

Общие свойства металлов

Положение металлов в периодической системе элементов

Д.И. Менделеева.

Свыше 80 известных химических элементов являются металлами. Руководствуясь делением элементов на семейства, к элементам-металлам относятся s-элементы I и II групп, кроме водорода, d- и f-элементы, часть p-элементов. Следует подчеркнуть, что деление химических элементов на металлы и неметаллы условно. Условной границей между металлами и неметаллами считают относительную электроотрицательность (X), равную двум. Если $X < 2$, то химический элемент – металл, если $X > 2$, то химический элемент является неметаллом.

Классификация металлов

В промышленности имеет место исторически сложившееся разделение металлов на черные и цветные. К первым относят железо и сплавы на его основе, а также металлы, которые применяются, главным образом, в этих сплавах, например, марганец, хром. Ко вторым относят медь и сплавы на ее основе, а также никель, цинк, алюминий, магний и др.

В технике металлы классифицируют по различиям в свойствах, например, легкие, плотность которых меньше 5 г/см^3 , и тяжелые, с плотностью больше 5 г/см^3 . К легким металлам относят щелочные, щелочноземельные металлы, бериллий, алюминий, титан, скандий, иттрий; к тяжелым – все остальные. Самый легкий металл – литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$), самый тяжелый – осмий ($\rho = 22,7 \text{ г/см}^3$). В зависимости от величины температуры плавления металлы делят на легкоплавкие и тугоплавкие. Металлы с температурой плавления ниже 1000°C относят к легкоплавким металлам, а металлы с температурой плавления выше 1000°C – к тугоплавким металлам. Так, цезий плавится в руках ($t_{\text{пл.}} = 26,5^\circ\text{C}$), тогда как температура плавления наиболее тугоплавкого металла – вольфрама, составляет 3380°C .

Особо выделяют группу благородных металлов. Эта группа включает платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и золото. Все платиновые металлы относятся к числу малораспространенных элементов. Платиновые металлы чрезвычайно устойчивы по отношению к химическим реагентам. Все платиновые металлы, их сплавы и соединения часто используются в качестве катализаторов во многих органических и неорганических синтезах.

Помимо распределения металлов по группам периодической системы Д.И.Менделеева, существует тенденция выделять s-, p-, d- металлы.

Физические свойства металлов

Все свойства металлов и сплавов можно разделить на четыре группы: физические, химические, механические и технологические.

К отличительным физическим свойствам металлов относятся твердое агрегатное состояние (за исключением ртути), высокую электропроводность, теплопроводность, металлический блеск, цвет, магнитные и другие свойства.

Все металлы при обычной температуре твердые вещества, но по степени твердости они сильно отличаются друг от друга: щелочные металлы легко режутся ножом, тогда как самый твердый – хром – по своей твердости близок к алмазу. В табл. 1 приведены некоторые свойства наиболее широко применяемых металлов.

Физические свойства некоторых металлов. Таблица 1

Металл	Плотность ρ , кг/м ³	$t_{пл.}$ °С	$t_{кип.}$ °С	Твердость по Бри- неллю НВ ¹
Железо	7860	1539	2380	50-70
Алюминий	2700	660	2500	20-30
Медь	8930	1083	2600	35
Магний	1740	651	1100	25-30
Никель	8900	1455	3080	60
Титан	4500	1665	3260	100
Молибден	10200	2620	4800	150-160

Лучшими проводниками электричества являются серебро, медь, золото и алюминий. Эти же металлы являются наиболее теплопроводными. Электрическая проводимость зависит от температуры: с повышением температуры она снижается.

Отражательная способность металлов выражается в характерном металлическом блеске, интенсивность которого зависит от доли поглощаемого металлом света - чем она меньше, тем ярче блеск. Наиболее ярко блестят серебро и палладий. В мелкодисперсном состоянии большинство из металлов черного цвета и без блеска. Алюминий и магний сохраняют металлический блеск даже в порошкообразном состоянии.

Если металл поглощает лучи разных длин волн не одинаково, допустим коротковолновые лучи в большей степени, то отраженный свет обогащается длинноволновыми лучами и, таким образом, металл приобретает окраску такую, как у меди и золота.

Механические свойства металлов (прочность, вязкость, пластичность, упругость) и технологические свойства металлов (ковкость, жидкотекучесть, свариваемость, обрабатываемость режущим инструментом) будут рассматриваться в специальных курсах.

Характерной особенностью металлов в химическом отношении является проявление ими типичных восстановительных свойств.

Общность физических и химических свойств металлов объясняется общностью строения их атомов, характерными типами кристаллических решеток и типом химической связи.

¹ Определение твердости проводится вдавливанием закаленного стального шарика в поверхность испытуемого тела под действием определенной нагрузки.

В атомах металлов на внешнем энергетическом уровне, как правило не-
большое число электронов – от одного до трех.

Кристаллическое строение металлов

Металлы в кристаллических решетках имеют высокие координационные
числа: 8 – 12, и могут быть различных типов. Однако, для большинства ме-
таллов характерны три типа кристаллических решеток: объемно-
центрированная кубическая (щелочные металлы, α -Fe, V, Cr, W и др.),
гранецентрированная кубическая (Al, Ca, γ -Fe, Cu и др.), гексагональная
плотноупакованная (Be, Mg, Ti, Zn и др.). На рис. 1 показаны элементарные
ячейки решеток этих типов. В перечисленных решетках каждый атом окру-
жен максимальным геометрически допустимым числом атомов, соответст-
вующим плотнейшей упаковке шаров одного и того же размера.

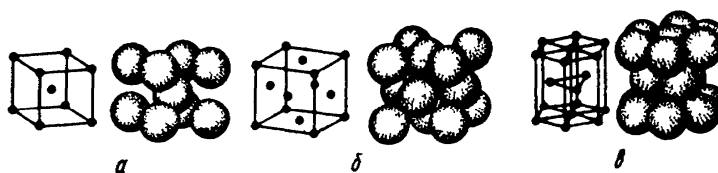


Рис. 1. Основные типы кристаллических решеток металлов: а) объемноцентрированная кубическая, к.ч. = 8; б) гранецентрированная кубическая, к.ч. = 12; в) гексагональная плотноупакованная, к.ч. = 12.

Распределение среди элементов металлов структур с плотной
гексагональной упаковкой, плотной кубической упаковкой и
объемноцентрированной кубической упаковкой представлено на рис. 2.

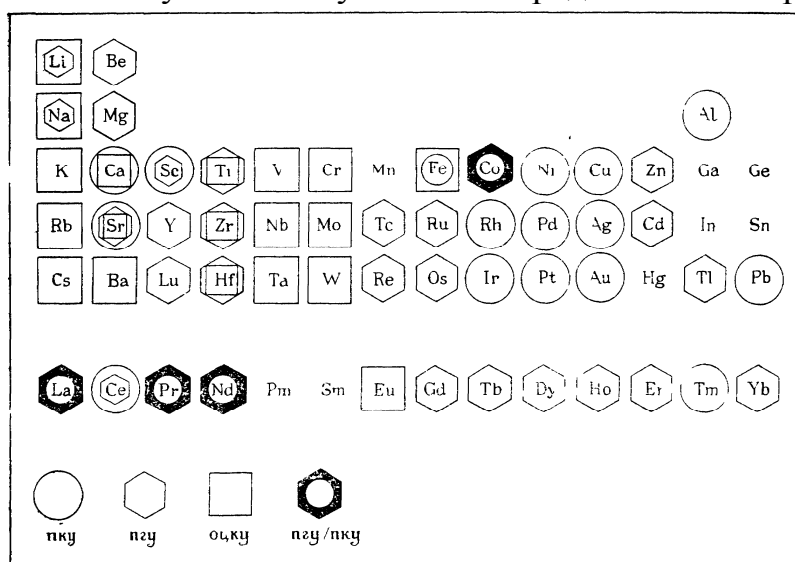


Рис. 2. Распространение среди элементов структур с плотной гексагональной упа-
ковкой (пгу), плотной кубической упаковкой (пку) и объемноцентрированной кубической
упаковкой (оцку). Если использовано два или большее число символов, то самый крупный
означает форму, устойчивую при 25 °С. Символ пгу/пку обозначает смешанный тип
плотной упаковки ABCABABCAB... с общей гексагональной симметрией.

При рассмотрении кристаллического строения металлов необходимо принимать во внимание, что вследствие их высокой плотности расстояния между атомами в узлах кристаллической решетки достаточно малы, и поэтому имеет место перекрывание значительного числа атомных электронных орбиталей всех соседних атомов.

Для металла, например, лития (тип кристаллической решетки – объемноцентрированная кубическая, к.ч. = 8) можно считать, что 2s-орбиталь каждого атома с единственным электроном перекрывается с подобными орбиталями восьми соседних атомов, которые перекрываются в свою очередь с орбиталями следующих атомов.

Имеется большое число возможных энергетических уровней, которые располагаются очень близко, т.е. происходит образование энергетической зоны.

Зона, полностью заполненная валентными электронами, называется валентной. Зона, расположенная по энергии выше валентной зоны, называется зоной проводимости (включает уровни незаполненные электронами). На рис. 3 представлены энергетические зоны натрия.

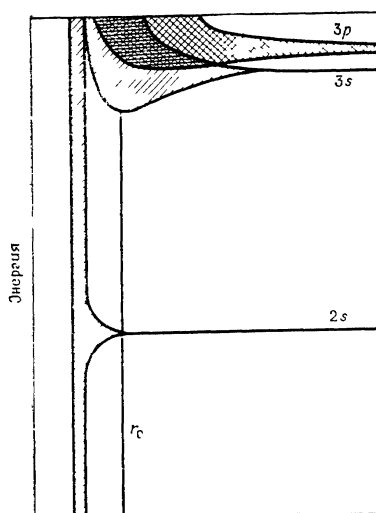


Рис. 4. Энергетические зоны натрия в зависимости от межъядерного расстояния. Истинное равновесное расстояние обозначено r_0 .

В металлах электроны вследствие теплового движения могут переходить из валентной зоны на нижние уровни зоны проводимости (что объясняет высокую теплопроводность металлов). Аналогичное перемещение электронов происходит под действием электрического поля, что обеспечивает электропроводность металлов.

Таким образом, электроны, осуществляющие связь, принадлежат всему кристаллу металла. Такая химическая связь называется металлической связью.

Способы получения металлов

Большинство металлов в природе встречается в виде соединений, и

только металлы с низкой химической активностью, такие, как серебро, ртуть, золото, платина находятся в природе в небольших количествах в свободном состоянии или в виде вкраплений в горные породы.

Природные соединения металлов, входящие в состав горных пород, называются рудами.

Из *оксидных* руд наиболее распространены гематит – Fe_2O_3 , магнетит – Fe_3O_4 , боксит – $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, хромистый железняк – $FeO \cdot Cr_2O_3$, гаусманит – Mn_3O_4 , ильменит – $FeTiO_3$, пиролюзит – MnO_2 .

Основные *сульфидные* руда: железный колчедан – FeS_2 , медный колчедан – $CuFeS_2$, свинцовый блеск – PbS , цинковая обманка – ZnS , киноварь – HgS .

Карбонатные руды: мрамор, мел, известняк – $CaCO_3$, магнезит – $MgCO_3$, шпатовый железняк (сидерит) – $FeCO_3$, малахит – $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Галидные руды: поваренная (каменная) соль – $NaCl$, сильвин – KCl , карналлит – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

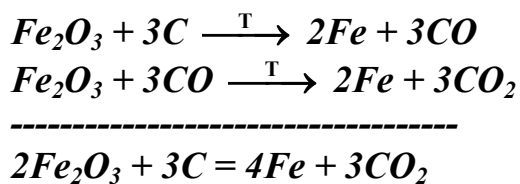
Способы получения металлов основаны на реакциях восстановления:



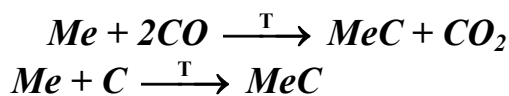
Это требует затраты значительной энергии, которая может быть передана восстанавливаемому металлу различными способами. В соответствии с этим различают пирометаллургические, гидрометаллургические и электрометаллургические методы получения металлов.

Пирометаллургические методы основаны на восстановлении металлов из руд при высоких температурах с помощью различных восстанавливающих агентов: углерода, оксида углерода (II), водорода, более активного металла.

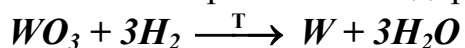
Металлы, существующие в природе в виде оксидных руд, могут быть восстановлены при помощи углерода или оксида углерода (II). Например, восстановление оксидов железа в доменной печи можно выразить суммарным уравнением:



В ряде случаев реакции восстановления углеродом, оксидом углерода (II) неприменимы (получение вольфрама), так как возможно образование карбидов. Карбидообразование идет через газовую фазу или непосредственно:

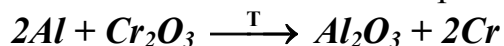


Тогда, в качестве восстановителя применяют водород:



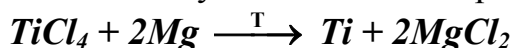
Восстановление металлов из их соединений другими металлами называется *металлотермией*. Эти процессы протекают при высоких температурах.

В металлотермии наиболее часто используют металлы высокой химической активности: натрий, кальций, магний, алюминий. Если восстановителем является алюминий, то процесс называется алюминотермией, например:

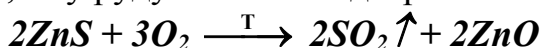


Методом алюминотермии могут быть получены металлы, теплоты образования оксидов которых меньше теплоты образования оксидов алюминия.

Основное количество титана получается магнийтермическим способом:



Для извлечения металлов из карбонатных и сульфидных руд их сначала переводят в соответствующие оксиды. Например, при получении цинка из цинковой обманки – ZnS , эту руду сначала подвергают обжигу:

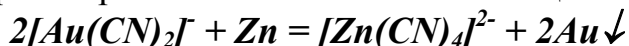


Полученный оксид затем восстанавливают углеродом или оксидом углерода (II).

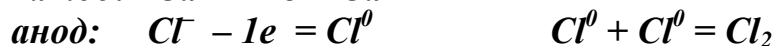
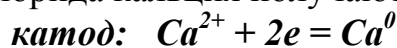
Гидрометаллургия. Этот метод используется, если исходная порода содержит сравнительно небольшое количество интересующего нас металла. Металлы извлекаются из руд в виде соединений водными растворами различных реагентов с последующим выделением металла из раствора. Гидрометаллургическим методом получают, например, золото:



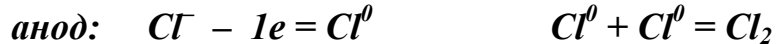
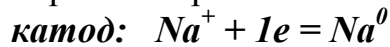
Из полученного раствора золото восстанавливают цинком:



Электрометаллургические методы получения металлов - получение металлов путем электролиза растворов солей, а также расплавов солей и оксидов. Этот метод используется для получения металлов высокой химической активности (натрия, калия, магния, кальция, алюминия), которые другими методами получить невозможно. Металлы восстанавливаются на катоде. Так, электролизом расплава хлорида кальция получают кальций:



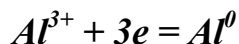
Натрий получают электролизом расплава хлорида натрия:



Алюминий в промышленности получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой CaF_2 . Электролиз проводится при 950–980°C. Чистый² оксид алюминия получают из боксита и из нефелина $Na_2O \cdot (K_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, он хорошо растворяется в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). Добавка фторида кальция (CaF_2) способствует поддержанию температуры ниже 1000°C, улучшает электрическую проводимость электролита, уменьшает его плотность, что способствует

² Сырье применяется чистым, так как примеси при электролизе восстанавливаются и загрязняют алюминий.

выделению алюминия на дне ванны. При электролизе такого расплава алюминий выделяется на катоде:



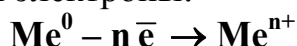
Электролитический алюминий обычно содержит 99,5%–99,7% алюминия. Применяя чистые исходные продукты, можно получить алюминий с содержанием его до 99,85%.

Химические свойства металлов

Как было отмечено выше, металлы и их сплавы являются важнейшими конструкционными материалами. Металлические конструкции находятся в постоянном контакте с окружающей средой: воздухом, влагой и т.д. В реальных условиях водная среда может отличаться от нейтральной, становясь либо кислой, либо щелочной.

Для того, чтобы сделать вывод об устойчивости металлической конструкции в той или иной среде, необходимо учитывать многие факторы, в том числе и протекание возможных реакций.

Характерным для всех металлов химическим свойством, является их способность окисляться, отдавая электроны:



Лёгкость, с которой металл отдаёт свои электроны при окислении характеризует активность металла, которая уменьшается с увеличением величины его потенциала (E). Стандартные значения потенциалов (E^0) распространённых металлов приведены в ряде напряжений металлов:

Ряд напряжений металлов (E^0 , Вольт)

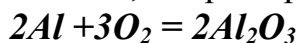
<i>Li</i>	<i>K</i>	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>
–3,04	–2,92	–2,91	–2,89	–2,87	–2,71	–2,38	–1,85	–1,66	–1,63	–1,18	–0,91	–0,76
Li^+	K^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}	Ti^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}
<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>H</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Hg</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>	
–0,44	–0,40	–0,28	–0,25	–0,14	–0,13	0	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50	
Fe^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}	

В самом конце этого ряда находятся наименее химически активные (благородные) металлы – платина и золото. Окисляясь, металлы, являются восстановителями и могут взаимодействовать с различными окислителями; неметаллами, кислотами и др.

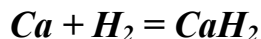
Взаимодействие металлов с неметаллами.

Такое взаимодействие приводит к образованию соединения металла с неметаллом, в котором неметалл имеет отрицательную степень окисления.

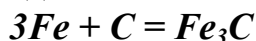
Металлы соединяются с кислородом, образуя оксиды. Активные металлы реагируют легко, менее активные – только при нагревании. Образующиеся при этом оксиды во многих случаях придают химическую устойчивость изделиям из металла, например, оксидные пленки на поверхности алюминия, хрома, цинка, титана и других металлов, например:



При нагревании многие металлы реагируют с водородом, образуя гидриды, например:

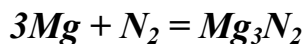


При высокой температуре, металлы взаимодействуют с углеродом, образуя соединения, называемые карбидами:

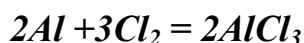
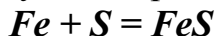


Карбиды ряда металлов являются тугоплавкими материалами.

При высокой температуре активные металлы соединяются с азотом, образуя нитриды:

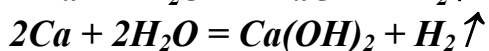
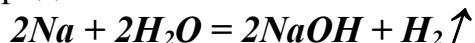


Многие металлы взаимодействуют с серой и галогенами:

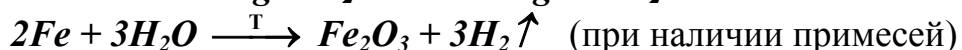
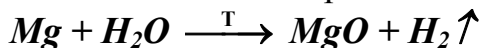


Взаимодействие металлов с водой.

Активные металлы (стоящие в ряду напряжений до магния) с водой взаимодействуют в обычных условиях, образуя растворимый гидроксид (щёлочь) и газообразный водород:

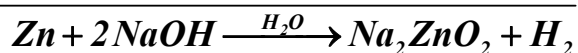
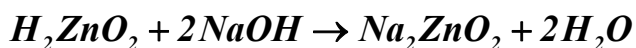
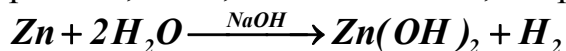


Другие металлы взаимодействуют при сильном нагревании с водяным паром с образованием оксида и выделением водорода:



Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей.

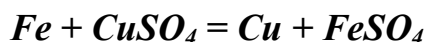
Некоторые активные амфотерные металлы при обычных условиях не реагируют с водой, но растворяются в водных растворах щелочей. С водными растворами щелочей взаимодействуют металлы, расположенные до водорода в ряду напряжений, которым соответствуют амфотерные оксиды и гидроксиды, например, алюминий, бериллий, цинк, олово и свинец, например:



Реакция металла с водой в данном случае идёт за счёт быстрого взаимодействия нерастворимого амфотерного гидроксида со щёлочью с образованием растворимых в воде солей.

Взаимодействие металлов с водными растворами солей.

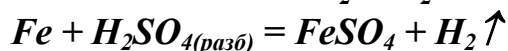
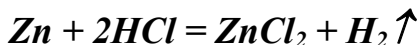
При этом образуется новая соль и металл:



Каждый металл может вытеснять из растворов солей все металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов правее него. Для вытеснения металлов из водных растворов солей не используют металлы, расположенные слева от магния (калий, натрий, кальций и др.), так как эти металлы реагируют с водой.

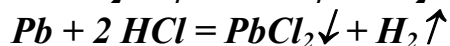
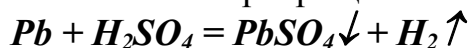
Взаимодействие металлов с кислотами.

При взаимодействии металлов с большинством кислот окислителем являются ионы водорода кислоты. Металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода, вытесняют его из кислот, за исключением азотной и концентрированной серной, а металлы, расположенные правее водорода, не вытесняют его³. В результате взаимодействия образуется соль и выделяется газообразный водород:



но: $Cu + H_2SO_{4(разб.)} \neq$ реакция не идет.

Следует отметить, отношение свинца к действию серной и хлороводородной кислот. В ряду напряжений свинец расположен левее водорода. Однако, вследствие образования в начальный момент малорастворимых соединений, покрывающих металл пассивирующей солевой пленкой, реакция, не успев начаться, практически полностью прекращается:



При действии на металл концентрированной серной кислоты в роли окислителя выступает не ион водорода, а атом серы $H_2S^{+6}O_4^{-2}$, поэтому в её реакциях с металлами газообразный водород не образуется. Проявляя окислительные свойства, серная кислота в зависимости от условий (активности металла, концентрации кислоты, температуры) восстанавливается до сернистого газа $S^{+4}O_2^{-2}$, элементарной серы S^0 или сероводорода H_2S^{-2} .

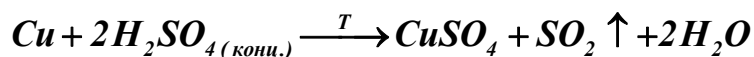
Проведение окислительно-восстановительных реакций с участием концентрированной серной кислоты обычно требует нагревания.

При взаимодействии малоактивных, а также металлов средней активности металлов (правее железа в ряду напряжений) с концентрированной серной кислотой, продуктом восстановления является SO_2 :

³ При самопроизвольном процессе ΔE° положительно, а это возможно, если $E^\circ_{Me^{n+}/Me} < 0$.

Следовательно, только металлы, электродные потенциалы которых меньше нуля, могут восстанавливать водород:

$$\Delta E^0 = E^0_{2H^+/H_2} - E^0_{Me^{n+}/Me} = -E^0_{Me^{n+}/Me}, \quad (E^0_{2H^+/H_2} = 0)$$



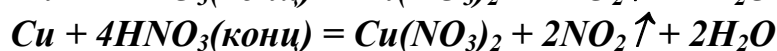
При взаимодействии с концентрированной серной кислотой более активных металлов, продуктом восстановления является, главным образом, H_2S :



Такие металлы, как железо, хром, алюминий, никель и марганец пассивируются концентрированной серной кислотой. Пассивация связана с образованием защитной плёнки на поверхности металла, вследствие чего реакция между металлом и кислотой не идёт. Однако при нагревании концентрированная серная кислота взаимодействует почти со всеми металлами, кроме платины и золота.

При взаимодействии металлов с азотной кислотой в роли окислителя выступает атом азота $\text{H}^+\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$, поэтому водород в качестве продукта реакции не образуется никогда. Азот, степень окисления которого равна +5, может, принимая электроны от металла, образовывать следующие газообразные продукты восстановления: $\text{N}^{+4}\text{O}_2^{-2}$, $\text{N}^{+2}\text{O}^{-2}$, $\text{N}_2^{+}\text{O}^{-2}$, N_2^0 , $\text{N}^{-3}\text{H}_3^+$. Последний из продуктов – аммиак, частично растворяется в кислоте, образуя соль – нитрат аммония $\text{N}^{-3}\text{H}_4^+\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$.

Большинство металлов растворяются в концентрированной азотной кислоте с выделением оксида азота (IV) – NO_2 :



Только золото и платина являются устойчивыми к действию азотной кислоты (как концентрированной, так и разбавленной). Такие металлы, как железо, хром, алюминий, никель и марганец пассивируются концентрированной азотной кислотой.

С разбавленной азотной кислотой реагирует большинство металлов (кроме благородных).

Малоактивные металлы реагируют с выделением оксида азота (II) – NO :



При взаимодействии более активных металлов с разбавленной азотной кислотой происходит более глубокое восстановление азота. Состав продуктов восстановления зависит: от активности металла, от концентрации кислоты, температуры. Чаще всего образуется смесь газообразных продуктов: NO , N_2O , N_2 и NH_3 .



Чем активнее металл, и чем меньше концентрация кислоты, тем больше в смеси продуктов более глубокого восстановления, например, NH_3 , который с азотной кислотой образует соль аммония. Так, очень разбавленная азотная кислота взаимодействует с цинком согласно уравнению:

