони, відриваючись від атомів, достатньо вільно переміщуються по всьому кристалу і утворюють *електронний газ*. Загальна сума зарядів електронів відповідає загальній сумі позитивних зарядів вузлових частинок. Отже, електронна конфігурація атомів металів зумовлює такі найважливіші властивості *металічного зв'язку*:

-*багатоцентровість*, тобто одночасне виникнення зв'язку між величезною кількістю вузлових частинок у кристалі; саме багатоцентровість забезпечує високу теплопровідність металів;

-*багатоелектронність* – здійснення зв'язку за рахунок узагальнювання всіх валентних електронів, що знаходяться у кристалі металу; багатоелектронність зумовлює електропровідність металів;

-*ненапрявленість*, яка виявляється у рівномірному розподілі електронної густини за всіма напрямками. Валентні електрони жорстко не закріплюються між двома атомами, як при ковалентному зв'язку, а переходять у стан провідності, внаслідок чого повністю делокалізуються і

належать не одному конкретному атому, а однаковою мірою всім атомам у вузлах кристалічної решітки;

- *ненасиченість*, що характеризує можливість утворення хімічних зв'язків між невизначеною кількістю атомів, яка обмежується лише геометричними параметрами (розмірами атомів) і взаємним відштовхуванням одноіменно заряджених вузлових частинок; ненасиченістю пояснюються великі координаційні числа (як правило, 8 чи 12), які показують кількість найближчих вузлів кристалічної решітки, що оточують даний вузол.

Металічний зв'язок у чистому вигляді реалізується тільки у лужних і лужноземельних металів, а в решті металів поряд із металічним здійснюється і ковалентний зв'язок. У р-металах і особливо у перехідних d-металах тільки невелика частина електронів перебуває у стані усупільнення. Наприклад, у типовому перехідному металі ніобій Nb на один атом припадає всього 1,2 узагальнених делокалізованих електрони. Інші валентні електрони утворюють напрямлений ковалентний зв'язок між сусідніми атомами. Це є причиною високих температур плавлення та великої механічної міцності d-металів.

Великі координаційні числа металів зумовлюють значну *щільність пакування* (тобто частку об'єму елементарної кристалічної комірки, безпосередньо зайняту іонами металу), при якій іони укладаються у просторі як кульки однакового розміру. Структура металічних кристалів визначається у першу чергу просторово-геометричними чинниками – намаганням атомів скоординуватися якомога щільніше.

Для металів найбільш характерними є три типи кристалічної решітки:

- *кубчна об'ємноцентрована* з координаційним числом 8 і щільністю пакування 68% (рис. 1а); таку решітку мають метали Li, Na, K, V, W, Cr, Pb, а також Fe до температури 911°C та від 1392°C до точки плавлення;

- кубічна *гранецентрована* з координаційним числом 12 і щільністю пакування 74% (рис.1б), така решітка утворюється при кристалізації металів: Al, Ca, Mi, Cu, Ag, Au, а також Fe в інтервалі температур 911-1392°C;

- *гексагональна* з координаційним числом 12 і щільністю пакування 74% (рис.1в), в якій кристалізуються метали Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn.

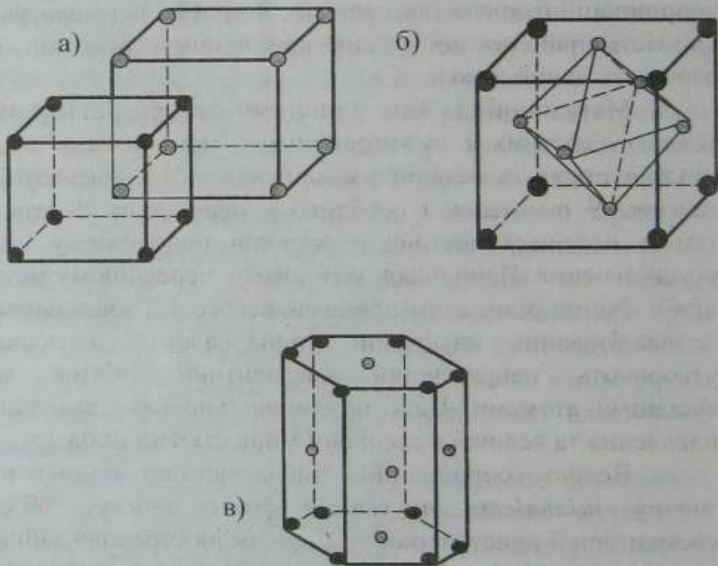


Рисунок 1 – Основні типи кристалічних решіток металів:

а – кубічна об'ємноцентрована; б – кубічна гранецентрована; в – гексагональна

Тільки незначна кількість металів має кристалічні структури, відмінні від розглянутих простіших типів. До них належать Hg, In, окремі поліморфні модифікації U, Mn, Np і деякі інші.

Під час кристалізації металів (наприклад, у процесі охолодження розплавів) одночасно утворюється величезна кількість дрібних кристаликів, які заважають один одному вирости і набути правильної форми. Тому будь-який металевий виріб має полікристалічну структуру, що складається із великої кількості дрібних кристаликів – так званих *кристалітів*, або *зерен*, які на відміну від чітко огранених монокристалів інших неорганічних речовин мають неправильну форму і різну просторову орієнтацію. З цієї причини у кристалічній структурі металів виникають дефекти, які суттєво впливають на фізичні властивості металів.

2 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Особливості будови атомів металів та їх кристалічної структури зумовлюють певні оптичні, механічні, теплові, електромагнітні та інші ознаки, сукупність яких складає фізичні властивості металів.

Оптичні властивості

Металевий блиск зумовлюється здатністю металів повністю відбивати світлові промені будь-якої довжини спектру. Цим пояснюється білий чи сірий колір більшості металів. Частка світла, що поглинається, визначає інтенсивність блиску. Найяскравіше блищать паладій, ірідій та срібло. Однак деякі метали (золото, мідь, цезій) сильніше поглинають світло з певними довжинами хвиль, тому вони забарвлені у жовті чи червоні кольори. У порошкоподібному стані більшість металів набуває чорного чи темно-сірого кольору.

Непрозорість металів пов'язана із наявністю в кристалічній решітці вільних рухливих електронів, які гасять світлові коливання, перетворюючи їх у теплоту чи, в деяких випадках, використовуючи їх енергію для

вивільнення електронів зі своєї поверхні (явище фотоелектру).

Механічні властивості

Пластичність, тобто здатність без руйнування піддаватися деформаціям за умов звичайних чи підвищених температур, завдяки чому метали можна кувати, прокатувати, штампувати, витягувати у дріт тощо. Найбільш пластичний метал – золото. Пластичність металів забезпечується специфічними особливостями металічного зв'язку; завдяки багатоцентровості та багатоелектронності він не розривається при дії механічних навантажень, які викликають тільки зміщення (ковзання) окремих шарів кристалічної решітки один відносно одного і перерозподіл електронного газу, що зв'язує атоми металу.

Густина – інша характеристика механічних властивостей, залежно від якої метали поділяються на легкі та важкі. Як вже зазначалося, до легких металів, густина яких не перевищує 5г/см^3 , належать всі s-метали, алюміній, титан і скандій, а до важких – в основному d-метали V-VII періодів. Найлегший метал – літій ($0,53\text{г/см}^3$), найважчий – осмій ($22,6\text{г/см}^3$).

Твердість – опір проникненню у метал іншого твердого тіла. Найтвердішими металами є хром, молибден і вольфрам, а найменш твердими – індій та лужні метали.

Теплові властивості

Теплопровідність металів пояснюється тим, що вільні електрони обмінюються енергією з іонами, які перебувають у вузлах кристалічної решітки. При нагріванні металу коливання іонів на його поверхні зростають, а енергія коливань через електронний газ миттєво передається сусіднім іонам, тому відбувається швидке вирівнювання температури по всій масі металу.

Питома теплоємність для більшості металів має невисокі значення (менше $0,84\text{Дж/г}\cdot\text{К}$), але все ж таки може коливатися у достатньо широкому діапазоні від $3,55\text{Дж/г}\cdot\text{К}$ у літію до $0,115\text{Дж/г}\cdot\text{К}$ в урану.

Електромагнітні властивості

Електрична провідність зумовлюється наявністю зони провідності, на яку здатні легко переходити валентні електрони, що і забезпечує електропровідність металу. Максимальна електропровідність притаманна для металів, в атомах яких на зовнішньому s-підрівні міститься по одному електрону; це хром, молибден і особливо мідь, срібло, золото.

Магнітна сприйнятливість – це міра магнітних властивостей металів, які визначають їх поведінку у магнітному полі. Метали з негативною магнітною сприйнятливістю, які виявляють опір магнітним силовим полям, називаються *діамагнітними*. До них належать берилій, цинк, кадмій, ртуть, галій, германій. Метали з позитивною магнітною сприйнятливістю, які добре проводять магнітні силові поля, називають *парамагнітними*, а метали з особливо високою магнітною сприйнятливістю – *феромагнітними*. Парамагнітними є лужні, лужноземельні та метали побічних підгруп, а феромагнітними – тільки залізо, кобальт, нікель, гадоліній і диспрозій. Феромагнетизм зберігається лише до певної критичної температури – так званої *точки Кюрі*, – вище якої залишаються звичайні парамагнітні властивості.

3 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Хімічні властивості металів залежать від електронної будови їх атомів, а саме: від структури валентних енергетичних підрівнів і великих розмірів атомних радіусів (порівняно із атомними радіусами неметалів). Зовнішні електрони в атомах металів суттєво віддалені від ядра і слабо сполучені з ним, завдяки чому метали мають невисокі значення потенціалів іонізації, які

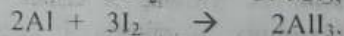
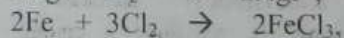
характеризують їх відновлювальні властивості. Metали достатньо легко віддають свої валентні електрони, перетворюючись у позитивно заряджені іони.

Однак різним металам відновлювальна здатність притаманна неоднаковою мірою. Висновок про можливість взаємодії конкретного металу з тим чи іншим окисником можна зробити, виходячи із знака енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) чи із порівняння стандартних електродних потенціалів відповідних окисно-відновних систем: $E^{\circ}_{\text{ок./відн.}} > E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. У загальному випадку відновлювальні властивості металів посилюються у межах підгруп із зростанням порядкового номера, збільшенням атомних радіусів і зменшенням величин енергії іонізації. Деякі метали (наприклад, лужні та лужноземельні) настільки активні, що їх необхідно зберігати у запаяному посуді під шаром гасу, вазеліну чи парафіну.

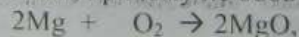
3.1 ВЗАЄМОДІЯ З ЕЛЕМЕНТАРНИМИ ОКИСНИКАМИ

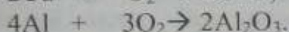
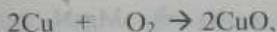
Практичне значення має відношення металів до дії галогенів, кисню, сірки та інших простих речовин неметалів з окиснювальними властивостями.

Серед *галогенів* окиснювальна здатність зменшується при переході від фтору до йоду, тому F_2 і Cl_2 окиснюють всі метали, Br_2 — більшість, а I_2 — тільки найактивніші з утворенням солей — галогенідів металів:

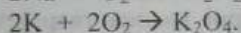
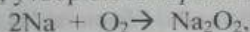


З *киснем* за тих чи інших умов взаємодіють майже всі метали, але менш енергійно. Як продукти, як правило, утворюються *оксиди*, причому не обов'язково вищі:

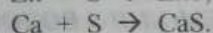
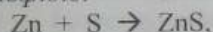




Лужні метали, за винятком літію, який окиснюється до оксиду Li_2O , утворюють *перокси*ди чи *надперокси*ди:

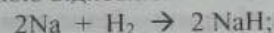


Із *сіркою*, особливо при нагріванні чи у розплавленому стані, реагує більшість металів з утворенням *сульфідів*:

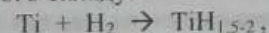


З *воднем* в основному взаємодіють переважно активні метали. Продуктами взаємодії є бінарні сполуки — *гідриди*, які бувають такими:

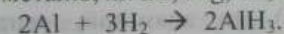
– *солеподібними* (гідриди лужних і лужноземельних металів з високою відновлювальною здатністю):



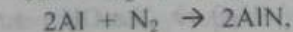
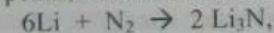
– *металоподібні*, які за характером хімічного зв'язку близькі до металів і не мають фіксованого стехіометричного складу:



– *ковалентні*, яким притаманна полімерна природа, — це гідриди таких металів, як Be, Mg, Al, Cu, Zn та ін.:



Азот є слабким окисником завдяки надзвичайно міцному хімічному зв'язку, тому на більшу частину металів він не діє. Лише деякі метали здатні згоряти в атмосфері азоту з утворенням *нітридів*, а при кімнатній температурі у реакцію із ним може вступати тільки літій:

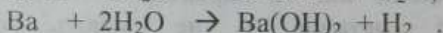
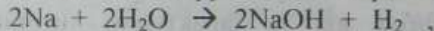




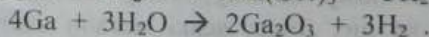
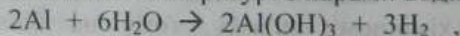
Інші слабкі окисники (вуглець, кремній, бор) при високій температурі утворюють з металами бінарні сполуки – карбіди, силіциди, бориди відповідно. Для багатьох із них характерні висока твердість (наприклад, WC, TiC, CrB₂), жаростійкість (ZrC, MoB₅, TiN_x), хімічна стійкість (TiN_x, ZrN), тому вони застосовуються як абразиви, вогнеупори, матеріали різальних інструментів, жароміцні та хімічно стійкі покриття.

3.2 ВЗАЄМОДІЯ З ВОДОЮ

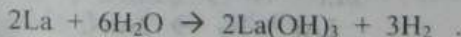
Більшість металів не розчиняються у воді, однак майже всі *s*-елементи, крім берилію Be, вступають з нею у хімічну реакцію, причому рубідій Rb і цезій Cs – із вибухом, калій K – із самозгорянням водню, який при цьому виділяється, натрій Na і літій Li – достатньо бурхливо, а метали ІІА-підгрупи – без згоряння:



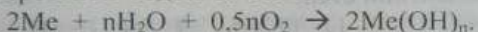
p-Елементи, незважаючи на те, що стоять у ряді напруг до водню, не можуть розкласти воду, оскільки їх поверхня покрита хімічно стійкою оксидною плівкою, щільно з'єднаною з металом. Однак якщо видалити захисну плівку чи перевести метал у тонкодисперсний стан (у вигляді порошку), то алюміній, наприклад, може взаємодіяти з рідкою водою при кімнатній температурі, а галій – при підвищеній температурі з парами води:



Серед *d*-елементів тільки лантан вступає у реакцію з водою



Дія води на метали посилюється за наявності розчиненого в ній кисню. При цьому деякі малоактивні метали, які за звичайних умов не взаємодіють з H_2O , окиснюються аерованою водою за схемою



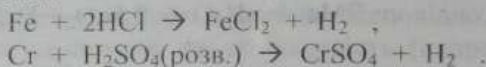
3.3 ВІДНОШЕННЯ ДО КИСЛОТ

Оскільки метали згідно із їх природою та призначенням (конструкційні та інструментальні матеріали) можуть використовуватися у різному оточенні, то необхідно мати повну інформацію про їх поведінку у середовищах, які містять іони гідрогену, тобто у водних розчинах кислот чи тих солей, що утворені сильними кислотами і внаслідок гідролізу дають кислу реакцію середовища. Однак щоб прогнозувати можливість взаємодії кожного металу з тією чи іншою кислотою, слід аналізувати відомості про властивості як самого металу (активний, малоактивний, схильний до пасивації тощо), так і кислоти. За характером дії, в тому числі по відношенню до металів, кислоти умовно поділяють на дві групи: неокиснювальні та окиснювальні. Крім того, залежно від вмісту речовини кислоти у розчині вони можуть бути концентрованими і розведеними, що також впливає на шлях протікання реакції та склад продуктів, які при цьому утворюються.

Неокиснювальні кислоти (розведена сірчана H_2SO_4 , галогеноводневі HF , HCl , HBr , HI , фосфорна H_3PO_4 , оцтова CH_3COOH та інші слабкі кислоти) діють тільки на метали, що стоять у ряді напруг до водню і мають помітно від'ємне значення стандартного електродного потенціалу. У результаті таких реакцій виділяється вільний водень і утворюються солі.

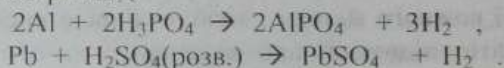
Слід взяти до уваги декілька важливих моментів. По-перше, якщо для металу характерні змінні валентності,

то неокиснювальні кислоти окиснюють його мінімально. Наприклад, ферум, який може бути дво- і тривалентним, неокиснювальними кислотами переводиться у двовалентний стан:



По-друге, деякі метали, стандартний електродний потенціал яких близький до нуля, майже не взаємодіють з неокиснювальними кислотами. Це пов'язано із значною перенапругою виділення водню на таких металах. Наприклад, стійкими до дії розведеної сірчаної, соляної та слабких кислот є метали: галій ($\varepsilon^0 = -0,53\text{В}$), вольфрам ($\varepsilon^0 = -0,09\text{В}$), індій ($\varepsilon^0 = -0,34\text{В}$).

По-третє, якщо продуктом реакції металу з неокиснювальною кислотою є малорозчинна сіль, то вона покриває поверхню металу і захищає його від подальшої взаємодії, наприклад:



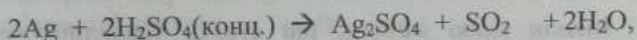
Окиснювальні кислоти (азотна HNO_3 , концентрована сірчана H_2SO_4 та ін.), окиснювальна здатність яких зумовлюється не наявністю іона гідрогену, а властивостями недисоційованих молекул самих кислот чи їх аніонів, взаємодіють із усіма металами від початку ряду напруг до срібла включно.

Особливість дії цих кислот полягає в тому, що вони окиснюють метал без виділення водню. Однак у випадку реакції найактивніших металів (Li, Na, K, Mg) з дуже розведеними розчинами окиснювальних кислот, яка проходить надзвичайно бурхливо, водень може виділятися, але це є результатом взаємодії металу не з кислотою, а з водою, наявною у розчині кислоти.

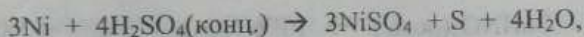
Другою особливістю концентрованих розчинів окиснювальних кислот, яку слід завжди пам'ятати, є їх *пасивуюча дія*, внаслідок якої на поверхні металу,

схильного до пасивації (Al, Cr, Fe, Ti та ін.), з'являється захисна плівка із малорозчинних сполук, що зберігає метал від подальшого розчинення у кислоті, тому реакція миттєво припиняється.

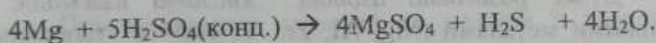
Концентрована сірчана кислота, окиснювальна здатність якої виявляється за рахунок сульфуру(+6), при взаємодії з металами залежно від їх активності, температури середовища, ступеня концентрування кислоти може відновлюватися по-різному. Малоактивні метали відновлюють сірчану кислоту H_2SO_4 (конц.) до SO_2 , наприклад:



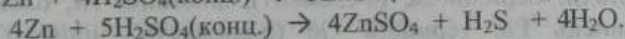
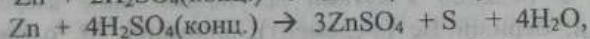
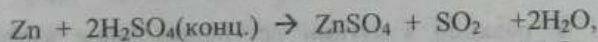
метали середньої активності - до вільної сірки S(0):



активні метали – переважно до H_2S :

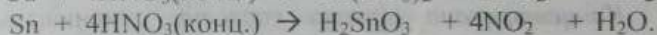
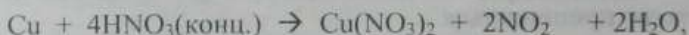


Але на практиці достатньо активні метали звичайно реагують із концентрованою сірчаною кислотою з утворенням суміші сірчастого газу, сірководню і вільної сірки, тобто паралельно протікають всі три імовірні реакції. Наприклад, при взаємодії з цинком одночасно можуть проходити такі процеси:

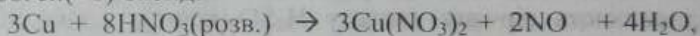


Концентрована азотна кислота при взаємодії з металами відновлюється, як правило, до нітроген(+4) оксиду, а метал при цьому окиснюється найчастіше до

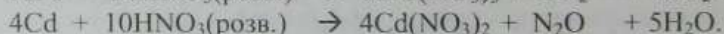
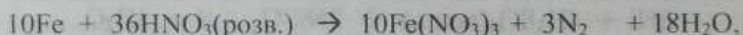
максимального (чи достатньо високого) ступеня окиснення:



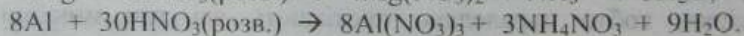
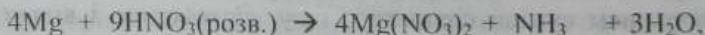
Розведена азотна кислота у реакціях із малоактивними металами (Cu, Ag, Hg, Pb) виділяє нітроген(+2) оксид:



Іноколи деякі метали, що стоять усередині ряду напруг (Fe, Cd, Ga), можуть відновити розведену азотну кислоту до N_2O чи до вільного азоту N_2 :

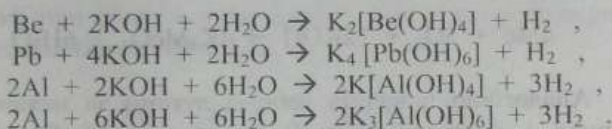


Дуже розведена азотна кислота взаємодіє з активними металами (Mg, Al, Zn, V, Nb) з утворенням амоніаку NH_3 (чи іона амонію NH_4^+), який реагує з надлишком кислоти і дає нітрат амонію, наприклад:

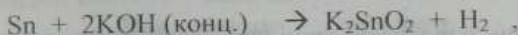


3.4 ВІДНОШЕННЯ ДО ЛУГІВ

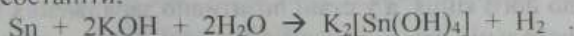
У реакцію з лугами вступають лише амфотерні метали: берилій Be (s-елемент), алюміній Al, олово Sn, свинець Pb, германій Ge (p-елементи), цинк Zn (d-елемент). Якщо взаємодія протікає у водних розчинах, то утворюються комплексні гідроксосоли, комплексоутворювачем в яких є катіон амфотерного металу, наприклад:



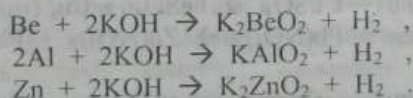
У деяких випадках взаємодія амфотерного металу проходить по-різному залежно від концентрації розчину лугу, як це видно із наведених вище рівнянь, що відбивають реакції алюмінію з лужними розчинами. Можна навести інший приклад: при розчиненні олова у концентрованому лузі утворюються солі дуже слабкої олов'янистої кислоти – станіти:



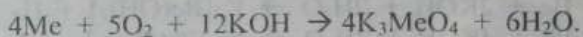
а у розведеному розчині лугу – комплексні гідроксостаніти:



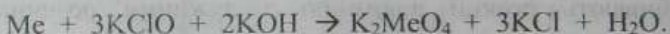
При сплавленні амфотерних металів з твердими лугами отримують звичайні середні солі – берилати, алюмінати, цинкати і т.ін.:



Деякі метали хоч фактично і не належать до амфотерних, можуть взаємодіяти з лугами за наявності сильних окисників. Наприклад, якщо через розчин лугу пропускати під тиском струмінь кисню, то такі метали, як ванадій V, ніобій Nb і тантал Ta (d-елементи), вступають у реакцію з утворенням солей – ванадатів, ніобатів і танталатів відповідно, набуваючи максимального ступеня окиснення +5, згідно із загальною схемою

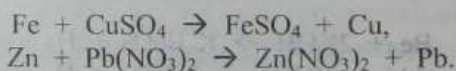


Аналогічно поведуть себе із лугами за наявності окисників і d-метали рутеній Ru та осмій Os. При сплавленні із сумішшю лугу і окисника вони дають середні солі – рутенати і осмати, в яких ступінь окиснення металу дорівнює +6:

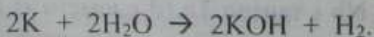


3.5 ВЗАЄМОДІЯ ІЗ СОЛЯМИ ІНШИХ МЕТАЛІВ

Метали у вільному стані виявляють відновлювальні властивості, які послабляються у міру зростання стандартного електродного потенціалу від початку ряду напруг до його кінця, а у стані позитивно заряджених іонів – окиснювальні, які у зазначеному напрямку, навпаки, посилюються. Це є передумовою для витіснення малоактивних металів із розчинів їх солей більш активними металами, наприклад:

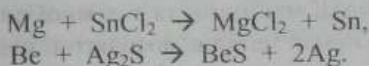


Необхідно пам'ятати, що найбільш активні метали, які розміщуються на самому початку ряду напруг, при внесенні їх у водні розчини солей малоактивних металів вступають у взаємодію не з сіллю, а з водою, що міститься у розчині



Реакції між металами і простими нерозчинними солями менш активних металів (галогенідами загального

складу MeHal_x , халькогенідами Me_xS_y) звичайно проходять тільки при сильному нагріванні, хоч і супроводжуються екзотермічними ефектами:



4 ВЗАЄМОДІЯ РІЗНИХ МЕТАЛІВ. СПЛАВИ

У твердому стані метали майже не взаємодіють один із одним, але у розплавленому вигляді у більшості випадків вони змішуються між собою, утворюючи однорідні системи – сплави.

Металічним сплавом називається речовина, що має типові металічні властивості та складається із двох чи більше елементів, із яких меншою мірою хоч одним є метал.

Властивості сплавів значно відрізняються від властивостей тих компонентів, що входять до складу сплаву. Наприклад, міцність на розрив у латуні (сплаву міді з цинком) у три рази вища, ніж у чистій міді, і у шість разів, ніж у чистого цинку. За певними ознаками розрізняють такі сплави: жароміцні, жаростійкі, антифрикційні, корозійностійкі, легкі, надлегкі, стійкі до зношування, а також ті, що мають особливі властивості, а саме: теплові, електричні, магнітні тощо.

Одержання сплавів. Для одержання сплавів розроблені численні способи. Найчастіше використовують кристалізацію при охолодженні розплавлених компонентів, сумісне електроосадження твердої фази із розчину чи з газової фази, дифузійне насичення одного компонента іншим.

Природа сплавів буває різною залежно від індивідуальних характеристик, будови і властивостей металів, з яких складається сплав, а також від можливості хімічної взаємодії між ними та взаємної розчинності. Слід уточнити, що немає металів, абсолютно нерозчинних один в одному у твердому стані, однак якщо їх взаємна розчинність не перевищує сотої частки висотка, то такі метали прийнято вважати нерозчинними. Деякі метали (лужні, магній, берилій) є поганими розчинниками і сами погано розчиняються в інших металах. Для систем за їх участю найчастіше спостерігається *розширення* в рідкій фазі (наприклад, Na-Al, R-Fe, Li-Cs та ін.). У таких системах компоненти кристалізуються (і плавляться) незалежно один від одного при будь-яких кількісних співвідношеннях.

З урахуванням природи сплавів розглядають три основних випадки.

I Механічні суміші, що складаються із сукупності окремих кристалітів кожного компонента (тобто зерен невеликих монокристаліків). Механічні суміші можуть утворюватися металами, які мають високу взаємну розчинність у розплаві, але у твердому стані не розчиняються і не взаємодіють один із одним.

Механічні суміші отримують при сумісній кристалізації металів, які суттєво відрізняються за типом кристалічної решітки, наприклад, Pb-Sn, Pb-Sb, Cd-Bi, Sn-Zn. Температура кристалізації (або плавлення) такого сплаву залежить від співвідношення компонентів.

Склад мікрогетерогенної механічної суміші кристалічних твердих фаз, якому відповідає мінімальна температура плавлення, називається евтектикою.

Наприклад, для системи Pb-Sb евтектика містить 87%Pb ($T_{\text{плавл}} = 327^{\circ}\text{C}$) і 13%Sb ($T_{\text{плавл}} = 631^{\circ}\text{C}$); вона плавиться і кристалізується при 246°C .

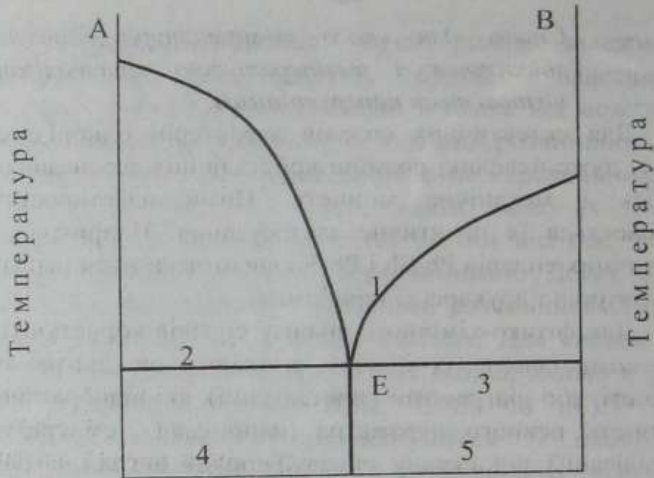
Сплав, для якого температура плавлення збігається з температурою кристалізації, називається конгруентним.

Для евтектичних сплавів характерні однорідність складу, дуже невеликі розміри кристалічних зерен, висока твердість і механічна міцність. Цими властивостями зумовлюється їх практичне застосування. Наприклад, із евтектичних сплавів Pb-Sb і Pb-Sn виготовляються решітки акумуляторів і друкарські шрифти.

Для фізико-хімічного аналізу сплавів користуються *діаграмами стану* (їх інколи називають ще діаграмами плавкості, або діаграмами кристалізації), які відображають залежність певного параметра (наприклад, температури кристалізації) від складу сплаву. **Типовий вигляд** діаграми стану для механічних сумішей наведений на рис.2.

II Тверді розчини – це гомогенні системи, у вузлах кристалічних решіток яких розміщуються по чергово атоми металів, що входять до складу сплаву і мають необмежену взаємну розчинність як у розплавленому, так і у твердому стані. Тверді розчини подібно до рідких являють собою фази змінного складу, які перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Однак на відміну від рідких для твердих розчинів притаманні такі ознаки: наявність дальнього порядку, більш сильна взаємодія між частинками і триваліший час при досягненні стану рівноваги.

У діаграмі стану для твердого розчину з необмеженою взаємною розчинністю металів на прикладі системи Cu-Ni (рис.3) верхня крива лінія, яка називається *ліквідус*, показує залежність температури початку кристалізації (чи повного розплавлення) від складу



Склад, мас, %

Рисунок 2 – Діаграма стану для сплаву металів А і В, нерозчинних один в одному у твердому стані: Е – евтектична точка (рівновага рідкої фази і евтектичної суміші дрібних кристалів); 1 – рідкий розчин; 2 і 3 – суміші рідкого розчину і кристалів компонентів; 4 і 5 – суміші крупних кристалів компонентів і евтектики

системи, а нижня – *солідус* – залежність температури повного твердіння (чи початку плавлення) від складу системи. Усі точки ліквідуса і солідуса знаходяться між температурами плавлення чистих металів.

Сплави, для яких температури кристалізації та плавлення не збігаються, називаються іконгруентними.

У складі розплаву в той час, коли він кристалізується, вміст тугоплавкішого металу завжди більше, ніж металу з нижчою температурою плавлення. Наприклад, точка А на кривій *ліквідуса* відповідає початку кристалізації розплаву, що містить 60%Cu і 40%Ni. У процесі твердіння, поки розплав співіснує з твердим

розчином, що утворюється (на діаграмі цьому стану відповідає область між кривими *солідуса* і *ліквідуса*), температура залишається незмінною. Однак склад системи поступово змінюється, оскільки рідка фаза збіднюється, а тверда фаза, навпаки, збагачується тугоплавкішим компонентом – нікелем. Після досягнення повної кристалізації (точка В на кривій *солідуса*) твердий сплав вже містить 30%Cu і 70%Ni.

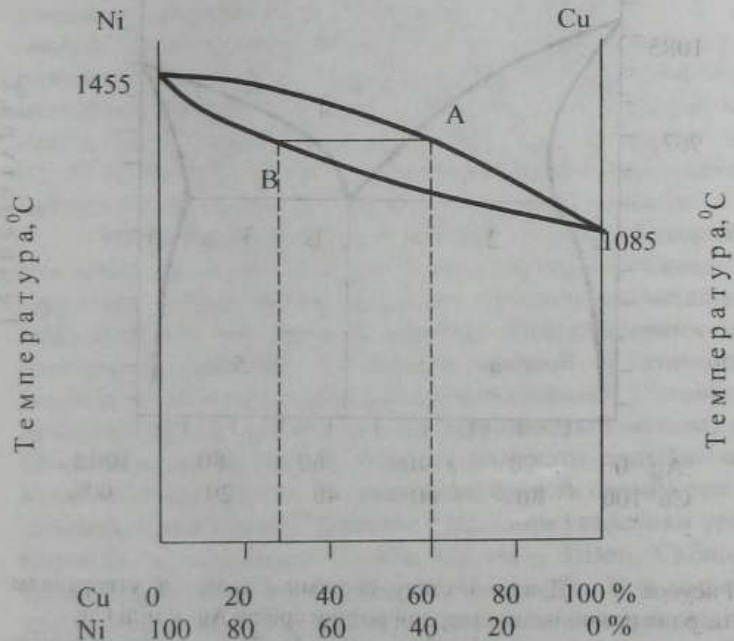


Рисунок 3 – Діаграма стану твердого розчину двох металів з необмеженою розчинністю: 1 – рідкий розплав; 2 – твердий розчин; 3 – система, що кристалізується (чи, навпаки, розплавлюється)

Якщо розчинність металів обмежена, то залежно від їх кількісного співвідношення можуть утворюватися як механічні суміші з евтектикою включно, так і тверді розчини, які звичайно позначають буквами α і β , як показано на рис.4 для системи Cu-Ag.

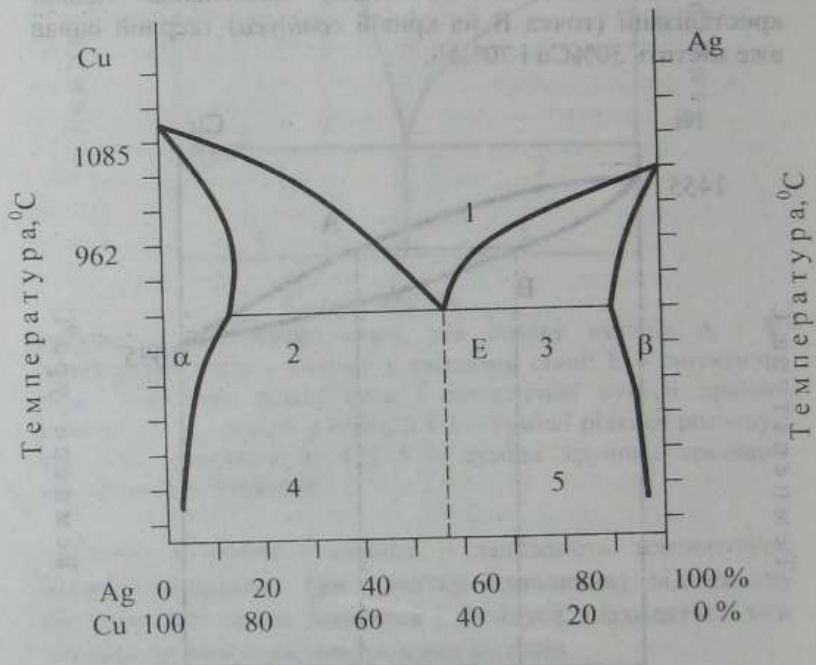


Рисунок 4 – Діаграма стану системи Cu-Ag з утворенням твердих розчинів: α – твердий розчин срібла Ag у міді Cu; β – твердий розчин міді Cu у сріблі Ag; E – евтектична точка; 1 – рідкий розчин; 2 – суміш рідкого розчину і кристалів Cu; 3 – суміш рідкого розчину і кристалів Ag; 4 – суміш крупних кристалів Cu і евтектики; 5 – суміш крупних кристалів Ag і евтектики

У твердих розчинах атоми різних металів утворюють єдину спільну кристалічну решітку. Залежно від її особливостей тверді розчини поділяються на такі типи:

-*тверді розчини заміщення*, в яких атоми металу, що розчиняється у металі-розчиннику, займають вузли кристалічної решітки; тверді розчини заміщення утворюються металами, які мають схожу електронну конфігурацію і близькі за розмірами атомних радіусів, наприклад, системи Ag-Au, Ni-Co, Cu-Ni, Mo-W.

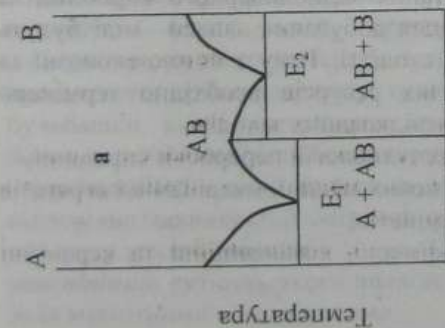
-*тверді розчини впровадження*, в яких компонент, що розчиняється, проникає у порожнечні вузли кристалічної решітки металу-розчинника; тверді розчини впровадження найчастіше утворюються при розчиненні легких неметалів (C, P, H, O, S, B, N і т.п.) у розплавлених перехідних металах з дефектними d- і f-електронними оболонками.

III Інтерметаліди – хімічні сполуки, утворені внаслідок взаємодії між декількома металами. Склад і структура інтерметалідів зумовлені положенням металів-компонентів у періодичній системі, співвідношеннями їх електронегативностей, потенціалів іонізації та атомних радіусів. Найбільш схильні до хімічної взаємодії з іншими металами лужні, лужноземельні, рідкоземельні метали, а також берилій та магній. Вдалося одержати подвійні та потрійні інтерметаліди. Їх склад може бути як сталим, так і змінним, однак він не відповідає класичним уявленням про валентність, наприклад: Na_{12}Ba , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, TiBe_{12} , CaZn_{10} , LaAl_4 , MgNi_2 , MgCu_2 , Mg_3Sb_2 , Ni_xAl_y , La_xNi_y . При цьому деякі метали здатні утворювати декілька інтерметалідів різного складу: AuZn , Au_3Zn_5 , AuZn_3 .

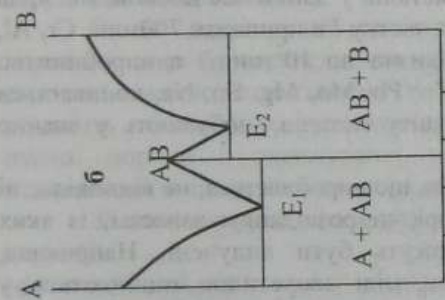
Кристалічна структура і властивості інтерметаліду суттєво відрізняються від структур і властивостей вихідних металів, із яких він утворений. У спільній кристалічній решітці інтерметалідів атоми кожного із металів займають чітко визначене положення, утворюючи неначе декілька вставлених одна в одну підрешіток. При

цьому в підрешітках може залишатися помітна кількість незайнятих вузлів (вакансій) чи вузлів, в яких знаходяться атоми стороннього елемента. Тому інтерметаліди існують тільки в певній області концентрацій, яка називається *областю гомогенності*. Саме її наявністю пояснюється існування нестехіометричних інтерметалідів – бертолідів.

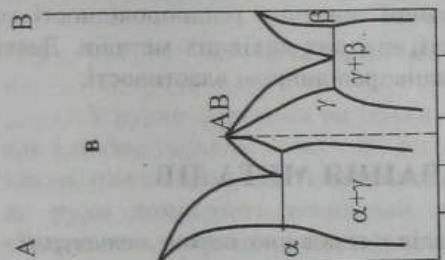
На діаграмах стану (рис. 5) крива кристалізації інтерметалідів проходить через дві евтектичні точки, кожна з яких відповідає самому низькоплавкому складу суміші інтерметаліду з одним із металів, а також через максимум, який розташовується в області гомогенності між двома евтектиками і зазначає склад хімічної сполуки, що утворюється. Плавний характер максимуму свідчить про те, що інтерметалід належить до бертолідів (рис. 5а) і найімовірніше буде розкладатися при плавленні. Якщо інтерметалід має сталє, найчастіше цілочислове співвідношення кількостей атомів компонентів (дальтоніди, рис. 5б), то на діаграмі склад-властивість з'являється різкий злам – так звана *сингулярна точка*. Як правило, інтерметаліди цього типу настільки міцні, що продовжують існувати і після розплавлення у рідкому стані. У тих випадках, коли інтерметалід утворює з металами-компонентами тверді розчини, на діаграмі стану виникають області α і β , які свідчать про наявність твердих розчинів (рис. 5в).



Склад, мас. %



Склад, мас. %



Склад, мас. %

Рисунок 5 – Діаграма стану сплавів: а – інтерметалід сталого складу; б – інтерметалід з утворенням твердих розчинів; в – інтерметалід, що не розкладається у розплавленому стані

Більшість інтерметалідів є міцними тільки у твердому стані. Для них характерні хімічна стійкість, крихкість за звичайних температур і виникнення помірної пластичності при температурах, близьких до точки плавлення, а також менші значення теплопровідності та електричної провідності, ніж для вихідних металів. Деякі інтерметаліди мають напівпровідникові властивості.

5 ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ

Одержання металів є головною метою *металургії* – однієї з найдавніших галузей хімічної промисловості. Світове виробництво металів у даний час досягає мільярда тонн у рік, причому на частку Fe припадає 700млн, Cr, Al, Cu, Mn – ще приблизно по 10^7 тонн, а виробництво таких металів, як Ni, Zn, Pb, Mo, Mg, Sn, Na, коливається від 10^5 до 10^7 тонн. Решту металів добувають у значно меншому обсязі.

Кількість металів, що виробляється, не відповідає ні їх вмісту в земній корі, ні розвіданим запасам, із яких метали практично можуть бути вилучені. Наприклад, загальні світові запаси міді теоретично оцінюються у 10^{15} тонн, а розвідані – тільки 10^2 тонн. При збереженні існуючих темпів зростання мідноливарного виробництва розвідані та доступні для добування запаси міді будуть виснажені ще в цьому столітті. Тому з метою економії та збереження природних ресурсів необхідно терміново впровадити комплекс невідкладних заходів:

- створення економічних технологій переробки сировини;
- розробка принципово нових машин, механізмів і агрегатів з мінімальною металоємністю;
- заміна металів на полімерні, композиційні та керамічні матеріали;

-вторинне використання металів, які відпрацювали свій термін, одержання металів із донних океанічних відкладень, в яких вміст нікелю, кобальту і міді складає близько 30 млрд тонн.

5.1 ЗБАГАЧЕННЯ РУДИ

У рудах містяться не тільки *металовмісні мінерали*, але і *пуста порода*, якою найчастіше бувають тугоплавкі глини, піски і вапняки. Тому в процесі виплавлення металу до руди домішують спеціальні добавки – *флюси*, що утворюють з пустою породою легкоплавкі речовини – *шлаки*, які накопичуються на поверхні розплаву і час від часу видаляються звідти.

Однак деякі руди настільки забруднені пустою породою, що безпосереднє виплавлення металів із них стає економічно не вигідним. У такому випадку руду піддають *збагаченню*, яке полягає у відділенні від неї пустої породи і одержуванні *концентрату*, що має підвищений вміст рудного мінералу.

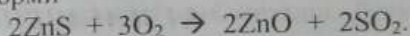
Збагачення руди проводять із застосуванням різних способів:

-*флотаційний*, заснований на різному змочуванні водою поверхонь мінералів і пустої породи; для цього тонкоподрібнену руду оброблюють водою з невеликою кількістю флотаційного реагенту, який посилює змочування рудного мінералу і пустої породи, а потім продувають крізь одержану суспензію стисле повітря, бульбашки якого налипають на частинки з поганою змочуваністю і виносять їх на поверхню;

-*гравітаційний*, який базується на відмінності густин і відповідно швидкостей осідання у рідині зерен рудного мінералу і пустої породи;

-*магнітний*, сутність якого полягає у розділенні мінералів за їх магнітними властивостями.

Збагачені руди піддають попередній обробці. При цьому метали із рудних мінералів переводять у сполуки, з яких зручно виділяти метал тим чи іншим способом. Наприклад, сульфідні руди майже неможливо відновити хімічними способами, тому їх спочатку обпалюють до більш активної оксидної форми



Деякі руди хлорують, оскільки окремі метали утворюють добре розчинні хлориди, які потім відновлюють із розчинів за допомогою певних відновників, найчастіше – більш активними металами. Іноді застосовують гідрометалургічну переробку руди при дії на неї водними розчинами кислот, лугів чи солей, внаслідок чого метали переходять у розчин.

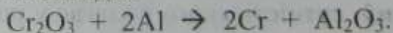
5.2 ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ІЗ РУД

Метал у збагаченому рудному концентраті входить до складу хімічних сполук, тобто перебуває в окисненій формі. Для відновлення металів із таких сполук використовують декілька основних методів.

Пірометалургійні методи – відновлення металів із безводних сполук за умов високих температур. При цьому відновниками можуть бути як метали (*металотермія*), так і неметали.

У *металотермічних процесах* для відновлення металів використовують інші, більш активні метали, залежно від природи яких металотермічні методи мають ще і спеціальні назви:

-*алюмотермія* – відновлення металів із їх сполук порошкоподібним алюмінієм; алюмотермію найчастіше застосовують для одержання порівняно дорогих металів (V, Cr, Mo, Mn) із їх оксидів:

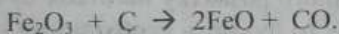


-магністермія та натрістермія – одержання Ti, Zr, Nb, Ta та інших металів із хлоридів чи фторидів при відновлюванні їх за допомогою магнію чи натрію:

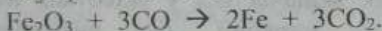
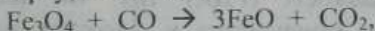


Відновники-неметали (графіт, вугілля, водень) використовуються при одержанні малоактивних металів Fe, Cu, Zn, Pb.

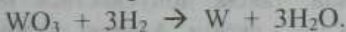
Карботермія – відновлення металів при високих температурах вуглецем, який звичайно використовують у вигляді коксу



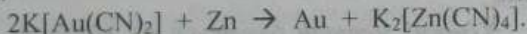
Оксид карбону (II), який утворюється на початковій стадії, у свою чергу, також відновлює метали із їх оксидів:



Водень застосовують у металургії для відновлення деяких кольорових металів, наприклад:



Гідрометалургійні методи – відновлення малоактивних і благородних металів із водних розчинів їх солей, наприклад:



Електрометалургійні методи – відновлення металів при електролізі розплавів чи розчинів їх сполук.

Електролізом розплавів одержують активні метали, що розміщуються ближче до початку ряду напруг і мають дуже від'ємні значення стандартних електродних потенціалів: Al, Mg, Na, Be, Ca і Li. Для добування

найактивніших металів (K, Ba, Rb і Cs), які добре розчиняються у розплавлених солях, електроліз розплавів майже не застосовують. Останнім часом знайдена можливість добування електролізом із розплавів і деяких тугоплавких металів, таких, як W, Mo, Ti, Zr, V, Ta, Nb.

Електроекстракція – електролітичне виділення металів із розчинів, за допомогою якого одержують головним чином Zn, Cu і Cd.

5.3 ОДЕРЖАННЯ ЧИСТИХ МЕТАЛІВ

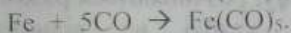
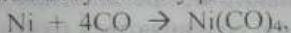
Для успішного розвитку багатьох сучасних галузей промисловості часто бувають необхідними особливо чисті метали. За ступенем очищення розрізняють 10 класів металів. Для кожного класу встановлені гранично допустимі кількості (ГДК) тих чи інших домішок, величина яких зазначається у відсотках атомної частки. Наприклад, у цирконії, що використовується як конструкційний матеріал для атомних реакторів, вміст бору, гафнію та кадмію не повинен перебільшувати 10^{-5} - $10^{-6}\%$. У германію, який застосовується при виготовленні напівпровідників, також допускається не більше $10^{-6}\%$ фосфору, миш'яку і сурми. А деякі жароміцні сплави для ракетобудування повинні бути повністю очищені навіть від мікроскопічних домішок свинцю і сірки.

Розроблено і впроваджено багато методів очищення металів.

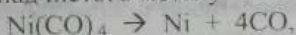
Хімічні методи базуються на хімічних реакціях, у результаті яких відбувається виділення металів.

Карбонільні процеси застосовуються для одержання надчистого заліза, нікелю, марганцю та деяких інших металів. Сутність методу полягає в розкладанні леткої карбонільної сполуки, яку одержують при нагріванні металу в атмосфері оксиду карбону(II) під тиском 20МПа, причому домішки, наявні у вихідному металі, з оксидом

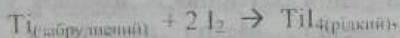
карбону (II) не взаємодіють. Наприклад, залізо і нікель за зазначених умов вступають у реакцію:



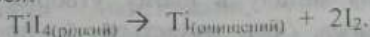
Тетракарбоніл нікелю ($T_{\text{кип}}=42^\circ\text{C}$) і пентакарбоніл заліза ($T_{\text{кип}}=105^\circ\text{C}$) нагрівають до більш високої температури, внаслідок чого відбувається їх розкладання та виділення надчистого металу



Йодидний спосіб базується на термічному розкладанні летких сполук, які легко відділяються від домішок. У такий спосіб одержують цирконій, титан і гафній високого ступеня чистоти. Для цього грубо очищений метал, подрібнений до порошкоподібного стану, нагрівають з йодом при $100\text{-}200^\circ\text{C}$ у герметичному апараті. Наприклад, у випадку титану утворюється легкий йодид титану(IV):



який потім при подальшому нагріванні до $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ розкладається:



Фізико-хімічні методи включають декілька різних способів очищення металів.

Електролітичне рафінування використовується для очищення забруднених металів – міді, срібла, золота, нікелю, свинцю та олова. Пластини, відлиті із металу, який необхідно піддати очищенню, поміщають в електролізер як анод. При пропусканні електричного струму анод поступово розчиняється і переходить у розчин у вигляді позитивно заряджених іонів – катіонів. Катіони переміщуються до катода – тонкої пластини чи стержня із

чистого металу-ї відновлюються на ньому. Домішки більш активних металів, які мають менше значення стандартного електродного потенціалу, розчиняються разом із основним металом, однак на катоді не відновлюються, а накопичуються в електроліті, який періодично оновлюють. Менш активні домішки, які мають більше значення стандартного електродного потенціалу, не піддаються анодному розчиненню, тому в ході процесу осідають на дно, утворюючи шлам, який час від часу видаляють із електролізера.

Перегонка у вакуумі (дистиляційний метод) базується на різниці у леткості розплавленого металу і домішок. Забруднений метал розплавляють у спеціальному апараті, з якого постійно відкачують повітря, щоб уникнути окиснення металу і знизити температуру плавлення. У процесі перегонки на вузлах апарата, які весь час охолоджуються, відбувається конденсація більш легкого компонента – домішок чи металу.

Кристалізаційний метод, або зонне плавлення, базується на різній розчинності домішок у твердому і розплавленому металі. Метод полягає у повільному пересуванні зони високотемпературного нагрівання вздовж стержня чи бруска, відлитого із забрудненого металу. У міру переміщення металу в ньому утворюється вузька розплавлена полоса, яка рухається у протилежному напрямку. Біля передньої межі зони нагрівання відбувається плавлення металу, а біля задньої – його кристалізація. Одні домішки, концентруючись у розплавленій зоні, зміщуються разом із нею до кінця бруска, а інші залишаються поза зоною нагрівання та накопичуються на початковій частині бруска, де проходить кристалізація. При неоднократному повторюванні процесу всі домішки поступово збираються на обох кінцях бруска, а середня його частина стає найбільш чистою.

Очищені метали відрізняються від забруднених за своїми фізико-хімічними властивостями. Вони мають

кращу пластичність, більш високу електричну провідність, теплопровідність та інші характеристики.

6 ВИСНОВКИ

Метали становлять переважну більшість хімічних елементів і мають найрізноманітніші галузі застосування.

У природі метали досить поширені і майже всі, за винятком благородних, трапляються тільки у вигляді сполук, що входять до складу мінералів.

У металах головним чином здійснюється особливий тип хімічного зв'язку – металічний зв'язок, однак може бути і ковалентний зв'язок.

Будова атомів і структура кристалічної решітки металів визначають сукупність фізичних властивостей: механічних, теплових, електричних, оптичних, магнітних тощо.

Хімічна поведінка металів зумовлюється положенням в періодичній системі, низькими значеннями потенціалів іонізації та достатньо великими радіусами атомів за наявності малої кількості валентних електронів. Хімічні властивості реалізуються при взаємодії металів із елементарними окисниками, кислотами, водними розчинами солей інших металів, а також відносно води, лугів та інших класів сполук. Про активність металів у реакціях, що проходять у водних середовищах, можна зробити висновок за положенням певного металу в електрохімічному ряді напруг.

Взаємодія металів один із одним відбувається, як правило, при високих температурах і приводить до утворення сплавів, які залежно від співвідношення параметрів металів можуть мати різну природу. Для фізико-хімічного аналізу сплавів використовують діаграми плавкості, що відображають залежність температур

плавлення та кристалізації від складу і характеризують особливості кожної групи сплавів: механічних сумішей (у тому числі евтектику), інтерметалідів і твердих розчинів.

При добуванні металів проводять попереднє збагачення руди флотажним, гравітаційним чи магнітним способом. Для вилучення металів із збагаченої руди застосовують пірометалургійні, гідрометалургійні та електрометалургійні методи, а для одержання чистих металів – хімічні та фізико-хімічні методи.

7 ТЕСТОВІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1 В якому ряді зазначені виключно метали:

- а) всі елементи другої групи періодичної системи;
- б) всі елементи ІІА-підгрупи;
- в) Be, Mg, Ca, Sr, Ba;
- г) Ca, Sr, Ba.

2 В якому ряді наведені метали *тільки* р-електронної родини:

- а) C, Si, Ge; б) Sc, Ti, V; в) Pb, Al, Bi; г) Sr, Sn, Sb.

3 Деякий метал утворює вищий оксид складу Me_2O_3 . Яку конфігурацію має валентний шар цього металу в незбудженому стані:

- а) ns^2np^1 ; б) ns^1np^3 ; в) ns^2np^2 ; г) $ns^1(n-1)d^2$.

4 Який метал є найлегкоплавкішим:

- а) Hg; б) Ga; в) Na; г) Cs.

5 При взаємодії якого металу з водою утворюється розчинний гідроксид:

- а) Fe; б) Zn; в) Cs; г) Sc.

6 Чим можна пояснити, що для металу IV групи свинцю Pb найбільш стійким є ступінь окиснення +2, а не +4:

- а) свинець знаходиться у головній підгрупі IV групи;
- б) свинець знаходиться у шостому періоді періодичної системи елементів;
- в) у ряді напруг металів свинець розміщується перед воднем;
- г) завдяки ефекту лантаноїдного стиснення для бр-елемента свинцю найбільш стійким є ступінь окиснення, зумовлений зовнішніми $6s$ -електронами.

7 Які координаційні числа є найбільш характерними для кристалічних структур металів:

- а) 2 і 4; б) 4 і 6; в) 8 і 12; г) 6 і 8.

8 Який метал енергійніше взаємодіє з киснем:

- а) Ag; б) Cu; в) Hg; г) Fe.

9 Серед металів Be, Ca, Fe, Ag, Zn, Cu, Ni, Cr зазначте ті, що мають феромагнітні властивості:

- а) Be, Cr; б) Ca, Ag; в) Fe, Ni; г) Zn, Cu.

10 У двох склянках без етикеток містяться гранули магнію та цинку. За допомогою яких хімічних реакцій можна надійно розрізнити ці метали:

- а) за об'ємом водню, що виділяється внаслідок взаємодії однакових мас цих металів із соляною кислотою;
- б) візуально, порівнюючи колір обох гранул;
- в) за масою, зважуючи по одній гранулі металу із кожної склянки;
- г) за відмінністю взаємодії обох металів з розчином NaOH.

11 Яка з названих сполук утворюється внаслідок прямої взаємодії відповідного металу з киснем при кімнатній температурі:

а) Na_2O ; б) BaO_2 ; в) ZnO ; г) PbO_2 .

12 Внаслідок взаємодії якого металу з киснем утворюється переважно пероксид:

а) благородного; б) лужного; в) рідкоземельного; г) лужноземельного.

13 Який метал вступає в реакцію з водою згідно із схемою $\text{Me} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_x + 0,5x\text{H}_2$:

а) Fe; б) Pb; в) Cr; г) Al.

14 До якого класу належать бінарні сполуки, що утворюються при взаємодії активних металів з воднем:

а) гідриди; б) гідроксиди; в) пероксиди; г) оксиди.

15 Який метал взаємодіє із соляною кислотою відповідно до схеми $\text{Me} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MeCl}_2 + \text{H}_2$:

а) Cu; б) Na; в) Zn; г) Al.

16 Який продукт утворюється внаслідок окиснення заліза Fe концентрованою соляною кислотою HCl:

а) FeCl_3 ; б) FeCl_2 ; в) FeOCl ; г) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

17 Чому галій Ga, індій In і вольфрам W, що стоять у ряді напруг металів до водню, виявляють стійкість до дії соляної кислоти HCl:

а) для них характерна значна перенапряга виділення водню;

б) соляна кислота виявляє окиснювальні властивості за рахунок іона гідрогену;

в) Ga та In належать до р-електронної родини, а W – до d-родини;

г) HCl є неокиснювальною кислотою.

18 При зануренні алюмінієвої пластинки у розчин фосфорної кислоти H_3PO_4 виділення водню, що

спостерігається спочатку, практично миттєво припиняється. Чим можна пояснити таке явище:

- а) фосфорна кислота належить до кислот середньої сили;
- б) алюміній в хімічних реакціях виявляє амфотерні властивості;
- в) алюміній покривається оксидною плівкою, яка зберігає його від подальшого розчинення у кислоті;
- г) алюміній покривається плівкою нерозчинних середніх фосфатів.

19 Metali якої із перелічених груп пасивуються концентрованими окиснювальними кислотами:

- а) Na, Ag, Au; б) Al, Fe, Cr;
- в) Co, Ni, Ca; г) K, Li, Cu.

20 До якого продукту відновлює свинець Pb концентровану азотну кислоту HNO_3 :

- а) NH_4NO_3 ; б) NO; в) NO_2 ; г) H_2 .

21 До якого продукту найбільш імовірно буде відновлюватися концентрована сірчана кислота H_2SO_4 при розчиненні в ній кальцію Ca:

- а) H_2 ; б) SO_2 ; в) S; г) H_2S .

22 До якого продукту відновлюється розведена азотна кислота HNO_3 при взаємодії із сріблом Ag:

- а) NH_4NO_3 ; б) NO_2 ; в) H_2 ; г) NO.

23 Утворення яких продуктів є найбільш імовірним внаслідок взаємодії кальцію з надлишком дуже розведеної азотної кислоти HNO_3 :

- а) MgO , NO, H_2O ; б) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_2 ;
- в) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , H_2O ; г) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NO_2 , H_2O .

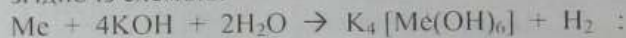
24 До яких продуктів (відповідно) магній відновлює дуже розведену і дуже концентровану сірчану кислоту H_2SO_4 :

а) H_2 і H_2S ; б) SO_2 і SO_3 ; в) H_2 і SO_2 ; г) H_2 і H_2O .

25 В якій із запропонованих груп всі метали без винятку є амфотерними:

а) Zn, Cr, Fe, Cu, Ca, Zr; б) Sn, Pb, Zn, Be, Al, Ge;
в) Pb, Ag, Na, Au, Ni, La; г) K, V, W, Sc, Ba, Mg.

26 Який із амфотерних металів реагує з розчином лугу згідно із схемою:



а) Be; б) Al; в) Zn; г) Pb.

27 Між яким металом і водним розчином якої солі буде проходити реакція:

а) Zn і $MgCl_2$; б) Pb і $ZnSO_4$; в) Au і $AgNO_3$; г) Fe і $CuCl_2$.

28 Як називаються сполуки складу $CuZn_3$, Na_2Pb , Ca_3Sb_2 , які утворюються при змішуванні відповідних розплавлених металів:

а) інтерметаліди;
б) тверді розчини впровадження;
в) тверді розчини заміщення;
г) механічні суміші.

29 Які властивості титану зумовлюють його застосування при будівництві літаків:

а) тепло- і електропровідність;
б) корозійна стійкість і міцність;
в) немагнітність;
г) висока спорідненість із киснем.

29 З якою метою контакти деяких радіодеталей покривають шаром золота:

а) для збільшення міцності виробу;
б) для підвищення вартості;
в) для запобігання від окиснення;

г) для захисту від радіоперешкод.

30 Що називається евтектикою:

- а) розплав інтерметалідів в області гомогенності;
- б) сплав, для якого температура плавлення збігається з температурою кристалізації;
- в) склад механічної суміші, який має мінімальну температуру плавлення;
- г) склад сплаву, в якому метал, що розчиняється, проникає у порожнечу кристалічної решітки металу-розчинника.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С. Основи загальної хімії. – Львів, 1998. – 423 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. – М., 1998. – 558 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. – Ленинград, 1988. – 702 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М., 1988. – 640 с.

	С.
1 Загальні відомості про метали.....	3
1.1 Класифікація металів.....	4
1.2 Положення в періодичній системі та особливості будови металів.....	6
2 Фізичні властивості.....	11
3 Хімічні властивості.....	13
3.1 Взаємодія з елементарними окисниками.....	14
3.2 Взаємодія з водою.....	16
3.3 Відношення до кислот.....	17
3.4 Відношення до лугів.....	20
3.5 Взаємодія із солями інших металів.....	22
4 Взаємодія металів між собою. Сплави.....	23
5 Добування металів.....	33
5.1 Збагачення руди.....	34
5.2 Вилучення металів із руд.....	35
5.3 Одержання чистих металів.....	37
6 Висновки.....	40
7 Тестові питання для самоперевірки.....	41
Список літератури.....	46



Навчальне видання

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з теми

“МЕТАЛИ”

курсу “Загальна хімія ”

для студентів усіх спеціальностей
інженерного факультету денної форми навчання

Укладач Лариса Іванівна Марченко

Редактор Н.В. Лисогуб

Відповідальний за випуск С.Ю. Лебедев

Підп. до друку *09.03.2006* , поз. *52*.

Формат 60x84/16. Папір офс. Друк офс.

Ум. друк. арк. *232* Обл.-вид. арк. *423*.

Тираж 100 пр. Собівартість вид. *21рк 64г.*

Зам. № *178*.

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
ДК № 2365 від 08.12.2005.

Надруковано в друкарні СумДУ
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2