

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

СПРАВОЧНИК

Под общей редакцией
заслуженного деятеля науки
и техники РСФСР,
докт. техн. наук, проф. М. Е. ДРИЦА

Согласовано
с Государственной службой
стандартных справочных данных



Авторы: М. Е. ДРИЦ, П. Б. БУДБЕРГ, Г. С. БУРХАНОВ,
А. М. ДРИЦ, В. М. ПАНОВКО

Рецензенты: чл.-кор. АН СССР Ч. В. Копецкий,
канд. техн. наук Е. С. Шпичинецкий

УДК 541 136 : 004.12(03)

Свойства элементов: Справ. изд./Под ред. Дрица М. Е. М.:
Металлургия, 1985, 672 с.

В справочнике систематизированы сведения об атомном строении, физических, химических, механических и технологических свойствах элементов Периодической системы в широком интервале температур, а также приведены основные данные об истории открытия элементов, их распространенности, объеме производства и техническом использовании.

Для инженерно-технических и научных работников, занятых в области металлургии, машино- и приборостроения, неорганической химии, а также работников министерств, плановых и снабженческих органов. Ил. 11. Табл. 537. Библиогр. список: 333 назв.

С $\frac{2605000000-010}{040(01)-85}$ 52-84

	Стр.		Стр.
Предисловие	5	4.4. Олово	223
МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛ-		4.5. Свинец	232
ЛЫ, ИХ РОЛЬ В ТЕХНИ-		4.6. Титан	240
КЕ	9	4.7. Цирконий	250
1. ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ		4.8. Гафний	260
ГРУППЫ	29	4.9. Курчатовий	266
1.1. Литий	29	5. ЭЛЕМЕНТЫ	
1.2. Натрий	36	ПЯТОЙ ГРУППЫ	268
1.3. Калий	42	5.1. Азот	268
1.4. Рубидий	49	5.2. Фосфор	271
1.5. Цезий	54	5.3. Мышьяк	278
1.6. Франций	60	5.4. Сурьма	283
1.7. Медь	61	5.5. Висмут	292
1.8. Серебро	71	5.6. Ванадий	303
1.9. Золото	79	5.7. Ниобий	313
2. ЭЛЕМЕНТЫ		5.8. Тантал	325
ВТОРОЙ ГРУППЫ	86	5.9. Элемент № 105	
2.1. Бериллий	86	(нильсборий)	337
2.2. Магний	95	6. ЭЛЕМЕНТЫ	
2.3. Кальций	105	ШЕСТОЙ ГРУППЫ	337
2.4. Стронций	110	6.1. Кислород	337
2.5. Барий	114	6.2. Сера	340
2.6. Радий	120	6.3. Селен	349
2.7. Цинк	122	6.4. Теллур	359
2.8. Кадмий	131	6.5. Полоний	366
2.9. Ртуть	138	6.6. Хром	368
3. ЭЛЕМЕНТЫ		6.7. Молибден	376
ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ	147	6.8. Вольфрам	396
3.1. Бор	147	6.9. Элемент № 106	412
3.2. Алюминий	155	7. ЭЛЕМЕНТЫ	
3.3. Галлий	169	СЕДЬМОЙ ГРУППЫ	413
3.4. Индий	175	7.1. Водород	413
3.5. Таллий	182	7.2. Фтор	420
3.6. Скандий	187	7.3. Хлор	424
3.7. Иттрий	191	7.4. Бром	430
4. ЭЛЕМЕНТЫ		7.5. Иод	435
ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ	196	7.6. Астат	440
4.1. Углерод	196	7.7. Марганец	442
4.2. Кремний	203	7.8. Технеций	447
4.3. Германий	213	7.9. Рений	450
		7.10. Элемент № 107	460

	Стр.		Стр.
8. ЭЛЕМЕНТЫ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ	460	10.8. Гадолиний	572
8.1. Железо	460	10.9. Тербий	576
8.2. Кобальт	472	10.10. Диспрозий	579
8.3. Никель	481	10.11. Гольмий	582
8.4. Рутений	492	10.12. Эрбий	585
8.5. Родий	497	10.13. Тулий	588
8.6. Палладий	503	10.14. Иттербий	590
8.7. Осмий	509	10.15. Лютеций	593
8.8. Иридий	513	11. АКТИНИЙ И АКТИНО- ИДЫ	595
8.9. Платина	518	11.1. Актиний	595
9. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ	527	11.2. Торий	596
9.1. Гелий	527	11.3. Протактиний	604
9.2. Неон	532	11.4. Уран	606
9.3. Аргон	535	11.5. Нептуний	622
9.4. Криптон	540	11.6. Плутоний	623
9.5. Ксенон	543	11.7. Америций	631
9.6. Радон	547	11.8. Кюрий	633
10. ЛАНТАН И ЛАНТА- НОИДЫ	549	11.9. Берклий	634
10.1. Лантан	550	11.10. Калифорний	635
10.2. Церий	554	11.11. Эйштейний	635
10.3. Празеодим	559	11.12. Фермий	636
10.4. Неодим	562	11.13. Менделевий	637
10.5. Прометий	565	11.14. Элемент № 102 (но- белий)	637
10.6. Самарий	567	11.15. Элемент № 103 (лоу- реисий)	637
10.7. Европий	570	Библиографический список	638
		Приложение	650

Решениями XXVI съезда КПСС и последующих Пленумов поставлена задача о повышении роли науки и ее влияния на все отрасли производства. Не составляет исключения и производство химических элементов (металлов и неметаллов), потребность в которых непрерывно увеличивается. Удовлетворение этой потребности во все возрастающих масштабах ведет к истощению природных ресурсов, а следовательно, необходимо более эффективное их использование, возможное лишь при создании материалов, отличающихся принципиально новыми свойствами. Одним из путей повышения и изменения свойств является получение химических элементов в состоянии высокой и ультравысокой чистоты, а также в монокристаллическом состоянии. Кроме того, в настоящее время развиваются работы в направлении синтеза сверхтяжелых элементов (суперактиноидов). Прогнозируется, что некоторые из них должны отличаться высокой стабильностью. Не исключено, что эти элементы будут играть важную роль в современной технике.

Одновременно расширяется круг исследуемых свойств химических элементов, увеличиваются диапазоны температур и давлений, в которых изучаются их свойства, а также свойства сплавов и соединений, что в значительной степени связано с расширением областей их применения. Исследуется влияние внешних воздействий (различного рода полей, облучения, термоциклирования, разных сред и т. д.) на изменение структуры и свойств. В результате происходит непрерывное изменение характера производства химических элементов, увеличение масштаба этого производства и их технического применения. Такая тенденция вызывает необходимость периодической систематизации данных и обновления соответствующей справочной литературы.

В настоящем справочнике систематизированы данные о различных свойствах химических элементов, приведены краткие сведения об истории их открытия, распространенности и основных направлениях применения.

Справочные издания подобного рода имеют свою историю.

Тридцать лет назад был опубликован фундаментальный труд М. П. Славинского «Физико-химические свойства элементов», который стал настольной книгой для инженерно-технических и научных работников, конструкторов, специалистов металлургической и машиностроительной промышленности.

В 1965 г. издательством «Наукова Думка» был выпущен справочник «Физико-химические свойства элементов» под редакцией чл.-кор. АН УССР Г. В. Самсонова. Спустя одиннадцать лет, в 1976 г., этот справочник, дополненный в двух частях, вышел в издательстве «Металлургия» под названием «Свойства элементов». В 1963 г. был опубликован справочник «Свойства редких элементов» (авторы А. М. Филянд и Е. И. Семенова). В 1965 г. издательство «Мир» выпустило в переводе с английского «Справочник по редким металлам» (под ред. проф. В. Е. Плющева). В 1973 г. в издательстве «Металлургия» под ред. М. Ф. Баженова вышел справочник «Цветные металлы». В 1974 г. издательством «Металлургия» опубликован справочник «Промышленные цветные металлы и сплавы» (авторы А. П. Смирягин, Н. А. Смирягина и А. В. Белова). В 1976 г. Атомиздат выпустил справочник «Таблицы физических величин», составленный коллективом авторов под ред. академика И. К. Кикоина. Это фундаментальный справочник, содержащий обширные данные по термодинамическим, молекулярно-кинетическим, электрическим, магнитным, оптическим и другим физическим свойствам. Издательство «Высшая школа» в 1976 г. выпустило учебное пособие «Химия и технология редких и рассеянных элементов» в трех частях под

ред чл-кор АН СССР К. А. Большакова. В 1977 г. издательство «Наука» выпустило «Популярную библиотеку химических элементов», где в доступной и увлекательной форме изложены сведения об истории открытий элементов, их роли в технике, сельском хозяйстве и медицине. В 1980 г. издательство «Металлургия» опубликовало в переводе с английского справочник К. Дж. Смитлза «Металлы» под ред. проф. С. Г. Глазунова. В том же году издательство «Металлургия» издало справочник «Механические и технологические свойства металлов» А. В. Бобылева. Однако, несмотря на значительное количество изданий по свойствам элементов, в настоящее время, по мнению авторов, назрела необходимость в новом справочнике, в котором рассматривались бы не отдельные свойства или отдельные группы элементов, а по возможности весь спектр свойств всех элементов. При этом в справочнике принята следующая схема описания элемента: общие сведения, история открытия, начало промышленного применения, сырье, способы получения. В случае необходимости сообщаются сведения по технике безопасности и охране труда. Данные, характеризующие свойства, приводятся в следующей последовательности:

1) физические свойства (атомные характеристики, плотность, электрические и магнитные свойства, тепловые и термодинамические, оптические и др.),

2) механические свойства (характеристики прочности, пластичности, упругости и т. д.),

3) химические свойства (взаимодействие с другими химическими элементами, коррозионная стойкость, электрохимические свойства и др.),

4) технологические свойства (литейные характеристики, обрабатываемость давлением, резанием, свариваемость и др.),

5) области применения элемента и его важнейших соединений.

При описании физических, механических, химических и технологических свойств приводятся данные о влиянии вакуума, повышенных давлений, высоких и низких температур, состояния материала и т. д.

Физические, химические, механические и технологические свойства элементов зависят от содержания примесей, структурного состояния (размера зерна, их ориентации, присутствия дефектов строения), состояния поверхности, предшествующей обработки (термической, термомеханической, механической), технологии получения образцов и условий испытания (схемы напряженного состояния, скорости деформации, температуры и т. д.). Во многих случаях эти условия не оговариваются. Вследствие этого наблюдается большой разброс между опубликованными данными, а иногда они носят противоречивый характер. Авторы настоящего справочника при отборе данных принимали во внимание их повторяемость в различных источниках, время публикации, уровень использованной экспериментальной техники, авторитет исследователя и т. д. Сведения о марках, химическом составе и свойствах элементов приводятся, где это возможно, со ссылками на действующие государственные стандарты.

Естественно, что объем разных разделов справочника неодинаков, так как в литературе приведено неодинаковое количество данных для отдельных элементов, связанное со степенью их изученности и применения¹.

Элементы описаны в порядке их расположения в группах Периодической системы Д. И. Менделеева.

Приведенные в справочнике данные в соответствии с ГОСТ 8310—78 относятся к категории информационных.

¹ Более подробная информация об элементах содержится в специальной литературе — см. ссылки в начале каждого раздела.

Раздел «Металлы и неметаллы, их роль в технике» написан Г. С. Бурхановым совместно с М. Е. Дрицем, разделы 11, 17, 21—25, 27; 28, 47, 81 и 83 — М. Е. Дрицем, разделы 12—16, 18, 19, 41, 45, 46; 48, 51, 61, 66 — П. Б. Будбергом, разделы 42, 43, 49, 53, 59, 64; 65, 67—69, 77—710, 101—1015 — Г. С. Бурхановым, разделы 32—37, 44, 52, 54—58, 62, 63, 71—76 — А. М. Дрицем, разделы 26, 29, 31, 82, 84—96, 111—1115 — В. М. Пановко

Авторы полагают, что, несмотря на неизбежные недостатки, справочник будет полезен широкому кругу читателей

Авторы выражают благодарность чл.-кор. АН СССР Ч. В. Копецкому и канд. техн. наук Е. С. Шпичинецкому за полезные замечания, высказанные ими при рецензировании справочника, а также Н. М. Владовой за помощь при оформлении рукописи

Принятые обозначения

- J — потенциал ионизации, эВ,
 a, b, c — периоды кристаллической решетки, нм;
 Φ — работа выхода электронов, эВ;
 ρ — плотность, Мг/м³,
 ρ — удельное электрическое сопротивление, мкОм м (Ом м),
 σ — удельная электрическая проводимость, Мсм/м (См/м),
 α — температурный коэффициент электрического сопротивления, К⁻¹,
 T_c — температура перехода в сверхпроводящее состояние, К,
 E — т э д с, мВ,
 e — абсолютный коэффициент т э д с, мкВ/К,
 e_1 — абсолютный коэффициент т э д с, вычисленный по отношению к другому металлу, мкВ/К,
 S — коэффициент Томсона, мкВ/К,
 Π — коэффициент Пельтье, мДж/К,
 ϵ — диэлектрическая постоянная,
 R — постоянная Холла, м³/Кл,
 σ_{max} — коэффициент вторичной электронной эмиссии,
 ΔE — ширина запрещенной зоны, эВ,
 m_n^* — эффективная масса электрона,
 m_p — эффективная масса дырок,
 μ_n — подвижность электронов, м²/(В с);
 μ_p — подвижность дырок, м²/(В с),
 n_n — концентрация электронов, м⁻³,
 n_p — концентрация дырок, м⁻³,
 χ — магнитная восприимчивость;
 B — магнитная индукция, Тл;
 T_K — температура Кюри, К,
 T_N — температура Нееля, К;
 S — коэффициент Риги — Ледюка, м²/(В·с),
 P — коэффициент Эттингсаузена, К м³/(В А с)
 Q — коэффициент Эттингсаузена — Нернста, м²/(К·с),
 dR/R — продольный (поперечный) четный гальваномагнитный эффект,
 H — напряженность магнитного поля, А/м,
 I — намагниченность, Тл,
 σ_s — удельная намагниченность насыщения, Тл·м³/кг;
 λ_s — магнитострикция насыщения,
 $t_{\text{пл}} (T_{\text{кип}})$ — температура плавления, °С (К);

- $t_{\text{кип}} (T_{\text{кип}})$ — температура кипения, °С (К);
 $t_{\text{превр}} (T_{\text{превр}})$ — температура превращения, °С (К);
 θ_D — характеристическая температура Дебая, К;
 $\Delta H_{\text{пл}}, \Delta H_{\text{исп}}, \Delta H_{\text{субл}}, \Delta H_{\text{превр}}$ } удельные теплоты плавления, испарения, сублимации
и превращения, кДж/кг;
 $\Delta H_{\text{обр}}$ — теплота образования вещества, кДж/моль;
 c_p — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);
 $c_p^{\text{эл}}$ — удельная электронная теплоемкость, Дж/(моль·К);
 γ — коэффициент удельной электронной теплоемкости,
Дж/(моль·К²);
 s° — молярная энтропия, Дж/(моль·К);
 Φ_T — приведенный термодинамический потенциал, Дж/
/(моль·К);
 p — давление пара вещества, Па;
 λ — теплопроводность, Вт/(м·К);
 a — температуропроводность, м²/с;
 α, β — температурный коэффициент линейного и объемного
расширения, К⁻¹;
 ν — поверхностная энергия, мДж/м²;
 σ — поверхностное натяжение, мН/м;
 η — динамическая вязкость, мПа·с;
 ν — кинетическая вязкость, м²/с;
 E — энергия активации диффузии (самодиффузии), кДж/
/моль;
 D — коэффициент диффузии (самодиффузии), м²/с;
 D_0 — предэкспоненциальный множитель, м²/с;
 ϵ_λ — спектральный коэффициент излучения;
 ϵ_T — интегральный коэффициент излучения;
 n_D — коэффициент отражения, %;
 n — показатель отражения;
 χ — показатель поглощения;
 α — коэффициент поглощения, м⁻¹;
 $\sigma_B, \sigma_B, \sigma_{\text{сж}}$ — временное сопротивление разрыву и сжатию, МПа;
 σ_R — предел выносливости, МПа;
 $\sigma_{0,2}$ — предел текучести, МПа;
 $\sigma_{\epsilon/\tau}^t$ — предел ползучести, МПа;
 ϵ — скорость установившейся ползучести, %/с;
 σ_T^t — предел длительной прочности, МПа;
 $\tau_{\text{ср}}$ — сопротивление срезу, МПа;
 δ, ψ — относительное удлинение и сужение, %;
 E — модуль нормальной упругости, ГПа;
 G — модуль сдвига, ГПа;
 K — модуль объемного сжатия, ГПа;
 ν — коэффициент Пуассона;
 KCU — ударная вязкость образцов с надрезом Шарпи, кДж/
/м²;
 HB, HV, HR — твердость по Бринеллю, Виккерсу, Роквеллу;
 H_μ — микротвердость, МПа;
 κ — сжимаемость, Па⁻¹;
 Φ_0 — нормальный электродный потенциал, В.

МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ, ИХ РОЛЬ В ТЕХНИКЕ [1—35, 43, 57]

Периодический закон

Фундаментом современной науки и материи является единая система элементов, созданная великим русским химиком Д. И. Менделеевым. Первый вариант Периодической системы был опубликован в 1869 г. в виде краткой таблицы. В том же году им были сформулированы основные положения Периодического закона, который гласил: «Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов¹».

Последующее развитие атомной физики вскрыло природу периодичности свойств элементов, заключающуюся в периодичности строения их атомов, наблюдаемой при возрастании атомной массы или точнее порядкового номера. Фундаментальность закона, открытого Д. И. Менделеевым, стала особенно понятной после создания Бором теории формирования электронных конфигураций атомов, а также в результате работ Мозли, Томсона, Резерфорда, Зоммерфельда, Паули, Шредингера и других выдающихся ученых.

В современной форме Периодический закон устанавливает, что свойства химических элементов зависят от электронного строения данного атома и закономерно изменяются с изменением атомного номера, который оказался важнейшей константой элемента, выражающей положительный заряд его атома. Поэтому Периодический закон Д. И. Менделеева в настоящее время формулируется следующим образом: «Свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов».

В Периодической системе Д. И. Менделеева элементы располагаются в порядке возрастания величины положительного заряда атомных ядер. Имеется определенная закономерность в заполнении электронных уровней или оболочек, объясняющая открытую Д. И. Менделеевым периодичность в изменении свойств элементов (табл. 1).

В первом приближении все химические элементы можно разделить на металлы и неметаллы. Некоторая условность такого деления связана с многообразием типов химической связи (Ван-дер-Ваальсова, ковалентная, металлическая), которые могут в разной степени одновременно проявляться в химически чистом элементе.

Металлическая связь наиболее отчетливо проявляется у щелочных и благородных металлов. Металлам свойственны высокие электрическая проводимость и теплопроводность электронного типа, пластичность, «металлический» блеск. Металлами является подавляющее большинство известных элементов (свыше 80). Неметаллы — это инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), галогены F, Cl, Br, I, At, а также H, B, C, N, O, P, S, Se, Te, Si, Ge.

Металлы и неметаллы в условиях химического взаимодействия стремятся приобрести электронную конфигурацию инертного элемента, при этом неметаллы стремятся присоединить недостающие для заполнения электронных уровней электроны, а металлы — отдать внешние, наименее связанные с ядром. Инертные элементы занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами.

¹ Теперь относительная атомная масса.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ АТОМОВ

Элемент	К	L	M	N	Элемент	К	L	M	N	O	P	Элемент	К	L	M	N	O	P	Q
H	1				Rb	2	8	18	8	2		Hf	2	8	18	32	10		
He	2				Sr	2	8	18	8	2		Ta	2	8	18	32	11		
Li	2	1			Y	2	8	18	9	2		W	2	8	18	32	12		
Be	2	2			Zr	2	8	18	10	2		Re	2	8	18	32	13		
B	2	3			Nb	2	8	18	12	1		Os	2	8	18	32	14		
C	2	4			Mo	2	8	18	13	1		Ir	2	8	18	32	15		
N	2	5			Tc	2	8	18	13	2		Pt	2	8	18	32	17		
O	2	6			Re	2	8	18	16	1		Au	2	8	18	32	18		
F	2	7			Rh	2	8	18	18	1		Hg	2	8	18	32	18		
Ne	2	8			Pd	2	8	18	18	0		Tl	2	8	18	32	18		
Na	2	8	1		Ag	2	8	18	18	1		Pb	2	8	18	32	18		
Mg	2	8	2		Cd	2	8	18	18	2		Bi	2	8	18	32	18		
Al	2	8	3		In	2	8	18	18	3		Po	2	8	18	32	18		
Si	2	8	4		Sn	2	8	18	18	4		At	2	8	18	32	18		
P	2	8	5		Sb	2	8	18	18	5		Rn	2	8	18	32	18		
S	2	8	6		Te	2	8	18	18	6		Fr	2	8	18	32	18		
Cl	2	8	7		I	2	8	18	18	7		Ra	2	8	18	32	18		
Ar	2	8	8		Xe	2	8	18	18	8		Ac	2	8	18	32	18		
K	2	8	8	1	Cs	2	8	18	18	8		Th	2	8	18	32	18		
Ca	2	8	8	2	Ba	2	8	18	18	8		Pa	2	8	18	32	18		
Sc	2	8	8	2	La	2	8	18	18	8		U	2	8	18	32	20		
Ti	2	8	9	2	Ce	2	8	18	18	9		Np	2	8	18	32	21		
V	2	8	9	2	Pr	2	8	18	20	8		Pu	2	8	18	32	23		
Cr	2	8	10	2	Nd	2	8	18	21	8		Am	2	8	18	32	24		
Fe	2	8	11	2	Pm	2	8	18	22	8		Cm	2	8	18	32	25		
Co	2	8	13	2	Sm	2	8	18	23	8		Bk	2	8	18	32	27		
Ni	2	8	14	2	Eu	2	8	18	24	8		Cf	2	8	18	32	28		
Cu	2	8	15	2	Gd	2	8	18	25	8		Es	2	8	18	32	29		
Zn	2	8	16	2	Tb	2	8	18	25	8		Fm	2	8	18	32	30		
Ga	2	8	18	1	Dy	2	8	18	27	8		Md	2	8	18	32	31		
Ge	2	8	18	3	Ho	2	8	18	28	8		No	2	8	18	32	32		
As	2	8	18	4	Er	2	8	18	29	8		Lr	2	8	18	32	32		
Se	2	8	18	5	Tm	2	8	18	30	8		Ku	2	8	18	32	32		
Br	2	8	18	6	Yb	2	8	18	31	8									
Kr	2	8	18	7	Lu	2	8	18	32	8									
				8															

ВНЕШНИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Элемент	Электронная конфигурация	Элемент	Электронная конфигурация
1. Водород	$1s^1$	48. Кадмий	$4d^{10}5s^2$
2. Гелий	$1s^2$	49. Индий	$4d^{10}5s^25p^1$
3. Литий	$1s^22s^1$	50. Олово	$4d^{10}5s^25p^2$
4. Бериллий	$2s^2$	51. Сурьма	$4d^{10}5s^25p^3$
5. Бор	$2s^22p^1$	52. Теллур	$4d^{10}5s^25p^4$
6. Углерод	$2s^22p^2$	53. Иод	$4d^{10}5s^25p^5$
7. Азот	$2s^22p^3$	54. Ксенои	$4d^{10}5s^25p^6$
8. Кислород	$2s^22p^4$	55. Цезий	$4d^{10}5s^25p^66s^1$
9. Фтор	$2s^22p^5$	56. Барий	$6s^2$
10. Неон	$2s^22p^6$	57. Лантан	$5d^16s^2$
11. Натрий	$2s^22p^63s^1$	58. Церий	$4f^26s^2$
12. Магний	$3s^2$	59. Празеодим	$4f^36s^2$
13. Алюминий	$3s^23p^1$	60. Неодим	$4f^46s^2$
14. Кремний	$3s^23p^2$	61. Прометий	$4f^56s^2$
15. Фосфор	$3s^23p^3$	62. Самарий	$4f^66s^2$
16. Сера	$3s^23p^4$	63. Европий	$4f^76s^2$
17. Хлор	$3s^23p^5$	64. Гадолиний	$4f^75d^16s^2$
18. Аргон	$3s^23p^6$	65. Тербий	$4f^96s^2$
19. Калий	$3s^23p^64s^1$	66. Диспрозий	$4f^{10}6s^2$
20. Кальций	$4s^2$	67. Гольмий	$4f^{11}6s^2$
21. Скандий	$3d^14s^2$	68. Эрбий	$4f^{12}6s^2$
22. Титан	$3d^24s^2$	69. Тулий	$4f^{13}6s^2$
23. Ванадий	$3d^34s^2$	70. Иттербий	$4f^{14}6s^2$
24. Хром	$3d^54s^1$	71. Лютеций	$4f^{14}5d^16s^2$
25. Марганец	$3d^54s^2$	72. Гафний	$4f^{14}5d^26s^2$
26. Железо	$3d^64s^2$	73. Тантал	$4f^{14}5d^36s^2$
27. Кобальт	$3d^74s^2$	74. Вольфрам	$4f^{14}5d^46s^2$
28. Никель	$3d^84s^2$	75. Рейний	$4f^{14}5d^56s^2$
29. Медь	$3d^{10}4s^1$	76. Осъмий	$4f^{14}5d^66s^2$
30. Цинк	$3d^{10}4s^2$	77. Иридий	$4f^{14}5d^76s^2$
31. Галлий	$3d^{10}4s^24p^1$	78. Платина	$4f^{14}5d^96s^1$
32. Германий	$3d^{10}4s^24p^2$	79. Золото	$5f^{10}6s^1$
33. Мышьяк	$3d^{10}4s^24p^3$	80. Ртуть	$6s^2$
34. Селен	$3d^{10}4s^24p^4$	81. Таллий	$6s^26p^1$
35. Бром	$3d^{10}4s^24p^5$	82. Свинец	$6s^26p^2$
36. Криптон	$3d^{10}4s^24p^6$	83. Висмут	$6s^26p^3$
37. Рубидий	$3d^{10}4s^24p^65s^1$	84. Полоний	$6s^26p^4$
38. Стронций	$5s^2$	85. Астат	$6s^26p^5$
39. Иттрий	$4d^15s^2$	86. Радон	$6s^26p^6$
40. Цирконий	$4d^25s^2$	87. Франций	$6s^26p^67s^1$
41. Ниобий	$4d^45s^1$	88. Радий	$7s^2$
42. Молибден	$4d^55s^1$	89. Актиний	$6d^17s^2$
43. Технеций	$4d^55s^2$	90. Торий	$6d^27s^2$
44. Рутений	$4d^75s^1$	91. Протакти- ний	$5f^26d^17s^2$
45. Родий	$4d^85s^1$	92. Уран	$5f^36d^17s^2$
46. Палладий	$4d^{10}$	93. Нептуний	$5f^46d^17s^2$
47. Серебро	$4d^{10}5s^1$	94. Плутоний	$5f^67s^2$

Элемент	Электронная конфигурация*	Элемент	Электронная конфигурация*
95. Америций	$5f^77s^2$	100. Фермий	$5f^{12}7s^2$
96. Кюрий	$5f^76d^17s^2$	101. Менделевий	$5f^{13}7s^2$
97. Берклий	$5f^86d^17s^2$	102. Нобелий	$5f^{14}7s^2$
98. Калифорний	$5f^{10}7s^2$	103. Лоуренсий	$5f^{14}6d^17s^2$
99. Эйнштейний	$5f^{11}7s^2$		

В Периодической системе Д. И. Менделеева (см. таблицу на форзаце) металлические и неметаллические свойства закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому как в группах, так и в периодах. В пределах каждой группы с возрастанием атомного номера металлические свойства усиливается, а неметаллические ослабевают.

В пределах каждого периода с увеличением атомного номера наблюдается закономерное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических.

Первые две группы Периодической системы содержат только металлы. Первый неметалл — бор — появляется в III группе; в IV группе их уже два (углерод и кремний); в V группе три (азот, фосфор, мышьяк); в VI — четыре (кислород, сера, селен, теллур); в VII — пять (фтор, хлор, бром, иод, астат).

В соответствии с этой тенденцией самый типичный неметалл — фтор, который во всех химических реакциях является окислителем.

В табл. 2 приведены внешние электронные конфигурации атомов элементов Периодической системы Д. И. Менделеева.

Четырнадцать лантаноидов (№ 58—71) располагаются в таблице Д. И. Менделеева в отдельной строке. У этих элементов происходит достройка $4f$ -подоболочки (N -оболочка). В отдельную строку выделены и 14 актиноидов с атомными номерами 90—103, у которых происходит достройка $5f$ -подоболочки (O -оболочка). Одиннадцать элементов из семейства актиноидов (№ 93—103) являются трансурановыми. Всего в Периодической системе на сегодня содержится 107 элементов. Элементы с атомными номерами 104—107 находятся вне семейства актиноидов. Эти элементы занимают «основные» места в седьмом периоде и соответственно в четвертой, пятой, шестой и седьмой группах. У них происходит заполнение $6d$ -подоболочки (P -оболочка).

В табл. 3 представлены электронные конфигурации элементов с № 104—121 по Г. Т. Сиборгу.

Элемент № 104 (Курчатовий) является гомологом гафния. Предполагается, что элемент № 105 (Нильсборий) — гомолог тантала, № 106 — гомолог вольфрама, № 107 — гомолог рения и так далее до не открытого еще элемента 118, который должен быть гомологом благородного газа — радона.

Предложено около 1000 вариантов графического изображения системы Д. И. Менделеева. Наибольшее распространение получили развернутая (рис. 1) и пирамидальная (рис. 2) формы.

Американский ученый Г. Т. Сиборг предложил Периодическую систему с химическими элементами до номера 168 (рис. 3). Он ввел еще одну группу переходных металлов с порядковыми номерами от 122 и

1
H
1,00797

Инертные газы

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII																																																																													
A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B																																																																												
3 Li 6,939	4 Be 9,0122	11 Na 22,9898	12 Mg 24,305	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,70	29 Cu 63,546	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc [99]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,868	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm [147]	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,207	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po [210]	85 At [210]	86 Rn [222]	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	90 Th 232,038	91 Pa [231]	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [252]	99 Es [254]	100 Fm [253]	101 Md [257]	102 (No) [255]	103 Lr [256]	104 Ku [264]	105 Bh [264]	106 Hs [265]	107 Mt [266]	108 Ds [267]	109 Rg [268]	110 Uu [269]	111 Nh [270]	112 Fl [271]	113 Mc [272]	114 Lv [273]	115 Ts [274]	116 Og [274]	117 Tennessin [274]	118 Oganesson [274]	119 [274]	120 [274]	121 [274]	122 [274]

Рис. 1. Развернутая форма Периодической системы элементов

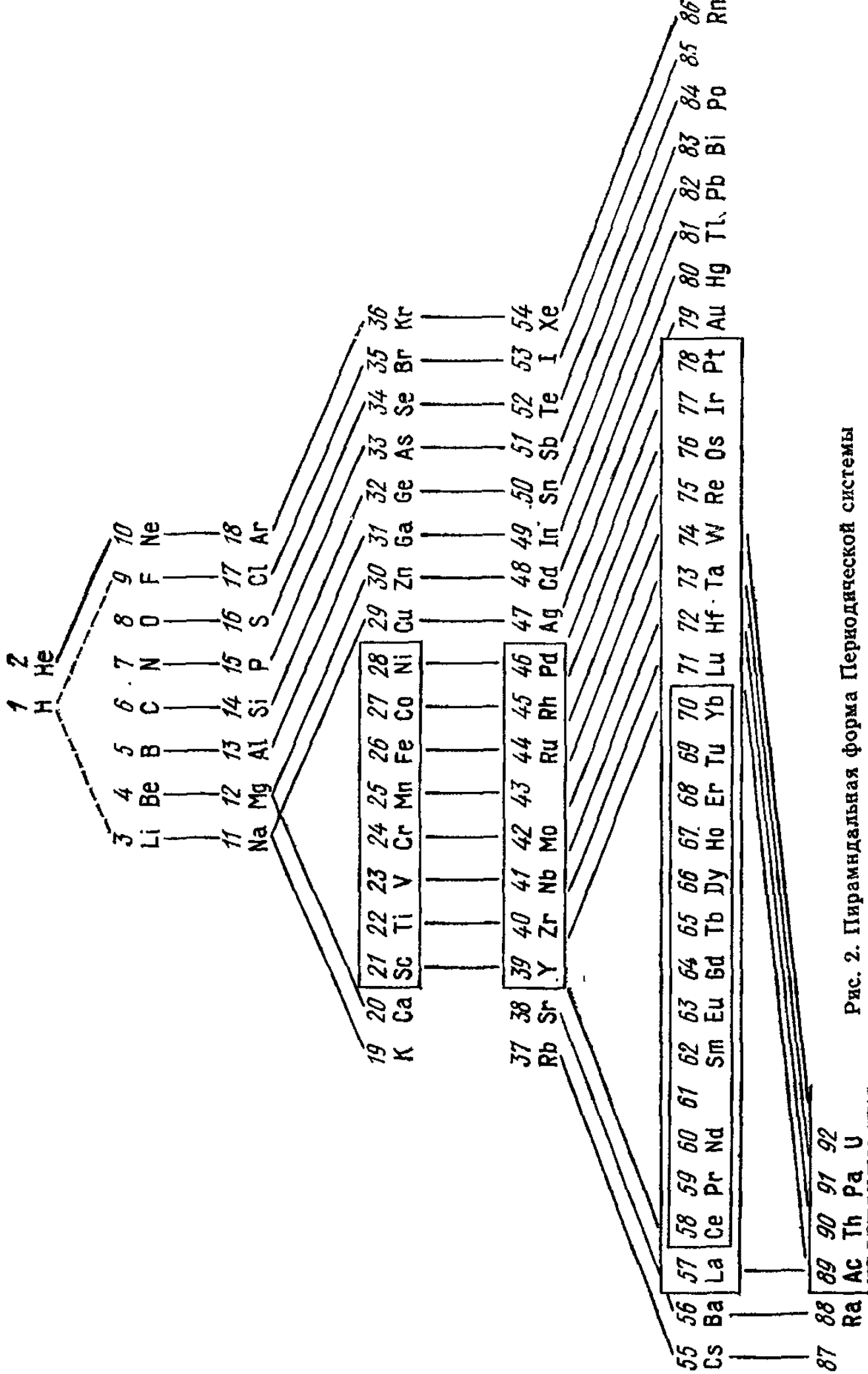


Рис. 2. Пирамидальная форма Периодической системы

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ОСНОВНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ
ГАЗООБРАЗНЫХ ТРАНСАКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 104—121

Порядковый номер	Электронная структура	Порядковый номер	Электронная структура	Порядковый номер	Электронная структура
104 (Курчатовий)	$6d^27s^2$	110	$6d^87s^2$	116	$7s^27p^4$
105 (Нильсборий)	$6d^37s^2$	111	$6d^97s^2$	117	$7s^27p^5$
106	$6d^47s^2$	112	$6d^{10}7s^2$	118	$7s^27p^6$
107	$6d^57s^2$	113	$7s^27p^1$	119	$7s^27p^68s^1$
108	$6d^67s^2$	114	$7s^27p^2$	120	$7s^27p^68s^2$
109	$6d^77s^2$	115	$7s^27p^3$	121	$7s^27p^67d^{18}s^2$

Период	Г р у п п а																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	VIIA	
1	H 1																He 2	
2	Li 3	Be 4										B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
3	Na 11	Mg 12										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nd 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	89-103	Ku 104	Ns 105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
8	119	120	121-															

Лантаноиды	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Актиноиды	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	Jl 102	Rf 103
-----------	----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Супер-актиноиды	121	122	123	124	125	126
-----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Рис. 3. Современная Периодическая система химических элементов

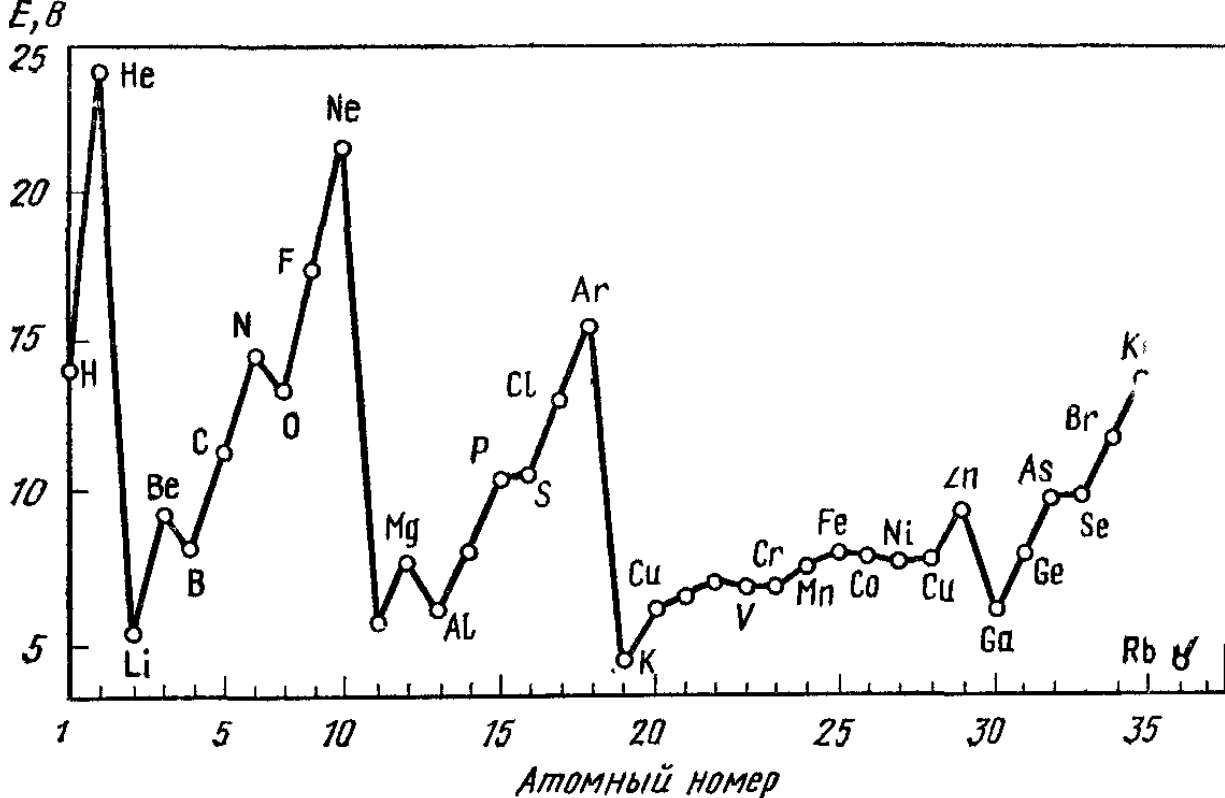


Рис. 4. Величины первых ионизационных потенциалов для атомов химических элементов

до 153, назвав ее «суперактиноидами» (рис. 3). Элементы с номеров 154 до 168, следующие за суперактиноидами, по мнению Сиборга, должны быть гомологами элементов 104—118, причем элемент 168 должен быть благородным газом или «благородной жидкостью».

Академик Г. Н. Флеров и Г. Т. Сиборг обращают внимание на увеличение стабильности изотопов элементов в заурановой области. Предполагается очень стабильным ядро с числом протонов 114 и числом нейтронов 184.

Как отмечает Г. Н. Флеров, ядра с массовыми числами более 300 должны характеризоваться настолько медленным распадом, что время их жизни окажется сравнимым с возрастом Земли. Если эти сверхядра делятся спонтанно с периодом полураспада $2 \cdot 10^8$ лет, то в Земле их должно сохраниться со времени синтеза элементов солнечной системы не более одной миллионной доли процента.

В настоящее время ученые наряду с изучением возможностей синтеза этих элементов ведут их поиск в естественных условиях. По мнению Г. Н. Флерова, перспективен поиск в веществе мантийного происхождения, в водах подземных соленых источников, насыщенных тяжелыми элементами, а также в веществах, выброшенных в пространство в результате космических ядерных превращений и частично достигающих нашей планеты.

Периодичность изменения свойств, установленная Д. И. Менделеевым, особенно отчетливо проявляется у первого ионизационного потенциала I_1 (рис. 4), который увеличивается с возрастанием атомного номера и достигает максимального значения для благородного газа; при переходе к следующему элементу значение I_1 падает примерно на 25 % и вновь увеличивается с возрастанием Z .

Периодически изменяются и другие свойства — электроотрицательность, характеризующая способность атома в молекуле к притяжению валентных электронов (в подгруппах А электроотрицательность уменьшается при переходе сверху вниз, в пределах одного периода возраста-

ПЛОТНОСТЬ ρ МЕТАЛЛОВ

Группа Периодической системы	Металл	ρ при 18 °С, Мг/м ³	Группа Периодической системы	Металл	ρ при 18 °С, Мг/м ³
	Li	0,53	VIII	Fe	7,87
	Na	0,97		Ru	12,06
	K	0,86		Os	22,48
	Rb	1,51		Co	8,9
	Cs	4,81		Rh	12,44
				Ir	22,42
	Be	1,85			
	Mg	1,74		Ni	8,90
	Ca	1,54		Pd	12,16
	Sr	2,63		Pt	21,37
	Ba	3,59			
III	Al	2,70	I	Cu	8,96
	Y	4,472		Ag	10,49
	La	6,16		Au	19,29
IV	Ti	4,50	II	Zn	7,13
	Zr	6,53		Cd	8,65
	Hf	13,09		Hg	13,55
V	V	6,1	III	Ga	5,90
	Nb	8,57		In	7,31
	Ta	16,5		Tl	11,85
VI	Cr	7,19	IV	Ge	5,32
	Mo	10,2		Sn	7,29
	W	19,23		Pb	11,34
VII	Mn	7,24	V	As	5,73
	Re	21,01		Sb	6,69
				Bi	9,84

ет с увеличением порядкового номера), модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения, температура плавления, плотность и др.

В табл. 4 представлено изменение плотности металлов, а на рис. 5—7 — изменение плотности, температуры плавления и модуля нормальной упругости элементов в зависимости от их атомного номера.

Изменение некоторых физических свойств переходных металлов в зависимости от числа электронов в *d*-подоболочке, а также коэффициента вторичной электронной эмиссии в зависимости от атомного номера иллюстрируется рис. 8.

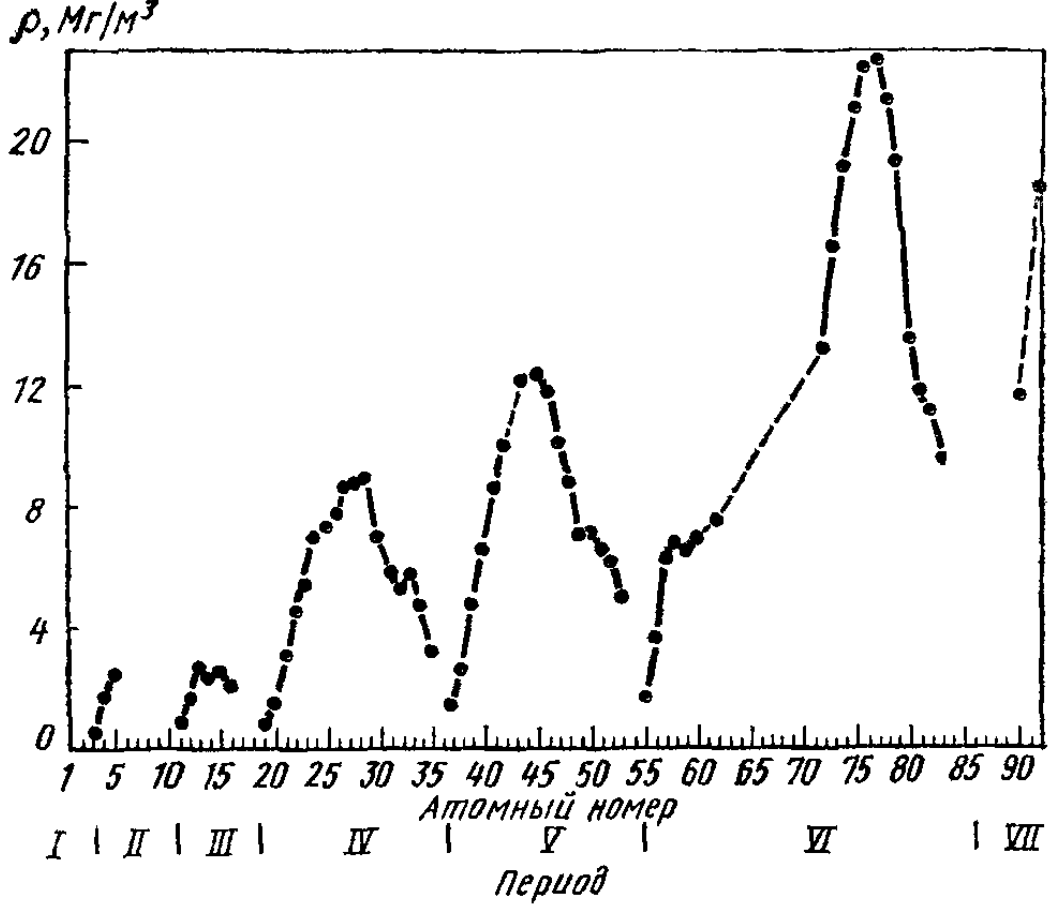


Рис. 5 Изменение плотности элементов в зависимости от атомного номера

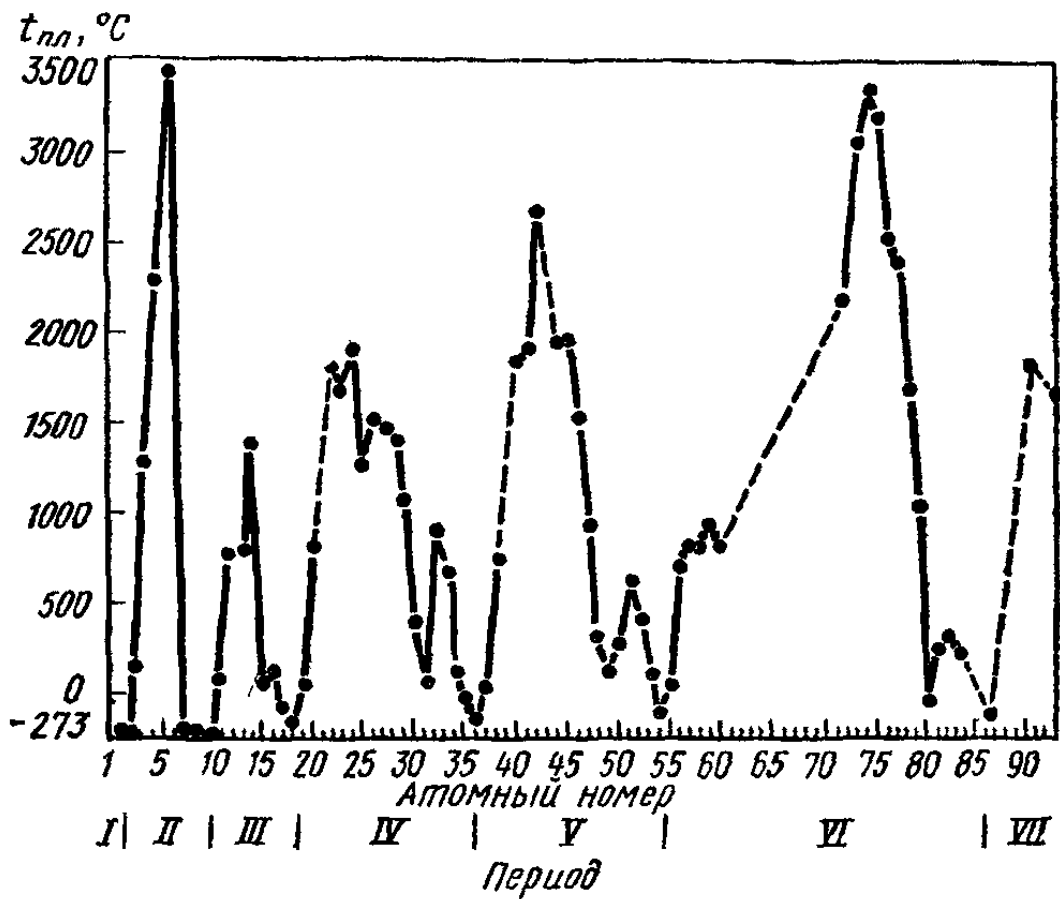


Рис. 6. Изменение температуры плавления элементов в зависимости от атомного номера

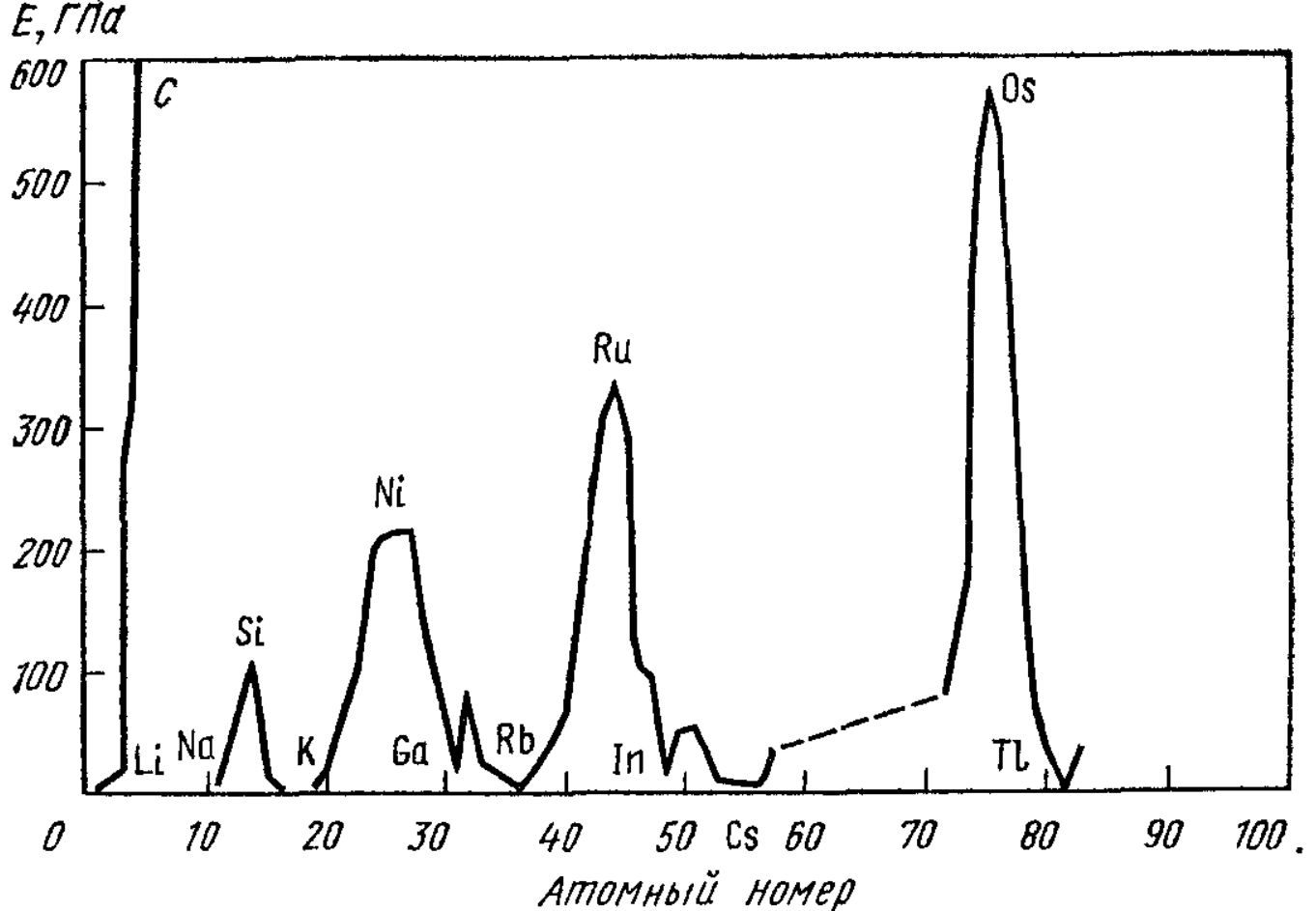


Рис. 7. Изменение модуля упругости элементов в зависимости от атомного номера

Коррозионные свойства металлов также определяются их положением в Периодической системе (рис. 9).

Следует подчеркнуть зависимость свойств элементов от их атомно-кристаллического строения, которое в конечном итоге определяется особенностями межатомной связи и энергетического состояния электронов, осуществляющих эту связь. Температура, давление могут оказать существенное влияние на энергетическое состояние электронов и вызвать изменение атомно-кристаллического строения. Отличие в кристаллической структуре модификаций полиморфных металлов обуславливает различие физико-механических свойств одного и того же металла.

Ряд свойств элементов определяется не только положением в Периодической системе и атомно-кристаллическим строением, но и дефектами кристаллического строения. В связи с этим принято все свойства делить на структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные:

А. Структурно-нечувствительные

Механические — модуль упругости

Термические — тепловое расширение, температура плавления, теплопроводность, удельная теплоемкость

Оптические — отражательная способность

Ядерные — поглощение излучений

Б. Структурно-чувствительные

Механические — сопротивление разрушению, пластичность

Электрические — удельное электросопротивление

Магнитные — ферромагнитные (в частности, коэрцитивная сила и магнитострикция).

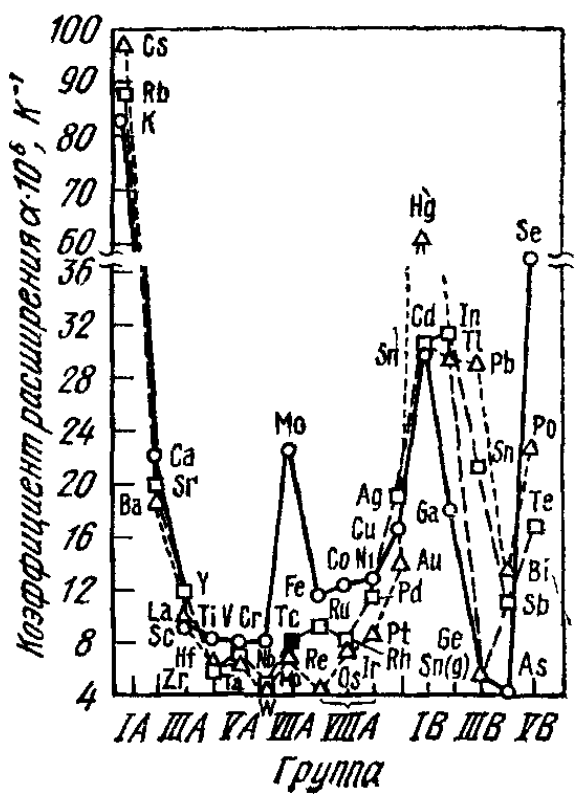
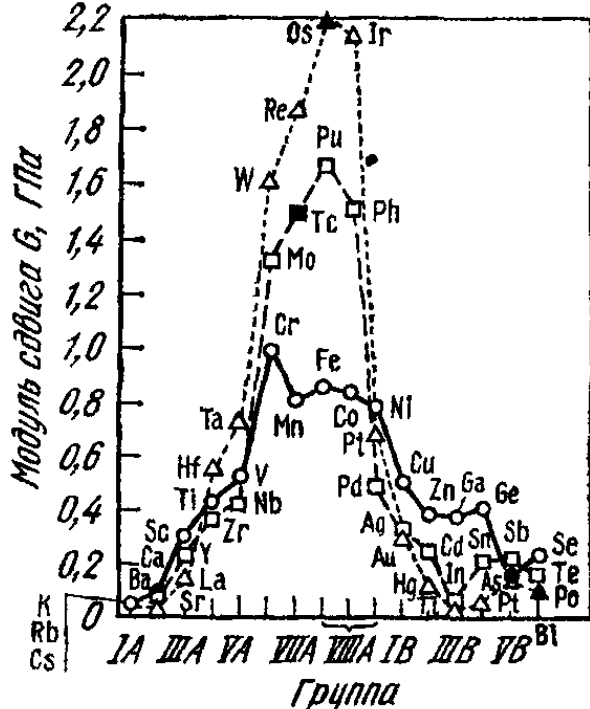
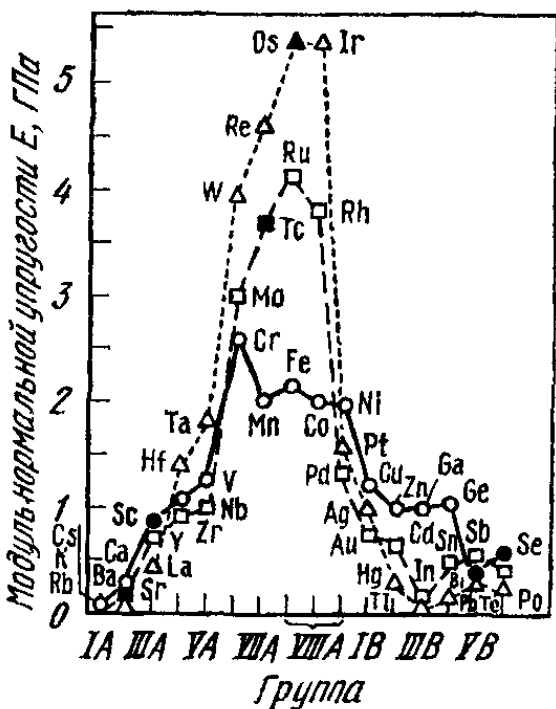
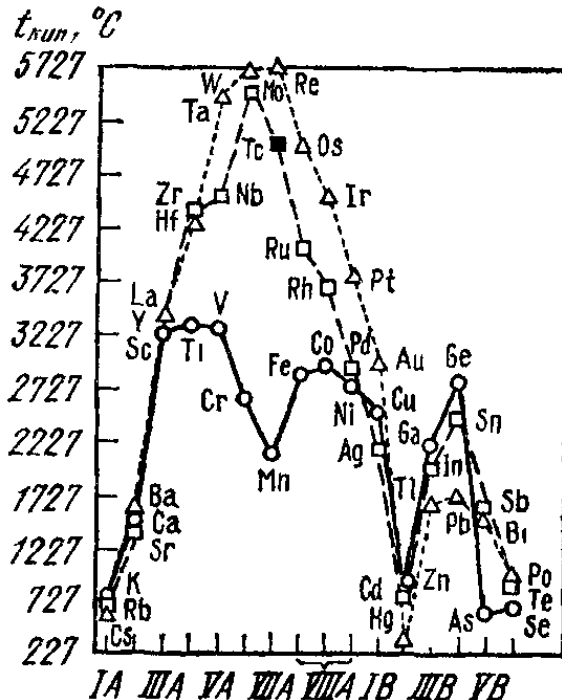
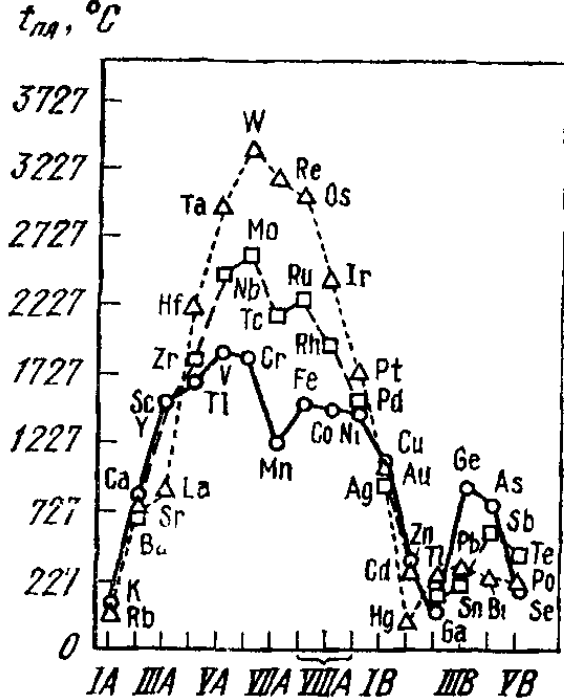
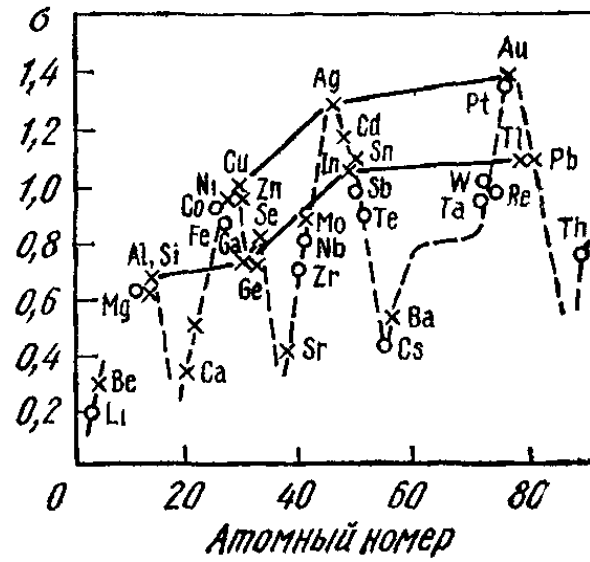


Рис. 8. Изменение некоторых физических свойств переходных металлов в зависимости от числа электронов и изменение коэффициента вторичной эмиссии в зависимости от атомного номера элементов



Период	Группа элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1							1 H 1,008			
2	3 Li 6,940	4 ● Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00			
3	11 Na 22,997	12 ● Mg 24,32	13 ● Al 26,97	14 ● Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457			
4	19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 ● Ti 47,90	23 ● V 50,95	24 ● Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 ○ Fe 55,85	27 ○ Co 58,94	28 ○ Ni 58,69
	29 ○ Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 76,96	35 Br 79,916			
5	37 Rb 85,48	38 Sr 87,65	39 Y 88,92	40 ○ Zr 91,22	41 ○ Nb 92,91	42 ○ Mo 95,95	43 Tc (99)	44 ○ Ru 101,7	45 ○ Rh 102,91	46 ○ Pd 106,7
	47 ○ Ag 101,88	48 ○ Cd 112,41	49 ○ In 114,76	50 ○ Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,92			
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La 138,92	72 Hf 178,6	73 ○ Ta 180,88	74 ○ W 183,92	75 Re 186,31	76 ○ Os 190,2	77 ○ Ir 193,1	78 ○ Pt 195,23
	79 ○ Au 197,2	80 ○ Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 ○ Pb 207,21	83 ● Bi 209,00	84 Po (210)	85 At (211)			
7	87 Fr (223)	86 Ra 228,05	89 Ac (227)	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (241)	96 Cm (242)



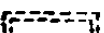
- Условные обозначения:*
-  "Благородные металлы"
 -  Легко пассивирующиеся
 -  Очень неустойчивые
 - Устойчив в азотной кислоте
 - Устойчив в серной кислоте
 - Устойчив в соляной кислоте
 - Устойчив в органических кислотах
 - Устойчив в щелочах
 - Устойчив в аэрированном растворе NaCl

Рис. 9 Коррозионная стойкость металлов в зависимости от их расположения в Периодической системе

Распространенность химических элементов

Химические элементы сильно различаются по степени распространения в природе (рис. 10).

В земных условиях их содержание изменяется от 27,6 атомных кларков для кремния до $8,5 \cdot 10^{-9}$ для рения и 10^{-17} атомных кларков для плутония. В качестве границы между распространенными и малораспространенными элементами акад. И. В. Тананаев предлагает принять величину атомного кларка 0,01, характерную, например, для стронция. К числу распространенных могут быть отнесены H, Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Ti, Mn, Fe, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl.

Суммарное содержание этих элементов в литосфере характеризуется атомным кларком 99,95. Остальные 88 известных элементов мало распространены в природе. Причем технеций и заураниевые элементы получены искусственным путем. Время жизни некоторых из них исчисляется долями секунды.

Элементы, мало распространенные в природе, принято называть редкими. И. В. Тананаев предлагает следующую классификацию редких элементов:

1. «Малые» элементы (16): B, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Cd, Hg, Sn, Sb, I, Pb, Bi. Все эти элементы характеризуются малым атомным кларком, при широком их практическом использовании, уровень которого определяется масштабами производства соответствующего элемента.

2. Радиоактивные элементы (23): Tc, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Ku, Pm, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. К этой группе можно отнести еще три трансураниевых элемента: № 105 (нильсборий), № 106 и 107. Радиоактивные элементы получают и используют в сравнительно небольших количествах. Исключение составляют уран и торий. Их добыча определяется потребностями атомной энергетики.

3. благородные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe. До последнего времени они находили преимущественное применение в светотехнике, а также в химико-металлургических процессах для создания инертной атмосферы.

4. благородные металлы (8): Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au. Наряду с валютным значением эти элементы приобретают все более широкое техническое применение: химическая аппаратура и посуда, катализаторы, электротехнические материалы.

5. Остальные элементы: Rb, Cs, Be, Sr, Sc, Y, La и лантаноиды (14 элементов), Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te. Эти элементы характеризуются малой распространенностью в природе, а некоторые из них недостаточно изучены и объем их производства невелик. В то же время такие уже достаточно хорошо изученные элементы, как Zr, Hf, Ta, Nb и особенно W, Mo, Re, используются в больших масштабах.

К настоящему времени накоплен большой объем знаний о физических и химических свойствах этих элементов, особенностях их поведения в тех или иных условиях.

Германий, кремний, селен, теллур, индий, галлий являются материалами полупроводниковой техники. Расширяются масштабы производства и применения редкоземельных металлов.

Акад. А. П. Виноградов отмечает определенную связь между положением элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева и их распространенностью. На Земле наиболее распространены химические элементы 1-, 2- и 3-го периодов системы Д. И. Менделеева, в частности O, Si, S, Fe, Mg и др., а на Солнце H и He. Проявляется общая тенденция к понижению кларков с увеличением порядкового номера элементов (рис. 11). Наименее распространены химические элементы с большим

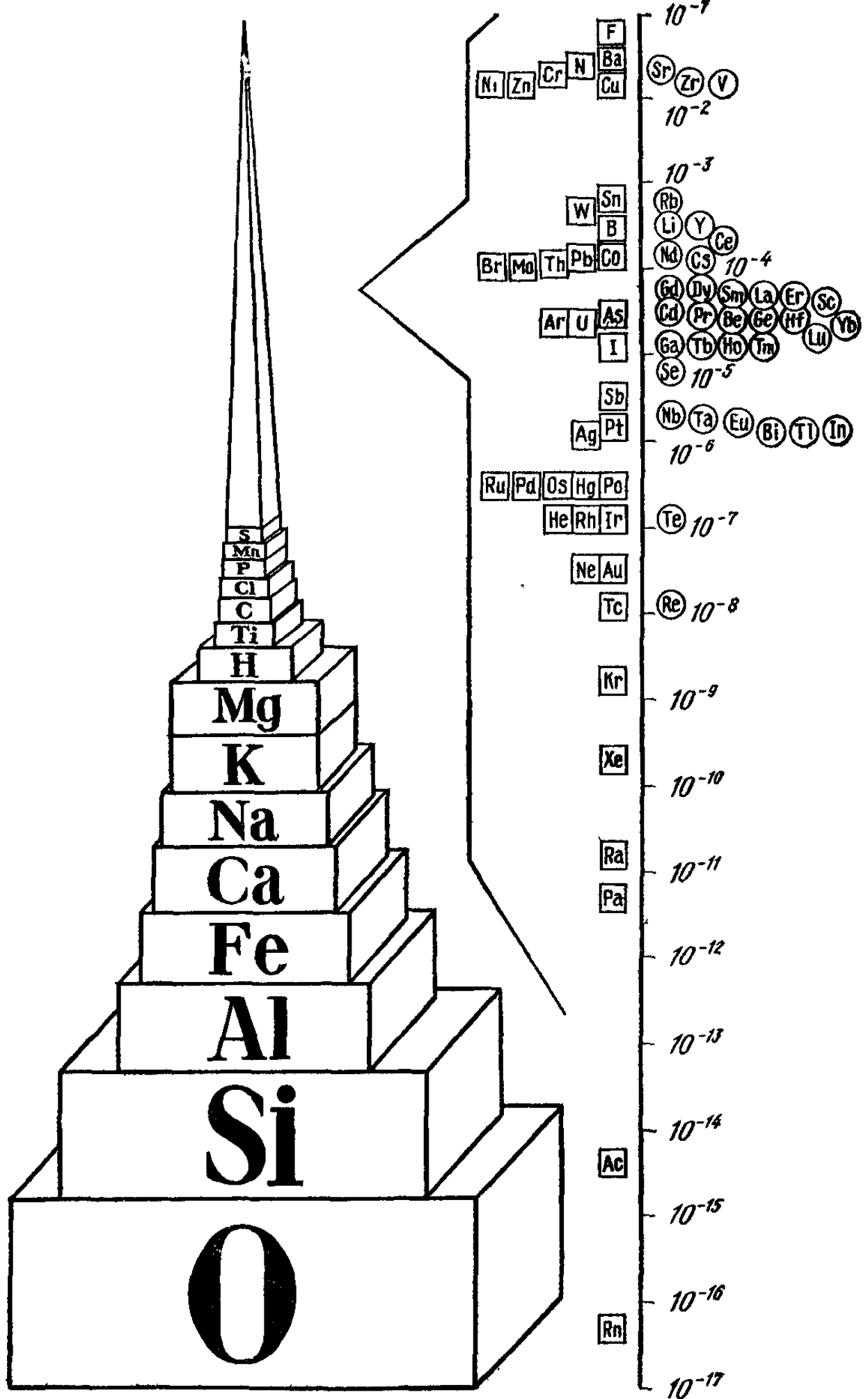


Рис. 10. Кларки элементов

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ ПО ДАННЫМ
А. П. ВИНОГРАДОВА (МОЩНОСТЬ 16 КМ, БЕЗ ОКЕАНА И АТМОСФЕРЫ)
И МЕЙСОНА

АТОМНЫЙ НОМЕР	Элемент	Содержание		АТОМНЫЙ НОМЕР	Элемент	Содержание	
		% (по массе)	г/т			% (по массе)	г/т
1	H	0,15	1400	42	Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	15
2	He	$5,24 \cdot 10^{-24}$	0,003	44	Ru	$(5 \cdot 10^{-7})$	(0,001)
3	Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	65	45	Rh	$1 \cdot 10^{-7}$	0,001
4	Be	$6 \cdot 10^{-4}$	6	46	Pd	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01
5	B	$3 \cdot 10^{-4}$	3	47	Ag	$(1 \cdot 10^{-5})$	0,1
6	C	0,14	320	48	Cd	$(5 \cdot 10^{-5})$	0,15
7	N	0,01	46	49	In	$(1,4 \cdot 10^{-5})$	0,14
8	O	47,3	466 000	50	Sn	$4 \cdot 10^{-3}$	40
9	F	$6,25 \cdot 10^{-2}$	600	51	Sb	$(5 \cdot 10^{-5})$	(1)
11	Na	2,50	25 400	52	Te	$1 \cdot 10^{-6}$	0,002
12	Mg	2,10	20 900	53	I	$(4 \cdot 10^{-5})$	0,4
13	Al	8,80	81 300	55	Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	4
14	Si	27,6	277 200	56	Ba	0,05	250
15	P	0,08	1180	57	La	$1,8 \cdot 10^{-3}$	18
16	S	0,1	1040	58	Ce	$4,5 \cdot 10^{-3}$	46
17	Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	157	59	Pr	$7 \cdot 10^{-4}$	5,5
18	Ar	—	0,04	60	Nd	$2,5 \cdot 10^{-3}$	24
19	K	2,60	25 000	62	Sm	$7 \cdot 10^{-4}$	6,5
20	Ca	3,60	36 300	63	Eu	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,1
21	Sc	$6 \cdot 10^{-4}$	5	64	Gd	$1 \cdot 10^{-3}$	6,4
22	Ti	0,60	4400	65	Tb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,9
23	V	0,015	150	66	Dy	$4,5 \cdot 10^{-4}$	4,5
24	Cr	0,035	300	67	Ho	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,2
25	Mn	0,09	1000	68	Er	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,1
26	Fe	$5 \cdot 10^{-3}$	50 000	69	Tm	$8 \cdot 10^{-5}$	0,2
27	Co	$1,8 \cdot 10^{-3}$	14	70	Yd	$3 \cdot 10^{-4}$	2,7
28	Ni	$8 \cdot 10^{-3}$	200	71	Lu	$1 \cdot 10^{-4}$	0,8
29	Cu	0,010	70	72	Hf	$3,3 \cdot 10^{-4}$	4,5
30	Zn	0,02	550	73	Ta	$2 \cdot 10^{-4}$	—
31	Ga	$1,5 \cdot 10^{-3}$	15	74	W	$1 \cdot 10^{-4}$	69
32	Ge	$7 \cdot 10^{-4}$	7	75	Re	$1 \cdot 10^{-7***}$	0,001
33	As	$5 \cdot 10^{-4}$	5	76	Os	$5 \cdot 10^{-6}$	0,01
34	Se	$6 \cdot 10^{-5}$	0,09	77	Ir	$1 \cdot 10^{-7}$	0,001
35	Br	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,6	78	Pt	$5 \cdot 10^{-7}$	0,005
37	Rb	$1,5 \cdot 10^{-3}$	16	79	Au	$5 \cdot 10^{-7}$	0,005
38	Sr	0,04	300	80	Hg	$7 \cdot 10^{-6}$	0,5
39	Y	$2,8 \cdot 10^{-3}$	28	81	Te	$3 \cdot 10^{-4}$	0,6
40	Zr	0,020	220	82	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	16
41	Nb	$1 \cdot 10^{-3}$	24	83	Bi	$(2 \cdot 10^{-5})$	0,2

Атомный номер	Элемент	Содержание		Атомный номер	Элемент	Содержание	
		% (по массе)	г/т			% (по массе)	г/т
84	Po	$(2 \cdot 10^{-14})$	—	90	Th	$8 \cdot 10^{-4}$	12
86	Rn	$7 \cdot 10^{-16}$	—	91	Pa	$1 \cdot 10^{-10}$	—
88	Ra	$1 \cdot 10^{-7}$	0,001	92	U	$3 \cdot 10^{-4}$	4
89	Ac	$(6 \cdot 10^{-10})$	—	94	Pu	$1 \cdot 10^{-15}$	—

* По данным А. П. Виноградова.

** По данным Мейсона содержание Ne, Kr, Xe, Ra и короткоживущих радиоактивных элементов составляет менее 0,001 г/т.

*** По данным С. М. Баситовой содержание Re на один порядок выше по сравнению с указанной величиной.

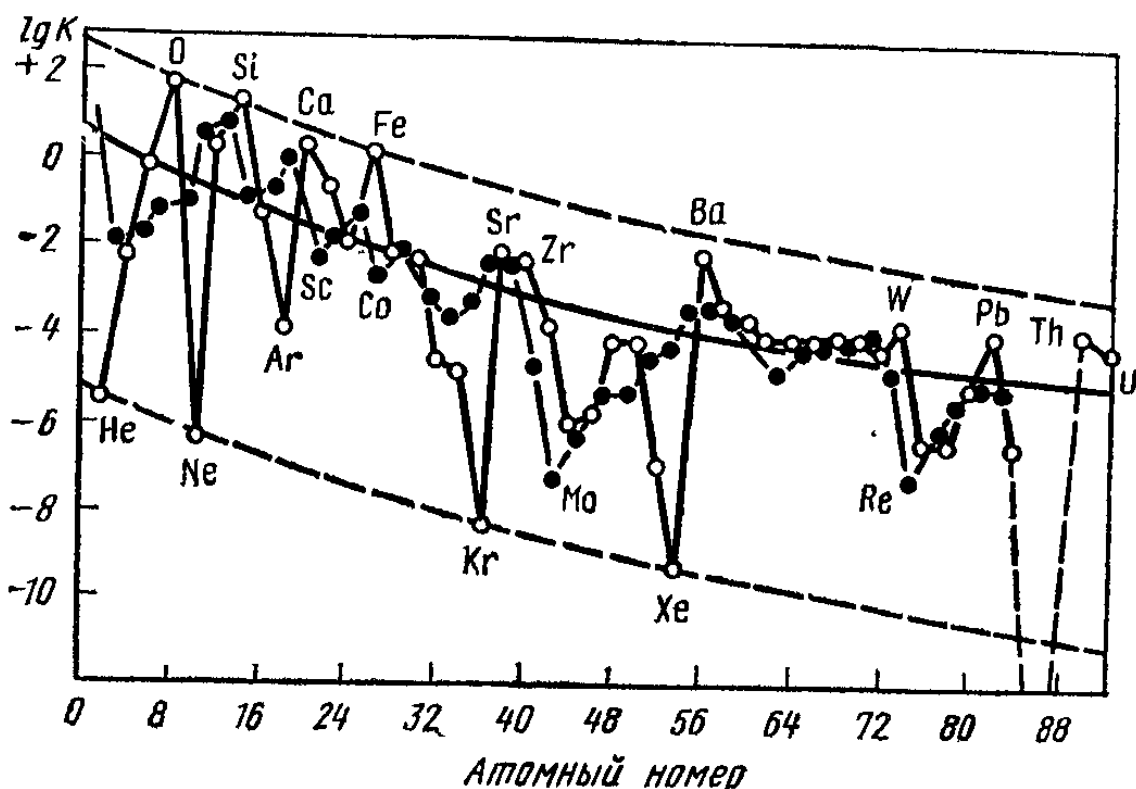


Рис. 11. Логарифмы кларков элементов (по А. Е. Ферсману)

массовым числом и избыточным числом нейтронов в ядрах, расположенные в конце 7-го периода.

Распространенность химических элементов подгрупп IA, IIA, IVA и VIII убывает сверху вниз.

Периодический закон действителен по отношению ко всему космосу. Можно с уверенностью сказать, что в пределах атомных номеров от 1-го до 107-го не могут быть открыты или синтезированы новые элементы, исключая изотопы.

Количественные соотношения между отдельными элементами различны в зависимости от «возраста» космического объекта. Например, по современным оценкам в космосе или «горячих» звездах содержание гелия в 3000 раз больше, чем кремния. В то же время в земных условиях содержание кремния в 60000 раз больше, чем гелия. В будущем неизбежны изменения элементного состава земной коры, особенно ее глубинных слоев.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В КОСМОСЕ

Атомный номер	Элемент	Концентрация, мг/л	Атомный номер	Элемент	Концентрация, мг/л
1	H	10,7	41	Nb	0
2	He	9,62	42	Mo	0,45
3	Li	2,0	44	Ru	0,3
4	Be	1,3	45	Rn	0,7
5	B	1,25	46	Pd	0,15
6	C	6,6	47	Ag	0,5
7	N	6,85	48	Cd	0
8	O	7,45	49	In	0,9
9	F	3,25	50	Sn	0,3
10	Ne	6,95	51	Sb	0,55
11	Na	4,65	52	Te	0,75
12	Mg	6,0	53	I	0,05
13	Al	5,0	54	Xe	0,67
14	Si	6,1	55	Cs	0,35
15	P	4,05	56	Ba	0,70
16	S	5,7	57	La	0,35
17	Cl	3,95	58	Ce	0,40
18	Ar	5,2	59	Pr	0,35
19	K	3,45	60	Nd	0,25
20	Ca	4,65	62	Sm	0,15
21	Sc	0,4	63	Eu	0,7
22	Ti	3,5	64	Gd	0,2
23	V	2,3	65	Tb	1,0
24	Cr	3,9	66	Dy	0,25
25	Mn	3,7	67	Ho	0,9
26	Fe	5,8	68	Er	0,5
27	Co	3,25	69	Tm	1,5
28	Ni	4,5	70	Yb	0,6
29	Cu	2,25	71	Lu	1,3
30	Zn	2,7	72	Hf	0,35
31	Ga	1,1	73	Ta	1,2
32	Ge	1,75	74	W	0,3
33	As	0,60	75	Re	0,75
34	Se	1,85	76	Os	0,1
35	Br	1,15	77	Ir	0
36	Kr	1,4	78	Pt	0,3
37	Rb	0,75	79	Au	0,7
38	Sr	1,3	80	Hg	0,5
39	Y	0,90	81	Tl	0,9
40	Zr	1,8	82	Pb	0,3
			83	Bi	0,7

* Данные отнесены к содержанию атомов кремния ($C=10^{-6}$ и рассчитаны по графикам).

СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Атомный номер	Элемент	Концентрация, мг/л	Атомный номер	Элемент	Концентрация, мг/л
2	He	0,000005	39	Y	0,0003
3	Li	0,17	41	Nb	0,00001
4	Be	0,0000006	42	Mo	0,01
5	B	4,6	47	Ag	0,00004
6	C	28	48	Cd	0,0001
7	N	0,5	49	In	0,02
9	F	1,3	50	Sn	0,0008
10	Ne	0,0001	51	Sb	0,0005
11	Na	10 500	53	I	0,06
12	Mg	1350	54	Xe	0,0001
13	Al	0,01	55	Cs	0,0005
14	Si	3	56	Ba	0,03
15	P	0,07	57	La	$1,2 \cdot 10^{-5}$
16	S	885	58	Ce	$5,2 \cdot 10^{-6}$
17	Cl	19 000	59	Pr	$2,6 \cdot 10^{-6}$
18	Ar	0,6	60	Nd	$9,2 \cdot 10^{-6}$
19	K	380	62	Sm	$1,7 \cdot 10^{-6}$
20	Ca	400	63	Eu	$4,6 \cdot 10^{-7}$
21	Sc	0,00004	64	Gd	$2,4 \cdot 10^{-6}$
22	Ti	0,001	66	Dy	$2,9 \cdot 10^{-2}$
23	V	0,002	67	Ho	$8,8 \cdot 10^{-7}$
24	Cr	0,00005	68	Er	$2,4 \cdot 10^{-6}$
25	Mn	0,002	69	Tm	$5,2 \cdot 10^{-7}$
26	Fe	0,001	70	Yb	$2,0 \cdot 10^{-6}$
27	Co	0,005	71	Lu	$4,8 \cdot 10^{-7}$
28	Ni	0,002	74	W	0,0001
29	Cu	0,003	79	Au	0,000004
30	Zn	0,01	80	Hg	0,00003
31	Ga	0,00003	81	Tl	0,00001
32	Ge	0,00007	82	Pb	0,00003
33	As	0,003	83	Bi	0,00002
34	Se	0,004	86	Rn	$0,6 \cdot 10^{-15}$
35	Br	65	88	Ra	$1,0 \cdot 10^{-10}$
36	Kr	0,0003	90	Th	0,00005
37	Rb	0,12	91	Pa	$2,0 \cdot 10^{-9}$
38	Sr	8	92	U	0,003

Содержание элементов во Вселенной (приближенно): 75 % Н₂, 24 % He; остальные элементы 1 %.

Данные о содержании химических элементов в земной коре и в космосе приведены в табл. 5 и 6.

В связи с истощением природных ресурсов в земной коре все большее значение приобретает проблема освоения ресурсов дна океанов и морей, а также и самих вод Мирового океана (табл. 7). В прибрежных песчаных осадках содержатся соединения железа, титана, хрома, циркония, олова, ниобия, тантала, благородных металлов (золота, серебра, платины и др.). Современные технические средства позволяют добывать полезные ископаемые из прибрежных месторождений на глубину до 100 — 200 м.

ТАБЛИЦА 8

СОСТАВ ВОЗДУХА (БЕЗ ВЛАГИ И ПЫЛИ)

Газы	Содержание, %		Газ	Содержание, %	
	по объему	по массе		по объему	по массе
N ₂	78,08	75,60	Ne	0,0018	0,0012
O ₂	20,95	23,10	Kr	0,000108	0,0003
Ar	0,9325	1,283	Xe	0,000008	0,00004
CO ₂	0,030	0,046	O ₃	0,000001	—
He	0,0005	0,00007	Rn	6 · 10 ⁻¹⁸	—
			H ₂	0,00005	—

В табл. 8 и 9 приведены соответственно составы воздуха и гидросферы.

ТАБЛИЦА 9

СОСТАВ ГИДРОСФЕРЫ (ПО А. Е. ФЕРСМАНУ)

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O ₂	85,45	S	0,08
H ₂	10,63	Ca	0,05
Cl ₂	2,06	K	0,04
Na	1,14	Br	0,015
N ₂	0,37	C	0,0025
Mg	0,14		
		Всего	99,95

Развитие производства химических элементов

Практически все химические элементы находят применение. Металлы широко используются благодаря спектру физических, химических, механических, технологических и специальных эксплуатационных свойств. Области их применения — от ядерной энергетики, ракетно-космической техники, электроники, светотехники до различных областей машиностроения и производства предметов быта. В качестве конструкционных материалов металлы применяют в основном в виде сплавов; в чистом ви-

де их используют реже. Особенно важное значение имеют такие свойства металлических материалов, как прочность, износостойкость, коррозионная стойкость, технологическая пластичность.

О динамике производства металлов можно судить также по следующим данным: если в 1800 г. производили 1 млн. т. металлов в год, то в 1950 г. эта цифра достигла ~400 млн. т. На душу населения планеты в 1900 г. приходилось около 10 кг металла в год, а в настоящее время это количество превышает 400 кг.

Одновременно с производством металлов развивается и производство неметаллов; особенно значительный прогресс его начался во второй половине XX в. Именно в это время возросли потребности современной техники в неметаллах и повысились требования к их чистоте. Прежде всего это относится к полупроводниковым элементам (Si, Ge, As, Te, Se, P).

Важное значение в технологии различных производств, а также в приборостроении приобретают галогены, инертные газы, водород, кислород, азот.

Широкое техническое использование получили углерод и бор — от легирующих присадок в черной и цветной металлургии до конструкционных материалов и арматурных составляющих композиционных материалов.

Крупными потребителями неметаллов являются медицина и сельское хозяйство. Фосфор и азот, в частности, представляют собой основные компоненты удобрений. Неметаллы наряду с металлами являются компонентами лекарственных препаратов.

Из всех неметаллических элементов в наибольшем количестве получают углерод, что связано с добычей и потреблением каменного угля; значительно развито производство графита, алмазов и бриллиантов. Из металлов наиболее высоким уровнем производства характеризуется железо. Его годовое производство более чем в 50 раз превышает производство алюминия, занимающего второе место. Далее следует медь, цинк, свинец, никель, магний. В незначительных количествах производятся теллур, гафний, платина, индий, галлий, характеризующиеся низким содержанием в земной коре. Однако эти металлы имеют важное техническое значение и потребность в них возрастает.

1. ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

1.1. ЛИТИЙ [1—35, 58—60, 62, 63]

Общие сведения и методы получения

Литий (Li) — щелочной металл. В компактном состоянии серебристо-белого цвета. Получил название от греческого lithos (камень). Открыт шведским химиком А. Арфведсоном в 1817 г. в минерале петалите (алюмосиликата лития).

Металлический литий впервые выделен английским ученым Дэви в 1818 г. электролизом оксида лития. В 1885 г. в значительных количествах металлический литий получен независимо друг от друга Бунзеном (Германия) и Матиссенем (Англия) путем электролиза (электролитом служил хлорид лития).

Содержание лития в земной коре 0,0065 % (по массе). В свободном состоянии литий не встречается из-за большой химической активности.

Основные минералы, содержащие литий и имеющие промышленное значение: сподумен (6—7 % Li_2O); петалит (3,5—4,9 % Li_2O); амблигонит (8—10 % Li_2O). Кроме того, к литийсодержащим минералам относятся литиевые слюды — цинвальдит (3,0—3,5 % Li_2O) и лепидолит (4—6 % Li_2O). Литий содержится также в воде минеральных источников, морской и озерной воде, в каменных углях, в живых организмах и растениях.

В промышленности металлический литий получают путем электролиза расплавленного хлорида лития или смеси расплавленных хлорида лития и хлорида калия с применением графитированного анода и стального катода. Литий высокой чистоты (99,95 %), почти свободный от примесей щелочных и щелочноземельных металлов, получают электролизом насыщенного раствора LiCl в пиридине, разложением соединения NH_3Li в вакууме при 50—60 °С и восстановлением окиси лития алюминием в вакууме ($\sim 10^{-1}$ Па) при 950—1000 °С.

В зависимости от содержания примесей литий поставляют трех марок: ЛЭ-1, ЛЭ-2 и ЛЭ-3.

Химический состав лития (по ГОСТ 8774—75):

Марка	Li, % не менее	Примеси, %, не более								Азот инертный
		Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	SiO ₂	
ЛЭ-1	99,5	0,06	0,005	0,03	0,02	0,001	0,005	0,003	0,01	0,05
ЛЭ-2	98,0	0,1	0,01	0,03	0,05	0,005	0,01	0,005	0,05	0,05
ЛЭ-3	98,0	0,8	0,2	0,1	0,3	0,02	0,03	0,03	0,2	0,2

Литий поставляют партиями массой не более 500 кг. Масса одной чушки не должна превышать 2,5 кг. Чушки лития упаковывают в банки из белой жести или стальные барабаны и заливают смесью расплавленного парафина и осушенного трансформаторного масла в отношении 1 : 1. При транспортировке лития тару следует предохранять от механических повреждений и попадания влаги, так как литий воспламеняется от воды. На складах литий следует хранить при температуре не выше 240 °С и относительной влажности не более 85 %. В складских помещениях должны быть средства пожаротушения и отсутствовать водяные и паровые коммуникации. Для тушения горящего лития применяют порошкообразный технический хлористый калий (влажность порошка не более 1 %), сухой графитовый порошок, инертный газ (аргон).

Работникам, имеющим дело с литием, необходимо соблюдать правила техники безопасности, принятые в химической промышленности для работы со щелочными металлами. Работа с литием в атмосфере воздуха относится к категории взрыво-, пожароопасных. При горении лития образуется густой дым его конденсатов и соединений. Температура самовоспламенения лития на воздухе 640 °С. Температура горения 1300 °С.

Литий не летуч и не дает ингаляционного поражения. Продукты сгорания лития относятся к классу чрезвычайно опасных соединений (1-й класс опасности). Они обладают резким раздражающим действием, вызывая поражения слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, а также общетоксическим действием. Допустимая концентрация продуктов сгорания лития не должна превышать 0,02 мг/м³. Необходимо

также принимать меры по защите окружающей среды (очистка сточных вод и газовых выбросов от загрязнения литием).

При работе с расплавленным литием следует пользоваться маской С-40; для защиты органов дыхания в атмосфере аэрозолей лития и его соединений необходимо пользоваться респиратором типа «лепесток», органов зрения — герметичными защитными очками. В случае попадания расплавленного лития на кожу его удаляют сухим тампоном или тампоном, смоченным рыбьим жиром, а затем обильно обмывают пораженное место водой и нейтрализуют 2—3 %-ным раствором борной кислоты, после чего накладывают сухую повязку. При попадании в глаза литий немедленно удаляют ватным тампоном или хлопчатобумажной тканью, смоченной рыбьим жиром, а затем промывают глаза струей 1—2 %-ного раствора борной кислоты или чистой водой.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 3, атомная масса 6,941 а. е. м., атомный объем $13,1 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Потенциалы ионизации атомов J (эВ): 5,39; 75,61; 122,42. Электроотрицательность 0,97.

Из щелочных металлов Li обладает наименьшим атомным радиусом (0,157 нм), а следовательно, наибольшим ионизационным потенциалом $J_1 = 5,39$ эВ, поэтому литий химически менее активен по сравнению с другими щелочными металлами. Ионный радиус Li^+ равен 0,068 нм. Благодаря малому атомному радиусу литий обладает наиболее прочной кристаллической решеткой по сравнению с остальными щелочными металлами. Это обуславливает наиболее высокие температуры плавления и кипения лития по сравнению с его аналогами. При нормальной температуре литий имеет о.ц.к. решетку, период решетки 0,35023 нм, координационное число 8, межатомное расстояние 0,30331 нм. Ниже -195°C литий кристаллизуется в г. п. у. решетке с $a = 0,3111$ нм и $c = 0,5093$ нм. Энергия кристаллической решетки 155,2 мкДж/кмоль.

Природный литий (эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $67 \pm 2 \cdot 10^{-28}$ м²) состоит из двух стабильных изотопов ${}^6\text{Li}$ (7,42 %) и ${}^7\text{Li}$ (92,58 %). Тяжелый изотоп ${}^7\text{Li}$ прозрачен для нейтронов, имеет эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,033 \cdot 10^{-28}$ м²; ${}^6\text{Li}$ активно поглощает тепловые нейтроны; эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $912 \cdot 10^{-28}$ м². Получены искусственные радиоактивные изотопы ${}^8\text{Li}$ и ${}^9\text{Li}$. Период полураспада их соответственно 0,841 и 0,168 с.

Работа выхода электронов $\phi = 2,38$ эВ.

Плотность в зависимости от температуры:

T, K	293	473	673	873	1073	1273
$\rho, \text{Mg/m}^3$	0,536	0,509	0,490	0,474	0,457	0,441

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость лития при 293 К $\sigma = 10,7 \cdot 10^6$ МСм/м.

Удельное электрическое сопротивление ρ лития в зависимости от температуры:

T, K	86	194,7	273	294,8	335,5	372,3	503
$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	0,0134	0,054	0,0855	0,0943	0,1117	0,127	0,4525

Температурный коэффициент электрического сопротивления при 273—373 К $\alpha = 4,50 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. при 298 К $e = +12,2$ мкВ/К. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = -2 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Удельная магнитная восприимчивость при 298 К $\chi = +2,04 \cdot 10^{-9}$.

Литий парамагнитен, соединения его диамагнитны. Наибольшее значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max} = 0,5$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,085 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 180,5^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 1327 \div 1351^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 370\text{ K}$. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 416\text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ при температуре кипения 21290 кДж/кг. Удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 23280\text{ кДж/кг}$. При низких температурах происходят полиморфные превращения лития, которые носят мартенситный характер.

Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры:

$T, \text{ K}$	273	323	373	459	573	1083
$c_p, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$	3282,0	3529,6	3768,1	4228,6	4270,5	4144,9

Удельная электроинная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [1,8\text{ мДж/(моль}\cdot\text{K}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ K}$	273	489	812
$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$	71,17	45,63	30,56

Температурный коэффициент линейного расширения α при 293 К $56 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$.

Энтальпия J при 298 К равна 849,920 кДж/кг. Молярная энтропия s° при 298 К составляет 28,26 Дж/(моль·К).

Давление пара p в зависимости от температуры:

$T, \text{ K}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ K}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ K}$	$p, \text{ Па}$
1005	$1,33 \cdot 10^2$	1208	$2,26 \cdot 10^3$	1505	$5,32 \cdot 10^4$
1101	$6,65 \cdot 10^2$	1241	$3,72 \cdot 10^3$	1609	$1,01 \cdot 10^5$
1163	$1,33 \cdot 10^3$	1308	$7,58 \cdot 10^3$		

Давление пара при температуре плавления $1,66 \cdot 10^{-7}\text{ Па}$.

Поверхностное натяжение при 200—500 °С: $\sigma = 400\text{ мН/м}$.

Поверхностная энергия $\gamma = 435\text{ мДж/м}^2$.

Сжимаемость лития $\kappa = 9,1 \cdot 10^{-11}\text{ Па}^{-1}$.

Энергия активации самодиффузии в интервале температур 308—450 К $E = 53,8\text{ кДж/моль}$.

Параметры взаимной диффузии некоторых элементов в литии:

Диффундирующий элемент	$T, \text{ K}$	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж/моль}$
Na	323—449	$0,41 \cdot 10^{-4}$	52,8
Cu	324—394	$0,47 \cdot 10^{-4}$	38,6
Zn	330—446	$0,57 \cdot 10^{-4}$	54,5
Ag	340—433	$0,37 \cdot 10^{-4}$	53,7
In	348—443	$0,39 \cdot 10^{-4}$	66,4
Sn	381—447	$0,62 \cdot 10^{-4}$	62,7
Sb	414—449	$1,69 \cdot 10^6$	173,8
Au	318—423	$0,21 \cdot 10^{-4}$	46
Pb	402—442	$1,6 \cdot 10^{-2}$	105,5
Bi	413—450	$5,3 \cdot 10^9$	198

Механические свойства

Литий чистотой 99,7 %:

$t, ^\circ\text{C}$	-269	-253	-193	-7,8	+20
$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	50	43	13	5	1
$\delta, \%$	54	29	27	38	52

Литий чистотой 99,3 %:

$t, ^\circ\text{C}$	-271	-268	-195	-123	+27
$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	44,0	59,0	15	8	5
$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	15,7	22,6	5,0	3,0	2,0
$\delta, \%$	104	100	88	51	96
$\psi, \%$	56	57	88	96	99

Твердость по Моосу 0,6, твердость по Бринеллю HB 5 МПа, модуль нормальной упругости $E=5$ ГПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Li}-e \rightleftharpoons \text{Li}^+$, $\varphi_0=3,2$ В. В соединениях проявляет степень окисления +1.

По способности соединяться с другими металлами и по участию в химических реакциях литий ближе к магнию, чем к щелочным металлам.

Соединения лития с элементами периодической системы:

подгруппа IA	— Na—Li, K—Li, Pb—Li, Cs—Li;
подгруппа IIA	— Li—Be, Mg_2Li , Mg_5Li_2 , Ca_2Li , CaLi, Sr_3Li , Sr_7Li , Sr_3Li_2 , $\text{Sr}_6\text{Li}_{23}$, BaLi;
подгруппа IIIA	— Li—Sc, Li—Y, Li—La;
подгруппа IVA	— Li—Ti, Li—Zr, Li—Hf;
подгруппа VA	— Li—V, Li—Nb, Li—Ta;
подгруппа VIA	— Li—Cr, Li—Mo, Li—W;
подгруппа VIIA	— Li—Mn, Li—Tc, Li—Re;
группа VIII	— Li—Fe, Li—Ru, Li—Os, Li—Co?, Li—Rh, Li—Ir, Li—Ni?, Li—Pd, LiPt_5 ;
подгруппа IB	— $\text{LiCu}^?$, $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$, Li_9Ag_4 , LiAg, LiAu, Li_3Au , Li_{15}Au ;
подгруппа IIB	— $\text{Li}_6\text{Zn}^?$, $\text{Li}_3\text{Zn}^?$, Li_2Zn_3 , LiCd, Li_6Hg , Li_3Hg , Li_2Hg , LiHg, LiHg_2 , LiHg_3 ;
подгруппа IIIB	— LiB_6 , Li_2Al , Li_2Al_3 , LiGa, LiIn, Li_4Tl ; Li_3Tl , Li_5Tl_2 , Li_2Tl , LiTl;
подгруппа IVB	— LiC, Li_4Si , Li_2Si , LiSi_2 , Li_4Ge , Li_3Ge , Li_4Sn , Li_7Sn_2 , Li_5Sn_2 , Li_2Sn , LiSn, LiSn_2 , Li_4Pb , $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$, Li_3Pb , Li_3Pb_2 , LiPb;
подгруппа VB	— Li_3N , Li_3P , Li_3As , LiAs_5 , Li_3Sb , Li_3Bi , LiBi;
подгруппа VIB	— Li_2O , Li_2S , Li_2Se , Li_2Te , Li—Po?;
подгруппа VIIB	— LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiAt?

Металлические соединения лития отличаются достаточно высокой твердостью и хрупкостью, а также высокой температурой плавления:

Металлические соединения лития:

Элемент	Соединение	t_{max} существования	$t_{\text{пл}}$ °C	Элемент	Соединение	t_{max} существования	$t_{\text{пл}}$ °C
Mg	Li ₂ Mg ₅	—	590		Li ₂ Tl	381	—
Al	Li ₂ Al ₃	—	598		LiTl	—	508
Zn	LiZn	—	—	Pb	Li ₄ Pb	648	—
	Li ₂ Zn ₃	—	520		Li ₇ Pb ₂	—	726
	LiZn ₂	93	—		Li ₃ Pb	658	—
Cd	Li ₃ Cd	272	—	Bi	Li ₃ Bi	—	1145
	LiCd	—	549		LiBi	415	—
	LiCd ₃	370	—	Ag	Li ₃ Ag	—	450
Hg	Li ₃ Hg	379	—		LiAg	—	955
	LiHg	—	600,5	Sn	Li ₄ Sn	—	765
	LiHg ₂	232	—		Li ₇ Sn ₂	—	783
	LiHg ₃	42	—		Li ₅ Sn ₂	720	—
Tl	Li ₄ Tl	381	—		Li ₂ Sn	502	—
	Li ₃ Tl	—	447		LiSn ₂	—	485
	Li ₅ Tl ₂	—	448				

Растворимость металлов в литии в зависимости от температуры:

Металл	T, K	Растворимость, % (по массе)	Металл	T, K	Растворимость, % (по массе)
Армко- Fe	1173	0,01	Nb	1273	10—4
	1273	0,02—0,1		Be	1273
	1473	0,35	Zr	1173	0,02
Ni	973	0,15		1273	0,05
	1023	0,5		1473	0,3
Ti	1123	1,36	U	1073	0,01
	1223	3,2		1173	0,03
	1173	0,014		1273	0,05
Mo	1273	10—4			
	1473	0,03—0,1			

Литий взаимодействует со многими органическими соединениями и их галоидными производными. Он бурно реагирует с разбавленными минеральными кислотами, а также с соляной и азотной; с концентрированной азотной кислотой он реагирует медленно. Литий легко сплавляется почти со всеми металлами, за исключением железа. При повышенных температурах литий энергично вступает во взаимодействие с хлором, бромом, иодом, углеродом и др. Литий горит с образованием оксида. В сухом воздухе не загорается. При низкой температуре на воздухе корродирует (тускнеет, в отдельных местах покрывается темно-коричневым налетом). Продукты коррозии лития могут воспламеняться при 200 °C, поэтому хранить литий следует только в герметично закрытых сосудах или в инертной среде. Литий быстро окис-

ляется в атмосфере влажного воздуха. Если влажность воздуха не превышает 80 %, то литий медленно реагирует с азотом, образуя нитрид LiN . В более влажном воздухе образуется гидроксид LiOH .

Кроме LiN , известны также нитрид лития Li_3N , имид лития LiNH_3 , амид лития LiNH_2 , азид лития LiN_3 , нитрид лития LiNO_2 , нитрат лития LiNO_3 . Взаимодействие лития с водой происходит без плавления и самовозгорания с образованием гидроксида LiOH и выделением водорода. При непосредственном взаимодействии расплавленного лития с водородом образуется гидрид LiH . С кислородом литий образует оксид Li_2O и пероксид Li_2O_2 . С сухим кислородом при низкой температуре не реагирует. При соединении лития с углеродом образуется карбид лития Li_2C_2 , который представляет собой бесцветное хрупкое кристаллическое вещество плотностью $1,65 \text{ Мг/м}^3$. Другое соединение лития с углеродом — карбонат лития Li_2CO_3 .

При взаимодействии лития с хлором образуются соединения: хлорид лития LiCl , гипохлорид лития LiClO , хлорит лития LiClO_2 , перхлорат лития LiClO_4 и хлорат лития LiClO_3 .

Непосредственное соединение брома и лития дает бромистый литий LiBr , который выделяется в виде белых кристаллов правильной формы с различным содержанием кристаллизационной воды. Другие соединения лития с бромом — гипобромит лития LiBrO и бромит лития LiBrO_2 — образуются при добавке брома к раствору гидроксида лития.

Литий с фтором образует фторид лития LiF , который кристаллизуется в виде белых мелких кристаллов правильной формы.

Известны три соединения лития с иодом — иодистый литий LiI , иодат лития LiIO_3 и периодит лития LiIO_4 .

Соединения лития с серой — сульфат лития Li_2SO_4 и сульфид лития Li_2S . Безводный сульфат лития представляет собой мелкие белые призматические кристаллы, сульфид лития — кристаллы зеленовато-желтого цвета.

Известны соединения лития с кремнием в виде силикатов и силицидов лития. Силикаты лития кристаллизуются в трех соединениях: ортосиликат лития Li_4SiO_4 , метасиликат лития Li_2SiO_3 и дисиликат лития $\text{Li}_3\text{Si}_2\text{O}_5$. Силициды лития: тетралитийсилицид Li_4Si , трилитийсилицид Li_3Si , дилитийсилицид Li_2Si .

Сплавы системы литий — кремний представляют практический интерес как активные раскислители.

Соединения лития с фосфором: фосфид лития переменного состава Li_xP_y , гипофосфит лития LiH_2PO_2 , ортофосфат лития Li_3PO_4 , моногидрофосфат лития Li_2HPO_4 , дигидрофосфат лития LiH_2PO_4 , пирофосфат лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, метафосфат лития LiPO_3 , гипофосфат лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_6$, двузамещенный LiHPO_3 и однозамещенный LiH_2PO_3 фосфиты лития.

Соединения с селеном и теллуром: селенид Li_2Se , представляющий собой красно-коричневое кристаллическое вещество, теллурид Li_2Te — бесцветное кристаллическое вещество.

Имеются два соединения с мышьяком: трилитийарсенид Li_3As — вещество коричневого цвета и монолитийарсенид LiAs .

Технологические свойства

Литий обладает очень высокой пластичностью и может легко деформироваться при комнатной температуре прессованием, прокаткой и волочением. При этом не происходит упрочнения, так как температура рекристаллизации лития лежит ниже 20°C . В холодном состоянии литий легко режется ножом. Приращение объема при плавлении 1,5 %. Давление истечения (при $15\text{--}20^\circ\text{C}$) равно 17 МПа ,

Области применения

Важнейшей областью применения лития и его соединений является ядерная энергетика (получение трития при бомбардировке изотопа ${}^6\text{Li}$ нейтронами).

Дейтерид лития используется в качестве твердого горючего в водородных бомбах, жидкий ${}^7\text{Li}$ — в качестве теплоносителя в ядерных реакторах. Ряд соединений лития применяют в военной технике, а также как топливо для ракет космических кораблей, управляемых снарядов подводных лодок, сверхскоростной авиации и т. д.

Широко применяются соединения лития при получении керамики, эмали, специальных стекол, при сварке алюминиевых и магниевых сплавов, в химической промышленности, в холодильной технике, в радиоэлектронике и т. д.

В металлургии литий, его соединения и литийсодержащие сплавы используют для раскисления, дегазации и десульфурации расплавов различных металлов и сплавов. Для этой цели обычно применяют 2 %-ные лигатуры с теми металлами, которые подвергаются раскислению. Литиевые лигатуры (кремний — литий, алюминий — литий, магний — литий, кальций — литий, железо — кремний — литий и др.) служат присадками к углеродистым и специальным сталям, оказывая раскисляющее действие, повышая жидкотекучесть, механические и коррозионные свойства сплавов.

Литий используют для повышения прочности и пластичности сплавов, снижения их плотности, повышения коррозионной стойкости. Добавки лития к магнию позволяют получать сверхлегкие сплавы, плотность которых на 15—25 % ниже плотности стандартных магниевых сплавов. Легирование алюминия литием снижает плотность алюминиевых сплавов на 10—12 %.

Литий улучшает антифрикционные и механические свойства подшипниковых сплавов, в частности в свинцовокальциевые баббиты вводят для этой цели 0,04 % Li. Литий улучшает литейные свойства чугуна. Некоторые соединения лития в последние годы находят применение в медицине.

1.2 НАТРИЙ [1—35, 64—66]

Общие сведения и методы получения

Натрий (Na) — серебристо-белый щелочной металл, быстро тускнеющий на воздухе при обычных условиях. Содержание в земной коре 2,5 % (по массе). В водах мирового океана средняя его концентрация 1,035 %. В живых организмах содержится до 0,02 % (по массе) натрия, содержание его в растениях несколько ниже.

Известно более 220 минералов, в состав которых входит натрий. Наиболее распространены хлорид натрия, или поваренная соль, NaCl, галит NaCl, или каменная соль, чилийская селитра NaNO_3 , тенардит Na_2SO_4 , мираболит (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, трона $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Натрий присутствует также в ряде более сложных минералов, содержащих алюминий, кремний, серу и другие элементы. Например, в иафелине $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$, лазурите (ультрамарин) $\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}] \cdot \text{Na}_2[\text{SO}_4]$, жадеите $\text{NaCl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и др.

Ряд соединений натрия, в первую очередь поваренная соль и сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, известны человеку с глубокой древности.

В древнем Египте было известно моющее вещество (сода), которое называли *petet*. У Аристотеля оно носит название *nitron*, а у Плутарха (Древний Рим) — *nitrum*. В рукописях арабских алхимиков соде отвечает термин *patron*, от которого постепенно в XVII—XVIII вв. обра-

зывается термин «натра», т. е. основание, из которого можно получить поваренную соль. От «натра» произошло современное название элемента. Надо отметить, что в ряде стран Западной Европы (Великобритания, Франция, Италия), а также США натрий носит название sodium.

Металлический натрий впервые был получен в 1807 г. английским химиком Деви в результате электролиза (щелочной способ). Из-за большой энергоемкости щелочной способ получил промышленное распространение лишь в конце XIX в. До этого металлический натрий получали химическим восстановлением его соединений углеродом или расплавленным чугуном при высокой температуре. С первой четверти текущего века щелочной способ постепенно вытесняется солевым, т. е. электролизом непосредственно расплава хлористого натрия, минуя стадию получения щелочи. Электролиз расплавленной соли ведут при 850—860 К. Для снижения температуры плавления NaCl используют добавки ряда солей, в частности NaF, KCl, CaCl₂ и др. При электролизе хлористого натрия получают также еще один ценный продукт — газообразный хлор. Поэтому в настоящее время солевой способ получения натрия практически вытеснил щелочной, не говоря уже о химических способах. Производство натрия металлического технической чистоты в нашей стране регламентируется ГОСТ 3273—75, согласно которому в готовом продукте содержание натрия должно быть не менее 99,7 %, калия — не более 0,1 %, железа — не более 0,001 % и кальция — не более 0,15 %. В этом же ГОСТе содержатся правила транспортировки, хранения и требования по технике безопасности при работе с натрием.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 11, атомная масса 22,98977 а. е. м., атомный объем $23,08 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус (металлический) 0,192 нм, ионный радиус Na⁺ 0,098 нм, ковалентный 0,157 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $2p^63s^1$. Натрий обладает единственным стабильным изотопом ²³Na; известно пять радиоактивных изотопов с массовыми числами от 20 до 25; период полураспада изотопов изменяется от тысячных долей секунды (²⁰Na) до 2,6 года у ²²Na. При комнатной температуре натрий имеет о. ц. к. решетку с периодом $a=0,42905$ нм; энергия кристаллической решетки 108,8 мкДж/кмоль. При низких температурах существует модификация натрия с г. п. у. структурой, периоды которой при 5К: $a=0,3767$ нм, $c=0,6154$ нм. Потенциалы ионизации атома натрия J (эВ) 5,138, 47,20, 71,8, электроотрицательность 0,9. Работа выхода электронов $\phi_0 = 2,35$ эВ. Работа выхода электронов для различных граней монокристалла $\phi=2,75$ эВ для {100}, $\phi=3,10$ эВ для {110}, $\phi=2,65$ эВ для {111}.

Плотность. При комнатной температуре плотность натрия рентгеновская $\rho=0,966$ Мг/м³, пикнометрическая $\rho=0,971$ Мг/м³.

Плотность натрия в зависимости от температуры:

Т, К	ρ , Мг/м ³	Т, К	ρ , Мг/м ³	Т, К	ρ , Мг/м ³
273,15	0,973	500	0,897	850	0,814
300	0,967	550	0,885	900	0,802
350	0,956	600	0,873	950	0,790
371,00 (т)	0,952	650	0,861	1000	0,778
371,00(ж)	0,928	700	0,849	1050	0,768
400	0,921	750	0,837	1100	0,754
450	0,909	800	0,826	1150	0,742

При плавлении плотность натрия снижается на 2,5 %.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость натрия σ в зависимости от температуры:

К	113	273	373	573
σ , МСм/м	100	21,1	10,4	6,0

Удельное электрическое сопротивление ρ натрия в зависимости от температуры:

Т, К	ρ , мкОм	Т, К	ρ , мкОм	Т, К	ρ , мкОм
113	0,010	350	0,0603	450	0,1212
273	0,0429	371 (тв)	0,0658	500	0,1380
300	0,0485	371 (ж)	0,0980	550	0,1565
		400	0,1060	600	0,1767

При плавлении удельное электрическое сопротивление натрия возрастает в 1,451 раза. Температурный коэффициент электрического сопротивления натрия при 273 К $\alpha = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

В термопаре натрий—платина при температуре горячего спая 173,16 К развивается т. э. д. с. $E = 0,29$ мВ, а при температуре 373,16 К $E = -0,25$ мВ. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e = -4,4$ мкВ/К. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ и $R = -2,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ при 371—383 К.

Магнитная восприимчивость натрия $\chi = +0,70 \cdot 10^{-9}$ при 293 К.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления натрия $t_{\text{пл}} = 98^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 878^\circ\text{С}$, характеристическая температура $\theta_D = 160$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 117$ кДж/кг. Удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 4717$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 3869$ кДж/кг. Теплота испарения натрия при нормальном давлении $\Delta H_{\text{исп}} = 3869$ кДж/кг. При плавлении происходит увеличение объема на $\Delta V = 27,82 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$ или $\Delta V/V_0 = 0,0265$. При повышении давления возрастает температура плавления металла, достигая 515 К при 3 ГПа и 608 при 8 ГПа. Начальное значение углового коэффициента $dT/dP = 85 \text{ К/ГПа}$, при 7 ГПа 33 К/ГПа. Фазовых превращений в натрии до давления 8,5 ГПа не обнаружено.

Удельная теплоемкость натрия в интервале 273— $T_{\text{пл}}$ $c_p = 1226 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Изменение удельной теплоемкости в зависимости от температуры:

Т, К	c_p , Дж/ (кг·К)	Т, К	c_p , Дж/ (кг·К)	Т, К	c_p , Дж/ (кг·К)
273,15	1201	371,0 (тв)	1390	500	1328
298,15	1224	371,0 (ж)	1385	550	1310
300	1228	400	1370	600	1295
350	1314	450	1348		

Электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [1,4 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$. Зависимость теплопроводности λ натрия от температуры:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
17	10,0	323	149,65	673	71,2
40	54,0	371,9	99,75	873	62,8
60—100	55,0	393	99,5	1073	57,15
273	150,0	473	81,25		

Температурный коэффициент линейного расширения α в интервале температур 273—268 К $\alpha = 72 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Молярная энтропия натрия в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	51,1	73,9	94,3	187,3	193,3

Приведенный термодинамический потенциал натрия Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	51,1	56,3	70,9	98,4	121,3

Давление пара натрия в зависимости от температуры:

T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$
400	$17,65 \cdot 10^{-7}$	700	96,8	1000	$17,2 \cdot 10^3$
500	$8,47 \cdot 10^{-2}$	800	$8,52 \cdot 10^2$	1100	$50,2 \cdot 10^3$
600	4,56	900	$45,1 \cdot 10^2$		

Давление пара натрия при температуре его плавления (371,0 К) 14,32 мкПа.

Поверхностное натяжение σ в зависимости от температуры:

T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$
371,0 (ж)	195,0	600	172,1	800	152,1
400	192,1	650	167,1	850	147,1
450	187,1	700	162,1	900	142,1
500	182,1	750	157,1	950	137,1
550	177,1			1000	132,1

Поверхностная энергия кристаллического натрия для грани (100) $\nu = 171 \text{ МДж}/\text{м}^2$.

Динамическая вязкость η натрия в зависимости от температуры:

T, K	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$
371,0	6,96	550	3,69	750	2,48
400	6,08	600	3,28	800	2,30
450	4,99	650	2,95	850	2,15
500	4,24	700	2,69	900	2,02

Кинематическая вязкость натрия ν в зависимости от температуры:

T, K	$\nu \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$
371,0	96,85	550	41,71	750	29,56
400	66,03	600	37,52	800	27,83
450	54,93	650	34,26	850	26,40
500	47,28	700	31,37	900	25,17

Оптические свойства. Отражательная способность натрия (коэффициент отражения) в зависимости от длины волны:

$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$
0,33	91	0,66	98	1,53	99
0,42	93	1,18	99	2,28	99
0,56	96				

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{мкм}$	n	$\lambda, \text{мкм}$	n	$\lambda, \text{мкм}$	n
0,042	1,020	0,1277	0,817	0,1739	0,616
0,080	0,942	0,1436	0,764	0,1900	0,485
0,950	0,910	0,1635	0,679	0,2000	0,390
0,105	0,884				

Механические свойства

Твердость натрия по Бринеллю $HB=0,7$ МПа. Модуль нормальной упругости при растяжении при комнатной температуре $E=5,3$ ГПа. Сжимаемость натрия $\kappa=15,99 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В химических соединениях, включая гидриды, проявляет степень окисления +1.

Натрий относится к числу наиболее реакционноспособных металлов, поэтому в чистом виде в природе не встречается. Натрий — один из наиболее электроположительных металлов; интенсивно взаимодействует с кислородом воздуха, поэтому его обычно хранят под слоем керосина. Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Na} - e \rightleftharpoons \text{Na}^+$, $\varphi_0 = -2,714$ В. В ряду напряжений натрий стоит далеко впереди водорода и вытесняет его из воды, образуя при этом гидроксид NaOH .

При пропускании сухого водорода над слегка нагретым натрием образуется гидрид натрия NaN , представляющий собой ионное соединение, в которое натрий входит в виде катиона, а водород — в виде аниона. Теплота образования NaN $\Delta H_{\text{обр}} = 50,19$ кДж/моль.

Важнейшее соединение натрия с кислородом — оксид натрия Na_2O и пероксид натрия Na_2O_2 .

Оксид натрия образуется при горении натрия в недостаточном количестве кислорода, бурно реагирует с водой с образованием гидроксида, имеет кристаллическую решетку типа плавикового шпата.

Пероксид натрия образуется при сжигании натрия на воздухе или в кислороде, представляет собой бледно-желтый порошок, который плавится без разложения; очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. При взаимодействии Na_2O_2 с углекислым газом выделяется кислород. Эту реакцию используют в дыхательных аппаратах, применяемых пожарными и водолазами, а также для регенерации воздуха в закрытых помещениях, например на подводных лодках.

Гидроксид натрия NaOH образуется в виде белых очень гигроскопических кристаллов, плавящихся при $318,3^\circ\text{C}$; плотность $2,13$ Мг/м³.

Известно соединение натрия с углеродом Na_2C_2 , которое можно рассматривать как соль ацетилена. Поэтому оно получило название ацетида натрия. Теплота его образования $\Delta H_{\text{обр}} = 17,14$ кДж/моль. С азотом, возбужденным электрическим тлеющим разрядом, натрий реагирует с образованием нитрида Na_3N или азида NaN_3 .

Нитрид натрия устойчив в сухом воздухе, но моментально разлагается водой или спиртом с образованием аммиака.

Сульфид натрия Na_2S получают путем восстановления сульфата натрия углеродом. В чистом виде Na_2S бесцветен, обладает кристаллической решеткой типа CaF_2 . Очень распространенное соединение натрия с серой и кислородом — так называемая глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Натрий наряду с обычными химическими соединениями, подчиняющимся правилу валентности, образует также металлические соединения. В сплавах системы $\text{Na} - \text{K}$ образуется фаза Лавеса состава KNa_2 , имеющая сложную о.ц.к. кристаллическую решетку типа MgCu_2 (С15). Аналогичное металлическое соединение наблюдается при взаимодействии натрия с цезием. Ряд металлических соединений образуется при взаимодействии натрия с металлами I и VII В групп — серебром, золотом, цинком, кадмием, ртутью, галлием, оловом, свинцом и другими элементами. Имеются, конечно, и исключения. Так, алюминий, элемент III В подгруппы, не взаимодействует с натрием ни в жидком, ни в твердом состояниях. Элементы III—VIII А подгрупп Периодической системы практически с натрием не взаимодействуют из-за большого различия как размерного фактора, так и температур плавления.

Технологические свойства

Натрий очень мягок и пластичен, легко деформируется на холоду. Давление истечения натрия, по данным Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного, находится в пределах $2,74 - 3,72$ МПа в зависимости от диаметра выходного отверстия.

Области применения

Натрий достаточно широко применяется в различных областях техники. Высокая реакционная способность этого элемента предопределила его использование в металлургии в качестве восстановителя для получения натрийтермическим способом таких металлов, как титан, цирконий, гафний, ниобий и др. При производстве некоторых сортов литейных алюминиевых сплавов натрий и его соли используют в качестве модификаторов. В химической промышленности натрий применяют при производстве цианистых солей, синтетического каучука и синтетических моющих средств (детергенидов), фармацевтических препаратов, а также тетраэтила свинца — антидетонатора при получении высокооктанового топлива для двигателей. В последние годы расширяется использование чистого натрия и его сплавов с калием в атомной энергетике в качестве теплоносителей.

Широко применяются в народном хозяйстве его химические соединения. Это прежде всего гидроксид натрия NaOH (каустическая сода), который используют в мыловаренной промышленности, при производстве красок, в целлюлозно-бумажной и нефтяной промышленности, при производстве искусственного волокна и др. Сода — карбонат натрия Na_2CO_3 — применяется в стекольной, целлюлозно-бумажной, пищевой, текстильной, нефтяной и других отраслях промышленности. В сельском хозяйстве в качестве удобрения широко используется натриевая соль азотной кислоты NaNO_3 , известная под названием чилийской селитры.

1.3. КАЛИЙ [1—35, 64—66]

Общие сведения и методы получения

Калий (K) — серебристо-белый металл, быстро тускнеющий на воздухе при обычных условиях. Относится к щелочным металлам. Его ближайшие аналоги — литий, натрий, рубидий, цезий. Содержанье в земной коре ~2,6 % (по массе).

Наиболее распространенные минералы, содержащие калий: сильвин KCl , арканит K_2SO_4 , калийная селитра KNO_3 , калиевый полевой шпат (ортоклаз) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, калиевая слюда $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\cdot[\text{OH}\cdot\text{F}]_2$, карналлит $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

В соединениях известен с глубокой древности. Металлический калий получен в 1807 г. английским химиком Дэви электролизом влажного едкого кали, который назвал его потассием. В 1809 г. Гильберт предложил называть потассий калием (от арабского аль-кали-поташ). Это название было принято в России в 1840 г.

Масштабы производства и потребления калия значительно ниже, чем натрия. По химическим свойствам калий близок натрию, но имеет более высокую реакционную способность. По этой причине получение калия более затруднительно, и в тех случаях, когда применение калия или натрия сравнительно равноценно, предпочитают натрий. В промышленности калий получают по обменным реакциям между металлическим натрием и KOH или KCl : $\text{KOH} + \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} + \text{K}$; $\text{KCl} + \text{Na} \rightarrow \text{NaCl} + \text{K}$. В первом случае реакция идет между расплавленным гидроксидом KOH и жидким натрием — противотоком в тарельчатой реакционной колонне при 380—440 °С, во втором — через расплавленную соль KCl пропускают пары натрия при 760—800 °С; выделяющиеся пары калия конденсируют. Электролиз расплавленных KOH и KCl применяют мало, вследствие низкого выхода по току и большой химической активности калия. ГОСТ 10588—75 регламентирует производство

калия в нашей стране. Согласно этому ГОСТу металлический калий выпускают двух марок А и Б:

	А	В
Внешний вид	Слитки серебристо-белого цвета	
К, %, не менее	98	97
Na, %, не более	1,5	2,0
Тяжелые металлы, %, не более, в переводе на свинец	Не нормируется	0,8

Металлический калий упаковывают в чистые, сухие, герметичные стальные контейнеры вместимостью 25—100 л или стальные банки вместимостью 2—10 л согласно ГОСТ 6128—81.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 19, атомная масса 39,098 а. е. м., атомный объем $43,50 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус (металлический) 0,236 нм, ионный радиус K⁺ 0,133, ковалентный 0,203 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома калия $3p^6 4s^1$. Калий имеет два стабильных изотопа ³⁹K (93,08 %) и ⁴¹K (6,91 %) и один слабо радиоактивный изотоп ⁴⁰K (0,0119 %) с периодом полураспада $1,32 \cdot 10^9$ лет. Известно несколько искусственных радиоактивных изотопов калия, среди которых практическое применение нашел изотоп ⁴²K с периодом полураспада 0,52 сут. Калий при комнатной температуре обладает о. ц. к. решеткой с периодом $a = 0,5247$ нм. Энергия кристаллической решетки 90,2 мкДж/кмоль. Потенциалы ионизации атома калия I (эВ): 4,339, 31,81, 45,9. Работа выхода электронов $\phi = 2,22$ эВ. Электроотрицательность 0,8. Работа выхода электронов для различных граней монокристалла калия: $\phi = 2,4$ эВ для грани (100), $\phi = 2,75$ эВ для грани (110), $\phi = 2,35$ эВ для грани (111).

Плотность. Плотность калия в зависимости от температуры:

Т, К	ρ , Мг/м ³	Т, К	ρ , Мг/м ³	Т, К	ρ , Мг/м ³	Т, К	ρ , Мг/м ³
273,15	0,8629	600	0,7669	1050	0,6595	1500	0,5488
293	0,8621	650	0,7552	1100	0,6473	1550	0,5363
300	0,8574	700	0,7433	1150	0,6351	1600	0,5237
336,66 (тв)	0,8500	750	0,7315	1200	0,6229	1650	0,5111
336,66 (ж)	0,8285	800	0,7196	1250	0,6107	1700	0,4985
350	0,8253	850	0,7076	1300	0,5984	1750	0,4859
400	0,8137	900	0,6957	1350	0,5860	1800	0,4732
450	0,8020	950	0,6936	1400	0,5736		
500	0,7904	1000	0,6716	1450	0,5612		
550	0,7787						

При плавлении плотность калия снижается на 2,42 %.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость калия σ при разных температурах:

Т, К	80	293	373	773
σ , МСм/м	54	15	6,47	3,55

Удельное электрическое сопротивление ρ калия в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$	T, K	$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$	T, K	$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$
273,15	0,0623	400	0,1637	700	0,3720
300	0,07267	450	0,1945	750	0,4145
336,66 (ТВ)	0,08672	500	0,2264	800	0,4601
336,66 (Ж)	0,1257	550	0,2598	900	0,5616
350	0,1338	600	0,2950	1000	0,6791
		650	0,3336		

При плавлении электрическое сопротивление калия возрастает в 1,45 раза. Температурный коэффициент электрического сопротивления калия при 273 К $\alpha = 5,81 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. С увеличением давления удельное электрическое сопротивление твердого калия значительно уменьшается. При 298 К и давлении 1177 МПа удельное электрическое сопротивление калия составляет 27,5 % от того значения, которое наблюдается при 0,098 МПа. В термопаре калий — платина при температуре горячего спая 173,16 К разнвается т. э. д. с. $E = +0,780$ мВ, а при температуре горячего спая 373,16 $E = -0,83$ мВ. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e = -15,6$ мкВ/К. Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 0,75$ и соответствует ускоряющему напряжению первичных электронов $E_p = 0,2$ кэВ. Постоянная Холла калия при комнатной температуре равна $R = -4,2 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Магнитная восприимчивость калия $\chi = +0,53 \cdot 10^{-9}$ при 293 К.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 63,5$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 759$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 90$ К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 59,46$ кДж/кг. Удельная теплота сублимации, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{\text{субл}} = 2299$ кДж/кг. Удельная теплота испарения при температуре плавления $\Delta H_{\text{исп}} = 2213$ кДж/кг, при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 2082$ кДж/кг. При плавлении происходит увеличение объема на $\Delta V = 30 \cdot 10^6$ м³/кг, или $\Delta V/V = 0,0254$. Увеличение давления приводит к возрастанию температуры плавления калия, при 3 ГПа металл плавится при 516 К, а при 8 ГПа — при 553 К. Начальное значение dT/dP близко к 160 К/ГПа, при увеличении давления dT/dP стремится к 0. Удельная теплоемкость калия в интервале температур 298— $T_{\text{пл}}$ $c_p = 768$ Дж/(кг·К). В интервале $T_{\text{пл}}$ —600 К величина $c_p = 839$ Дж/(кг·К).

Удельная теплоемкость в зависимости от температуры:

T, K	$c_p, \text{Дж}/$ $/(\text{кг} \cdot \text{К})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/$ $/(\text{кг} \cdot \text{К})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/$ $/(\text{кг} \cdot \text{К})$
273,15	739	350	820	600	772
298,15	765	400	807	650	767
300	766	450	796	700	764
336,66 (ТВ)	820	500	786	750	763
336,66 (Ж)	824	550	779	800	763

Электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [2,11 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
3	170,0	8	260,0	293	97,15
5	408,0	35	100,0	673	39,0
6	300,0	40—100	95,0	973	35,0

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 273—333 К $\alpha = 84 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Температурный коэффициент объемного расширения в интервале 347—373 К $\beta = 2,498 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.

Молярная энтропия s° калия в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	64,42	87,57	108,42	193,89	199,92

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	64,42	70,28	84,76	117,46	137,38

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$
300	$22,0 \cdot 10^{-7}$	500	2,65	800	$52,87 \cdot 10^3$
366,6 (пл)	$10,6 \cdot 10^{-6}$	600	79,85	900	$21,1 \cdot 10^3$
400	$15,1 \cdot 10^{-3}$	700	$8,88 \cdot 10^2$	1000	$62,09 \cdot 10^3$

Поверхностное натяжение жидкого калия при температуре плавления (336,66 К) $\sigma = 114,1 \text{ мН}/\text{м}$.

Изменение поверхностного натяжения в зависимости от температуры:

T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$
350	113,2	650	95,2	950	77,2
400	110,2	700	92,2	1000	74,2
450	107,2	750	89,2	1050	71,2
500	104,2	800	86,2	1100	68,2
550	101,2	850	83,2	1150	65,2
600	98,2	900	80,2	1200	62,2

Поверхностная энергия кристаллического калия грани (110) $\nu = 91 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

Динамическая вязкость η в зависимости от температуры:

T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$
336,66	5,44	600	2,37	900	1,507
350	5,096	650	2,16	950	1,425
400	4,13	700	1,98	1000	1,35
450	3,47	750	1,83	1050	1,29
500	3,00	800	1,707	1100	1,23
550	2,65	850	1,60		

Кинематическая вязкость ν в зависимости от температуры:

T, K	$\lambda \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\lambda \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\lambda \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$
336,66	65,70	550	34,06	850	22,61
350	61,75	600	31,01	900	21,66
400	50,76	650	28,59	950	20,85
450	42,33	700	26,65	1000	20,16
500	38,02	750	25,04	1050	19,56
		800	23,72	1100	19,05

Оптические свойства. Отражательная способность калия (коэффициент отражения n_D); материал — пленка непрозрачная:

$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$
0,33	72	0,66	95	1,19	99
0,42	91	0,84	98	2,28	99
0,56	94				

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{мкм}$	n	$\lambda, \text{мкм}$	n	$\lambda, \text{мкм}$	n
0,128	0,964	0,200	0,876	0,366	0,053
0,140	0,972	0,210	0,845	0,406	0,046*
0,150	0,976	0,220	0,823	0,436	0,046
0,161	0,959	0,230	0,793	0,492	0,039
0,175	0,929	0,253	0,717	0,546	0,032
0,180	0,924	0,265	0,645	0,620	0,022
0,190	0,890	0,313	0,331		

* Данные получены на пленке при 195 К.

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны λ^* :

λ, мкм	χ	λ, мкм	χ	λ, мкм	χ	λ, мкм	χ
0,265	0,0486	0,366	0,551	0,436	0,967	0,546	1,467
0,343	0,0956	0,406	0,806	0,492	1,232	0,620	1,769

* Данные получены на пленке при 195 К.

Механические свойства

Твердость калия по Бринеллю при комнатной температуре HV 0,4 МПа. Давление истечения калия по Н. С. Курнакову и А. И. Никитинскому 0,9 МПа при диаметре матрицы 15,25 мм и выходном отверстии 2,86 мм (295,15 К). Модуль нормальной упругости E при растяжении при 83 К равен 3,5 ГПа. Значения модуля E , полученные на монокристаллических образцах, в большой степени зависят от их ориентировки. Так, при 80 К значение E вдоль направления $\langle 111 \rangle$ составляет 6,5 ГПа и снижается до 1,30 ГПа вдоль направления $\langle 100 \rangle$.

Калий обладает большой сжимаемостью при приложении внешнего давления: $\kappa = 32,4 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Химические свойства

Калий — щелочной металл, является более активным элементом, чем натрий. По химическим свойствам калий более близок к рубидию и цезию, чем к натрию и литию. Во всех химических соединениях, в том числе гидридах, проявляет степень окисления +1.

На воздухе калий очень быстро покрывается рыхлой пленкой оксидов, поэтому его хранят в керосине или парафиновом масле. При незначительном нагреве на воздухе калий возгорается.

Калий — один из наиболее электроположительных элементов. Нормальный электродный потенциал реакции $K - e \rightleftharpoons K^+$ $\varphi_0 = -2,924 \text{ В}$. В ряду напряжений калий стоит далеко впереди водорода и вытесняет его из воды, образуя при этом сильное основание КОН.

При пропускании сухого водорода над слегка нагретым калием образуется гидрид калия KH , теплота его образования $\Delta H_{\text{обр}} = 57,90 \text{ кДж/моль}$.

При сгорании калия в токе воздуха образуется супероксид калия KO_2 . Теплота образования KO_2 $\Delta H_{\text{обр}} = 284 \text{ кДж/моль}$.

Соединение устойчиво при атмосферном давлении и нагреве до 400 °С, а затем начинает распадаться с образованием оксида калия K_2O . Этот оксид имеет кристаллическую решетку типа CaF_2 с периодом $a = 0,644 \text{ нм}$, рентгеновская плотность 2,33 Мг/м^3 .

Гидроксид калия КОН представляет собой твердую, белую, хрупкую массу плотностью 2,04 Мг/м^3 , плавящуюся при 360,34 °С. Водный раствор гидроксида калия носит название калиевого щелока. КОН хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, эти растворы называют спиртовым калиевым щелоком. Теплота образования КОН $\Delta H_{\text{обр}} = 102,3 \text{ кДж/моль}$, плотность соединения 2,1 Мг/м^3 , температура плавления 678 К (405 °С). КОН хорошо растворим в воде.

С хлором калий образует хлорид KCl , который начинает заметно улетучиваться при температурах более низких, чем температура его плавления ($t_{\text{пл}} = 708 \text{ °С}$). Кристаллическая решетка KCl — типа $NaCl$ с периодом $a = 0,6277 \text{ нм}$.

Карбид калия K_2C_2 получается при взаимодействии калия с ацетиленом при 50 °С, характеризуется исключительно высокой химической активностью, самовоспламеняется даже в атмосфере SiO_2 и CO_2 ; при взаимодействии с водой взрывается.

Калий взаимодействует с азотом, возбужденным электрическим тлеющим разрядом, при этом в зависимости от условий образуется нитрид калия K_3N или азид KN_3 , т. е. соль азотистоводородной кислоты HN_3 . Азид калия легко растворим в воде. Нитрид калия при комнатной температуре устойчив в сухом воздухе, но легко разлагается водой или спиртом с образованием аммиака. Непосредственно с азотом калий не взаимодействует даже при высоком нагреве и давлении.

Калиевая соль азотной кислоты KNO_3 известна под названием калийной селитры. Это бесцветная соль, кристаллизующаяся в двух различных формах (ромбоэдрической и ромбической). Калийная селитра хорошо растворима в воде: при $20^\circ C$ в 1 л воды растворяется 0,315 кг селитры; при $100^\circ C$ растворимость возрастает до 2,46 кг.

Сульфид калия K_2S получают насыщением раствора гидроксида сероводородом. Он бесцветен, кристаллизуется из раствора в виде кристаллогидрата $K_2S \cdot 5H_2O$, имеет кристаллическую решетку типа CaF_2 с периодом $a = 0,739$ нм.

Калий образует большое число химических соединений с электроотрицательными элементами, прежде всего с элементами III—VIB подгрупп, например галлием, таллием, оловом, висмутом, свинцом, теллуром. В этих соединениях, как правило, превалирует ионный или инновалентный тип связи. С натрием, одним из своих ближайших соседей по группе, калий образует фазу Лавеса KNa_2 типа $MgCu_2$ (C15). Характерная черта этого соединения — металлическая природа связи между атомами калия и натрия. Непрерывных твердых растворов в системах с участием калия при обычных условиях не наблюдается.

Технологические свойства

Калий — очень мягкий и пластичный металл, легко поддающийся пластической деформации на холоду.

Области применения

Калий получил значительно более узкое промышленное применение по сравнению с натрием, что вызвано его более высокой химической активностью и повышенной стоимостью. Калий используют для производства пероксида K_2O_2 , служащего для регенерации кислорода. Сплавы натрия с 40—90 % K, сохраняющие жидкое состояние при комнатной температуре, незаменимы в качестве теплоносителей для реакторов на быстрых нейтронах, так как наряду с благоприятными ядерно-физическими свойствами обладают теплопроводностью, на несколько порядков превосходящей теплопроводность обычных жидкостей.

Пары калия его сплавов с натрием могут быть использованы как рабочие тела для транспортных энергетических установок, так как эти материалы отличаются низкими температурами плавления и кипения, а также высокими критическими параметрами этих металлов и большими значениями теплот парообразования.

Низкий потенциал ионизации атомов калия, как и других щелочных металлов, определяет его использование в газоразрядных приборах.

Широкое применение в народном хозяйстве получила калийная селитра — одно из самых ценных минеральных удобрений. Ее также используют при производстве пороха, так как в отличие от натривой селитры она практически не гигроскопична. Большое промышленное значение имеет гидроксид калия. В технике его получают в основном электролизом раствора KCl . Большую часть гидроксида калия транспортируют в виде концентрированных растворов (примерно 50 %-ных). Выпариванием раствора получают твердый КОН. Калиевый щелок

применяют главным образом при производстве мыла как поглотитель диоксида углерода. В мыловаренном и стекольном производствах, а также при крашении, отбелке и отмывке шерстяных изделий широко используют карбонат калия K_2CO_3 .

1.4. РУБИДИЙ [1—35, 61, 64, 67]

Общие сведения и методы получения

Рубидий (Rb) — серебристо-белый металл. Относится к группе щелочных; его ближайшие аналоги — цезий, калий, натрий. Распространенность в земной коре $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ (по массе). Элемент получил название от латинского *tubidus* по цвету спектральных линий (красный, темно-красный), обнаруженных в 1861 г. Бунзеном и Киргофом при исследовании щелочных металлов.

Рубидий не образует собственных минералов и является типичным рассеянным элементом. Как изоморфная примесь входит в минералы калия и цезия (сильвинит, карналлит, микроклин, биотит, пусковит и др.). Концентрация рубидия в указанных минералах 0,02—0,09 %. Во многих горных породах отношение $K : Rb$ равно ~ 90 . Соли рубидия растворены в морской воде и в воде минеральных источников. Извлечение рубидия из различных минералов и руд представляет значительные трудности. Соли рубидия получают как побочные продукты при производстве солей лития, магния и калия.

В промышленности металлический рубидий получают в основном вакуумно-термическим восстановлением, воздействуя, например, на $RbCl$ кальцием или магнием при 600—700 °С в вакууме. Можно также получать металлический рубидий и электрохимическим способом, подвергая электролизу его расплавленные галогенидные соединения. При этом на жидком свинцовом катоде получают свинцоворубидиевый сплав, из которого металлический рубидий выделяют диссоциацией в вакууме. Небольшое количество рубидия высокой чистоты можно получить путем термического разложения азида при нагреве до 390—395 °С в вакууме.

В нашей стране рубидий в ампулах производят в соответствии с ТУ 48-05-25—70, содержание основного элемента не ниже 99,9 %, а содержание примесей остальных щелочных металлов в сумме не должно быть более 0,1 %. Известны три марки металлического рубидия повышенной чистоты

Марка	Rb, %, не менее	Примеси, %, не более			
		Na+K	Cs	Na+K+Cs	Fe
А	99,99	—	—	0,009	0,00005
Б	99,99	—	—	0,08	0,015
В	99,0	0,08	0,9	—	0,015

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 37, атомная масса 85,47 а. е. м., атомный объем $55,48 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Атомный радиус (металлический) 0,253 нм, ионный радиус Rb^+ 0,149 нм, ковалентный 0,216 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $4p^65s^1$. Элемент состоит из стабильного изотопа ^{85}Rb (72,15 %) и слабо радиоактивного изотопа

^{87}Rb (27,85 %), испускающего электроны с периодом полураспада $5 \cdot 10^{10}$ лет. Кроме того, искусственным путем получено свыше 20 малоустойчивых изотопов рубидия с атомной массой от 81 до 92. Изотопы с атомной массой менее 85 испускают позитроны (β^+ -лучи). Так, период полураспада изотопа ^{81}Rb , ^{82}Rb , ^{83}Rb соответственно равны 4,7; 6,3 ч и 83 дням. Изотоп с атомной массой выше 85 испускают электроны (β^- -лучи), период полураспада этих изотопов составляет несколько минут и даже секунд.

Рубидий кристаллизуется в о. ц. к. структуру, при комнатной температуре период решетки $a = 0,570$ нм. Энергия кристаллической решетки 86 мкДж/к моль. Потенциалы ионизации атома рубидия I (эВ): 4,176; 27,56; 40 эВ. Радиус иона Rb^+ 0,149 нм. Электроотрицательность 0,8. Работа выхода электронов $\phi = 2,16$ эВ.

Плотность. При комнатной температуре плотность рубидия ρ равна $1,532$ Мг/м³.

Изменение плотности рубидия ρ в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{Mг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{Mг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{Mг/м}^3$
300	1,5137	400	1,417	600	1,3397
312,65 (ТВ)	1,5087	450	1,4087	650	1,3167
312,65 (Ж)	1,4718	500	1,3857	700	1,2937
350	1,4547	550	1,3627	750	1,2707

При плавлении плотность рубидия снижается на 2,5 %.

Электрические и магнитные Удельная электрическая проводимость σ рубидия в зависимости от температуры:

T, K	113	273	298
$\sigma, \text{Mcm/м}$	40	8,65	7,9

Удельное электрическое сопротивление рубидия ρ в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{MКОм} \cdot \text{м}$	T, K	$\rho, \text{MКОм} \cdot \text{м}$	T, K	$\rho, \text{MКОм} \cdot \text{м}$
273,15	0,1125	350	0,2476	500	0,3796
300	0,1281	400	0,2906	550	0,4261
312,65 (ТВ)	0,1351	450	0,3345	600	0,4762
312,65 (Ж)	0,2153				

Температурный коэффициент электрического сопротивления рубидия в интервале температур 273—293 К $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. При плавлении электросопротивления рубидия возрастает в 1,6 раза.

В термопаре рубидий — платина рубидий проявляет отрицательную валентность по отношению к платине при температуре горячего спая 173,16 К. В этом случае $E = +0,460$ мВ. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e = -8,26$ мкВ/К.

Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии рубидия $\sigma_{\text{max}} = 0,9$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,35 кэВ.

Постоянная Холла при комнатной температуре $R = -5,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Рубидий — парамагнитный металл, его магнитная восприимчивость $\chi = +0,198 \cdot 10^{-9}$ в интервале 303—373 К.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 39,49^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 686,04^\circ\text{С}$, характеристическая температура $\theta_D = 55 \text{ К}$. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 27,42 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{\text{субл}} = 930 \text{ кДж/кг}$. При плавлении происходит увеличение объема на $\Delta V = 22,58 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$, или $\Delta V = V_0 = 0,0274$. При повышении давления возрастает температура плавления рубидия, достигая 284°С при 8 ГПа; dT/dP изменяется в функции давления. При приложении давления 3,5 ГПа dT/dP равно 210 К/ГПа, а затем резко снижается и при 8 ГПа составляет всего 1 К/ГПа.

Удельная теплоемкость c_p рубидия для интервала температур 298 — $T_{\text{пл}}$ в среднем $c_p = 367,3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$. Зависимость удельной теплоемкости рубидия от температуры:

$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж/}$ $/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж/}$ $/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж/}$ $/(\text{кг} \cdot \text{К})$
273,15	345,3	312,65 (ТВ)	379,1	400	374,6
298,15	363,9	312,65 (Ж)	379,1	450	371,8
300	365,4	350	377,6	500	368,8
				550	365,4

Электронная теплоемкость рубидия $c_p^{\text{эл}} = [2,52 \text{ МДж/(моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$. Теплопроводность рубидия λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	7,5	20	293	323	493
$\lambda, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. .	400	150	35,6	31,41	34,35

Температурный коэффициент линейного расширения α у рубидия в интервале температур 273—303 равен $90 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Молярная энтропия s° рубидия в зависимости от температуры изменяется следующим образом:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500	2000
$s^\circ, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.	76,3	100,0	195,2	203,7	209,7

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T рубидия в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500	2000
$\Phi_T, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.	76,3	82,7	98,6	132,4	150,9

Изменение давления пара p упругости рубидия в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$. .	400	600	800	1000	1300
$p, \text{ Па}$. .	$16,38 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^2$	$15,3 \cdot 10^3$	$14,2 \cdot 10^4$	$11,05 \cdot 10^5$

Давление пара рубидия при температуре плавления (312,65 К) равно $15,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$

Поверхностное натяжение σ жидкого рубидия в зависимости от температуры:

T, K	$\sigma, \text{мН/м}$	T, K	$\sigma, \text{мН/м}$	T, K	$\sigma, \text{мН/м}$
313	92,63	500	81,6	700	69,8
350	90,4	550	78,6	750	66,8
400	87,5	600	75,7	800	63,9
450	84,5	650	72,7	850	60,9
				900	58,0

Поверхностная энергия кристаллического рубидия для гранн (110)
 $\nu = 75 \text{ мДж/м}^2$.

Динамическая вязкость η рубидия в зависимости от температуры:

T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$
312,65	6,43	500	3,23	700	2,18
350	5,35	550	2,87	750	2,02
400	4,37	600	2,58	800	1,89
450	3,70	650	2,36	850	1,78
				900	1,69

Кинематическая вязкость ν рубидия в зависимости от температуры:

T, K	$\nu \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$
312,65	43,68	500	23,28	700	16,83
350	36,75	550	21,02	750	15,93
400	30,51	600	19,27	800	15,18
450	26,29	650	17,93	850	14,56
				900	1,69

Сжимаемость рубидия $\kappa = 40,5 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) рубидия в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$
0,313	0,067	0,70	0,928	1,50	0,979
0,366	0,240	0,80	0,942	2,00	0,983
0,435	0,724	0,90	0,955	2,40	0,983
0,600	0,879	1,00	0,962		

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,1165	1,041	0,2750	0,790	0,80	0,087
0,1280	1,02	0,3434	0,465	0,90	0,086
0,1462	0,997	0,3800	0,216	1,00	0,091
0,1636	0,980	0,435	0,114	1,5	0,111
0,1875	0,962	0,60	0,096	2,0	0,157
0,2214	0,928	0,70	0,081	2,4	0,224

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	χ	λ , мкм	χ	λ , мкм	χ
0,1165	0,027	0,2750	0,075	0,80	2,195
0,1280	0,035	0,3434	0,136	0,90	2,548
0,1462	0,050	0,3800	0,346	1,00	2,886
0,1636	0,065	0,435	0,646	1,5	4,503
0,1875	0,081	0,60	1,404	2,0	6,034
0,2214	0,073	0,70	1,818	2,4	7,232

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Rb} - e \rightleftharpoons \text{Rb}^+$ при 298 К (25 °С), $\varphi_0 = -2,925$ В. Рубидий, как и остальные щелочные металлы, во всех соединениях проявляет степень окисления +1 и является одним из наиболее электроположительных элементов.

Рубидий отличается более высокой реакционной способностью, чем литий, натрий и калий: на воздухе металл мгновенно окисляется с воспламенением.

В ряду напряжений рубидий стоит далеко впереди водорода и вытесняет его из воды, образуя при этом сильное основание RbOH .

При пропускании сухого водорода над слегка нагретым рубидием образуется гидрид рубидия RbH с кристаллической решеткой типа NaCl , имеющий период $a = 0,6037$ нм; рентгеновская плотность $\rho = 2,59$ Мг/м³; теплота образования этого соединения $\Delta H_{\text{обр}} = 54,98$ кДж/моль.

При сгорании рубидия в токе воздуха образуется соединение RbO_2 — супероксид рубидия; теплота образования $\Delta H_{\text{обр}} = 28,47$ кДж/моль, кристаллическая решетка типа CaC_2 .

Оксид рубидия Rb_2O может быть получен при термическом распаде супероксида по схеме $\text{RbO}_2 \rightarrow \text{Rb}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Rb}_2\text{O}$, который начинается при нагреве RbO_2 до температур, превышающих 397 °С. Rb_2O имеет кристаллическую решетку типа CaF_2 , период $a = 0,674$ нм, рентгеновская плотность 4,05 Мг/м³.

Гидроксид рубидия RbOH можно получить при взаимодействии Rb_2O с H_2 при слабом нагревании, он хорошо растворим в воде и спирте. Плавится при 574 К (301 °С), кристаллизуется в решетку типа NaCl с периодом $a = 0,697$ нм. Теплота образования RbOH $\Delta H_{\text{обр}} = 105,85$ кДж/моль, плотность 3,2 Мг/м³.

Хлорид рубидия $RbCl$ получают взаимодействием карбонатов с соляной кислотой, хорошо растворим в воде.

Карбид рубидия Rb_2C_2 может быть получен при взаимодействии рубидия с ацетиленом по реакции $2Rb + 2H_2C_2 \rightarrow 2RbHC_2 + H_2$. Кислый ацетирид рубидия при слабом нагреве распадается на карбид и ацетилен. Карбид рубидия обладает высокой химической активностью, самовоспламеняется в среде CO_2 и SO_2 . При взаимодействии карбида рубидия с водой происходит взрыв, причем металл сгорает, а углерод выделяется в виде угля.

Нитрид рубидия Rb_3N может быть получен при взаимодействии паров рубидия с азотом. Это соединение крайне неустойчиво и от малейшего сотрясения может взорваться. Азид рубидия RbN_3 можно получить по схеме: $Rb_2CO_3 + 2HN_3 \rightarrow 2RbN_3 + CO_2 + H_2O$. Азид рубидия хорошо растворяется в воде.

Известен сульфид рубидия Rb_2S , теплота образования которого составляет $\Delta H_{обр} = 600,38$ кДж/моль. Rb_2S имеет кристаллическую решетку типа CaF_2 с периодом $a = 0,765$ нм.

С переходными и тугоплавкими металлами рубидий не взаимодействует и металлических соединений не образует. Со своими аналогами, в частности калием, рубидий образует непрерывные твердые растворы, а с натрием и цезием — эвтектические смеси. Металлические соединения рубидия обнаружены в системах $Cd-Rb$, $Hg-Rb$, $Au-Rb$ и др. (например, $RbCd_{13}$, Rb_3Hg_4 , $RbHg_2$, $RbHg_9$). Соединение Au_2Rb (аурид рубидия), можно синтезировать в токе аргона при $200-225^\circ C$.

Области применения

Металлический рубидий применяют в гидридных топливных элементах. Он входит в состав металлических теплоносителей для ядерных реакторов, используется для изготовления высокоэффективных фотоэлектронных умножителей, в вакуумных радиолампах — в качестве геттера и для создания положительных ионов на нитях накала. Рубидий входит в состав смазочных материалов, применяемых в реактивной и космической технике. Смесь хлоридов рубидия и меди используют при изготовлении термометров для измерения высоких температур ($380-390^\circ C$). Лампы низкого давления с парами рубидия служат источниками резонансного излучения; пары рубидия также используют в лазерах в чувствительных магнитометрах, необходимых при космических и геофизических исследованиях.

1.5. ЦЕЗИЙ [1—35, 61, 64, 68]

Общие сведения и методы получения

Цезий (Cs) — золотисто-желтый металл, наиболее тяжелый и наиболее электроположительный из всех щелочных металлов, не считая франция. Относится к группе редких элементов. Открыт в 1860 г. Р. Бунзеном и Г. Кирхгофером при изучении спектра осадка, оставшегося после упаривания минеральных вод Дюркгеймского источника. Были обнаружены спектральные линии, особенно яркие в синей области. По цвету этих линий (от латинского caesius — голубой) элемент получил свое название.

Содержание цезия в земной коре $3,7 \cdot 10^{-4} \%$. Из-за большой химической активности в свободном виде в природе не встречается, присутствует в качестве незначительных примесей в горных породах. В сотых и тысячных долях процента цезий обнаружен в базальтах, гранитах, диабазе, нифелинах, полевых шпатах, известняках, глинистых сланцах.

Известны два минерала, в которых превалирует цезий. Это поллуцит и авогадрит. Первый имеет промышленное значение. В среднем в поллуците содержится от 29 до 37 % Cs_2O ; по своей природе этот минерал относится к алюмосиликату цезия.

Авогадрит, получивший свое название по имени итальянского физика Авогадро — очень редкий минерал. Представляет собой борофторид калия (K, Cs) $[BF_4]$, в котором калий частично изоморфно замещен цезием. Состав минерала непостоянен. Содержание $CsBF_4$ в отдельных случаях может достигать 20 %, но обычно составляет 9—10 %.

Получение металлического цезия связано с рядом трудностей, обусловленных прежде всего высокой химической активностью элемента. Поэтому, в частности, металлургические процессы приходится проводить либо в вакууме, либо в среде аргона, так как из-за присутствия влаги или газообразных примесей (кислород, азот или диоксид углерода) снижается выход металла, создается опасность самовозгорания, а также ухудшается качество металла. Большие трудности возникают и при выборе коррозионностойких материалов для аппаратного оформления процесса получения чистого цезия. Применяют следующие методы производства цезия: электрохимический, вакуумтермическое восстановление, вакуумтермическое разложение солей.

Электрохимический метод в настоящее время используют мало из-за высоких значений потенциалов разложения галогенидов (потенциал разложения $CsCl$ при $700^\circ C$ составляет 3,68 В). Кроме того, определенные ограничения в развитие этого метода вносит низкая температура кипения цезия и его высокая растворимость в солевом расплаве. Так, при $650^\circ C$ в расплаве $CsCl$ растворяется до 7,2 % Cs. Это сильно снижает выход по току, а следовательно, способствует удорожанию всего процесса в целом.

Основной метод получения металлического цезия — вакуумтермическое восстановление. Следует отметить прямой способ получения цезия путем нагрева в вакууме при $900^\circ C$ смеси измельченного природного поллуцита с кальцием или алюминием при соотношении компонентов 1 : 3. При этом методе из сырья удается извлечь до 85 % Cs.

Метод вакуумтермического разложения солей имеет ограниченное применение и его используют только для получения особо чистого металла в небольших количествах.

В нашей стране цезий производят трех марок А, Б, В:

Марка	Cs, %, не менее	Na+K, %, не более	Rb, %, не более	Na+K+Rb, %, не более	Fe, %, не более
А	99,99	—	—	0,009	0,00005
Б	99,9	—	—	0,08	0,015
В	99,0	0,08	0,9	—	0,015

Цезий в ампулах производится согласно ТУ 48-05-26—70 с массой от 1 до $3 \cdot 10^{-6}$ кг или от 3 до $200 \cdot 10^{-6}$ кг, допустимое отклонение в массе металла не более $\pm 10\%$ от номинала.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 55, атомная масса 132,905 а. е. м., атомный объем $67,84 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус (металлический) 0,274 нм, ионный радиус Cs^+ 0,165 нм, ковалентный

0,235 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома цезия $5p^66s^1$. Цезий состоит целиком из стабильного изотопа ^{133}Cs . Получено более 20 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 123 до 144, из этих изотопов наиболее устойчив ^{135}Cs , имеющий период полураспада $3,0 \cdot 10^6$ года.

Цезий при комнатной температуре обладает о. ц. к. структурой с периодом $a=0,6141$ нм; энергия кристаллической решетки 79 мкДж/кмоль. Потенциалы ионизации атома цезия I (эВ): 3,893; 25,1; 34,6. Электроотрицательность 0,7. Работа выхода электронов $\phi=1,81$ эВ. Работа выхода электронов для различных граней монокристалла цезия: $\phi=1,9$ эВ для гранн (100), $\phi=2,25$ эВ для грани (110), $\phi=1,80$ эВ для грани (111).

Плотность. Плотность цезия в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{Mg/m}^3$	T, K	$\rho, \text{Mg/m}^3$	T, K	$\rho, \text{Mg/m}^3$	T, K	$\rho, \text{Mg/m}^3$
4	2,13	500	1,723	850	1,523	1200	1,311
293	1,9039	550	1,694	900	1,495	1250	1,277
300	1,888	600	1,666	950	1,466	1300	1,243
301,55	1,887 (тв)	650	1,637	1000	1,438	1350	1,209
301,55	1,836 (ж)	700	1,609	1050	1,409	1400	1,174
350	1,809	750	1,580	1100	1,377	1450	1,138
400	1,780	800	1,552	1150	1,344	1500	1,102
450	1,752						

При плавлении плотность цезия снижается на 2,6 %.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость цезия σ в зависимости от температуры:

T, K	80	273	293
$\sigma, \text{Mcm/m}$	21,8	5,52	4,81

Удельное электрическое сопротивление ρ цезия в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{mcm} \cdot \text{m}$	T, K	$\rho, \text{mcm} \cdot \text{m}$	T, K	$\rho, \text{mcm} \cdot \text{m}$
80	0,046	400	476,6	700	838,7
273,15	0,1830	450	534,8	750	908,9
300	0,2125	500	592,6	800	984,6
301,66 (тв)	0,2142	550	650,9	850	1067
301,55 (ж)	0,3568	600	710,7	900	1056
350	0,4169	650	793,2		

При плавлении электросопротивление цезия возрастает в 1,66 раза.

Температурный коэффициент электрического сопротивления цезия в интервале температур 273—291 К равен $\alpha=6,0 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

В термопаре цезий — платина при температуре горячего спая 373,16 К развивается т. э. д. с. $E=1,5$ мВ. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e=+0,2$ мкВ/К. Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии цезия σ_{max} равно 0,72 при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,4 кэВ.

Постоянная Холла цезия при 268 К равна $R = -7,8 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Магнитная восприимчивость цезия χ равна $+0,22 \cdot 10^{-9}$ для твердого состояния и $+0,2 \cdot 10^{-9}$ для жидкого.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 28,39$ °С, температура кипения $t_{кип} = 670$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 39,2$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 16,05$ кДж/кг. Удельная теплота сублимации, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{субл} = 589,2$ кДж/кг. Удельная теплота испарения цезия при нормальном давлении $\Delta H_{исп} = 494$ кДж/кг. При плавлении происходит увеличение объема на $\Delta V = 12,71 \cdot 10^{-6}$ м³/кг, или $\Delta V/V_0 = 0,026$.

Удельная теплоемкость цезия в интервале $273 - T_{пл} \cdot c_0 = 236$ Дж/(кг·К).

Зависимость теплопроводности λ цезия от температуры:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
298	19,0	573	20,8	873	20,5
373	19,3	673	21,05	973	18,95
473	20,2	773	20,7		

Температурный коэффициент линейного расширения цезия при 273 К $\alpha = 97 \cdot 10^{-6} \text{К}^{-1}$.

Малярная энтропия цезия s° в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	84,4	120,5	200,8	209,2	215,2	220,1

Приведенный термодинамический потенциал цезия Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	84,4	90,8	108	140,4	158,4	170,3

Давление пара цезия p в зависимости от температуры:

T, K	400	600	800	1000	1200	1400
$p, \text{Па}$	$36,98 \cdot 10^{-2}$	$5,46 \cdot 10^2$	$1,99 \cdot 10^4$	$16,38 \cdot 10^4$	$67,3 \cdot 10^4$	$18,3 \cdot 10^5$

Давление пара цезия при температуре плавления 301,55 К равно $2,5 \cdot 10^{-6}$ Па.

Поверхностное натяжение σ жидкого цезия при температуре плавления (301,55 К) равно 60,0 мН/м, а в зависимости от температуры изменяется следующим образом:

T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	T, K	$\sigma, \text{мН}/\text{м}$
350	69,2	550	59,5	750	49,9
400	66,7	600	57,1	800	47,5
450	64,3	650	54,7	850	45,1
500	61,9	700	52,3	900	42,7

Поверхностная энергия кристаллического цезия для грани {110} $\nu = 68$ мДж/м².

Динамическая вязкость η цезия в зависимости от температуры:

T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$
301,55	6,76	500	3,18	700	2,16
350	5,27	550	2,83	750	2,02
400	4,30	600	2,56	800	1,89
450	3,65	650	2,34	850	1,78

Кинематическая вязкость ν цезия в зависимости от температуры:

T, K	$\nu \cdot 10^3, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^3, \text{м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^3, \text{м}^2/\text{с}$
301,55	36,8	500	18,46	700	13,44
350	29,13	550	16,70	750	12,75
400	24,16	600	15,35	800	12,17
450	20,83	650	14,29	850	11,70

Оптические. Отражательная способность цезия (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{мкм}$	$n_D, \%$
0,302	1,8	0,610	64,3	1,77	94,5
0,365	9,0	0,885	78,5	2,04	96,1
0,400	21,1	1,345	89,4	2,17	96,5
0,513	53,5	1,52	92,0	2,42	97,1

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{мкм}$	n	$\lambda, \text{мкм}$	n	$\lambda, \text{мкм}$	n
0,297	0,833	0,550	0,331	1,10	0,288
0,313	0,755	0,650	0,281	1,50	0,197
0,365	0,584	0,750	0,271	2,00	0,095
0,435	0,489	0,90	0,269	2,50	0,132
0,546	0,308				

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{мкм}$	χ	$\lambda, \text{мкм}$	χ	$\lambda, \text{мкм}$	χ
0,297	0,176	0,550	0,861	1,10	2,41
0,313	0,210	0,650	1,16	1,50	3,28
0,365	0,267	0,750	1,55	2,00	4,50
0,435	0,400	0,90	2,00	2,50	5,43
0,546	0,875				

Механические свойства

Цезий обладает крайне низкими механическими характеристиками. Модуль нормальной упругости E при комнатной температуре равен 1,7 ГПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Cs} - e \rightleftharpoons \text{Cs}^+ \varphi_0 = -2,923 \text{ В}$. В соединениях проявляет степень окисления +1.

Цезий — один из наиболее электроположительных металлов. Химически очень активен, что обусловлено малым сродством к электрону, легкостью отдачи валентного электрона. В ряду напряжений цезий расположен далеко впереди водорода и вытесняет его из воды, образуя при этом сильное основание CsOH . Цезий самовоспламеняется на воздухе.

При нагреве цезия в струе водорода образуется гидрид цезия CsH , имеющий кристаллическую решетку типа NaCl с периодом $a = 0,6376 \text{ нм}$, рентгеновская плотность $3,41 \text{ Мг/м}^3$. Гидрид цезия — солеобразующее соединение, содержащее анион H^- . Теплота образования CsH при 298 К (25°C) $\Delta H_{\text{обр}} = 56,24 \text{ кДж/моль}$. Гидрид цезия — чрезвычайно химически активное вещество, воспламеняется на воздухе, содержащем следы влаги, а также в среде хлора и фтора, при нагревании диссоциирует с образованием водорода и цезия. Давление паров диссоциации достигает атмосферного при 304°C .

При сгорании цезия в токе воздуха образуется соединение CsO_2 — супероксид цезия. Теплота его образования $\Delta H_{\text{обр}} = 243,1 \text{ кДж/моль}$, кристаллическая решетка типа CaC_2 . Оксид цезия CsO получается при термическом распаде супероксида по схеме $\text{CsO}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}$ выше $400\text{—}410^\circ\text{C}$. CsO_2 имеет кубическую кристаллическую решетку типа CaF_2 с плотностью $4,15 \text{ Мг/м}^3$. Гидроксид цезия CsOH можно получить при взаимодействии Cs_2O с водородом при слабом нагреве.

Соединение CsCl устойчиво, плавится без разложения при 645°C . Кристаллическая решетка — кубическая типа CsI с периодом $a = 0,411 \text{ нм}$.

Соединения цезия с углеродом можно разделить на две группы: ацетилрид цезия Cs_2C_2 — продукт замещения атомов водорода цезием в ацетилене и соединение цезия, имеющее формулу C_nCs .

Нитрид цезия Cs_3N представляет собой малоустойчивый, серовато-зеленый или синий порошок; очень гигроскопичен, воспламеняется на воздухе, при нагревании взрывается с выделением азота.

Азид цезия CsN_3 — желтовато-белые и бесцветные кристаллы с температурой плавления в глубоком вакууме 326°C (599 К). Нагрев CsN_3 в глубоком вакууме выше температуры плавления — до 387°C — приводит к его разложению на металл и азот.

Сульфид цезия обычно представляет собой кристаллогидрат $\text{Cs}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Безводный моносульфид цезия — темно-красный порошок с кристаллической решеткой типа CaF_2 .

Моносилицид кремния CsSi — компактная масса желтого цвета с плотностью при комнатной температуре $3,48 \text{ Мг/м}^3$. CsSi самопроизвольно воспламеняется на воздухе, а при взаимодействии с водой взрывается.

При взаимодействии с металлами, в том числе и щелочными, цезий образует сплавы и металлические соединения. С рубидием и калием цезий дает непрерывные твердые растворы, с натрием — эвтектические смеси, а при взаимодействии с литием наблюдается несмешиваемость в жидком и твердом состояниях.

Известно соединение цезия с кадмием CsCd_{13} , имеющее кубическую структуру и обладающее сверхпроводящими характеристиками. Соеди-

нения Cs_3Bi и Cs_3Sb характеризуются высокой фотоэлектрической чувствительностью; на диаграммах состав — свойство эти соединения имеют сингулярные точки. Известно соединение $AuCs$, характеризующееся полупроводниковыми свойствами.

С остальными металлами, особенно тугоплавкими, цезий не взаимодействует ни в твердом, ни в жидком состоянии.

Области применения

Цезиевые фотоэлементы пригодны к эксплуатации в широком интервале спектра и отличаются большой чувствительностью. По сравнению с селеновыми они обладают рядом преимуществ и прежде всего отсутствием инерции. Цезиевые фотоэлементы и фотоумножители применяются в телевидении, радиолокации, звуковом кино, в приборах для автоматического контроля различных процессов, радиотехнике. Светочувствительность цезия предопределила еще одну область его применения — в люминесцентных трубках и экранах различного типа и назначения. Ряд соединений цезия используется в инфракрасной спектроскопии, в оптических приспособлениях для приборов ночного видения и др. Цезий имеет исключительно важное значение для развития современной электроники, оптики, радиохимии и других областей техники. Общий расход этого металла, однако, невелик и измеряется обычно несколькими сотнями килограммов в год, так как расход цезия на изготовление одного фотоэлемента 0,1—0,01 г.

1.6. ФРАНЦИЙ [1—35, 91]

Общие сведения и методы получения

Франций (Fr) — самый тяжелый из щелочных металлов. Существование его в природе было предсказано еще в 1869—1870 гг. Д. И. Менделеевым, который оставил вакантное место для этого элемента в IА подгруппе в 7-м периоде системы. Экспериментально это было подтверждено спустя 70 лет.

В 1939 г. М. Перей при изучении продуктов распада ^{235}U обнаружила короткоживущий β -активный изотоп с периодом полураспада 21,8 мин. Было показано, что указанный изотоп является искомым щелочным металлом. В 1946 г. он получил название франций в честь родины его первооткрывательницы.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер франция 87, атомная масса 223 а. е. м., атомный объем $95,49 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус (металлический) 0,280 нм, ионный радиус Fr^+ 0,186 нм.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома $6p^67s^1$. Стабильного изотопа франций не имеет. В настоящее время известно более 20 радиоактивных изотопов франция с атомной массой от 203 до 229 и периодами полураспада от тысячных долей секунды до 21,8 мин. Наибольшим периодом полураспада обладает изотоп ^{223}Fr . Франций, как и его ближайший аналог цезий, кристаллизуется в о. ц. к. структуру. Потенциалы ионизации атома франция J (эВ): 3,98; 22,5; 33,5. Электроотрицательность 0,7. Работа выхода электронов $\phi = 1,8$ эВ.

Плотность. При комнатной температуре плотность франция 2,44 Мг/м³.

Электрические. Удельное электрическое сопротивление ρ франция при 291 К равно 0,450 мкОм·м.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 26,84^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип} = 677^\circ\text{C}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 9,385$ кДж/кг, удельная теплота сублимации, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{субл} = 309,7$ кДж/кг. Удельная теплоемкость франция при 298 К $c_p = 136,53$ Дж/(кг·К).

Молярная энтропия s° франция в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$	94,2	117,6	207,2	215,6	221,7	226,8

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$	94,2	100,6	119,6	150,4	167,5	178,9

Давление пара p франция в зависимости от температуры:

T, K	218	248	289	346	434
$p, \text{Па}$	$12,95 \cdot 10^{-8}$	$12,95 \cdot 10^{-6}$	$12,95 \cdot 10^{-4}$	$12,95 \cdot 10^{-2}$	12,95

Давление паров франция при температуре его плавления 300 К равно 2,933 кПа.

Химические свойства

Франций не имеет долгоживущих изотопов, поэтому он не может быть синтезирован в достаточном количестве и химические свойства его изучены только на индикаторных образцах. По химическим свойствам франций весьма близок к рубидию и цезию. Гидроксид, фторид, хлорид, нитрид, сульфат и сульфид франция хорошо растворяются в воде. Сам металл растворим в соляной, серной, азотной, уксусной, плавиковой и щавелевой кислотах.

Области применения

Учитывая исключительно малую распространенность франция в природе, трудно указать конкретные области его применения. Имеются сведения, что франций используется в радиохимических определениях актиния, а также в медицине при диагностике некоторых заболеваний.

1.7. МЕДЬ [1—35, 69, 70—74]

Общие сведения и методы получения

Медь (Cu) — металл, имеющий в компактном виде в зависимости от способа изготовления и примесей красно-коричневый и светло-розовый цвет, в диспергированном состоянии (порошок) — кирпично-красный цвет.

Один из первых металлов, которые человек стал применять для технических целей. Найденные в Египте древнейшие изделия из самородной меди относятся к пятому тысячелетию до н. э. Латинское название меди *cuprum* связано с островом Кипр, где уже в III в. до нашей эры были медные рудники и выплавлялась медь.

Содержание меди в земной коре 0,01 % (по массе). Чаше, чем другие металлы, встречается самородная медь, однако такие руды срав-

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕДИ, % (ГОСТ 859—78)

Способ изготовления меди	Марка меди	Cu+Ag не менее	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	O ₂	Zn	P
--------------------------	------------	-------------------	----	----	----	----	----	----	----	---	----------------	----	---

Катоды

Катодная	МВЧк	99,993	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006	0,0005	0,0005	—	0,0007	0,0005
	М00к	99,99	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	—	0,001	0,001
	М0к	99,95	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002
	М0ку	99,97	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,015	0,001	0,001
	М1к	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	0,05	0,004	—

Слитки и полуфабрикаты

Бескислородная	М00б	99,99	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,005
	М0б	99,97	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002
	М1б	99,95	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002
Катодная переплавленная	М1у	99,90	0,0005	0,002	0,001	0,005	0,002	0,004	0,001	0,004	—	0,004	—
	М1	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	—	0,004	—
	М1р	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	0,01	0,005	—
Раскисленная	М1ф	99,9	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	—	0,005	—
	М2р	99,7	0,002	0,005	0,101	0,05	0,2	0,1	0,05	0,01	0,01	—	>0,002—0,012
	М3р	99,5	0,003	0,05	0,05	0,05	0,2	0,03	0,05	0,01	0,01	—	>0,03—0,16
Огневого рафинирования	М2	99,7	0,002	0,005	0,01	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01	0,07	—	>0,005—0,06
	М3	99,5	0,003	0,05	0,01	0,05	0,2	0,05	0,05	0,01	0,08	—	>0,005—0,06

Примечания. 1. Содержание отдельных примесей, не указанных в таблице, в меди марок МВЧк, М00к и М00б, а также содержание газов в меди марки М00б устанавливается по соглашению изготовителя и потребителя.

2. Массовая доля серебра в меди марок М0к, М1к, М0б, М1у и М1 не должна превышать 0,003 %, а в меди марки М0ку — 0,002 %. По требованию потребителя медь марок М0б, М1у и М1 изготавливают с массовой долей серебра не более 0,0025 %.

3. В марках меди, предназначенных для электротехнических целей, определяют только содержание меди и электрическое сопротивление (электропроводность).

Для полуфабрикатов из меди марок М06, М16 и М1 электрическое сопротивление отожженной проволоки при температуре 20 °С не должно превышать 0,01724 Ом·мм²/м (17,24·10⁻⁹ Ом·м) или электропроводность должна быть не менее 58 м/Ом·мм²; для полуфабрикатов из меди марок М1р и М1, предназначенных для отдельных видов продукции, в которых допускается повышенное электросопротивление, удельное электрическое сопротивление не должно превышать 0,01754 Ом·мм²/м (17,54·10⁻⁹ Ом·м) или электропроводность должна быть не менее 57 м/Ом·мм², для полуфабрикатов из меди марок М006 и М1у удельное электрическое сопротивление не должно превышать 0,01706 (17,06·10⁻⁹ Ом·м) или электропроводность должна быть не менее 58,6 м/Ом·мм². Медь марок М1 и М1р, предназначенная для электротехнических целей, дополнительно обозначается буквой Е.

В марках меди, предназначенных для длительного хранения, определяют все примеси, указанные в таблице.

4. По соглашению сторон допускается изготовление меди М06 с массовой долей кислорода не более 0,002 %, содержание же кислорода в меди марок М1 и М1у — по ГОСТ 193—67 и 5.1073—71.

5. По требованию заводов по обработке цветных металлов и электротехнической промышленности медь марки М0к изготавливают с содержанием серы не более 0,003 %. Для электротехнической промышленности в меди марки М1у массовая доля серы не должна превышать 0,003 %, а в меди марки М06 для эмальпроводов — не выше 0,002 %.

6. Знак «тире» в таблице означает, что данная примесь не нормируется.

нительно редки и в настоящее время из них добывают не более 5 % Cu. Самородная медь, обычно очень чистая, содержит лишь небольшие примеси серебра и железа, следы свинца, еще реже следы ртути и золота. Кроме того, очень часто в самородной меди присутствуют включения оксида (I) меди.

Медь входит в состав более чем 200 минералов, однако лишь немногие из них (приблизительно 40) имеют промышленное значение. Важнейшие минералы, входящие в состав медных руд,— халькозин, или медный блеск; халькопирит, или медный колчедан; малахит.

Медные руды — комплексное сырье, помимо меди, содержащее цинк, никель, молибден, кобальт и, кроме того, серу, селен, теллур, индий, германий, свинец, гадолиний, а также серебро и золото. В настоящее время перерабатываются руды, содержащие от 0,7 до 3 % меди.

Производство меди основано на переработке сульфидных и окисленных медных руд. Более 80 % меди получают пирометаллургическим методом, остальные 20 % — методом гидрометаллургии. При пирометаллургическом методе руды предварительно обогащают, а затем концентрат подвергают собственно пирометаллургическому переделу, состоящему из обжига, плавки и конвертирования. Получаемую черновую медь подвергают огневому или электролитическому рафинированию.

Гидрометаллургическая переработка состоит в выщелачивании руды для перевода меди в раствор с последующим осаждением ее из раствора. Гидрометаллургическим методом перерабатывают главным образом бедные окисленные руды и самородную медь. Выщелачиванию подвергают руду в мелкораздробленном состоянии. Реагентами процесса служат обычно раствор серной кислоты или аммиачные растворы. Осаждение меди из ее сернокислых растворов, полученных в результате выщелачивания, производится электролитическим способом (электролиз с нерастворимыми анодами) или цементацией (осаждение железом).

При выщелачивании аммиачными растворами после разложения их острым паром медь выделяется в виде CuO. Цементационная медь и медь, полученная разложением аммиачных растворов, поступает на рафинирование или переработку на специальные заводы.

Химический состав меди, выпускаемой

нашей промышленностью в виде катодов, слитков (в том числе вайер-барсов), полуфабрикатов — см. табл. на с. 62.

Удельное электрическое сопротивление проволоки из меди марок М00к, М0Ку и М1К, применяемой для электротехнических целей при 20 °С, не должно превышать 0,01724 мкОм·м (удельная электрическая проводимость не менее 58,0 МСм/м).

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 29, атомная масса 63,54 а. е. м., атомный объем $7,21 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,128 нм, ионный радиус 0,098 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $3d^{10}4s^1$. Потенциалы ионизации атомов I (эВ): 7,73; 20; 29, медь имеет г. ц. к. решетку с периодом $a=0,36148$ нм. Энергия кристаллической решетки 342 мкДж/кмоль. Координационное число 12, межатомное расстояние 0,255 нм. Электроотрицательность 1,9.

Природная медь состоит из смеси двух стабильных изотопов с массовыми числами 63 (69,1 %) и 65 (30,9 %). Получены радиоактивные изотопы ⁵⁸Сu, ⁵⁹Сu, ⁶⁰Сu, ⁶¹Сu, ⁶²Сu, ⁶⁴Сu, ⁶⁶Сu, ⁶⁷Сu, ⁶⁸Сu с периодами полураспада от 0,18 с до 58,5 ч. Из искусственных радиоактивных изотопов в качестве меченых атомов используют ⁶¹Сu (период полураспада 3,3 ч) и ⁶⁴Сu (период полураспада 12,8 ч). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов атомов меди $3,59 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi=4,40$ эВ, а для расплавленной меди $\phi=5,5$ эВ.

Плотность. Плотность меди ρ зависит от ее чистоты и способа производства. Плотность технически чистой меди 8,9—8,94 Мг/м³, а особо чистой (более 99,99 % Сu) — 8,96 Мг/м³. Плотность жидкой меди 8,03 Мг/м³. Изменение плотности чистой меди с увеличением температуры (в интервале температур 293—1356 К) можно подсчитать по формуле $\rho(T) = \rho_0 - R_p(T - T_0)$, где $\rho_0 = 8,96$ Мг/м³; $R_p = (0,000564 \div 0,000574)$ Мг/(м³·К); $T_0 = 293$ К. Плотность жидкой меди в интервале температур 1356—2860 К можно подсчитать по формуле: $\rho(T) = (9,077 \div 8,06) \cdot 10^{-4} T$ Мг/м³. Изменение плотности при плавлении 4,1 %.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость меди чистотой 99,99 % при 293 К $\sigma=58,8$ МСм/м, а при 73 К $\sigma=200$ МСм/м. Электрическая проводимость меди заметно не изменяется под влиянием висмута, свинца, серы, селена и теллура, сильно снижается под влиянием незначительных количеств мышьяка, а также сурьмы.

Электросопротивление в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	273	293	1356	1773 (ж)
$\rho, \text{ мкОм} \cdot \text{ м}$	0,0155	0,0168	0,210	0,2462

Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв}=2,1 \div 2,2$. Температурный коэффициент удельного электросопротивления при 298—398 К $\alpha=4,33 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. при 298 К составляет $e=1,7$ мкВ/К, в жидкой фазе при 1356 К $e=+15$ мкВ/К. Постоянная Холла при комнатной температуре $R=-0,52 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл, а при 800 К $R=-0,58 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Магнитная восприимчивость при 296 К $\chi=-0,0860 \cdot 10^{-9}$, а жидкой (чистота 99,9 % Сu) $\chi=0,097 \cdot 10^{-9}$.

Наибольшее значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max}=1,14$, при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,60 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл}=1083$ °С, температура кипения $t_{кип}=2573$ °С, характеристическая температура θ_D 345 К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}$ 239 кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп}=4790$ кДж/кг. Удельная теплоемкость меди при 293 К при постоянном давлении $c_p=384,2$ Дж/(кг·К),

а жидкой (при температуре плавления) 495 Дж/(кг·К). Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [0,688 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$. Теплопроводность λ при 293 К равна 397 Вт/(м·К), при температуре 1356 К 165,6 Вт/(м·К).

Зависимость теплопроводности λ от температуры (чистота 99,999 %):

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
2	523,5	100	481,3	300	401,2
5	1487,0	150	428,4	350	397,2
20	2518,0	200	413	400	393,7
50	1189,5	250	406,0		

Теплопроводность меди заметно не изменяется под влиянием висмута, свинца, серы, селена, сильно понижается под влиянием незначительных количеств мышьяка, алюминия, снижается под влиянием сурьмы.

Температурный коэффициент линейного расширения при 293 К $\alpha = 16,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Изменение α в зависимости от температуры (чистота 99,999 %):

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$
5	0,0024	20	0,23	400	17,58
7	0,01062	40	2,28	600	18,92
10	0,0294	60	5,40	800	20,09
13	0,06322	100	10,33	1000	22,1
15	0,9634	200	15,18	1200	24,5
				1300	27,0

Температурный коэффициент объемного расширения при 293 К $\beta = 49,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, в диапазоне 293—1356 К: $\beta = (45,0 + 0,016 T) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, где β — коэффициент объемного расширения, К^{-1} ; T — температура, К.

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры.

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	33,39	44,8	65,28	87,19	96,20	103,24	215,53

Поверхностное натяжение при 1083 °С $\sigma = 1351 \text{ мН}/\text{м}$.

Поверхностная энергия $\nu = 1115 \text{ мДж}/\text{м}^2$, для грани (100) $\nu = 1060$, а для (111) $\nu = 926 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Энергия дефекта упаковки 67 МДж/м².

Давление пара p в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
700	$31,066 \cdot 10^{-15}$	1000	$82,22 \cdot 10^{-8}$
800	$38,514 \cdot 10^{-12}$	1100	$30,968 \cdot 10^{-6}$
900	$97,804 \cdot 10^{-10}$		

Давление пара при температуре плавления $p = 50,47 \text{ мПа}$.

Энергия активации самодиффузии в интервале 1135—1330 К $E = 205 \text{ КДж}/\text{моль}$.

Параметры взаимной диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) некоторых элементов в меди:

Диффундирующий элемент	T К	Образующаяся фаза	D_0 , м ² /с	E , кДж/моль
H	—	Твердый раствор	$5,6 \cdot 10^{-8}$	38,52
Be	—	То же	$2,32 \cdot 10^{-8}$	117,23
Si	—	»	$3,7 \cdot 10^{-6}$	167,47
S	1403—1673	Жидкая фаза	$3,44 \cdot 10^{-7}$	28,85
S	1073—1273	Твердый раствор	$8,24 \cdot 10^{-5}$	196,78
Mn	973—1348	То же	$5 \cdot 10^{-5}$	192,59
Fe	973—1343	»	$1,4 \cdot 10^{-4}$	216,88
Co	973—1348	»	$1,93 \cdot 10^{-4}$	226,51
Ni	973—1348	»	$2,7 \cdot 10^{-4}$	236,55
Zn	878—1323	»	$3,4 \cdot 10^{-5}$	190,92
Ge	952—1288	»	$3,97 \cdot 10^{-5}$	187,5
As	1083—1328	»	$2 \cdot 10^{-5}$	176,6
Rh	1023—1328	»	$3,3 \cdot 10^{-4}$	242,5
Pd	1080—1328	»	$1,71 \cdot 10^{-4}$	227
Ag	973—1173	»	$1,3 \cdot 10^{-6}$	161,6
Cd	998—1223	»	$9,35 \cdot 10^{-5}$	191,34
In	1023—1343	»	$1,3 \cdot 10^{-4}$	193
Sn	973—1189	»	$1,0 \cdot 10^{-4}$	190,5
Sb	873—1273	»	$3,4 \cdot 10^{-5}$	175,85
Au	—	»	$1 \cdot 10^{-5}$	187,99
Tl	1058—1269	»	$7,1 \cdot 10^{-5}$	181,29

Оптические свойства Спектральный коэффициент излучения гладкой поверхности при 773—1373 К $\epsilon_\lambda = 0,12$, длина волны $\lambda = 0,65$ нм; для жидкой неокисленной меди коэффициент излучения $\epsilon_\lambda = 0,15$, а длина волны $\lambda = 0,65$ нм

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ для полированной меди (угол падения ~ 0):

λ , мкм	n_D	λ , мкм	n_D	λ , мкм	n_D
0,251	25,9	0,420	32,7	0,600	71,8
0,305	25,3	0,450	37,0	0,650	80,0
0,326	24,9	0,500	43,7	0,700	83,1
0,385	28,6	0,550	47,7	0,800	86,6
				1,00	90,1

Показатель преломления n в зависимости от длины волны (пленка толщиной 0,025—0,050 мкм):

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,188	0,94	0,4	1,08	1,087	0,36
0,249	1,37	0,496	1,22	1,215	0,48
0,301	1,40	0,6	0,35	1,610	0,76
0,397	1,32	0,821	0,26	1,937	1,09
				2,4	

Механические свойства

	Сu мягкая	Сu твердая
Временное сопротивление σ_B , МПа	220—240	400
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	70	340
Относительное удлинение δ , %	50	8
Относительное сужение ψ , %	75	35
Сопротивление срезу $\tau_{ср}$, МПа	150	210
Твердость НВ, МПа	450	1100

Временное сопротивление литой меди при сжатии $\sigma_B^{сж} = 1540$ МПа.

Микротвердость электролитической меди (99,95 % Cu) при 20 °C $H_\mu = 760$ МПа, а при 300 °C — 535—545 МПа.

Механические свойства меди (99,95 % Cu) при низких температурах:

Медь	t , °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	
Электролитическая холоднокатаная	20	410	375	8,4	51,5	
	—78	423	408	12	56,6	
	—183	455	420	11,2	61,2	
То же, горячекатаная	20	212	50	55	70	
	—20	236	50	56,2	70	
	—60	255	54	57,3	67	
	—77	263	50	57,2	68	
	20	271	175	37,5	77	
То же, закаленная	—253	310	214	60	75	
	То же, отожженная (отжиг при 700 °C, 30 мин)	20	240	38	50,5	71,4
		—78	291	100	50	73,6
M0, отожженная	—183	365	87	50,5	83,3	
	20	220	60	48	76	
	—10	224	62	40	78	
	—40	236	64	47	77	
	—80	270	70	47	74	
	—120	288	75	45	70	
	—180	408	80	58	77	
M2, отожженная	18	230	51	52	70	
	0	236	51	52	69	
	—30	237	54	48	69	
	—80	263	61	47	67	
	M2, холодноотянутая (наклеп 93 %)	20	468	—	1,1	57
0		486	—	1,8	56	
—20		487	—	1,2	56	
—30		493	—	1,9	54	
—60		506	—	2,0	58	
M2, холодноотянутая (наклеп, 73 %)		20	411	—	2,0	57
	0	419	—	2,1	57	
	—20	429	—	2,0	57	
	—30	435	—	3,0	57	
	—60	449	—	4,0	57	
	Медь техническая, отожженная и закаленная с 800 °C в воде	—17	240	—	29	70
—196		380	—	41	72	
—253		460	—	48	74	

Механические свойства полуфабрикатов (не менее):

Вид полуфабриката	Состояние	$\sigma_{в'}$ МПа	δ , %	ГОСТ
Листы:				
холоднокатаные	Мягкие	200	30	ГОСТ 495—70
	Твердые	300	3	ГОСТ 495—70
горячекатаные				
Лента толщиной 0,35 мм	—	200	30	ГОСТ 495—70
Трубы прессованные из меди М1 диаметром 30×17 мм	Мягкая	200	30	ГОСТ 1173—70
	Мягкие	210	35	ГОСТ 617—64 ТУ 48-21-78—72
Прутки тянутые диаметром 5—40 мм	Мягкие	200	38	ГОСТ 1535—71
	Твердые	270	6	ГОСТ 1535—71
Прутки катаные 35×100 мм	—	250	8	ГОСТ 1535—71
Прутки прессованные 14×120 мм	—	200	30	ГОСТ 1535—71

Скорость звуковых волн, м/с: продольных $c_l=4730$; поперечных $c_t=2300$. Удельное акустическое сопротивление Z_s , МПа·с/м.

Ударная вязкость меди КСУ=1570—1765 кДж/м².

Модуль нормальной упругости E в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	—180	0	100	200	300	600	800	900
E , ГПа	138	132	128	124	118	96	78	70

Модуль сдвига $G=42,400$ ГПа.

Предел ползучести в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	200	400
$\sigma_{пл}$, МПа	70	50	1,4

Предел выносливости σ_R при 10^8 циклов для мягкой меди равен 70 МПа, а для твердой 120 МПа.

Установлено, что долговечность меди в вакууме возрастает, причем понижение давления до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па приводит к увеличению долговечности на порядок; при дальнейшем увеличении вакуума до $1,33 \cdot 10^{-6}$ Па долговечность практически не изменяется.

Типичные механические свойства меди (99,95 % Cu) при комнатной температуре (прутки прессованные):

Состояние	E , ГПа	$\sigma_{в}$	$\sigma_{0,2}$	S_K^*	δ_{10}	ψ	$\sigma_{в}^{сж}$	$\tau_{ср}$	HV	σ_R^{**}	KCU , кДж/м ²
		МПа			%		МПа				
Мягкие (отжиг 700 °С, 30 мин)	110	240	80	60	50	75	1500	150	450	80	160— 180
Твердые (наклеп 25 %)	120	400	350	—	6	35	—	200	959	100	—

* Сопротивление разрушению при растяжении.

** Предел выносливости (σ_R) определялся на базе 10^8 циклов.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Cu} - 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ $\varphi_0 = 0,34$ В а реакции $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ $\varphi_0 = 0,52$ В. В соединениях проявляет степени окисления +1, +2, +3 (реже).

Медь обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью в атмосферных условиях при комнатной температуре. Коррозионная стойкость меди, как правило, тем выше, чем чище медь. Наиболее вредные примеси — кислород, сера, висмут, свинец и железо. Сухой воздух и влага при комнатной температуре порознь не действуют на медь, но во влажном воздухе, содержащем CO_2 , на поверхности меди образуется зеленая пленка основного карбоната. При нагреве на воздухе выше 185°C медь покрывается слоем оксида (I) меди Cu_2O , который при 1025°C переходит в оксид (II) меди CuO .

При нагревании медь растворяется в серной и азотной кислотах, а также в аммиаке.

Влажный хлор взаимодействует с медью при обычной температуре, образуя CuCl_2 , хорошо растворимую в воде. Медь легко соединяется с другими галогенами. Особое сродство проявляет медь к сере и селену. С водородом, азотом и углеродом медь не реагирует даже при высоких температурах.

Примеси, присутствующие в меди и попадающие в нее при плавке, сильно влияют на физические и технологические свойства.

Алюминий повышает коррозионную стойкость и резко снижает окисляемость меди при комнатной и повышенной температурах.

Висмут в твердом состоянии практически в меди нерастворим.

Свинец практически не растворяется в меди в твердом состоянии. Сурьма растворима в меди в твердом состоянии; при температуре эвтектики 645°C растворяется до 9,5 % Sb . С понижением температуры растворимость ее резко уменьшается.

Кислород мало растворим в меди в твердом состоянии. При кристаллизации кислород выделяется в виде эвтектики медь — оксид (I) меди, располагающейся по границам зерен, что служит причиной хрупкости и хладноломкости меди при холодной деформации. При повышении содержания кислорода заметно снижаются пластичность и коррозионные свойства меди, а также затрудняются процессы пайки, сварки, лужения и плакирования. При содержании более 0,1 % O_2 медь легко разрушается при горячей обработке давлением.

Водород значительно растворим в твердой и жидкой меди; с понижением температуры растворимость снижается.

Железо растворяется в меди в твердом состоянии незначительно.

Мышьяк растворим в меди в твердом состоянии до 7,5 %.

Сера хорошо растворяется в жидкой меди; в твердой меди растворимость снижается до нуля.

Фосфор ограниченно растворим в меди в твердом состоянии. При 700°C растворимость достигает 1,3 %, а при 200°C снижается до 0,4 %.

Селен в твердом состоянии в меди растворяется менее 0,1 %. При затвердевании селен выделяется в виде Cu_2Se .

Теллур незначительно растворим в меди в твердом состоянии (около 0,01 %). Электрохимический эквивалент 0,32938 мг/Кл.

Технологические свойства

Температура литья $1150\text{--}1230^\circ\text{C}$. Линейная усадка при литье в кокиль 2,1 %, жидкотекучесть (литье в песок) 35 см.

Медь высокопластична в отожженном состоянии, при обработке дав-

лением выдерживает без промежуточных отжигов обжатие до 85—95%. Вакуумная плавка улучшает пластичность меди.

Температура прессования 800—950 °С, температура горячей прокатки 820—860 °С. Температура полного отжига 500—700 °С, а отжига для уменьшения остаточных напряжений 180—230 °С. В качестве травителя полуфабрикатов после отжига применяют 10 %-ный водный раствор H_2SO_4 . Атмосферой для светлого отжига бескислородной меди служат водород, инертный газ, пары воды, смесь углекислого газа и оксида углерода, смесь азота с 2—3 % H_2 . Для светлого отжига технической меди, содержащей 0,02—0,03 % O_2 , используют пары воды при отсутствии веществ, вызывающих ее диссоциацию, смесь азота с 2—3 % водорода. Качество меди можно улучшить применением вакуума при горячей деформации.

Температура рекристаллизации в зависимости от чистоты меди составляет 257—377 °С. Медь лучше обрабатывается резанием в деформированном состоянии. Хорошо поддается сварке и пайке. Коэффициент трения меди в паре со сталью со смазкой (веретенное масло № 2) составляет 0,011, а без смазки 0,43.

Небольшие количества висмута (0,005 %) вызывают разрушение меди при горячей обработке давлением. При повышенном содержании висмута медь становится хрупкой и в холодном состоянии. Присутствие свинца вызывает разрушение меди при горячей обработке давлением, сера заметно снижает пластичность при горячей и холодной обработке давлением, фосфор повышает жидкотекучесть и оказывает положительное влияние при сварке, селен и теллур улучшают обрабатываемость резанием.

Области применения

Широкое применение меди в промышленности обусловлено ее высокой электрической проводимостью, пластичностью, хорошей коррозионной устойчивостью, теплопроводностью, хорошими литейными качествами и др. Из цветных металлов медь уступает по уровню потребления только алюминию. Основные потребители меди и ее соединений в развитых странах:

- а) электротехника и электроника (обмотки в электромашинах, провода, кабели, в частности, кабели для подземных линий высокого напряжения, шины, детали в телеграфных, телефонных и радио-телевизионных аппаратах, печатные схемы);
- б) машиностроение (теплообменники, криогенные установки, опреснительные установки);
- в) транспорт (детали и узлы вагонов, тепловозов, судов, самолетов, сигнальных устройств);
- г) бытовая техника (стиральные машины, конденсаторы, часы и др.);
- д) строительные материалы (фитинговая арматура, декоративные украшения);
- е) химическая промышленность (катализаторы, краски и др.);
- ж) сельское хозяйство (ядохимикаты).

Широкое техническое применение получили сплавы меди с цинком (латуни), оловом, алюминием, кремнием, свинцом, бериллием (оловянные и специальные бронзы), никелем (мельхиор, константан, нейзильбер, монельметалл), марганцем (манганины) и другие более сложные сплавы.

Значительно также применение меди в качестве легирующей добавки в сплавы на алюминиевой основе (дуралюмин и др.). Используется медь и в качестве легирующей присадки железным сплавам

для улучшения их свойств. Присадка меди к конструкционным сталям повышает их предел текучести, коррозионную стойкость и увеличивает закаляемость.

1.8. СЕРЕБРО [1—35, 75, 76, 198]

Общие сведения и методы получения

Серебро (Ag) — благородный металл с красивым блеском. Известно с глубокой древности. Наряду с золотом и медью является одним из первых металлов, которые познал человек.

Латинское название *argentum* (блеск, блестящий) серебро получило примерно во II—III в. до н. э.

Содержание серебра в земной коре $10^{-5}\%$ (по массе). Наряду со своими аналогами по подгруппе медью и золотом серебро встречается в самородном состоянии. Самородное серебро чаще всего содержит примеси золота и ртути, реже примеси сурьмы, висмута, меди, мышьяка, платины. Из минералов самородного серебра можно указать кюстелит (до 10 % Au), кончсбергит (до 5 % Hg), бордозит (до 30 % Hg), анимикит (до 11 % Sb), чилениит (до 5 % Bi) и др. Основные минералы, в которых серебро присутствует в связанном состоянии: аргентит (серебряный блеск) Ag_2S , кераргирит (роговое серебро) $AgCl$, полибазит $(Ag, Cu)_2S$, пираргирит Ag_3SbS_3 , прустит Ag_3AsS_3 , стефанит Ag_5S_4 , бромирит $AgBr$.

Однако большого промышленного значения серебряные руды не имеют. Основную массу серебра (до 80 %) получают при комплексной переработке свинцовоцинковых, а также медных руд.

Из свинцовых руд серебро получают двумя способами. По первому способу из расплава свинец — серебро выделяется свинец, а оставшийся сплав эвтектического состава, содержащий $\sim 2\%$ Ag, подвергают окислительной плавке, в процессе которой свинец удаляется в виде глета.

По второму способу расплав свинца с серебром обрабатывают цинком, который обладает большим сродством к серебру. Продукты взаимодействия цинка с серебром в виде пены всплывают на поверхность; при понижении температуры эта пена затвердевает и легко отделяется от расплава. Затем из пены сначала отгоняют цинк и отделяют серебро от оставшегося свинца окислительной плавкой (купелнрованием).

В случае медных руд серебро извлекают из анодного шлама при электролитическом рафинировании черновой меди. Из бедных серебром руд, не используемых для получения свинца или меди, в настоящее время почти всюду серебро извлекают методом цианидного выщелачивания. При этом методе соединения серебра обрабатывают цианидами щелочных металлов, в результате чего образуются комплексные цианиды и серебро переходит в раствор. Из этого раствора серебро выделяется введением цинка. Полученное рассмотренными выше методами серебро всегда содержит немного золота, а также медь.

Рафинирование серебра проводят или методом аффинажа или электролитическим методом. При первом методе неочищенное серебро растворяют в кипящей серной кислоте. Серебро переходит в раствор в виде сульфата, а золото в виде порошка осаждается на дно ванны. Серебро восстанавливают из раствора медью или железом.

В настоящее время более широко используется метод электролитического рафинирования в слабом растворе азотной кислоты или нитрата серебра. Из неочищенного серебряного анода можно получить кристаллическое серебро чистотой 99,95 %.

Основная продукция из серебра и его сплавов стандартизирована

(марки, сортамент, технические требования, методы анализа, химический состав):

ГОСТ 6836—72. Серебро и серебряные сплавы; ГОСТ 9724—61. Порошок серебряный; ГОСТ 13638—68 Серебро. Методы спектрального анализа; ГОСТ 5.1214—72. Аноды серебряные; ГОСТ 19.738—74. Припой серебряные Марки.

Состав серебра по ГОСТ 6836—72:

Марка	Ag, %, не менее	Примеси, % не более				
		Pb	Fe	Sb	Bi	всего
Ср999,9	99,99	0,003	0,004	0,001	0,002	0,01
Ср999	99,1	0,003	0,04	0,002	0,002	0,1

По ОСТ 48-78—75 изготавливают серебро в слитках марок СрА-1 ($\geq 99,99\%$ Ag) и СрА-2 ($\geq 99,98\%$ Ag). Символ СрА означает серебро аффинированное, а цифра при символе — степень его чистоты, например 0 — особую чистоту, 1 — высокую, 2 и 3 — повышенную. Марки серебряных порошков по ГОСТ 9724—61 обозначают символом П — порошок, С — серебро и цифрой, характеризующей гранулометрический состав.

Физические свойства

Атомные характеристики Атомный номер 47, атомная масса 107,869 а. е. м., атомный объем $10,27 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный (металлический) радиус 0,1442 нм, ионный радиус Ag⁺ 0,133 нм, ковалентный 0,141 нм. Электронная конфигурация внешней электронной оболочки атома $4d^{10} 5s^1$. Электроотрицательность 1,9.

Значения потенциалов ионизации I (эВ) : 7,574; 21,8; 36,10. При атмосферном давлении серебро обладает г. ц. к. решеткой, при комнатной температуре $a = 0,40862$ нм. Энергия кристаллической решетки 290 мкДж/кмоль. Радиус междоузлий октаэдрических 0,106 нм, тетраэдрических 0,032 нм. Природное серебро состоит из двух стабильных изотопов ¹⁰⁷Ag и ¹⁰⁹Ag, процентное содержание которых соответственно равно 31, 35 и 48,65. Известно более 20 искусственных радиоактивных изотопов с атомной массой от 102 до 115 и периодами полураспада от нескольких десятков до сотен тысяч секунд. Из этой группы изотопов наибольшие периоды полураспада имеют изотопы ¹¹⁰Ag и ¹⁰⁵Ag, соответственно равные 270 и 40 дням. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $63 \cdot 10^{-28}$ м².

Плотность ρ чистого серебра, деформированного и подвергнутого полному отжигу, равна 10,49 Мг/м³. В результате холодной обработки давлением плотность уменьшается и составляет для холодотянутой проволоки 10,434 Мг/м³. При нагревании до 973, 1073 и 1173 К плотность соответственно составляет 9,89, 9,8 и 9,72 Мг/м³.

Плотность жидкого серебра при различных температурах:

T, K	1273	1323	1373	1423	1473	1523
$\rho, \text{Мг/м}^3$	9,25	9,2	9,17	9,15	9,1	9,0

Плотность серебра при температуре плавления составляет 9,346 Мг/м³, при температуре кипения 8,244 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ серебра в зависимости от температуры:

$T, K \dots \dots \dots 53 \quad 273 \quad 473 \quad 773$
 $\sigma, \text{MCM/m} \dots \dots \dots 200 \quad 62,0 \quad 35,1 \quad 21,1$

Удельное электрическое сопротивление ρ серебра в зависимости от температуры:

$T, K \dots \dots \dots 53 \quad 273 \quad 473 \quad 773$
 $\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м} \dots \dots 0,005 \quad 0,0162 \quad 0,0285 \quad 0,0475$

В более широком интервале температур наблюдаются следующие соотношения:

T, K	ρ_T/ρ_{273}	T, K	ρ_T/ρ_{273}	T, K	ρ_T/ρ_{273}
1,3	0,0068	195	0,684	673	2,710
20,4	0,0100	373	1,4098	773	3,168
81	0,207	473	1,8293	1073	4,62
90	0,226	573	2,2626	1173	5,14

Температурный коэффициент электрического сопротивления α серебра при 273 К равен $4,10 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$. При переходе из твердого состояния в жидкое удельное электросопротивление увеличивается почти в два раза и продолжает возрастать при дальнейшем повышении температуры:

$T, K \dots \dots 1233,5 \text{ (тв)} \quad 1233,5 \text{ (ж)} \quad 1273 \quad 1373 \quad 1473 \quad 1573$
 $\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м} \dots \dots 0,084 \quad 0,166 \quad 0,170 \quad 0,182 \quad 0,194 \quad 0,205$

Абсолютная т. э. д. с. серебра положительна и в большой степени зависит от чистоты материала. В интервале $0-900^\circ\text{C}$ она выражается уравнением. $E = 1,42 + 0,00338t + 0,0000081t^2$, где t — температура, $^\circ\text{C}$. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. при различных температурах:

$T, K \dots \dots 273 \quad 373 \quad 473 \quad 573 \quad 673 \quad 773 \quad 873 \quad 973 \quad 1073$
 $e, \text{мкВ/К} \dots \dots 1,42 \quad 1,81 \quad 2,42 \quad 3,16 \quad 4,07 \quad 5,13 \quad 6,73 \quad 7,75 \quad 9,31$

Термопара платина — серебро в зависимости от температуры обладает следующим значением т. э. д. с.:

T, K	$E, \text{мВ}$	T, K	$E, \text{мВ}$	T, K	$E, \text{мВ}$
73	-0,14	473	1,77	873	8,41
173	-0,35	573	3,05	973	10,75
273	0	673	4,57	1073	13,36
373	0,74	773	6,36	1173	16,20

Отрицательное значение т. э. д. с. означает, что ток от платины протекает к серебру. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. жидкого серебра при 1234 К $e = +9 \text{ мкВ/К}$.

Постоянная Холла серебра при комнатной температуре $R = -0,9 \times 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$; при 800 К $R = -0,98 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Серебро — диамагнитный металл. Его удельная магнитная восприимчивость отрицательна и составляет при комнатной температуре $\chi = -0,181 \cdot 10^{-9}$. С изменением температуры магнитная восприимчивость практически не изменяется. В жидком состоянии магнитная восприимчивость серебра ничтожно мала; при холодной обработке давлением снижается. Работа выхода электронов $\phi = 4,3$ эВ. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max} = 1,5$ при ускоряющем напряжении первичных электронов $0,800$ кэВ.

Тепловые и термодинамические Температура плавления $t_{\text{пл}} = 960,34$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 2167$ °С; характеристическая температура $\theta_D = 225,3$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 104,6$ кДж/кг, удельная теплота сублимации, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{\text{субл}} = 2640$ кДж/кг. При плавлении происходит увеличение объема на $\Delta V = 5,33 \cdot 10^{-6}$ м³/кг, или $\Delta V/V_0 = 0,052$. С увеличением давления температура плавления серебра возрастает и при 6 ГПа достигает 1588 К; $dT/dP = 60$ К/ГПа. Атомную теплоемкость [Дж/(кг·К)] серебра высокой чистоты можно рассчитывать по формуле $c_p^{\text{ат}} = (0,055401 + 0,14414 \times 10^{-4} T - 0,16212 \times 10^{-8} T^2) \times 451,53544$.

Это выражение справедливо для интервала температур 273—1073 К. В интервале 273— $T_{\text{пл}}$ среднее значение $c_p = 237$ Дж/(кг·К). Электронная теплоемкость серебра $c_p^{\text{эл}} = [6,8 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ серебра высокой чистоты в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	3	15	42	273	300	600	900
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. .	501,5	3330,5	1052,0	453,0	432,5	410,7	388,8

Температурный коэффициент линейного расширения α серебра высокой чистоты в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
5	0,0177	40	6,0	700	22,3
7	0,0386	100	16,0	900	24,3
10	0,112	160	17,0	1000	25,5
12	0,1988	300	18,8	1100	27,2
15	0,4084	500	20,5		

Молярная энтропия s° серебра в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. . .	42,69	56,09	75,47	97,15	106,19	217,17

Давление насыщенного пара p серебра в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
800	$12,94 \cdot 10^{-8}$	1024	$12,94 \cdot 10^{-4}$	1436	12,94
898	$12,94 \cdot 10^{-6}$	1191	$12,94 \cdot 10^{-2}$	1876	$12,94 \cdot 10^2$

Давление паров серебра при температуре плавления (1233,5 К) $34,23 \cdot 10^{-2}$ Па. Поверхностное натяжение жидкого серебра при 1253 К $\sigma = 930$ мН/м. Поверхностная энергия кристаллического серебра $\nu = 890$ мДж/м² для гранн (100), $\nu = 781$ мДж/м² для грани (111), энергия дефекта упаковки 18 мДж/м².

Динамическая вязкость η серебра в зависимости от температуры:

T, K	1293	1373	1463	1528	1593	1693
$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$	3,69	3,34	2,89	2,52	2,41	2,18

Параметры самодиффузии серебра (поликристалл) в интервале 773—1123 К: предэкспоненциальный множитель $D_0 = 0,895 \cdot 10^{-4}$ м²/с; энергия активации $E = 192,17$ кДж/моль

Параметры взаимной диффузии — предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E (основной элемент серебро; образующаяся фаза — твердый раствор):

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$
O	685—1135	$2,72 \cdot 10^{-6}$	46
Fe	1020—1223	$52 \cdot 10^{-4}$	315,2
Co	1020—1316	$104 \cdot 10^{-4}$	250,0
Ni	1020—1223	$20 \cdot 10^{-4}$	230,0
Cu	1033—1168	$5,94 \cdot 10^{-9}$	103,0
Ru	1066—1218	$180 \cdot 10^{-4}$	275,0
Pd	1008—1312	$9,57 \cdot 10^{-4}$	238,8
Sb	712—1215	$0,160 \cdot 10^{-4}$	160,4
Te	1023—1223	$0,47 \cdot 10^{-4}$	162,8
Xe	773—1073	$3,6 \cdot 10^{-2}$	157,0
Au	490—674	$5,3 \cdot 10^{-8}$	29,8

Оптические. Спектральный ϵ_λ и интегральный ϵ_T коэффициенты излучения:

Состояние металла	Коэффициент излучения (гладкая поверхность)	T, K
—	$\epsilon_\lambda = 0,05$ ($\lambda = 0,65$)	773—1023
Неокисленный, жидкий	$\epsilon_\lambda = 0,07$ ($\lambda = 0,65$)	—
Неокисленный	$\epsilon_T = 0,02$	373
—	$\epsilon_T = 0,035$	773
Окисленный	$\epsilon_T = 0,021—0,036$	383—1173

Отражательная способность серебра в области видимых длин воли 95 %, в области инфракрасных 98 %, а в ультрафиолетовой области 10 % при длине волны 0,31 мкм. При выдержке на воздухе отражательная способность серебра падает. Наибольшей отражательной способностью обладает серебро, нанесенное в вакууме на стекло

Отражательная способность серебра (n_D) в зависимости от длины волны λ (электролитическое полирование):

λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %
0,251	34,1	0,420	86,6	0,700	95,4
0,288	21,2	0,450	90,5	0,800	96,8
0,305	9,1	0,500	91,3	1,0	97,0
0,326	14,6	0,550	92,7	2,0	97,8
0,357	74,5	0,600	92,6	3,0	98,1
0,385	81,4	0,650	94,7	4,0	98,5
				9,0	98,7

Показатель преломления серебра в n в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,188	1,07	0,397	0,05	1,087	0,04
0,199	1,14	0,496	0,05	1,215	0,09
0,249	1,31	0,617	0,06	1,393	0,13
0,301	1,34	0,821	0,04	1,610	0,15
				1,937	0,24

Примечание. Пленка толщиной 0,25—0,5 мкм. Поликристалл.

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	χ	λ , мкм	χ	λ , мкм	χ
0,188	1,21	0,397	2,07	1,087	7,80
0,199	1,28	0,496	3,09	1,215	8,83
0,249	1,39	0,617	4,15	1,393	10,10
0,301	1,96	0,821	5,73	1,610	11,85
				1,937	14,08

Механические свойства

Прочностные и пластические свойства серебра в большой степени зависят от его чистоты, предшествующей механической обработки и режимов последующего отжига. На временное сопротивление серебра большое влияние оказывает не только температура и продолжительность последующего отжига, но и степень предшествующей холодной пластической деформации. С увеличением степени деформации временное сопротивление после отжига возрастает.

Характеристики прочности и пластичности серебра после отжига при 600 °С, 1 ч: $\sigma_B = 127 \div 156$ МПа; $\sigma_{0,2} = 25 \div 27$ МПа; $\delta = 40 \div 60$ %; $\psi = 90$ %; $E = 72 \div 75$ ГПа; $G = 26 \div 27$ ГПа; $HV = 255 \div 256$ МПа.

При повышении температуры модуль нормальной упругости E снижается и при 700 °С составляет $\sim 0,5$ его значения при комнатной температуре.

Модуль сдвига G в зависимости от температуры:

$T, ^\circ\text{C}$	27	130	225	399	590	655	811
$G, \text{ГПа}$	26,78	25,99	23,93	21,38	15,59	14,22	10,39

Коэффициент Пуассона серебра $\nu=0,38$. Сжимаемость серебра $\kappa=1,01 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Химические свойства

В большинстве соединений серебро проявляет степень окисления +1, известны соединения со степенью окисления +2 и +3.

В химическом отношении серебро малоактивный металл, нормальный электродный потенциал реакции $\text{Ag} - e \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ $\varphi_0=0,799 \text{ В}$. В ряду напряжений серебро расположено значительно дальше водорода. Соляная и разбавленная серная кислоты на него не действуют. Растворяется серебро в азотной кислоте.

В атмосфере чистого сухого воздуха серебро не меняет вида. Оптическими исследованиями установлено, что на воздухе поверхность серебра покрывается тонкой пленкой оксида толщиной до 1,2 нм. При нагревании серебра в атмосфере кислорода до 300—400 °С образуется более толстая пленка оксида Ag_2O , имеющая темно-бурый цвет. При избыточном давлении кислорода (до 20 МПа) и повышенных температурах серебро может окислиться полностью. В твердом состоянии серебро практически не растворяет кислород. Напротив, в жидком серебре кислород растворяется хорошо. Поэтому при затвердевании серебра происходит выделение кислорода, иногда сопровождающееся разбрызгиванием металла.

Теплота образования Ag_2O из элементов $\Delta H_{\text{обр}}=53,14 \text{ кДж/моль}$.

Водород растворяется в жидком и твердом серебре. Равновесная концентрация водорода в твердом серебре пропорциональна парциальному давлению водорода в атмосфере. При повышении температуры растворимость водорода в твердом металле также возрастает. В 0,1 кг серебра чистотой 99,95 % при давлении водорода 98,1 кПа растворяется следующее его количество:

$t, ^\circ\text{C}$	600	700	800	900
$\text{H}_2 \cdot 10^6, \text{ м}^3$	0,019	0,025	0,036	0,046

Диффундирующий в нагретое серебро водород взаимодействует с растворенным в нем кислородом, частично восстанавливая оксиды, образованные различными примесями, что приводит к образованию водяного пара внутри металла. Выходящий на поверхность пар способствует возникновению на поверхности металла трещин и газовых пор («водородная» болезнь).

Азот не растворяется ни в жидком, ни в твердом серебре. Большое техническое значение имеет нитрат серебра—соль азотной кислоты, которая широко используется при производстве светочувствительных материалов. Нитрат серебра AgNO_3 очень хорошо растворяется в воде. При 20 °С в 100 г воды растворяется 222 г нитрата, а при 100 °С — 925 г. Известна серебряная соль азотистоводородной кислоты HN_3 — азид серебра AgN_3 — труднорастворимая в воде. Азид серебра при нагревании и особенно при ударе взрывается.

Цианид серебра AgCN выпадает в виде белого осадка при добавлении ионов CN^- к растворам солей серебра. В воде, а также в разбавленных сильных кислотах цианид серебра практически нерастворим. Из галогенидов серебра чрезвычайно легко растворим в воде фторид серебра, другие галогениды труднорастворимы.

Сульфид серебра, или сернистое серебро, Ag_2S выпадает в виде черного осадка при пропускании сероводорода в растворы солей серебра. Ag_2S — наиболее труднорастворимая соль серебра; теплота образования этой соли составляет $\Delta H_{\text{обр}} = 27,49$ кДж/моль.

В присутствии сероводорода H_2S серебро тускнеет в результате образования сернистого серебра. Скорость потускнения возрастает с увеличением влажности воздуха. Сульфидную пленку удаляют путем полирования или нагревания металла до 400°C ; при этой температуре сульфид серебра разлагается. Избежать потускнения серебра можно нанесением на его поверхность тонкого слоя лака. Хорошие результаты дает катодная пассивация серебра в растворах некоторых минеральных солей. Высокая коррозионная стойкость серебра объясняется главным образом его положением в ряду потенциалов и в меньшей степени способностью к образованию защитной пленки на поверхности. Высокое значение нормального электродного потенциала серебра предопределяет его высокую коррозионную стойкость в паре с такими металлами, как алюминий, хром, нержавеющая сталь.

Со своим ближайшим аналогом — золотом — серебро образует непрерывные твердые растворы; аналогичный тип взаимодействия наблюдается в системе серебро — палладий. При понижении температуры из непрерывных твердых растворов выделяются Pd_3Ag_2 и PdAg . В системе серебро — медь при 779°C и 40 % (ат) Cu образуется эвтектика; перитектический характер взаимодействия компонентов в системе серебро — платина. С рядом элементов V, VI, VII и VIII A подгрупп периодической системы — ванадием, танталом, вольфрамом, железом и иридием серебро не взаимодействует. Особенности взаимодействия серебра с такими тугоплавкими металлами, как гафний, ниобий, молибден, рений, не установлены. Большое число металлических соединений серебро образует с элементами II A подгруппы — бериллием, магнием, кальцием, стронцием и барием, а также с металлами III и IV A подгрупп — скандием, иттрием, лантаном, титаном и цирконием.

Технологические свойства

Серебро — металл, обладающий высокими технологическими свойствами. Оно легко поддается обработке и на холоду, и при нагреве.

Низкие значения предела текучести и высокая пластичность серебра обуславливают его большую склонность к глубокой вытяжке при комнатной температуре.

Области применения

Серебро широко применяется в различных отраслях народного хозяйства: химии, электротехнике, электронике, медицине, ювелирном деле и др. Большое практическое значение имеют сплавы серебра с медью, металлами платиновой группы и некоторые другие. Введение меди [3—50 % (по массе)] в серебро приводит к повышению его прочностных характеристик и сопротивления износу, при этом сохраняется также ряд важных электрофизических характеристик, например высокая электропроводность, присущая серебру.

Из сплавов серебра с медью изготавливают слаботочные контакты, ювелирные изделия, чеканят медали и т. д. ГОСТ 6836—72 регламентирует 12 марок сплавов серебра с медью.

Сплавы серебра с металлами платиновой группы — платиной и палладием — обладают очень высокой коррозионной стойкостью. В соответствии с ГОСТ 6836—72 поставляются два сплава серебра с платиной марок CrPl4 и CrPl12 , содержащие соответственно в среднем около

4 и 12 % Pt, а также два сплава серебра с палладием марок СрПд20 и СрПд40, содержание палладия в которых около 20 и 40 %.

Известно более 400 марок припоев на основе серебра, содержащих один, два и более легирующих элементов. Серебряные припои используют главным образом для низкотемпературной пайки сталей, медных, никелевых и титановых сплавов, а также изделий из тугоплавких и редких металлов. Припои на основе серебра обеспечивают хорошую смачиваемость паяных изделий при сравнительно низких температурах, высокую прочность и пластичность соединений, их хорошее сопротивление коррозии, возможность соединения разнородных металлов, наконец, возможность варьирования температуры пайки в пределах 650—1200 °С.

Серебро или его соединения применяют в химической промышленности в качестве катализаторов при получении ряда органических соединений. Соли серебра и прежде всего азотнокислое и хлорное серебро используют при изготовлении некоторых лекарственных препаратов, обладающих бактерицидными свойствами.

1.9. ЗОЛОТО [1—35, 77—80]

Общие сведения и методы получения

Золото (Au) — благородный металл желтого цвета с приятным блеском. Известно с древних времен (за 12 тыс лет до н. э.).

Среднее содержание золота в земной коре $(1 \div 6) \cdot 10^{-7}$ % (по массе).

Золото наряду с его ближайшими аналогами по группе медью и серебром относится к самородным металлам. Кроме того, известно до 20 минералов, содержащих, помимо золота, некоторые другие элементы, в том числе медь, железо, теллур, селен. Самородное золото чаще всего содержит до 10—15 % Ag. При более высоком содержании серебра (35—45 %) минерал становится серебристо-белым с зеленоватым оттенком; он носит название электрум. Практически ~97 % всего добываемого золота получают из самородного золота и лишь остальные ~3 % из его теллуридов, образующих минералы калаверит (AuTe₂), кренмерит (Au, Ag)Te, сильванит (AuAgTaTe₄) и петунит (AgAuTe₂). ГОСТ 6835—80 регламентирует химический состав золота и его сплавов с серебром, медью, платиной, палладием, а также примерные области применения золота и его сплавов. Согласно ГОСТ в СССР выпускают две марки золота следующего химического состава (по примесям), %:

Марка	Au, не менее	Pb	Fe	Sb	Bi	Всего
Зт999,9	99,99	0,003	0,004	0,001	0,002	0,01
Зл999	99,9	0,003	0,04	0,002	0,002	0,1

Характеристикой степени чистоты золота является его проба, которая отражает содержание этого металла в 1000 ч сплава. Так, проба 560 указывает, что данный образец содержит 56 % золота и 44 % примесей, которыми могут быть серебро, медь и другие металлы.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 79, атомная масса 196,967 а. е. м., атомный объем $10,2 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус (металличес-

кий) 0,144 нм, ионный радиус Au^+ 0,137 нм, ковалентный радиус 0,134 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома золота $5d^{10} 6s^1$. Природное золото состоит из стабильного изотопа ^{197}Au . Получено 20 радиоактивных изотопов с массовыми числами 184—196, 198—204 и периодами полураспада от нескольких секунд до 185 сут.

Золото — мономорфный металл, имеет г. ц. к. решетку с периодом $a=0,40785$ нм. Энергия кристаллической решетки 345 мкДж/кмоль. Электроотрицательность 2,4.

Потенциалы ионизации атома золота I (эВ): 9,223; 20,5. Работа выхода электронов $\phi=4,53$ эВ.

Плотность. При комнатной температуре плотность золота $\rho=19,299$ Мг/м³; при плавлении и последующем повышении температуры:

T, K	1337 (тв)	1337 (ж)	1373	1473	1573
$\rho, \text{Мг/м}^3$	18,474	17,361	17,221	17,099	16,95

Отношение $d\rho/dT$ для жидкого золота равно — 1,5 мг/(м³·К).

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ золота в зависимости от температуры:

T, K	73	293	673	1073
$\sigma, \text{МСм/м}$	167	43,5	12,8	8,35

Удельное электрическое сопротивление золота ρ в зависимости от температуры:

T, K	73	293	673	1073
$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	0,006	0,023	0,057	0,102

Температурный коэффициент электрического сопротивления золота в интервале 273—373 К равен $\alpha=3,70\cdot 10^{-3}\text{К}^{-1}$. При плавлении электрическое сопротивление золота возрастает в 2,08 раза.

В термопаре золото — платина золото проявляет отрицательную т. э. д. с. по отношению к платине при температуре горячего спая 173,2 К. В этом случае $E=-390$ мкВ. С повышением температуры т. э. д. с. меняет знак и при 373,2 К $E=+780$ мкВ. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e=+1,1$ мкВ/К.

Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии золота $\sigma_{\text{max}}=1,46$ и соответствует ускоряющему напряжению первичных электронов E_p , равному 0,75 кэВ. Постоянная Холла золота высокой чистоты при комнатной температуре $R=(-0,69\pm 0,0009)\times 10^{-10}$ м³/Кл, при 800 К $R=(-0,74\pm 0,0074)\cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Золото — диамагнетик; магнитная восприимчивость $\chi=-0,142\cdot 10^{-9}$ при 293 К.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=1064,2$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=2877$ °С, характеристическая температура $\theta_D=161,6$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=64,4$ кДж/кг, удельная теплота сублимации, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{\text{субл}}=1873$ кДж/кг. При плавлении происходит увеличение объема на $\Delta V=2,79\cdot 10^{-6}$ м³/кг, или $\Delta V/V=0,055$. При увеличении давления температура плавления золота возрастает и при 6,56 ГПа достигает 1565 К; $dT/dP=60$ К/ГПа. Удельная теплоемкость c_p золота значительно возрастает при повышении температуры: при 1 К $c_p=0,088$ Дж/(кг·К), а при 5 К 4,5 Дж/(кг·К). Средняя удельная теплоемкость золота в интервале 273—373 К составляет 130 Дж/(кг·К). Электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}}=[0,764 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)]\cdot T$.

Теплопроводность λ золота чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
2	1171	150	335	500	303,4
8	2805	273	310	700	289,7
30	795	373	310	1000	271,7

Температурный коэффициент линейного расширения при низких температурах описывается формулой $\alpha = aT + bT^3$:

T, K	5	7	9	11	13	15
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	0,0255	0,0753	0,1645	0,3062	0,5002	0,7652

При повышении температуры характер роста α существенно изменяется и при температурах $\sim 100 K$ становится практически линейным:

T, K	$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$
90	10,94	373	14,43	973	17,18
170	12,93	573	15,34	1173	18,74
293	14,0	773	15,88	1373	20,15

Молярная энтропия s° золота в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	47,38	60,73	79,75	100,96	109,4	115,9

Давление насыщенного пара p золота в зависимости от температуры:

T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$
1669	1,06	1762	3,72	1897	18,8
1705	1,76	1831	9,0	1930	31,0
				1966	47,58

Давление пара золота при температуре его плавления (1337 K) равно $24,32 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$.

Поверхностное натяжение σ жидкого золота при температуре плавления: $\sigma = 1140 \text{ мН}/\text{м}$, $d\sigma/dT = -0,52 \text{ мН}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Поверхностная энергия ν кристаллического золота $\nu = 1165 \text{ мДж}/\text{м}^2$ для грани (100) и $\nu = 1020 \text{ мДж}/\text{м}^2$ для грани (111). Энергия дефекта упаковки $52 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

Динамическая вязкость золота при температуре плавления $\eta = 5,0 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) золота:

Состояние материала	T, K	$D_0 \cdot 10^4, m^2/c$	$E, кДж/моль$
Поликристалл	—	0,091	174,59
Монокристалл	873—1227	0,031	164,96

Параметры взаимной диффузии элементов в золоте (по объему зерна)

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, m^2/c$	$E, кДж/моль$
H*	773—1113	$5,6 \cdot 10^{-8}$	23,61
Fe	973—1243	$8,2 \cdot 10^{-6}$	174,17
Co	973—1273	$6,8 \cdot 10^{-6}$	174,17
Ni	973—1273	$6,8 \cdot 10^{-6}$	175,85
Cu	973—1180	$0,105 \cdot 10^{-4}$	170,0
Pt	1076—1328	$7,6 \cdot 10^{-4}$	254,98
Hg	873—1303	$0,116 \cdot 10^{-4}$	156,7

Примечание. Образуется твердый раствор.

Оптические. Излучательная способность (спектральный ϵ_λ и интегральный ϵ_T коэффициенты излучения) золота:

Состояние металла	ϵ^*	$\lambda, мкм$	T, K
—	0,05—0,17	0,65	473—1273
Неокисленный, жидкий	0,22	0,65	—
Неокисленный	0,02**	—	373
»	0,03**	—	773

* Гладкая поверхность ** ϵ_T

Отражательная способность золота (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, мкм$	$n_D, \%$	$\lambda, мкм$	$n_D, \%$	$\lambda, мкм$	$n_D, \%$
0,251	38,8	0,420	29,3	0,700	92,3
0,288	34,0	0,450	33,1	0,800	94,9
0,305	31,8	0,500	47,0	2,0	96,8
0,326	26,6	0,550	74,0	4,0	96,9
0,357	27,9	0,600	84,4	9,0	98,0
0,385	27,1	0,650	88,9		

Примечание. Электролитическое полирование.

Показатель преломления золота n в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,188	1,28	0,397	1,47	1,087	0,27
0,199	1,33	0,496	1,04	1,215	0,35
0,249	1,33	0,617	0,21	1,393	0,43
0,301	1,53	0,821	0,16	1,610	0,56
				1,937	0,92

Примечание Пленка толщиной 0,025–0,05 мкм.

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	χ	λ , мкм	χ	λ , мкм	χ
0,188	1,19	0,612	3,27	1,937	13,78
0,199	1,25	0,821	5,08	3,0	17,6
0,249	1,63	1,087	7,15	4,0	23,2
0,301	1,89	1,216	8,145	6,0	34,5
0,397	1,95	1,393	9,52	8,0	44,0
0,496	1,83	1,610	11,21		

Механические свойства

Золото — малопрочный, легко деформируемый металл.

Временное сопротивление золота при комнатной температуре $\sigma_b = 135 \div 140$ МПа, относительное удлинение $\delta = 50$ %, НВ = 245 ÷ 250 МПа. Твердость по Виккерсу HV в зависимости от температуры:

T , °С	25	200	400	600	800	900
НВ, МПа	216	181	157	73,6	39,2	24,5

Микротвердость чистого золота при комнатной температуре 600 МПа; при нагреве снижается до 367 МПа при 300 °С и до 152 МПа при 400 °С. Модуль нормальной упругости E у золота высокой чистоты в зависимости от температуры:

T , °С	25	600	800	1000
E , ГПа	77,5	61,8	54	45

В процессе пластической деформации золото упрочняется очень слабо из-за большой склонности к рекристаллизации в процессе деформирования. Температура рекристаллизации близка к комнатной. Небольшие добавки (0,1–0,25 %) меди, серебра значительно повышают температуру рекристаллизации. Сжимаемость золота $\kappa = 0,617 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Наиболее характерная степень окисления золота +3; известны соединения золота со степенями окисления +1 и +2.

Золото — малоактивный в химическом отношении металл, нормаль-

ный электродный потенциал реакции $\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$ при 298 К $\varphi_0 = 1,498$ В. Для одновалентного золота $\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$, при нормальных условиях этот потенциал составляет 1,962 В. В ряду напряжений металлов золото располагается правее водорода, причем дальше всех остальных металлов. Поэтому в растворе соляной, серной и других кислот при отсутствии окислителей золото не растворяется. Хорошо растворяет золото смесь кислот, состоящая из 1 объема азотной кислоты и 3—4 объемов соляной («царская водка»). На воздухе золото не изменяет своего цвета и не взаимодействует с кислородом даже при нагревании до 400 °С. При обычных условиях поверхность золота покрыта тончайшим адсорбированным слоем кислорода, однако непосредственно, даже при нагреве, золото не соединяется не только с кислородом, но и с серой, и селеном.

Оксид Au_2O и оксид Au_2O_3 могут быть получены только косвенным путем.

С водородом золото не реагирует даже при высоких температурах. Однако летучие гидриды типа AuH образуются в небольших количествах и при обдувке золота струей водорода при температурах выше 1425 °С. Воздействуя на золото атомарным водородом, удается получить бесцветный твердый гидрид, который очень неустойчив. Водород крайне незначительно растворяется в твердом золоте. Максимальная растворимость при 900 °С составляет $\sim 8 \cdot 10^{-4}\%$.

При воздействии аммиака на водную суспензию Au_2O образуется соединение $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3$, которое после промывки разбавленной азотной кислотой переходит в $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В сухом состоянии оба соединения взрывоопасны.

Золото не реагирует с углеродом даже при высоких температурах. Соединение золота с этим элементом может быть получено косвенным путем — воздействием ацетилена на раствор тиосульфатного комплекса золота, при этом образуется желтый карбид Au_2C_2 , точнее ацетирид золота, который крайне взрывоопасен.

Золото реагирует с хлором, бромом и иодом. Реакция с бромом протекает при комнатной температуре с образованием бромида AuBr_3 . С сухим хлором и иодом золото вступает в реакцию только при нагревании, при этом образуется хлорное золото AuCl_3 . Теплоты образования AuCl_3 и AuBr_3 соответственно равны 117,08 и 54,15 кДж/моль. В водном растворе хлора (хлорной воде) золото легко растворяется.

Еще более активно, чем ионы хлора, действуют на золото ионы CN^- . В их присутствии золото окисляется даже кислородом воздуха. Этот процесс лежит в основе получения золота цианидным выщелачиванием из золотоносной руды. Со своими ближайшими аналогами — серебром и медью — золото образует непрерывные твердые растворы, аналогичный характер взаимодействия наблюдается при сплавлении золота с некоторыми элементами VIII группы — платиной и палладием. В системах золото — медь и золото — платина непрерывные твердые растворы существуют лишь при высоких температурах, при понижении температуры наблюдается их распад с образованием упорядоченных металлических соединений, так называемых фаз Курнакова. Золото образует ряд металлических соединений (ауридов) с электроположительными и переходными металлами IIA, IIIA, IVA, VIIA и VIIIA подгрупп. Ограниченные твердые растворы и металлические соединения золото образует со многими элементами, более электроотрицательными по сравнению с ним. Так, золото образует широкие области ограниченных твердых растворов с металлами IIA подгруппы (цинком, кадмием, ртутью), IIIA подгруппы (алюминием, галлием, индием), IVA подгруппы (германием, оловом, свинцом) и VA подгруппы (мышьяком, сурьмой). За пределами растворимости в этих системах образуются соединения, имеющие во многих случаях переменные составы.

Характерная черта золота — большое разнообразие во взаимодействии с другими элементами Периодической системы, связанное с образованием твердых растворов и большого числа металлических соединений различного состава, с различной кристаллической структурой и различной природой химической связи. Все это обуславливает возможность создания на основе золота большого числа сплавов различного назначения.

Технологические свойства и области применения

Из золота марок Зл999,9 и Зл999 изготавливают полуфабрикаты в виде полос, ленты, проволоки. Технология выплавки и последующего производства полуфабрикатов не имеет каких-либо специфических особенностей, так как чистое золото, а также большинство сплавов на его основе высокопластичные и технологические материалы.

Отечественная промышленность производит сплавы золота с различным количеством серебра, обладающие высокой коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах и хорошей электрической проводимостью. Их состав регламентируется ГОСТ 6835—80.

Химический состав золото-серебряных сплавов, %:

Марка	Au	Pb	Fe	Sb	Bi	Всего
ЗлСр990—10	99,0±0,3	0,003	0,05	0,005	0,005	0,1
ЗлСр750—250	75,0±0,3	0,005	0,18	0,005	0,005	0,28
ЗлСр600—400	60,0±0,3	0,005	0,18	0,005	0,005	0,28
ЗлСр583—417	58,3±0,3	0,005	0,18	0,005	0,005	0,28

Примечание. Остальное Ag.

Сплавы золота с медью гораздо более прочны, чем сплавы с серебром. Они обладают высокой упругостью и твердостью. Согласно ГОСТ 6835—80 изготавливают две марки сплавов системы золото — медь. Их химический состав, %:

Марка	Au	Pb	Fe	Sb	Bi	Всего
ЗлМ	98,0±0,3	0,005	0,01	0,005	0,005	0,2
	58,3±0,3	0,005	0,18	0,005	0,005	0,28

Примечание. Остальное Cu.

Большое промышленное значение имеют сплавы тройной системы золото — серебро — медь (ГОСТ 6835—80), которые применяют в электротехнической промышленности, ювелирном деле.

Высокой технологичностью, хорошим сопротивлением истиранию и износу обладают сплавы золота с платиной и палладием. В нашей стране изготавливают четыре марки сплавов золота с платиной, содержащих 2, 5, 7 и 10 % Pt (ЗлПл2, ЗлПл5 и т. д.) и три марки сплавов золота с палладием, содержащих 16, 20 и 40 % палладия (ЗлПд16 и т. д.). Сплавы золота с палладием широко используются для изготовления электроконтактов и элементов термопар. В частности сплав ЗлПд40 имеет

по отношению к платине отрицательную т. э. д. с., равную 42 мВ при 273 К.

В стоматологии чаще всего используют сплавы, содержащие 75—90 % золота, с добавками серебра и меди. Иногда в эти сплавы для повышения их жидкотекучести вводят небольшое количество цинка и кадмия.

Состав некоторых зубопротезных сплавов, %:

Марка сплава	Au	Ag	Cu	Cd	Zn	Прочие
ЗлСрМ916	91,6	4,2	4,2	—	—	—
ЗлСрМ900	90,0	4,0	6,0	—	—	—
ЗлСрМ750	75,0	5—8,0	9—14,2	0—5,0	0—0,8	0—8,0

Сплав ЗлСрМ900 плавится при 1000 °С, имеет $\sigma_B = 260 \div 265$ МПа, твердость $HV = 1370 \div 1390$ МПа.

Многие сплавы на основе золота широко применяются в качестве припоев. Прежде всего следует упомянуть группу тройных сплавов системы Au—Ag—Cu, состав которых выбирают в зависимости от рабочей температуры изделия и достижимой температуры пайки. Так, широко используемый в электротехнической промышленности припой марки ПЗлМСр75 содержит 75 % Au; 12,5 % Ag; 12,5 % Cu и плавится в интервале температур (890—900 °С). У припоев этой системы прослеживается определенная закономерность: по мере уменьшения содержания золота снижается температура начала его плавления. Так, припой с 45 % Au, 30—35 % Ag и 15—20 % Cu, применяющийся в стоматологии, плавится в интервале 690—820 °С.

Определенное количество золота ежегодно расходуется на золочение — покрытие золотом поверхности металлических и неметаллических изделий в декоративных целях, а также в целях защиты от коррозии и др. Существуют разные методы нанесения золота на поверхность: гальваническое осаждение, катодное распыление, вакуумное осаждение, покрытие сусальным золотом, газофазное осаждение и некоторые другие. Использование золота для различного вида покрытий и прежде всего наносимых гальваническим осаждением непрерывно возрастает.

2. ЭЛЕМЕНТЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ

2.1. БЕРИЛЛИЙ [1—35, 81—92]

Общие сведения и методы получения

Бериллий (Be) — легкий металл светло-серого цвета. Название элемента происходит от греческого «берилл». Открыт в 1798 г. французским химиком Л. Вокленом в минерале этого названия. Впервые бериллий получен в 1828 г. независимо друг от друга Веллером и Бюсси путем восстановления хлорида бериллия калием. В 1898 г. Лебо удалось получить более чистый металл электролизом расплава, содержащего фториды калия и бериллия. Начало промышленного производства металла относится к 30—40 гг. XX в.

Содержание бериллия в земной коре $6 \cdot 10^{-4}$ % (по массе).

Известно около 40 минералов, содержащих бериллий. Наиболее распространены: берилл ($\sim 14\%$ BeO), хризоберилл (до 20% BeO), бертраидит (до 42% BeO), фенокит (46% BeO), гельвин ($13,6\%$ BeO), барилит (15% BeO), эвклаз (17% BeO).

Бериллиевые концентраты перерабатывают в оксид или гидроксид бериллия, из которых получают фторид или хлорид бериллия. Металлический бериллий получают либо восстановлением фторида бериллия магнием, либо электролизом из хлоридного электролита.

При первом способе бериллий содержит $0,05\text{--}0,1\%$ Fe; $0,02\text{--}0,03\%$ AlO; $0,01\text{--}0,03\%$ Si; $0,01\text{--}0,02\%$ Mn; $0,03\text{--}0,05\%$ Mg; $0,003\text{--}0,005\%$ Cu; $0,003\text{--}0,005\%$ Ni; при втором после вакуумного переплава $0,007\%$ Fe; $0,003\%$ Al; $0,02\text{--}0,03\%$ Si; $0,003\%$ Ni; $0,002\%$ Ce; $0,002\%$ Cu; $0,03\%$ Ca.

Для получения бериллия более высокой чистоты его подвергают дистилляции в вакууме, зонной плавке и электролитическому рафинированию. В нашей стране разработан способ получения высокочистого ($>99,9\%$) и ультрамелкозернистого ($<10\text{ мкм}$) металлического бериллия, обладающего высокой техничностью. Заготовки получают методами порошковой металлургии — горячим прессованием порошков при $1140\text{--}1180^\circ\text{C}$, полуфабрикаты и изделия — выдавливанием.

Бериллиевый прокат выпускают в виде прутков, труб и листов. Горячепрессованные прутки выпускают диаметром от 20 до 200 мм, длиной до 1800 мм. Временное сопротивление разрыву прутков, отожженных при $800 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение двух часов, составляет $550\text{--}700\text{ МПа}$, относительное удлинение $\geq 5\%$. Трубы поставляются длиной до 1800 мм, наружным диаметром от 100 до 260 мм с толщиной стенки от 10 до 50 мм. Механические свойства такие же, как и в случае прутков. Пластины выпускаются толщиной от 0,8 до 1,0 мм, шириной 12 мм при длине от 20 до 54 мм.

Листы поставляются толщиной от 2 до 12 мм, шириной 300—700 мм, длиной 400—1000 мм. Временное сопротивление разрыву горячекатаных и отожженных листов равно $400\text{--}500\text{ МПа}$, относительное удлинение $\geq 4\%$.

Бериллий и его соединения весьма токсичны. Особенно опасны его летучие соединения, а также образующаяся при обработке пыль, вызывающие кожные заболевания и заболевания органов дыхания (бериллиоз).

Средняя концентрация бериллия в воздухе не должна превышать 2 мкг/м^3 , а вблизи предприятия $0,10\text{ мкг/м}^3$. При всех операциях при работе с сухими порошками должна быть обеспечена полная герметизация с небольшим разрежением ($26,6 \cdot 10^{-4}\text{ МПа}$). Процессы должны быть автоматизированы. Пары, газы и другие отходы обрабатываются для очистки их от бериллийсодержащих веществ. Работающие с бериллием должны быть обеспечены спецодеждой и бельем, которое следует менять два раза в неделю, респираторами-«лепестками» и очками.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 4, атомная масса 9,013 а. е. м., атомный объем $4,89 \cdot 10^{-6}\text{ м}^3/\text{моль}$. Атомный радиус 0,113 им, ионный радиус 0,034 нм. Потенциалы ионизации J(эВ) : 9,32 и 18,21. Электроотрицательность 1,5. Кристаллическая решетка гексагональная плотноупакованная с периодами $a=0,22860\text{ нм}$ и $c=0,35840\text{ нм}$; $c/a=1,5671$; минимальное межатомное расстояние 0,222 им; координационное число 6; 6 конфигурация внешних электронов $2s^2$. Энергия кристаллической решетки $321,6\text{ мкДж/кмоль}$. При 1254°C гексагональная α -модификация переходит в кубическую β . Период решетки β -модификации при 1254°C

равен 0,25515 нм, а при 1280 °С — 0,25543 нм. При этом скачкообразно изменяется удельный объем и резко увеличивается электрическое сопротивление. В природе изотопы бериллия не обнаружены.

Свойства радиоактивных изотопов:

Массовое число	Атомная масса	Энергия связи на нуклон, МэВ	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ
6	6,022	4,41	0,4 с	—
7	7,019	5,33	53 сут	γ, 0,453—0,485
8	8,008	7,02	10 ⁻¹⁶ с	γ, 0,055
9	9,0122	6,42	Стабилен	Стабилен
10	10,017	6,45	2,5·10 ⁶ года	β, 0,56—0,65
11	11,028	5,69	—	—

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 0,0090 × 10⁻²⁸ м², эффективное поперечное сечение захвата рентгеновских лучей 20·10⁻²⁸ м², эффективное поперечное сечение рассеяния 7,54·10⁻²⁸ м². Работа выхода электронов φ₀=3,92 эВ.

Плотность при 298 К ρ=1,8477 Мг/м³. Высокое давление незначительно сказывается на плотности. При комнатной температуре и давлении 4 ГПа она равна 1,912, а при 8 ГПа — 1,955 Мг/м³. Это объясняется большой компактностью кристаллической решетки бериллия по сравнению с другими элементами.

Плотность ρ в зависимости от температуры:

T, К	473	673	873	1073	1273	1556
ρ, Мг/м ³	1,837	1,820	1,800	1,779	1,756	1,690

Плотность ρ и атомный объем υ жидкого бериллия (99,8 %) в зависимости от температуры:

T, К	ρ, Мг/м ³	υ 10 ⁶ , м ³ /моль	T, К	ρ, Мг/м ³	υ·10 ⁶ , м ³ /моль
1556	1,690	5,337	2400	1,593	5,661
1800	1,662	5,426	2600	1,569	5,748
2000	1,639	5,503	2750	1,552	5,811
2200	1,616	5,581			

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ и удельное электрическое сопротивление ρ бериллия (чистота 96,5 %) в зависимости от температуры.

T, К	30	293	600	1000
σ, МСм/м	25	15,2	6,25	3,14
ρ, мкОм·м	0,04	0,066	0,160	0,320

Температурный коэффициент электросопротивления при 273—373 К α=3,6·10⁻³ К⁻¹. Абсолютный коэффициент т.э.д.с. при 298 К e=—3,3 мкВ/К, при T_c=0,03 К бериллий обладает сверхпроводимостью. Наибольший коэффициент вторичной электронной эмиссии σ_{max}=0,53

при расширяющем напряжении первичных электронов 0,2 кэВ. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = +7,7 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Магнитная восприимчивость при 293 К $\chi = -1 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 1287$ °С, температура кипения $t_{кип} = 2450$ °С, характеристическая температура по упругим постоянным $\theta_D = 1060$ К, по теплоемкости $\theta_D = 1000$ К; температура полиморфных превращений $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 1254 °С. Теплота плавления $\Delta H_{пл} = 1625$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 34395,1$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 36714,7$ кДж/кг.

Бериллий обладает высокой удельной теплоемкостью $c_p = 1826$ Дж/(кг·К); по другим данным, она равна 2100 Дж/(кг·К).

Теплоемкость при температуре ниже 20 К и $p = 0,1013$ МПа:

T, K	1	2	4	6	10
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	0,02512	0,51078	0,10927	0,18003	0,39816

Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры:

T, K	293	373	473	573	773	973
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	1976	2081	2215	2353	2621	2889

Электронная теплоемкость бериллия $c_p^{эл} = 0,21$ мДж/(моль·К²)· T .

Теплопроводность в зависимости от температуры:

T, K	20*	60*	95*	373**	573**	773**	973**	1273**
$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	2930,0	2005,0	1464,0	179,0	152,0	119,0	93,0	81,0

* Монокристалл. ** Бериллий, содержащий примеси алюминия и магния в сумме 1,264 %.

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале (293—473 К) $\alpha_{ли} = 12 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ в зависимости от температуры:

T, K	373	473	573	773	973
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	12	13	14,5	16	17

Для бериллия, содержащего 1,264 % (Al+Mg):

T, K	293	373	573	773	973	1173	1373
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	13,9	14,3	16,0	16,7	17,7	18,7	19,6

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	9,54	19,51	36,55	48,56	65,18	72,22	184,30

Поверхностное натяжение жидкого бериллия при 1553 К $\sigma = 1145$ мН/м.

Давление пара p бериллия в зависимости от температуры:

T, K	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$p, Па$	$3,62 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{-1}$	7,26	$9,18 \cdot 10$	$6,90 \cdot 10^2$

Давление пара при температуре плавления $p = 4,26$ Па.

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, К	Φ_T	Φ_T (газ)	T, К	Φ_T	Φ_T (газ)
	Дж/(моль·К)			Дж/(моль·К)	
298	9,546	136,28	2000	35,797	158,17
500	11,67	138,62	2500	42,412	162,19
1000	20,180	146,87	3000	56,856	165,58
1500	27,716	153,19			

Параметры самодиффузии (по объему зерна):

Бериллий	T, К	$D_0 \cdot 10^4$, м ² /с	E, кДж/моль
Поликристалл	923—1973	0,36	156,2
Монокристалл перпендикулярно оси c	833—1343	0,52	147,5
То же, параллельно оси c	833—1343	0,62	164

Параметры взаимной диффузии (по объему зерна) некоторых элементов в бериллии:

Основной элемент	Диффундирующий элемент	T, К	$D_0 \cdot 10^4$, м ² /с	E, кДж/моль
Be	Fe	973—1373	1,0	221,9
Be, монокристалл	Fe	973—1343	0,67	216
Be, \perp оси c	Cu	—	0,90	192,2
Be, \parallel оси c	Cu	—	0,35	192,2
Be, \perp оси c	Ag	923—1173	1,76	181
Be, \parallel оси c	Ag	923—1173	0,43	164,5
Be (поликристалл)	Ag	923—1173	6,9	196

Примечание. Образующаяся фаза — твердый раствор.

Оптические свойства. Спектральный коэффициент излучения гладкой поверхности бериллия $\epsilon_\lambda = 0,61$ (длина волны $\lambda = 0,65$ мкм), для окисленного твердого бериллия $\epsilon_\lambda = 0,35$ (длина волны $\lambda = 0,65$ мкм).

Интегральный коэффициент излучения ϵ_T в зависимости от температуры:

T, К	380	450	562	682	785	906	1040
ϵ_T	0,046	0,052	0,049	0,059	0,081	0,116	0,177

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D):

λ , мкм	0,066	0,066	0,124	0,124
n_D , %	5	88	55	80
Угол падения	20	80	20	80

Показатель преломления n :

λ , мкм	0,062*	0,124*	0,3629	0,7257
n	0,48	0,45	1,025	1,015

* Пленка толщиной 0,03 — 0,1 мкм

При $\lambda=0,06$ мкм показатель поглощения (пленка толщиной 0,03—0,1 мкм) $\chi=0,2$, а при длине волны $\lambda=0,124$ мкм $\chi=1,4$.

Механические свойства

Механические свойства бериллия в зависимости от чистоты и обработки:

t , °С	20*	300**	800**	1000**
σ_B , МПа	554	294	88	49
δ , %	7,5	60	90	130
ψ , %	—	60	90	—

* Литой, чистота 99,9 % ** Деформированный.

Временное сопротивление при сжатии монокристалла при 20 °С $\sigma_B^{сж} = 1957$ МПа, а поликристалла при 899— $\sigma_B^{сж} = 56,8$ МПа, а деформированного чистотой 99,9 % при 20 °С $\sigma_B^{сж} = 1462$. При 20 °С бериллий, полученный горячим прессованием из порошка при 1067 °С и отожженный при 817 °С, имеет $\sigma_B^{сж} = 1419$ МПа в продольном направлении и $\sigma_B^{сж} = 1051$ МПа — в поперечном.

Механические свойства бериллия в зависимости от температуры и термической обработки:

t , °С	Выдавливание и обработка резанием		Выдавливание, обработка резанием и отжиг при 800° С	
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
500	512	0,28	361	3,30
700	422	0,50	333	2,74
900	312	0,45	361	2,47
1060	256	0,39	365	2,38
1208	244	0,44	352	3,80

Механические свойства литого (выдавленного) бериллия в зависимости от температуры и направления вырезки образца:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
20	226/136*	0,36/0,3*	—/—*
200	275/115	13,2/1,1	8,0/—
400	191/100	29,0/3,0	32,8/—
600	178/110	20,8/1,2	23,2/0,3
800	63,8/48,1	25,6/9,6	24,0/8,9

* В числителе — в продольном направлении, в знаменателе — в поперечном.

Механические свойства бериллия (хлопьевидного, выдавленного) в зависимости от температуры и направления вырезки образца:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
20	322/194*	0,55/0,3	—/—
400	212/157	14,8/1,9	9,6/0,3
600	93,2/77,5	10,6/2,5	7,2/0,6
800	31,4/40,2	9,1/0,3	4,2/—

* В числителе — в продольном направлении, в знаменателе — в поперечном.

Механические свойства бериллия, полученного методом порошковой металлургии (горячепрессованного в вакууме — А и горячевыдавленного — Б), при комнатной температуре:

	А	Б
Временное сопротивление разрыву $\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	316	573
Предел текучести при растяжении $\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	225	277
Относительное удлинение $\delta, \%$	2,3	15,8
Модуль нормальной упругости при растяжении $E, \text{ГПа}$	311	290
Предел текучести при сжатии $\sigma_{0,2}^{\text{сж}}, \text{МПа}$	172	266
Модуль объемного сжатия $K, \text{ГПа}$	309	293
Коэффициент Пуассона ν	0,024	0,032
Предел прочности при кручении $\tau_{\text{в}}, \text{МПа}$	272	567
Предел текучести при кручении $\tau_{0,3}, \text{МПа}$	128	99
Модуль сдвига $G, \text{ГПа}$	150	147
Угол закручивания до разрушения, град	145	390
Работа разрушения образца без надреза по Шарпи при ударном изгибе, Дж	1,11	5,67
Работа разрушения образцов при ударном растяжении, Дж	1,94	6,22

Скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ в зависимости от напряжения σ и температуры:

Горячепрессованные блоки в вакууме			Литой в вакууме, выдавленный в горячем состоянии		
$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	$\dot{\epsilon}, \%/с$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	$\dot{\epsilon}, \%/с$
427	56,9	$7,8 \cdot 10^{-8}$	500	34,3	$2,8 \cdot 10^{-8}$
427	69,7	$1,55 \cdot 10^{-7}$	500	50,0	$2,8 \cdot 10^{-7}$
427	85,3	$1,3 \cdot 10^{-6}$	500	66,7	$2,8 \cdot 10^{-6}$
427	103,0	$1,4 \cdot 10^{-5}$	700	5,9	$2,8 \cdot 10^{-7}$
427	123,6	$3,9 \cdot 10^{-5}$	700	7,4	$2,8 \cdot 10^{-6}$
537	28,4	$2,8 \cdot 10^{-7}$	700	26,5	$2,8 \cdot 10^{-5}$
537	34,3	$2,8 \cdot 10^{-6}$	500	42,2	$2,8 \cdot 10^{-4}$
537	36,3	$1,7 \cdot 10^{-5}$	927	0,34	$2,8 \cdot 10^{-7}$
677	13,7	$2,5 \cdot 10^{-7}$	927	0,54	$2,8 \cdot 10^{-6}$
677	15,7	$5,0 \cdot 10^{-6}$	927	1,5	$2,8 \cdot 10^{-5}$
677	18,6	$1,9 \cdot 10^{-5}$	927	3,4	$2,8 \cdot 10^{-4}$
677	21,6	$7,8 \cdot 10^{-5}$	927	5,4	$2,8 \cdot 10^{-3}$
732	4,5	$1,0 \cdot 10^{-7}$	1090	0,07	$2,8 \cdot 10^{-6}$
732	6,7	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1090	0,34	$2,8 \cdot 10^{-5}$
732	7,5	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1090	0,69	$2,8 \cdot 10^{-4}$
732	9,5	$8,3 \cdot 10^{-5}$	1090	2,94	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Твердость бериллия по Бригеллю при 20°C в зависимости от чистоты:

Be, %	99,99	99,95	99,9	99,5	98,9
НВ, МПа	600—650	1110	980*	1370—1570	1530

* По другим данным 590—640 МПа.

Твердость бериллия чистотой 99,5 % в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	300	400	600	800	1000
НВ, МПа	1370—1570	863	883	598	206	88,3
НВ МПа	1670	—	1080	589	314	98,1

Механические свойства бериллия после облучения при 703 К (флюенс быстрых нейтронов 10^{25} м^{-2}):

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
25	340/670	3/0
200	300/560	35/5
300	270/400	45/26
430	190/350	40/25
600	130/190	17/5

Примечание. В числителе — до облучения, в знаменателе — после.

Облучение повышает прочность и снижает пластичность.

Твердость бериллия чистой 99,5—99,7 при 20 °С *HRC* 62—72.

Твердость НВ бериллия при 20 °С в зависимости от способа получения, МПа:

Литье в вакууме	1070—1250
Выдавливание	1160—1210
Литье с последующим выдавливанием в вакууме . .	1060
Выдавливание из стружки	1120
» из чешуйчатого металла	1320

Микротвердость бериллия по Кнуппу 260 МПа.

Микротвердость H_{μ} бериллия при различных нагрузках:

Нагрузка, Н	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	5,00
H_{μ} , МПа	3960	4030	3850	3600	3470	3160	3000

Ударная вязкость при 20 °С $a_n = 13,5 \div 69,4$ Дж/м². Модуль нормальной упругости монокристаллов $E_{\parallel c} = 370$, $E_{\perp c} = 280$ ГПа.

Анизотропия E : в направлении прокатки $E = 305$ ГПа, в поперечном направлении $E = 313$ ГПа, в направлении, нормальном к плоскости прокатки, $E = 353$ ГПа.

Модуль нормальной упругости E в зависимости от температуры:

t , °С	—273	—173	—73	27	200	400	600	750
E , ГПа	317,5	317,4	315,9	311,1	281	272	262	254

Модуль нормальной упругости E при 20 °С для монокристалла $\langle 111 \rangle$ 229 ГПа, для $\langle 1010 \rangle$ 266 ГПа, а для $\langle 0001 \rangle$ 297 ГПа.

Сжимаемость κ , по разным данным, $(0,78—0,93) \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Коэффициент Пуассона $\nu = 0,05$.

Скорость распространения звука 12600 м/с.

Бериллий склонен к хрупкому разрушению и обладает повышенной чувствительностью к надрезу.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Be} - 2e \rightleftharpoons \text{Be}^{2+}$ $\varphi_0 = -1,7$ В. В соединениях проявляет степень окисления +2.

При обычных температурах и до 600 °С бериллий устойчив на воздухе, так как покрывается тонкой пленкой BeO; при 700 °С начинается окисление и с 800—1000 °С этот процесс протекает довольно быстро. С водой бериллий практически не реагирует.

Выше 650 °С бериллий взаимодействует с азотом, образуя нитрид BeN₂, который может также образоваться при взаимодействии порошкообразного элемента с аммиаком (1000 °С) и с цианом (800 °С). Водород до точки плавления не реагирует с бериллием, однако при термическом разложении (2000 °С) бериллийорганических соединений образуется BeH₂. С углеродом бериллий образует карбиды Be₂C и BeC₂. При горении порошка бериллия в кислороде образуется BeO. В сухом кислороде при давлении в несколько десятков мегапаскалей бериллий стоек до 650 °С, во влажном кислороде и водяном паре — до 600 °С, в углекислом газе — до 700 °С.

Бериллий реагирует с серной и соляной кислотами, а также с разбавленной азотной кислотой, в то время как концентрированная азотная кислота практически не воздействует на бериллий. При взаимодействии с растворами щелочей выделяется водород.

С фтором бериллий образует фторид BeF₂, с хлором — хлорид BeCl₂, с бромом — бромид BeBr₂, с иодидом — иодид BeI₂.

При взаимодействии с фосфором и мышьяком образуются фосфид и арсениды. С серой бериллий образует сульфид бериллия BeS . Большинство солей бериллия, в том числе и сульфат, хорошо растворимы в воде.

В расплавленном состоянии бериллий растворяет почти все металлы. В расплавленных литии, натрии и калии он устойчив до 600°C , при более высоких температурах начинает растворяться. При высоких температурах взаимодействует с большинством металлов, образуя бериллиды. При взаимодействии с алюминием, кремнием дает эвтектики. Растворимость примесных элементов мала.

Электрохимический эквивалент $0,046$ мг/Кл.

Технологические свойства

При комнатной температуре бериллий хрупок. Изделия из бериллия получают выдавливанием, прессованием, прокаткой, ковкой и штамповкой в горячем состоянии. Прутки, трубы и профили получают горячим выдавливанием в защитных оболочках из низкоуглеродистой стали. Горячее прессование проводят при $500\text{—}1100^\circ\text{C}$; при 510°C требуется давление $39,4$ МПа, а при 1100°C — $0,5\text{—}1$ МПа. Тонкие листы и фольгу толщиной до $0,02$ мм получают теплой прокаткой с промежуточными отжигами. Проволоку диаметром $\leq 0,03$ мм получают волочением.

Области применения

Малая плотность, высокая температура плавления, необычайно высокий модуль упругости, уникальная теплоемкость и высокие значения электрической проводимости и теплопроводности обусловили использование бериллия в различных областях новой техники. В ядерной технике он приобрел большое значение как замедлитель и отражатель тепловых нейтронов и как конструкционный материал. Широко применяется бериллий в точных приборах, в частности в системах наведения и управления, авиационной технике, где от материала требуется высокая размерная стабильность. Склонность к хрупкому разрушению, повышенная чувствительность к надрезу, недостаточная вязкость (вязкость разрушения промышленных сортов бериллия $K_{Ic} = 9,5\text{—}22$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$, анизотропия механических свойств, плохая свариваемость, токсичность и высокая стоимость ограничивают применение бериллия.

Бериллий применяют для легирования различных сплавов. Алюминиевые сплавы с бериллием находят применение в авиационной и ракетной технике.

Медные сплавы, легированные бериллием, так называемые бериллиевые бронзы, обладают высоким сопротивлением усталости и износу при высоких температурах; их используют для изготовления пружин, шасси самолетов, неискрящих инструментов.

В качестве огнеупорного материала для изготовления тиглей используется оксид бериллия.

2.2. МАГНИЙ [1—35, 38, 93—106]

Общие сведения и методы получения

Магний (Mg) — серебристо-белый металл. Свое название элемент получил по местности Магнезии в Древней Греции. Впервые был выделен в 1808 г. в виде амальгамы из оксида магния англичанином Дэви. Металлический магний получил в 1829 г. французский химик Бюссн, воздействуя парами калия на расплавленный хлорид магния. Промышленное про-

изготовление магния электролитическим способом было начато в Германии в конце XIX в.

Теоретические и экспериментальные работы по получению магния электролитическим способом в нашей стране были выполнены П. П. Федотьевым; процесс восстановления оксида магния кремнием в вакууме исследовал П. Ф. Антипин.

Содержание в земной коре 2,1 % (по массе).

В свободном виде магний в природе не встречается, а находится в виде силикатов, хлоридов, карбонатов и сульфатов. Для производства магния главным образом используют магнезит, доломит и карналлит.

Магнезит ($MgCO_3$) широко распространен в природе; содержит 40—47 % MgO . Для производства магния используют высококачественный магнезит с минимальным содержанием примесей. Чистый магнезит содержит 28,8 % Mg .

Доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) содержит 18—25 % MgO . Чистый доломит содержит 21,7 % Mg .

Карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) содержит 12—30 % $MgCl_2$; в чистом карналлите 8,8 % Mg .

Металлический магний получают двумя способами: электролитическим (около 70 %) и термическим (около 30 % общего производства). Электролитический способ включает два основных процесса: получение хлористого магния из исходного сырья и получение магния из $MgCl_2$ путем электролиза. Термические способы получения магния (силикотермический, карбидно-термический) заключается в восстановлении его из обожженного магнезита или доломита. Первичный магний, полученный путем электролиза или термическим способом, подвергают рафинированию.

В соответствии с ГОСТ 804—72 в зависимости от химического состава установлены три марки первичного магния. Химический состав их следующий:

Марка	Mg, % не менее	Примеси, %, не более								Сумма регламентированных примесей, %
		Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Na	Ti	
Mg96	99,96	0,004	0,004	0,002	0,002	0,006	0,004	0,01	—	0,04
Mg95	95,95	0,004	0,004	0,0007	0,003	0,006	0,01	0,005	0,014	0,05
Mg90	90,90	0,04	0,009	0,001	0,005	0,02	0,03	0,01	—	0,1

Примечание. В магнии, идущем на изготовление магниеволитиевых сплавов, содержание натрия не должно быть более 0,005 %. Кальция и хлора в магнии всех марок — не более 0,005 %, за исключением марки Mg96, в которой массовая доля хлора не должна превышать 0,003 %.

Магний поставляется в чушках массой $8,0 \pm 1,0$ кг¹. На торцы чушек магния марок Mg95 и Mg96, отгружаемых без защитной смазки, масляной краской белого цвета наносят соответственно одну или две полосы.

¹ С целью снижения расходов на погрузо-разгрузочные операции Березниковский титано-магнийевый комбинат разработал технологию отливки в водоохлаждаемые изложницы крупногабаритных чушек массой 245,25—294,3 кг.

Чушки транспортируют в крытых вагонах, контейнерах, автомашинах, защищенных от атмосферных осадков; их следует хранить в закрытых вентилируемых складских помещениях.

В последние годы в СССР разработаны методы получения магния повышенной чистоты (99,99 % Mg), что позволило повысить пластичность и коррозионную стойкость этого металла и его сплавов. Для полупроводниковых материалов и других целей освоено производство магния более высокой чистоты.

Отечественной промышленностью разработана технология получения гранулированного магния. Жидкий металл разбрызгивается с помощью вращающегося барабана с отверстиями. Получаются гранулы диаметром 0,5—2,5 мм, насыпной вес 8,34—9,31 Н; пикнометрическая плотность 1,7 Мг/м³; материал обладает хорошей сыпучестью и в отличие от порошкового магния невзрывоопасен.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 12, атомная масса 24,32 а. е. м., атомный объем $14 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,162 нм, ионный радиус 0,074 нм. Электронная конфигурация 3s². Первый потенциал ионизации $I=7,64$ эВ. Электроотрицательность 1,2.

Магний обладает гексагональной плотноупакованной решеткой. Энергия кристаллической решетки 150,2 мкДж/кмоль.

Кристаллическая структура магния:

Координационное число	6+6
Период решетки при 26 °С, нм:	
<i>a</i>	0,3202
<i>c</i>	0,5199
Отношение <i>c/a</i>	1,623
Межатомное расстояние, нм:	
<i>d</i> ₁	0,31906
<i>d</i> ₂	0,32030
Атомный диаметр для координационного числа 12	0,320

Для магния характерно перекрытие первой и второй зон Бриллюэна. Природный магний состоит из трех изотопов: ²⁴Mg (78,60 %), ²⁵Mg (10—11 %) и ²⁶Mg (11,29 %). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,059 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi = 3,64$ эВ.

Плотность магния чистотой 99,9—99,99 % в литом состоянии при 20 °С $\rho = 1,737$ Мг/м³, деформированного $\rho = 1,7388$, а жидкого (при температуре плавления) $\rho = 1,572 \div 1,600$ Мг/м³. По мере снижения содержания примесей в магнии плотность его уменьшается.

Плотность ρ магния различной чистоты при 20 °С:

Mg, %	ρ , Мг/м ³	Состояние
99,99	1,7388	Деформированный
99,95	1,7387	»
99,94	1,7386	»
99,90	1,7381	»
99,90	1,7370	Литой в землю

Плотность жидкого магния в зависимости от температуры:

T, K	92	953	983	1023	1043	1068	1078	1173
$\rho, \text{Мг/м}^3$	1,580	1,582	1,582	1,569	1,564	1,560	1,559	1,555

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость магния σ составляет 38,6 % от электрической проводимости меди при 293 К, $\sigma=25 \text{ МСм/м}$.

Удельное электросопротивление магния при 293 К $\rho=0,043 \div 0,047 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Небольшая анизотропия электросопротивления магния связана с кристаллической ориентацией. Электрическое сопротивление ρ зависит от состояния (литое, деформированное), что видно из следующих данных, мкОм·м:

Литой	0,0436—0,0449
Прессованный	0,0443—0,0460
Катаный	0,0450—0,0477

Удельное электрическое сопротивление в зависимости от температуры:

T, K	81	95	273	373
$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	0,01233	0,03053	0,04312	0,05915

Продолжение

T, K	473	573	673
$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	0,07576	0,09536	0,11893

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—398 К $\alpha=3,9 \div 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e=-1,2 \text{ мкВ/К}$ при 298 К.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}}=0,95$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,300 кэВ. Постоянная Холла при комнатной температуре $R=0,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Ширина запрещенной зоны при 200 °С для монокристалла $\Delta E=0,69 \text{ эВ}$. Металлический магний обладает парамагнитными свойствами: магнитная восприимчивость $\chi=+0,5 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=650 \pm \pm 1 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}}=1107 \pm 3 \text{ }^\circ\text{С}$; с понижением давления температура кипения снижается и при остаточном давлении 0,33 кПа магний полностью испаряется (сублимирует). Характеристическая температура по упругим постоянным $\theta_D=385,9 \text{ К}$, а по теплоемкости 406 К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=357 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}}=5498 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}=6120 \text{ кДж/кг}$, удельная теплоемкость в интервале 293—373 К $c_p=1047,5 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$.

Теплоемкость магния при различных температурах:

T, K	$c_p, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	T, K	$c_p, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$c_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$
20	0,36	14,80	250	23,93	983,96
40	3,36	138,15	400	26,3	1081,41
80	12,47	512,746	600	28,6	1175,98
150	20,40	838,8			

Удельная электронная теплоемкость $c_p = [1,3 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$,
Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	293	373	573	673	923	973	1073	1273
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	167	167	163	130	78	81	88	100

Температурный коэффициент линейного расширения α :

$T, \text{ К}$	293—373	293—573	293—673	293—773
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	26	27,9	28,9	29,8

Коэффициент объемного расширения в твердом состоянии (273—583 К) $\beta = 82,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а в жидком (924—1073 К) $\beta = 380 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Молярная энтропия при 298 К $s^\circ = 113,04 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Поверхностная энергия $\nu = 728 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Энергия дефекта упаковки 310 мДж/м².

Поверхностное натяжение магния σ при 681 °С составляет 563 мН/м, а при 894 °С — 502 мН/м. Поверхностное натяжение снижается при добавке в магний щелочных и щелочноземельных элементов — кальция, стронция, бария, лития, а также сурьмы, свинца и висмута. Особенно заметно это снижение при введении этих элементов в количестве 0,2—0,3 % (ат.).

Динамическая вязкость η магния в жидком состоянии:

$T, \text{ К}$	923	973	1073	1173
$\eta, \text{ мПа} \cdot \text{с}$	1,32	1,10	0,84	0,87

Магний обладает давлением пара, которое при температуре плавления равно $\sim 3,325 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, а при 1223 К 2,32 Па.

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) магния (по объему зерен):

Состояние металла	$T, \text{ К}$	$D_0 \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж}/(\text{моль})$
Поликристалл	743—908	1,0	134
Монокристалл Mg, оси c	741—908	1,0	134,81
Монокристалл Mg, \perp оси c	741—908	1,5	136,07

Параметры взаимной диффузии магния (по объему зерна):

Диффундирующий элемент	$T, \text{ К}$	Образующая фаза	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж}/\text{моль}$
He* ¹	503—843	Твердый раствор	$50 \cdot 10^{-4}$	166,4
Be* ²	773—973	»	$8,06 \cdot 10^{-4}$	156,5
N* ³	>773	»	2,2	97,5
Ar* ¹	503—843	»	1	216,7

*¹ Метод испарения в вакууме. *² Радиоактивный метод. *³ Химический метод.

Физические свойства монокристаллов магния:

	c	⊥ c
E^* , ГПа	51,300	45,700
ρ , мКОм·м	0,0385	0,0455
$\alpha \cdot 10^6$ в интервале, К ⁻¹ :		
293—373	26,4	25,6
373—473	28,7	27,4
Т. э. д. с.** $E \cdot 10^6$, мВ	1,87	1,85

* В плоскости базиса минимальный модуль нормальной упругости E — в направлении под углом 53°45' к гексагональной оси, равен 43,700 ГПа.
 ** Термоэлектродвижущая сила в паре с медью при разности температур 1°С.

Оптические свойства. Спектральный коэффициент излучения гладкой твердой поверхности (окисленной) $\epsilon_\lambda = 0,2$, длина волны $\lambda = 0,65$ мкм.

Отражательные свойства (коэффициент отражения n_D) в видимой и в инфракрасной областях спектра в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	0,5	0,6	1,0 - 2,0	3,0	4,0	9,0
n_D , %	72	73	74 77	80	83	93

Показатели преломления n и поглощения χ (монокристалл, свет поляризованный параллельно оптической оси кристалла):

λ , мкм	n	τ	λ , мкм	n	χ
0,6	0,08	2,40	1,8	2,52	6,61
0,7	0,08	2,72	2,0	2,55	5,36
0,9	0,13	3,15	3,0	1,34	9,27
1,0	0,11	3,86	3,4	1,50	12,27
1,5	0,48	5,72			

Механические свойства

В литом состоянии магний имеет низкие механические свойства, которые могут быть повышены нагартовкой.

Механические свойства в литом и деформированном состояниях при комнатной температуре:

Состояние	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	HB , МПа	KCU , кДж/м ²
Литой	120	30	8,0	9,0	300	—
Деформированный	200	90	12,0	12,5	360	61,2

Механические свойства литого магния (стабилизированный при температуре испытанием 50 ч) при повышенных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	100	200	250	300	350	400	450	500
$\sigma_B, \text{МПа}$	93,0	56,0	41,0	25,0	14,0	8,5	5,0	3,5
$\delta, \%$	18,0	28,0	40	58	72,0	80,0	78,0	81,0

Механические свойства деформированного (прессованного) магния при повышенных и низких температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$KSU, \text{кДж/м}^2$
200	25	60	42,5	36,5	230
250	20	30	41,5	92,5	500
300	16	20	58,5	95,5	1250
350	12	18	95,0	98,0	1700
400	5	1	60,0	93,5	—
450	4	6	65,5	95,5	—
—196	—	160	5,0	7,0	—
—253	—	210	5	8	—

Твердость НВ в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	200	400	600
$HV, \text{МПа}$	260	160	49,0	9,8

Микротвердость отожженного магния при 20°C $H_\mu=313$ МПа, а литого (чистота 99,8; 99,9 %) $H_\mu=480$ МПа.

Ударная вязкость KCU магния прессованного и отожженного при 350°C , 30 мин:

$t, ^\circ\text{C}$	20	100	200	300
$KCU, \text{кДж/м}^2$	61,2	85,8	233	490

Модуль нормальной упругости магния E в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	—273	—180	20	100	200	300	400	450	600
$E, \text{ГПа}$	49,3	47,1	44,1	42,2	40,2	38,2	35,3	33,3	26,5

Модуль сдвига $G=17,854$ ГПа. Сопротивление срезу после отжига $\tau_{ср}=116,7$ МПа. Предел выносливости отожженного магния при базе $5 \cdot 10^8$ циклов $\sigma_R=61,8$ МПа. Величина σ_R повышается при криогенных температурах. Так, при понижении температуры с 20 до -253°C σ_R повышается с $49,3$ до $137,3$ МПа. Дальнейшее снижение температуры до -269°C мало сказывается на пределе выносливости: он увеличивается до $144,2$ МПа. Понижение давления с $1,011 \cdot 10^5$ до $0,665$ Па не влияет на предел выносливости. При улучшении вакуума до $0,665 \times 10^{-3}$ Па долговечность резко возрастает, а при более высоком вакууме снова меняется незначительно.

Сжимаемость $\kappa=2,89 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$, коэффициент Пуассона $\nu=0,35$.

Скорость распространения звука в твердом магнии 4800 м/с, ультразвук $5,8$ м/с. Коэффициент затухания ультразвука в твердом магнии (горячепрессованном) при частоте колебания 10 мГц $35-75$ дБ/м, а при 20 мГц $70-180$ дБ/м.

Декремент затухания колебаний горячепрессованного магния (99,9 % Mg) при амплитуде $3 \cdot 10^{-4}$ равен $0,08-0,10$.

Нормальный электродный потенциал (φ_0) реакции $\text{Mg} - 2e \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$ равен $-2,38$ В (по отношению к нормальному электроду), $-1,55$ В (по отношению к водородному) и $-1,83$ В (по отношению к каломелевому). Степень окисления $+2$.

Магний — химически активный металл. На воздухе окисляется с образованием на поверхности пленки оксида MgO , имеющей плотность $3,6$ Mg/m^3 ; при температурах ниже 450°C она обладает защитными свойствами. При более высоких температурах пленка становится неустойчивой и разрушается. Дальнейшее повышение температуры может привести к воспламенению магния. При нормальном давлении температура воспламенения магния равна 623°C .

Магний практически не взаимодействует с холодной водой, а кипящую воду разлагает энергично. В морской и минеральной воде магний разрушается. В водных растворах большинства минеральных кислот и солей магний растворяется. Ионы хлора способствуют значительному коррозионному разрушению магния в водных растворах. Сульфаты, нитраты и фосфаты также усиливают коррозионные воздействия воды на магний. Он легко корродирует (анодно растворяется) в кислых и нейтральных растворах. При коррозии или анодной поляризации в щелочных растворах магний покрывается трудно растворимыми пленками. Из органических соединений коррозионное воздействие на магний оказывают метиловый спирт, глицерин и гликоль.

По данным Г. В. Акимова, И. А. Розенфельда и М. А. Тимоновой, с увеличением pH коррозия замедляется, а при $\text{pH} = 11 \div 12$ практически прекращается. Магний стоек в растворах плавиковой и хромовой кислот, соды, едких щелочей, а также в бензине, керосине, этиловом спирте и минеральных маслах. Поэтому его можно использовать для изготовления трубопроводов, баков, цистерн, для транспортировки и хранения этих жидкостей.

Магний хорошо растворяет водород: при температуре кристаллизации (жидкий магний) в нем растворяется около 50 $\text{cm}^3/100$ г, а в твердом — около 20 $\text{cm}^3/100$ г. При $660\text{--}700^\circ\text{C}$ магний вступает во взаимодействие с азотом, образуя нитрид магния Mg_3N_2 . Магний при температуре $500\text{--}600^\circ\text{C}$ вступает во взаимодействие с серой, образуя сульфид MgS . Медь, железо и никель сильно снижают коррозионную стойкость магния. Поэтому содержание железа не должно быть более $0,04\%$ ¹, меди — более $0,005\%$ и никеля — более $0,001\%$. Магний практически не взаимодействует ни в жидком, ни в твердом состоянии с такими тугоплавкими переходными металлами, как хром, молибден, вольфрам, железо и др., однако некоторые тугоплавкие переходные металлы — марганец, цирконий, никель и кобальт — растворяются частично в жидком магнии и даже входят, правда, в небольшом количестве в твердый раствор на его основе.

Хорошо растворимы в магнии и в твердом, и в жидком состояниях металлы с плотно застроенной d -оболочкой, к которым, например, относятся цинк, кадмий, свинец, олово, висмут, таллий, индий. Наибольшей взаимной растворимостью отличаются магний и кадмий, у которых наименьшее различие в атомных диаметрах и строении электронных оболочек. Перечисленные металлы образуют с магнием ряд соединений, которые в случае металлов IV и V групп подчиняются правилам валентности (например, Mg_2Sn , Mg_2Bi и др.). С металлами II и III

¹ При увеличении содержания железа с $0,003$ до $0,026\%$ сопротивление коррозии уменьшается почти в пять раз.

групп магний образует фазы, для которых правило валентности уже не соблюдается.

Взаимодействие магния с элементами III группы Периодической системы элементов с недостроенными *d*-оболочками имеет некоторые особенности. В эту группу входят скандий, иттрий, а также редкоземельные металлы и торий. Эти элементы образуют с магнием ряд промежуточных фаз и хорошо растворяются в нем в жидком состоянии. Диаграммы состояния этих элементов с магнием — эвтектического типа. Растворимость в твердом состоянии этих элементов в магнии невелика и обычно составляет 2—5 % (по массе), или 0,2—0,5 % (ат.).

Со щелочноземельными металлами (кальций, стронций, барий) и особенно со щелочными металлами магний не образует значительной области растворимости в твердом состоянии, что в основном связано с большим различием атомных диаметров. Исключением из этого правила является литий, атомный диаметр которого отличается от атомного диаметра магния всего на 2 %. В системах магния с натрием и калием имеются области несмешиваемости в жидком состоянии. Системы магния с медью (серебром и золотом) относятся к эвтектическому типу. Закономерность растворимости меди и золота в магнии в твердом состоянии трудно установить, так как эти элементы почти не растворяются в твердом растворе на основе магния. Растворимость серебра при температуре эвтектики 16 % (по массе).

Влияние некоторых сред на коррозионную стойкость магния и его сплавов:

Неорганические среды

Дистиллированная вода при температуре до 100 °С	+
Пресная вода, морская вода, пар	—
Чистая фтористоводородная кислота	+
Чистая хромовая кислота	+
Прочие кислоты (водные растворы)	—
Фтористые соли щелочных металлов	+
Хлористые соли (водные растворы)	—
Хроматы и бихроматы (хромовокислые натрий и калий)	+
Гидроксиды щелочных металлов (NaOH при концентрации до 40 % при 120 °С)	+
Сода	+
Водные растворы сульфатов, за исключением сернистого аммония	—
Сера в твердом, расплавленном и газообразном виде	+
Сероуглерод	+
Ртуть	—
Фтор	+
Хлор	—

Органические среды

Муравьиная, уксусная, соляная, валерьяновая, пальмитиновая, стеариновая, шавелевая, виннокаменная, молочная, винная, лимонная кислоты	—
Метиловый спирт	—
Этиловый спирт	+
Бутиловый спирт	+

Глицерин	—
Гликоль и гликолевые смеси	—
Уксусный и этиловый эфиры	+
Формальдегид, ацетальдегид	—
Трихлоральдегид	—
Ацетон	+
Нефть, мазут, керосин, бензин, метан, этан	+
Трихлорэтилен, четыреххлористый углерод	+
Каменноугольная смола и ее производные (бензол, толуол, ксилол, фенол, крезол, нафталин, лизол)	+
Камфора, копаловые смолы	+
Каучук, резина	+
Жиры и масла, не содержащие кислот	+
Водный раствор мочевины, холодный	+
То же, теплый	—
Целлюлоза, сахар (бескислотный раствор)	+

Примечание. Знак «+» указывает, что магний и его сплавы не разрушаются под влиянием среды, знак «—» — разрушение магния и его сплавов.

Электрохимический эквивалент 0,12601 мг/Кл.

Технологические свойства

Литейные характеристики. Объемная усадка при кристаллизации 4,2 %, в твердом состоянии в интервале 649—20 °С 2 %.

Магний склонен к возгоранию, поэтому плавку ведут в железных тиглях под слоем флюса.

Магний в слитках, а также изделия из магниевых сплавов неогнеопасны. Опасность может представить магний в виде стружки, порошка или пыли. Взаимодействие воды с горячим и расплавленным магнием сопровождается взрывом.

Магний характеризуется при комнатной температуре низкой, а при повышенных температурах хорошей технологической пластичностью. Поэтому его обработку ведут при повышенных температурах.

Температура начала рекристаллизации 85 °С, конца рекристаллизации 200 °С.

Прессование магния и его сплавов ведут в интервале 300—480 °С (в зависимости от состава сплава) с небольшими скоростями (0,008—0,05 м/с), прокатку — выше 340 °С, заканчивая ее при 225—250 °С. При холодной прокатке магний подвергают промежуточным отжигам. Дляковки и штамповки используют закрытые штампы и фигурные бойки.

Магниевые сплавы очень хорошо поддаются обработке резанием. Мощность, требуемая для снятия одинакового объема металла, при обработке магниевых сплавов в 1,5—2,5 раза меньше, чем при обработке алюминиевых, и в 6—7 раз меньше, чем при обработке стали. При механической обработке магния и его сплавов скорость резания в семь раз выше, чем в случае сталей, и в два раза выше, чем в случае алюминиевых сплавов.

Магний и его сплавы легко свариваются, особенно аргоно-дуговой сваркой.

Области применения

Магний используют главным образом для получения сплавов на его основе и для легирования алюминиевых сплавов.

Благодаря большому химическому сродству к кислороду магний применяют в качестве раскислителя в производстве стали и цветных сплавов, а также для получения трудно восстанавливаемых металлов (титана, циркония, ванадия, урана и др.) путем вытеснения их из соединений. Магний используют также для получения высокопрочного модифицированного чугуна. Для этой цели его вводят в количестве 0,3—1,2 % в расплавленный чугун.

В химической промышленности порошкообразный магний применяют для обезвреживания органических веществ (спирта, анилина и др.), а также для получения магнийорганических соединений. Его используют при получении тетраэтилсвинца, тетраметила и других препаратов, применяемых в качестве добавок к нефтепродуктам и в фармакологии. Магний в порошкообразном виде и в виде ленты используют в пиротехнике, в фотографии для моментальных съемок, в военной технике. Магний порошок добавляют в состав твердого ракетного топлива.

В последние годы на основе магния созданы сплавы с особыми физическими и химическими свойствами (аноды для источников тока, звукопроводы для ультразвуковых линий задержки, сплавы с высоким демпфированием, для протекторной и катодной защиты и др.).

2.3. КАЛЬЦИЙ [1—35, 107—109]

Общие сведения и методы получения

Кальций (Ca) — серебристо-белый металл. Открыт английским химиком Дэви в 1808 г., однако в чистом виде получен только в 1855 г. Бунзеном и Матиссеном путем электролиза расплавленного хлористого кальция. Промышленный способ получения кальция разработан Зутером и Редлихом в 1896 г. на заводе Ратенау (Германия). В 1904 г. в Биттерфельде начал работать первый завод по получению кальция.

Свое название элемент получил от латинского *calx* (*calcis*) — известь.

Содержание кальция в земной коре 3,60 % (по массе).

В свободном состоянии в природе не встречается. Входит в состав осадочных и метаморфических пород. Чаще всего встречаются карбонатные породы (известняк, мел). Кроме того, кальций содержится во многих минералах: гипсе, кальците, доломите, мраморе и др.

В известняке присутствует не менее 40 % углекислого кальция, в кальците — 56 % CaO, в доломите — 30,4 % CaO, в гипсе — 32,5 % CaO. Кальций содержится в почве и морской воде (0,042 %).

Металлический кальций и его сплавы получают электролитическим и металлотермическим способами. Электролитические способы основаны на электролизе расплавленного хлористого кальция. Получающийся металл содержит CaCl₂, поэтому его переплавляют, а для получения высокочистого кальция перегоняют. Оба процесса проводят в вакууме.

Кальций получают также методом алюминотермического восстановления в вакууме, а также термической диссоциацией карбида кальция.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 20, атомная масса 40,08 а. е. м., атомный объем $26,20 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,197 нм, ионный радиус (Ca²⁺) 0,104 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 3p⁶4s². Значения потенциалов ионизации атомов *I* (эВ): 6,111; 11,87;

51,21. Электроотрицательность 1,0. Кристаллическая решетка г. ц. к. с периодом $a=0,556$ нм (координационное число 12), переходящая около 460°C в гексагональную с $a=0,448$ нм (координационное число 6;6). Энергия кристаллической решетки 194,1 мкДж/кмоль.

Природный кальций состоит из смеси шести стабильных изотопов (^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca), из которых наиболее распространены ^{40}Ca (96,97 %). Остальные изотопы (^{39}Ca , ^{41}Ca , ^{45}Ca , ^{47}Ca и ^{49}Ca) обладают радиоактивными свойствами и могут быть получены искусственным путем.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,44 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi=2,70 \div 2,80$ эВ. Работа выхода электронов для грани (100) монокристалла 2,55 эВ.

Плотность. Плотность кальция при 20°C $\rho=1,540$ Мг/м³, а при 480°C 1,520 Мг/м³, жидкого (865°C) 1,365 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ и удельное электрическое сопротивление ρ кальция (чистота 99,96 %) в зависимости от температуры:

$T, \text{K} \dots \dots \dots$	293	500	750	1100
$\sigma, \text{МСм/м} \dots \dots \dots$	25	13,9	8,9	3,8
$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м} \dots \dots \dots$	0,038*	0,072	0,112	0,264

* По другим данным 0,041.

Удельное электрическое сопротивление при 273 К в зависимости от давления:

$P, \text{ГПа} \dots \dots$	10	30	50	70	90	120
$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м} \dots$	0,0101	0,0103	0,0105	0,0108	0,0111	0,0115

Температурный коэффициент электросопротивления при 273 К $\alpha=3,33 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, при 298—398 К $\alpha=4,57 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e=8,2$ мкВ/К при 298 К.

Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}}=0,60$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,200 эВ. Постоянная Холла при комнатной температуре $R=-1,78 \pm \pm 0,05 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Магнитная восприимчивость $\chi=+1 \cdot 10^{-9}$, объемная $+21,35 \cdot 10^{-6}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=852^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}}=1484^\circ\text{C}$. Характеристическая температура $\theta_D=220$ К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=216,39$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}}=3830—4169$ кДж/кг. Удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}=4405,0$ кДж/кг. Удельная теплоемкость $c_p=624$ Дж/(кг·К). Удельная электроинная теплоемкость $c_p^{\text{эл}}=[2,9 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{K}^2)] \cdot T$.

Удельная теплоемкость в зависимости от температуры:

T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
20	39,6	150	747,7	600	763,0
40	194,1	250	625	1000	990,5
80	426,8	400	683,6		

Удельная теплоемкость жидкого кальция 795,5 Дж/(кг·К).

Теплопроводность λ при 273 К равна 98 Вт/(м·К), при температуре 273—373 К $\lambda=125$ Вт/(м·К). Температурный коэффициент линейного расширения при 273—373 К $\alpha=22 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, объемный при 273—294 К $\beta=71,7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Температурный коэффициент линейного расширения кальция чистой 99,0 %:

T, К	$\alpha \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	T, К	$\alpha \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	T, К	$\alpha \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$
3	0,0026	20	1,0	75	14,15
5	0,010	30	3,3	85	15,5
10	0,094	57	10,75	283	22,15
14	0,295				

Молярная энтропия при 298 К $s^\circ=41,66$ Дж/(моль·К).

Поверхностная энергия α -Са для грани (100) $\nu=386$ мДж/м², а для грани (111) $\nu=246$ мДж/м². Поверхностное натяжение жидкого кальция при 850 °С $\sigma=420$ мН/м.

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, К	p , Па	T, К	p , Па	T, К	p , Па
500	$1,82 \cdot 10^{-8}$	1200	$6,06 \cdot 10^2$	2000	$3,39 \cdot 10^5$
750	$1,91 \cdot 10^{-2}$	1400	$5,95 \cdot 10^3$	2250	$9,49 \cdot 10^5$
1000	$2,26 \cdot 10$	1600	$3,25 \cdot 10^4$	2500	$21,66 \cdot 10^5$
1123	$2,05 \cdot 10^2$	1800	$1,204 \cdot 10^5$		

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, К	Φ_T	Φ_T (газ)	T, К	Φ_T	Φ_T (газ)
	Дж/(моль·К)			Дж/(моль·К)	
298	41,69	154,98	2000	88,49	176,90
500	44,79	157,37	2500	110,23	180,96
1000	56,94	165,63	3000	125,44	184,40
1500	69,26	171,95			

Параметры самодиффузии кальция в интервале 500 ÷ 800 °С $D_0=8,3 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $E=385$ кДж/моль.

Механические свойства

Свойства после прокатки и отжига:

Обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ, МПа	HRB
Прокатка	115	86—90	7	36	170*	42
Отжиг	48—50	37	51	58	130	36

* Литая пластинка.

Свойства дистиллированного кальция (чистота 98,08 %) в зависимости от температуры:

t , °С	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	НВ, МПа
20	53,0	7,6	3	125
100	68,7	9,8	13	117
300	44,1	27	27	92
500	4,8	37	90	17
800	1,47	52	100	2,0

Модуль нормальной упругости $E=21 \div 28$ ГПа в зависимости от чистоты кальция

Модуль нормальной упругости E (после отжига) в зависимости от температуры:

t , °С	—180	0	200	400	600
E , ГПа	20,6	19,6	17,7	15,7	12,3

Сжимаемость $\kappa=5,92 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Поверхностное натяжение жидкого кальция при 850 °С $\sigma=420$ мН/м.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Ca} - 2e \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ $\varphi = -2,84$ В. В соединениях проявляет степень окисления +2.

Кальций — химически очень активный элемент, вытесняет почти все металлы из их оксидов, сульфидов и галогенидов. Медленно взаимодействует с холодной водой, при этом выделяется водород, в горячей воде образуется гидроксид. С сухим воздухом при комнатной температуре кальций не реагирует, при нагреве до 300 °С и выше сильно окисляется, а при дальнейшем нагреве, особенно в присутствии кислорода, воспламеняется, образуя CaO; теплота образования $\Delta H_{\text{обр}} = 635,13$ кДж/моль.

При взаимодействии с водородом при 300—400 °С образуется гидрид кальция CaH₂ ($\Delta H_{\text{обр}} = 192,1$ кДж/моль), с кислородом прочное и

высокотемпературное соединение CaO . С азотом при температуре $400-500^\circ\text{C}$ кальций дает Ca_3N_2 , теплота образования $\Delta H_{\text{обр}} = 458,45$ кДж/моль.

С фосфором кальций образует устойчивое и прочное соединение Ca_3P_2 , а с углеродом — карбид CaC_2 . С фтором, хлором, бромом и иодом взаимодействует, образуя CaF_2 , CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 . При нагревании кальция с серой образуется сульфид CaS , с кремнием — силициды Ca_2Si , CaSi и CaSi_2 .

Концентрированная азотная кислота и концентрированный раствор NaOH слабо взаимодействуют с кальцием, а разбавленная азотная кислота бурно. В крепкой серной кислоте кальций покрывается защитной пленкой CaSO_4 , которая препятствует дальнейшему взаимодействию; разбавленная H_2SO_4 действует слабо, разбавленная соляная кислота — сильно.

С большинством металлов кальций взаимодействует, образуя твердые растворы и химические соединения.

Нормальный электронный потенциал $\varphi_0 = -2,84$ В. Электрохимический эквивалент $0,20767$ мг/Кл.

Технологические свойства

Благодаря высокой пластичности кальция его можно подвергать обработке давлением всех видов. При $200-460^\circ\text{C}$ он хорошо прессуется, прокатывается в листы, куется, из него легко получают проволоку и другие полуфабрикаты. Кальций хорошо обрабатывается резанием (обточка на токарном, сверлильном и других станках).

Области применения

Применение металлического кальция обусловлено его высокой химической активностью. Поскольку при повышенной температуре кальций может энергично соединяться со всеми газами, кроме инертных, его используют для промышленной очистки аргона и гелия, а также в качестве газопоглотителя в высоковакуумных приборах, например электронных трубках и т. д.

В металлургии кальций используют в качестве раскислителя и десульфуратора стали; при очистке свинца и олова от висмута и сурьмы; в качестве восстановителя при получении тугоплавких редких металлов, обладающих высоким сродством к кислороду (циркония, титана, тантала, ниобия, тория, урана и др.); в качестве легирующей добавки к свинцово-кальциевым баббитам для повышения их механических и антифрикционных свойств.

Сплав свинца с $0,04\%$ Ca обладает повышенной твердостью по сравнению с чистым свинцом. Небольшие добавки ($0,1\%$) кальция повышают устойчивость против ползучести. Сплав кальция (до 70%) с цинком используется для изготовления пенобетона.

Широко применяются лигатуры кальция с кремнием и марганцем, с алюминием и кремнием в качестве раскислителей и добавок в производстве легких сплавов.

Присадка кальцийлитиевых лигатур в незначительных количествах к сплавам на основе железа (чугуну, углеродистым и специальным сталям) увеличивает их жидкотекучесть и заметно повышает твердость и временное сопротивление.

Широкое применение получили соединения кальция. Так, оксид кальция используют в стекольном производстве, для футеровки печей, получения гашеной извести. Гидросульфит кальция применяют в производстве искусственного волокна и для очистки каменноугольного газа.

Хлорная известь используется как отбеливающее средство в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, а также как дезинфицирующее средство. Пероксид кальция идет на приготовление гигиенических и косметических препаратов, а также зубных паст. Сульфид кальция служит для получения фосфоресцирующих препаратов, а в кожевенной промышленности — для удаления волосяного покрова кожи. Соединения кальция с мышьяком ядовиты и опасны. Их используют для уничтожения вредителей сельского хозяйства. Соединения кальция с фосфором и цианамиды кальция служат для получения удобрений (суперфосфат, азотистые удобрения и др.). Широко применяются минералы — мрамор, гипс, известняк, доломит и т. д.

2.4. СТРОНЦИЙ [1—35, 51, 110, 111]

Общие сведения и методы получения

Стронций (Sr) — металл серебристо-белого цвета. Минерал, содержащий стронций, был обнаружен в 1787 г. в Шотландии в свинцовом руднике недалеко от деревни Стронциан и назван стронцианитом. В 1790 г. шотландские минералоги Кроуфорд и Крюикшенк подробно исследовали этот минерал и обнаружили в нем новую «землю» (оксид). Независимо от них их соотечественник химик Хоп установил, что в этом минерале содержится новый элемент — стронций. К такому же выводу пришел немецкий химик Клапрот. В те же годы известный русский химик акад. Т. Е. Ловиц обнаружил следы стронция в тяжелом шпате. Результаты его исследований опубликованы в 1795 г. Однако чистый металл был выделен лишь в 1808 г. Дэви. В 1924 г. Даннер (США) получил чистый стронций восстановлением его из оксида металлическим алюминием (или магнием).

Содержание стронция в земной коре $4 \cdot 10^{-2}$ % (по массе). В природе в свободном виде не встречается. Присутствует главным образом в минералах — стронцианите (SrCO_3) и целестине (SrSO_4). Содержится также в различных кальциевых минералах.

Металлический стронций в настоящее время получают преимущественно алюминотермическим методом. Оксид стронция смешивают с порошком алюминия, брикетируют и помещают в электровакуумную печь (вакуум 1,333 Па), где при 1100—1150 °С происходит восстановление металла.

Стронций выпускают в соответствии с ЦМТУ 4764—56 трех марок (Ч, ЧДА и ХЧ) в виде штабиков и кристаллов (друзы).

Химический состав штабиков и кристаллов стронция:

Марка	Допустимое содержание примесей, не более, % (по массе)						
	Fe	Cu	Si	Pb	Cr	Zn	Cd
Ч	0,01	0,01	0,05	0,01	0,007	0,01	0,007
ЧДА	0,005	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,002
ХЧ	0,001	0,001	0,005	0,0004	0,001	0,001	0,0003

Поставляется стронций в виде прутков или комкового металла. Во избежание окисления стронций следует хранить под слоем керосина или под лаковым покрытием. В случае непродолжительного хранения стронций заворачивают в пергаментную бумагу и упаковывают в герметично закрывающиеся металлические банки. Для длительного хранения

банки заполняют смесью трансформаторного масла и парафина (1:1). На крышке несмываемой краской наносят надпись «Огнеопасно, от воды загорается». Хранят стронций в сухих закрытых помещениях. Не допускается хранить стронций в одном помещении с кислотами, водой и огнеопасными веществами.

Соли и соединения стронция токсичны (вызывают паралич, влияют на зрение). При работе с ними следует соблюдать правила техники безопасности с солями щелочных и щелочноземельных металлов.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 38, атомная масса 87,62 а. е. м, атомный объем $33,7 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,215 нм, ионный радиус 0,127 нм. Потенциалы ионизации I (эВ): 5,692; 11,026; 43,6. Электроотрицательность 1,0. Стронций имеет г. ц. к. решетку (α -Sr) с периодом $a=0,6085$ нм, энергия кристаллической решетки 164,3 мкДж/кмоль, координационное число 12, межатомное расстояние 4,30 нм. При температуре 488 К происходит α — β -превращение. β -стронций имеет гексагональную решетку с периодами $a=0,432$ нм, $c=0,706$ нм, $c/a=1,64$. При 605 °С имеет место полиморфное превращение β — γ . Образующая кубическая объемноцентрированная модификация имеет период $a=0,485$ нм. Электронная конфигурация внешнего слоя $5s^2$. Природный стронций состоит из четырех стабильных изотопов: ⁸⁴Sr (0,58 %), ⁸⁶Sr (9,88 %), ⁸⁷Sr (7,2 %), ⁸⁸Sr (82,58 %). Получено также 14 искусственных неустойчивых изотопов. Радиоактивный изотоп ⁹⁰Sr с периодом полураспада 27,7 лет образуется при ядерных реакциях (делении урана). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1,21 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi=2,35$ эВ, для монокристалла (100) $\phi=2,43$ эВ.

Плотность ρ при 273 К равна 2,630 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ и удельное электрическое сопротивление ρ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	20	253	273	295	673	973
$\sigma, \text{ МСм/м}$	—	5,9	5,0	—	1,15	1,03
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,0048	0,17	0,20	21,5	60	94

Температурный коэффициент электросопротивления в интервале температур 273—473 К $\alpha=5,2 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Наибольшее значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}}=0,72$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,400 кэВ.

Магнитная восприимчивость при температуре 293 К $\chi=+1,05 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические Температура плавления $t_{\text{пл}}=770$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=1380$ °С, характеристическая температура $\theta_D=129$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=960$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}=1763$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}}=2856$ кДж/кг. Средняя удельная теплоемкость в интервале температур 273—373 К $c_p=737$ Дж/(кг·К). Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}}=[3,6 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)]\cdot T$. Средний температурный коэффициент линейного расширения $\alpha=23 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 273—503 К $\alpha=20,6 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$; при 503—773 К он составляет $22,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а при 813—923 К равен $20,0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Температурный коэффициент линейного расширения при низких температурах:

T, K	$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$
3	-0,034	8	0,062	30	8,2
5	-0,037	10	0,27	75	17,8
6	-0,020	20	3,5	85	18,45
				283	22,45

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T, K	s°	s° (газ)	T, K	s°	s° (газ)
	Дж/(моль · К)			Дж/(моль · К)	
298	52,33	164,62	1500	112,45	198,24
500	66,65	175,38	2000	204,31	204,27
1000	90,35	189,82	2500	208,92	209,08
			3000	213,40	213,40

Энергия атомизации при $0 K = 164,12$ кДж/моль, а при $298 K = 163,7$ кДж/моль.

Поверхностная энергия для грани (100) $\nu = 303$ мДж/м², для грани (111) $\nu = 193$ мДж/м². Поверхностное натяжение жидкого стронция при $770^\circ C$ $\sigma = 350$ мН/м.

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K . . .	500	540	580	620	660
p, Pa . . .	$22,54 \cdot 10^{-7}$	$12,93 \cdot 10^{-6}$	$28,61 \cdot 10^{-5}$	$20,2 \cdot 10^{-4}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$

Давление пара при температуре плавления $p = 245,9$ Па.

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	Φ_T	Φ_T (газ)	T, K	Φ_T	Φ_T (газ)
	Дж/(моль · К)			Дж/(моль · К)	
298	52,33	164,62	2000	104,71	186,52
500	55,43	167,01	2500	125,14	190,62
1000	67,24	175,25	3000	139,46	194,01
1500	82,94	181,58			

Оптические свойства. Отражательная способность (коэффициента отражения n_D) и коэффициент поглощения α в зависимости от длины волны (пленка толщиной 0,2 мкм):

λ , мкм	n_D , %	α , м ⁻¹	λ , мкм	n_D , %	α , м ⁻¹
0,124	3	$1,7 \cdot 10^7$	0,207	17	$5,4 \cdot 10^7$
0,138	7	$2,5 \cdot 10^7$	0,248	14	$4,0 \cdot 10^7$
0,155	14	$4,0 \cdot 10^7$	0,310	32	$4,1 \cdot 10^7$
0,177	20	$5,6 \cdot 10^7$	0,412	60	$5,1 \cdot 10^7$
			1,240	85	$5,7 \cdot 10^7$

Механические свойства

Механические свойства в зависимости от температуры:

t , °C	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	HB , МПа
20	49,0	1,0	11,0	190
110	53,9	—	—	180
200	47,0	5,3	13,5	90
300	—	10,5	30,0	60
400	24,5	19,0	45,0	48
450	—	20,0	50,0	38
550	—	8,0	16,0	3,0
600	2,0	33,0	99,0	2,5
700	1,0	40,0	99,9	2,0

Примечание. Литой стронций, чистота 99,9 %, испытание в среде аргона.

Модуль нормальной упругости $E=16,0$ ГПа; модуль объемного сжатия $K=12,200$ ГПа; модуль сдвига $G=6,08$ ГПа. Коэффициент Пуассона $\nu=0,280$, сжимаемость $\kappa=8,36 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Sr-2e \rightleftharpoons Sr^{2+}$ $\varphi_0=2,89$ В. Степень окисления +2.

Стронций — очень активный элемент, быстро окисляется на воздухе с выделением большого количества тепла, энергично разлагает воду. С водородом взаимодействует при повышенной температуре 300—400 °C, образуя гидрид SrH_2 с температурой плавления 650 °C. С кислородом образует оксид (II) SrO с температурой плавления 2430 °C, при 500 °C и давлении 15 МПа — оксид (IV) SrO_2 . С азотом взаимодействует при 380—400 °C и дает соединение Sr_3N_2 .

При нагревании стронций легко взаимодействует с галогенами, образуя соответствующие соли: хлорид $SrCl_2$ с температурой плавления 872 °C, бромид $SrBr_2$ с температурой плавления 643 °C, фторид SrF_2 с температурой плавления 1190 °C, иодид SrI_2 . С углеродом образует карбид стронция SrC_2 , с фосфором — фосфид стронция SrP_2 , с серой при нагревании — сульфиды.

С концентрированными азотной и серной кислотами взаимодействует слабо, с разбавленными энергично; со щелочами — NaOH, KOH (концентрированными и разбавленными) также вступает в реакции.

С металлами образует твердые растворы и металлические соедине-

ния. В жидком состоянии смешивается с элементами IIA, IIB — VB подгрупп (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, As). Со многими из них образует металлические соединения (Al, Mg, Zn, Sn, Pb и др.). С некоторыми переходными и благородными металлами дает несмешивающиеся системы. Для большинства металлов платиновой группы характерно образование со стронцием фаз типа Лавеса. С элементами IIIB подгруппы образует фазы типа AB₄.

Электрохимический эквивалент 0,45404 мг/Кл.

Технологические свойства

Стронций — ковкий и пластичный металл. Ковкой из него можно получить тонкий лист, а прессованием при 230 °С — проволоку.

Области применения

В промышленности используют металлический стронций и его соединения. Введение этого элемента и его соединений в сталь и чугун способствует повышению их качества. Имеются сведения об использовании стронция для раскисления и рафинирования меди; при этом также повышается твердость. Введение 0,1 % Sr в титан и его сплавы повышает ударную вязкость; стронций увеличивает пластичность магния и его сплавов, положительно влияет на свойства алюминиевых сплавов.

Соединения стронция используют в пиротехнике, в электровакуумной технике (газопоглотитель), в радиоэлектронике (для изготовления фотоэлементов). Стронций входит в состав оксидных катодов, применяемых в электронно-лучевых трубках, лампах СВЧ и др.

В стекловарении стронций используют для получения специальных оптических стекол; он повышает химическую и термическую устойчивость стекла и показатели преломления. Так, стекло, содержащее 9 % SrO, обладает высоким сопротивлением истиранию и большой эластичностью, легко поддается механической обработке (кручению, переработке в пряжу и ткани). В нашей стране разработана технология получения стронцийсодержащего стекла без бора. Такое стекло обладает высокой химической стойкостью, прочностью и электрофизическими свойствами. Установлена способность стронциевых стекол поглощать рентгеновское излучение трубок цветных телевизоров, а также улучшать радиационную стойкость. Фторид стронция используют для производства лазеров и оптической керамики. Гидроксид стронция применяют в нефтяной промышленности для производства смазочных масел с повышенным сопротивлением окислению, а в пищевой — для обработки отходов сахарного производства с целью дополнительного извлечения сахара. Соединения стронция входят также в состав эмалей, глазурей и керамики. Их широко используют в химической промышленности в качестве наполнителей резины, стабилизаторов пластмасс, а также для очистки каустической соды от железа и марганца, в качестве катализаторов в органическом синтезе и при крекинге нефти и т. д.

2.5. БАРИЙ [1—35, 51]

Общие сведения и методы получения

Барий (Ba) — мягкий серебристо-белый металл, быстро окисляющийся на воздухе.

Название получил от греческого βαρύς, что в переводе на русский язык означает тяжелый. На существование бария в 1774 г. впервые

указал шведский химик К. Шееле, который при исследовании пиролюзита (природный диоксид марганца) обнаружил в нем «тяжелую землю» — оксид бария (барит). Английский химик Дэви в 1808 г. впервые получил металлический барий путем электролиза его соединений. Затем в 1901 г. Гунтц получил металлический барий восстановлением оксида бария алюминием.

Содержание бария в земной коре 0,05 % (по массе).

В природе барий встречается только в виде соединений. Основные минералы бария — барит — тяжелый шпат $BaSO_4$ (~65 % BaO) и витерит $BaCO_3$ (~78 % BaO). Эти минералы являются исходными для получения бария; они также находят самостоятельное применение. Барий получают восстановлением из оксида углем алюминотермическим способом, а также электролизом из расплавленной смеси хлористого бария и хлористого кальция.

Технически чистый барий получают нагреванием при 1100—1200 °С в вакууме (0,133 Па) смеси оксида бария с порошком алюминия. Перегонкой в вакууме барий очищают до 99,5—99,9 %. Барий выпускают в виде кристаллов (друз), плавящихся штабиков, слитков. Барий выплавляют двух марок Бр-1 и Бр-2.

Химический состав бария:

Марка	Содержание примесей, %, не более						
	Fe	Cu	Si	Pb	Cr	Zn	Cd
Бр-1	0,005	0,005	0,01	0,001	0,005	0,005	0,001
Бр-2	0,01	0,01	0,05	0,007	0,007	0,01	0,007

Барий в виде друз и слитков для непродолжительного хранения заворачивают в пергаментную бумагу и помещают в металлические герметически закрывающиеся банки со смесью трансформаторного масла и парафина (1 : 1). Банки укладывают в железную тару с надписью «Опасно, от воды загорается». Хранить барий следует в сухих закрытых помещениях.

Барий в слитках поставляют по РЭТУ 1193—64. Содержание основного вещества — не менее 99,6 %, активного (металлического бария, не вошедшего в химические соединения) — не менее 96,0 %.

Содержание контролируемых примесей, не более: 0,005 % Fe; 0,001 % Cd; 0,005 % Si; 0,005 % Cu; 0,005 % Pb; 0,005 % Zn; 0,05 % щелочных металлов (в пересчете на натрий); 0,05 % хлоридов; 0,005 % Cr; остаток, нерастворимый в соляной кислоте — не более 0,025 %.

Металлический барий в слитках без металлической оболочки заворачивают в 3—4 слоя маслонепроницаемой бумаги, помещают в металлическую банку, завальцовывают ее и помещают в металлический контейнер.

Растворимые в воде и кислотах соли бария очень ядовиты. Чистый сульфат бария не токсичен. Углекислый барий токсичен. Работа с токсичными соединениями требует мер предосторожности.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 56, атомная масса 137,34 а. е. м. Атомный объем $38,2 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус 0,221 нм; ионный радиус Ba^{2+} 0,138 нм. Потенциалы ионизации атомов, I (эВ): 5,910; 10,00; 37,1.

Электроотрицательность 0,9. Кристаллическая структура кубическая, период решетки $a=0,5019$ нм, координационное число 8, межатомные расстояния 0,434 нм, электронная конфигурация $6s^2$.

Полиморфное превращение о.ц.к. \rightleftharpoons г.п.у. происходит при 27°C и давлении 5,900 ГПа, период решетки $a=0,390$ нм; $c=0,6154$ нм; $c/a=1,58$. Энергия кристаллической решетки бария 175,8 мкДж/кмоль. Электронная конфигурация и основное состояние свободного атома бария и его ионов: $6s^2(^1s_0)$ для неионизированного бария; $6s(^2s_{1/2})$ для Ba^{1+} ; $5p^6(^1s_0)$ для Ba^{2+} ; $5p^5(^2s_{3/2})$ для Ba^{3+} .

Изотопный состав бария:

Массовое число	Содержание в природном барии, %	Период полураспада	Форма и энергия излучения, МэВ
126	—	5750 с	γ ; 0,226; 0,700; 0,990
127	—	~ 720 с	—
128	—	2,4 сут	$K=3$; γ ; 0,270
129	—	7200 с	β^+ , 1,6
130	0,101	—	—
131	—	11,5 сут	$K=3$; γ ; 0,122; 0,214; 0,246; 0,372; 0,496; 0,618
132	0,097	—	—
133 <i>m</i>	—	1,62	И. П.; γ ; 0,12; 0,168
133	—	10 лет	$K=3$; γ ; 0,068; 0,081; 0,292; 0,360
134	2,42	—	—
135 <i>m</i>	—	1,20 сут	И. П.; γ ; 0,269
135	6,59	—	—
136	7,81	—	—
137 <i>m</i>	—	1,56 с	И П; γ ; 0,661
137	11, 2	—	—
138	71,66	—	—
139	—	5100 с	β^- ; 0,82(19 %); 2,23(60 %); 2,38(15 %); γ ; 0,163; 1,427
140	—	12,8 сут	β^- ; 1,0(60 %), 4(40 %); γ ; 0,03; 0,16; 0,37; 0,54
141	—	1080 с	β^- ; 2,8
142	—	360 с	β^-
143	—	30 с	β^-
144	—	Короткий	β^-

Работа выхода электронов бария $\phi=2,49$ эВ; по грани монокристалла $\text{Ba}\{100\}$ $\phi=2,48$ эВ.

Энергетические уровни ядер бария (нулевая энергия соответствует основному состоянию):

Массовое число	Энергия, МэВ	Спин	Массовое число	Энергия, МэВ	Спин
132	0	—	135	0	3/2
	1	—		0,269	—
133	0	1/2	137	0,76	—
	0,12	—		0	3/2
	0,288	—		0,661	—
134	0	0	138	0	0
	0,794	—		1,43	2
	1,361	—		1,89	—
	1,395	—		2,21	—
	1,831	—		2,30	—
	1,956	—		2,44	3
			2,63	—	

Плотность. Рентгеновская плотность¹ бария $\rho = 3,594 \text{ Мг/м}^3$; пикнометрическая плотность $\rho = 3,5 \text{ Мг/м}^3$. Плотность при 1000 К $\rho = 3,32 \text{ Мг/м}^3$. Изменение плотности бария при плавлении $0,0526 \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{К)}$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление бария при 78 К $\rho = 0,16 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, при 298 К $\rho = 0,60 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Удельная электрическая проводимость при 78 К $\sigma = 6,25 \text{ МСм/м}$, при 298 К $\sigma = 1,67 \text{ МСм/м}$. Температурный коэффициент электрического сопротивления при 298 К $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Изменение удельного электросопротивления при плавлении $\rho_{\text{пл}}/\rho_{\text{ТВ}} = 1,62$. Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 1,3 \text{ К}$ при давлении 5 ГПа, 3,05 К при давлении 8,5—8,8 ГПа и $\sim 5,2 \text{ К}$ при давлении 14 ГПа. Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии бария $\sigma_{\text{макс}} = 0,83$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,400 кэВ. Магнитная восприимчивость бария при 293 К $\chi = +0,15 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления бария $t_{\text{пл}} = 710 \text{ }^\circ\text{C}$; температура кипения $t_{\text{кип}} = 1640 \text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая температура $\theta_D = 96 \text{ К}$. Удельная теплоемкость в зависимости от температуры c_p :

$T, \text{ К}$	298	400	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$	191,93	202,27	222,36	228,48	228,48

Удельная электронная теплоемкость бария $c_p^{\text{эл}} = [2,7 \text{ мДж/(моль} \times \text{К}^2)] \cdot T$. Удельная теплота плавления бария при 983 К $\Delta H_{\text{пл}} = 56 \text{ кДж/кг}$; теплота испарения при 1910 К $\Delta H_{\text{исп}} = 1289 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплота превращения 4,3 кДж/кг. Температурный коэффициент линейного расширения бария, содержащего 1 % Sr; 0,05 % Ca; 0,03 % Mg; 0,02 % Al и 0,01 % Fe в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$
3	0,0375	20	6,58	85	17,10
5	0,200	30	10,55	273	18,0
10	1,73	65	16,15	283	20,32

* По другим данным $3,76 \text{ Мг/м}^3$.

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T, К	s°	s° (газ)	T, К	s°	s° (газ)
	Дж/(моль К)			Дж/(моль К)	
298	64,89	170,28	2000	211,14	211,14
500	79,17	180,99	2500	218,67	218,63
1000	110,45	195,43	3000	226,71	226,71
1500	123,17	204,02			

Поверхностная энергия для грани (110) $\nu=215$ мДж/м². Энергия дефекта упаковки для грани (100) 303 мДж/м², для грани (111) 193 мДж/м².

Поверхностное натяжение при температуре плавления $\sigma=330$ мН/м. Давление пара p в зависимости от температуры:

T, К . . .	800	900	1000	1100	1200
p, Па . . .	$81,34 \cdot 10^{-4}$	$13,52 \cdot 10^{-2}$	$12,94 \cdot 10^{-1}$	$81,34 \cdot 10^{-1}$	37,83

Давление пара бария при температуре плавления 9,7 Па.

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D для пленки толщиной 0,2 мкм):

λ , мкм	n_D	λ , мкм	n_D	λ , мкм	n_D
0,138	2	0,207	25	0,412	50
0,155	8	0,248	30	0,620	62
0,177	18	0,310	34	1,24	65

Показатель преломления n для пленки бария толщиной 0,2 мкм:

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,113	0,97	0,155	0,63	0,248	0,71
0,124	0,90	0,177	0,57	0,310	0,82
0,138	0,81	0,207	0,61	0,412	0,84

Механические свойства

Временное сопротивление разрыву σ_B литого бария чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

t, °C	20	100	200	300	400	500	600
σ_B , МПа	12,8	15,7	11,8	7,8	3,92	2,94	0,98

Относительное удлинение δ и относительное сужение ψ литого бария (возогнанного) чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

t, °C	20	100	200	300	400	600
δ , %	23	—	—	—	—	—
ψ , %	41	45	70	84	96	85

Твердость бария по Бринеллю $HB = 42$ МПа.

Модуль нормальной упругости растяжения отожженного бария E в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	-187	20	470
$E, \text{ГПа}$	13,7	12,6	7,85

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Ba} - 2e \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$ $\varphi_0 = -2,92$ В. В соединениях проявляет степень окисления +2.

Барий очень активен, от удара воспламеняется, легко разлагает воду. При взаимодействии с барием образуются соединения BaO , BaO_2 , Ba_3N_2 . Барий энергично взаимодействует с кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) и щелочами (KOH , NaOH), так же активно со сжиженным и газообразным аммиаком, галогенами, серой, сернистым газом, сероводородом, с солями тяжелых металлов, вытесняя их, с этиловым спиртом и др.

С кислородом образует соединения BaO , BaO_2 и BaO_4 . Оксид BaO образуется при горении бария в кислороде, а также при термическом разложении солей бария, содержащих кислород.

С азотом при $270\text{--}600^\circ\text{C}$ барий дает нитрид Ba_3N_2 . Кроме того, существуют соединения Ba_2N , BaN_2 .

Водород и барий взаимодействуют при нагревании до 180°C с образованием гидрида BaH_2 , который является сильным восстановителем. Он самовозгоняется на воздухе.

При взаимодействии бария и серы образуется сульфид BaS ; его получают при действии смеси водорода и сероводорода на оксид или карбонат бария. Существует соединение BaS_x , образующееся при совместном плавлении бария и серы в жидком NH_3 .

Сульфид BaS — тугоплавкое соединение, обладающее люминесцентными свойствами.

При взаимодействии с галогенами барий дает соединения BaBr_2 , BaI_2 , BaF_2 , BaCl_2 . Они образуются при обычной температуре, за исключением BaI_2 , который образуется при нагревании.

Барий и углерод образуют BaC_2 из простых веществ при нагревании их при 1250°C в среде аргона и восстановлением оксидов и карбонатов. Электрохимический эквивалент $0,7113$ мг/Кл.

Области применения

Вследствие большой химической активности, а также из-за низких механических свойств барий используют в технике не в чистом виде, а в виде солей и соединений.

Нерастворимый в воде и кислотах сульфат бария (барит) хорошо поглощает рентгеновские лучи, поэтому его применяют при рентгенодиагностике. Баритовые белила используют в качестве белой краски (баритовая бумага). Углекислый барий (BaCO_3) входит в состав смеси для цементации стали.

Сплавы свинец — барий используют в полиграфии, сульфат BaSO_4 — как белый пигмент для линолеума и бумаги, сплавы бария с никелем — для изготовления электродов запальных свечей двигателей и в радиолампах. Титанат бария BaTiO_3 — один из важнейших сегнетоэлектриков. Титанат и алюминат бария используют для изготовления диэлектриков и постоянных магнитов. В металлургии — для десульфурации, дегазации и раскисления меди, свинца и некоторых жаропрочных сплавов. Барий вводят в антифрикционные сплавы.

Оксид BaO используют при изготовлении стекла, эмалей и термокатализаторов. Пероксид BaO_2 служит для получения пероксида водорода, для отбеливания тканей; его используют в качестве катализатора крекинг-процесса, а также как компонент запальных смесей в алюминиотермии и пиротехнике.

Азотнокислый барий $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ служит для приготовления зеленых бенгальских огней.

Платиносиноеродистый барий $[\text{BaPt}(\text{CN})_6]$ используют для покрытия некоторых фосфоресцирующих экранов и в других целях.

Фторид BaF_2 применяют при изготовлении эмалей и оптических стекол.

Соединения бария хорошо поглощают рентгеновские лучи и γ -излучение, поэтому их вводят в состав защитных материалов в рентгеновских установках и ядерных реакторах. Окрашенные соли бария являются пигментами: BaCrO_4 — желтый, BaMnO_4 — зеленый.

2.6. РАДИЙ [1—35, 112, 113]

Общие сведения и методы получения

Радий (Ra) — радиоактивный серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе. Существование радия предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 г. Об открытии соединений радия сообщили в 1898 г. супруги Пьер Кюри и Мария Кюри-Склодовская. Тщательное изучение урановой смолки позволило открыть сначала полоний, а чуть позже и радий. Металлический радий впервые получили в 1910 г. М. Кюри-Склодовская и французский химик Дебьерн. Они использовали метод электролиза водного раствора хлорида радия с ртутным катодом с последующей перегонкой амальгамы радия. В ходе выделения радия за его появлением следили по излучению, отсюда элемент получил свое название (от латинского *radius* — луч).

Радий относится к редким и рассеянным элементам. Содержание его в земной коре $1 \cdot 10^{-10}$ % (по массе). В урановых рудах, являющихся главным его источником, на 1 т урана приходится не более 0,34 г радия. Помимо урановых руд, возможные источники радия — некоторые природные воды, например воды нефтяных месторождений.

При извлечении радия из урановых руд в качестве инертного носителя добавляют барий. Методы последующего их разделения основаны на лучшей растворимости в воде солей бария по сравнению с солями радия. Для извлечения радия урановые руды сначала обрабатывают серной кислотой, при этом радий и барий остаются в осадке в виде сульфатов. Затем их переводят в карбонаты продолжительным кипячением в содовом растворе и растворяют в крепкой соляной кислоте. Отделение радия от бария производят с помощью дробной кристаллизации, каждая ступень которой приводит к обогащению кристаллов концентрата радием. Окончательное отделение радия ведут методом ионного обмена, пропуская раствор концентрата через колонну, заполненную сульфостирольным катионом. Элюирование (вымывание) осуществляют раствором уксусно- или лимоннокислого аммония, причем барий вымывается при меньших концентрациях элюента.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 88. Гипотетическое массовое число 226 дано самому долгоживущему изотопу радия — α -радиоактивному ^{226}Ra , имеющему период полураспада 1600 лет. Атомный радиус радия 0,235 нм, ионный радиус Ra^{2+} 0,144 нм.

Конфигурация внешних электронных оболочек $7s^2$. Потенциалы ионизации I (эВ): 5,28; 10,14; 34,3. Радий имеет о. ц. к. решетку. Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}} = 130$ мкДж/кмоль. Электроотрицательность радия 0,97. Все известные изотопы радия (известны изотопы с массовыми числами 213, 215, 219 — 230) нестабильны. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{222}Ra (специальное название — актиний-икс, символ AcX), ^{224}Ra (специальное название — торий-икс, символ ThX), ^{226}Ra и ^{228}Ra (мезоторий I, символ MsThI). Работа выхода электрона $\varphi = 3,2$ эВ.

Плотность радия 5,5—6,0 Мг/м³.

Радий обладает слабыми парамагнитными свойствами: его магнитная восприимчивость при 293 К $\chi = +1,05 \cdot 10^{-9}$. Удельное электрическое сопротивление определено только для жидкого радия: при 1233 К $\rho = 1,71$ мкОм·м. Температура плавления радия определена весьма приближенно и по разным источникам колеблется в диапазоне $t_{\text{пл}} = 700 \div 960$ °С; температура кипения $t_{\text{кип}} = 1140 \div 1500$ °С. Расчетное значение удельной теплоемкости радия для 1223 К $c_p = 136$ Дж/(кг·К). Удельная теплота плавления радия $\Delta H_{\text{пл}} = 37,05$ кДж/кг, $\Delta H_{\text{субл}} = 716,9$ кДж/кг. Теплопроводность при 293 К $\lambda = 18,6$ Вт/(м·К).

Давление пара p в зависимости от температуры.

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
460	$133,3 \cdot 10^{-10}$	593	$133,3 \cdot 10^{-6}$	928	$133,3 \cdot 10^{-1}$
489	$133,3 \cdot 10^{-9}$	638	$133,3 \cdot 10^{-5}$	1058	133,3
519	$133,3 \cdot 10^{-8}$	691	$133,3 \cdot 10^{-4}$	1234	$133,3 \cdot 10^1$
553	$133,3 \cdot 10^{-7}$	754	$133,3 \cdot 10^{-3}$	1479	$133,3 \cdot 10^2$
		832	$133,3 \cdot 10^{-2}$	1809	$133,3 \cdot 10^3$

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал $\varphi_0 = -2,92$ В. По химическим свойствам радий более всего сходен с барием, но более активен. При комнатной температуре радий соединяется с кислородом, образуя оксид RaO , и с азотом, образуя нитрид Ra_3N_2 . Предполагается наличие устойчивого при нормальных условиях гидрида RaH_2 . Радий бурно реагирует с водой, при этом образуется сильное основание $\text{Ra}(\text{OH})_2$ и выделяется водород. Из гидроксида или карбоната RaCO_3 легко получают другие соли радия. Все они постепенно разлагаются под действием собственного излучения, приобретая при этом желтую или кирпичную окраску. Соединения радия обладают свойством автолюминесценции. В результате радиоактивного распада 1 г радия выделяет каждый час 553,7 Дж тепла. Поэтому температура радия и его солей всегда примерно на 1,5 К выше температуры окружающей среды.

Области применения

В последнее время применение радия существенно сократилось, так как широко используются искусственные радиоактивные изотопы. Он сохранил некоторое значение как источник радона для радоновых ванн (1 г радия выделяет в сутки около 1 мм³ радона). В небольших количествах в смеси с бериллием радий используют для приготовления

нейтронных источников, в смеси с сульфидом цинка — при производстве светосоставов. Иногда радий применяют для дефектоскопии литья, сварных швов, а также для снятия электростатических зарядов.

2.7. ЦИНК [1—35, 50, 114, 117]

Общие сведения и методы получения

Цинк (Zn) — тяжелый легкоплавкий металл синевато-белого цвета. Первые сведения о металлическом цинке относятся к V в. до и. э. Чистый цинк долгое время не удавалось получить, хотя сплав его с медью — латунь — был известен еще древним грекам и египтянам.

В 1746 г. Моргграф разработал способ получения металла прокаливанием его оксида с углем без доступа воздуха в глиняных огнеупорных ретортах с последующей конденсацией паров цинка в холодильниках. Начало производства цинка в промышленном масштабе относится к XVII в.

Содержание цинка в земной коре 0,005 % (по массе)¹.

Известно 66 минералов цинка, находящихся в полиметаллических рудах, содержащих свинец, медь и железо. Важнейшие из этих минералов цинкит (красная цинковая руда) ZnO , сфалерит (или цинковая обманка) ZnS , виллемит Zn_2SiO_4 , каламин $H_2Zn_2SiO_4$, смит-сонит $ZnCO_3$, франклнит $ZnFe_2O_4(Fe, Zn, Mn)O(Fe, Mn_2O_3)$.

В настоящее время половину производимого в мире цинка получают гидрометаллургическим способом, а половину — пирометаллургическим. Независимо от способа получения производство цинка начинается с обогащения цинковых руд, так как они содержат небольшие количества цинка (обычно 1—3 %). При селективной флотации получают цинковые концентраты с 48—58 % Zn, 1—2 % Pb, ≤ 2 % Cu, 5—10 % Fe и около 30 % S и одновременно пиритные, медные и свинцовые концентраты.

Первая стадия переработки концентратов — обжиг. На всех современных заводах обжиг ведут в кипящем слое или во взвешенном состоянии. В результате получают газы, содержащие 4—6 % SO_2 , которые поступают на производство серной кислоты.

При пирометаллургическом производстве обжиг совмещают с агломерацией, добиваясь, чтобы шихта для последующей дистилляции была кусковой и газопроницаемой. Дистилляцию ведут в ретортах нагретом до 1250—1300 °C смеси обожженного концентрата с коксом. Цинк при этом восстанавливается и испаряется. Пары цинка в смеси с оксидом углерода направляются в конденсатор, в котором при температуре 450—500 °C образуется жидкий цинк.

Цинк, полученный дистилляционным способом, содержит от 1 до 3 % примесей, и его подвергают рафинированию сначала ликвацией (от свинца и железа), затем ректификацией (от свинца, кадмия, меди, мышьяка и других примесей). После ректификации металл содержит 99,995 % Zn.

Предварительно очищенный и подвергнутый 26-кратной зонной плавке в токе азота металл содержит 99,999995 % Zn.

В соответствии с ГОСТ 3640—79 цинк поставляют в виде чушек и блоков. Химический состав — см. табл. с. 123. Цинк марки ЦВ00 изготовляют в виде чушек массой 5 и 10 кг, цинк марок ЦВ0, ЦВ1, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1, Ц2, Ц3 — в виде чушек массой 19—25 кг или в виде блоков массой до 1 т.

¹ По другим данным 0,02 %.

Марка	Zn, не менее	Примеси не более						
		Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	As	Всего
ЦВ00*	99,997	0,00001	0,00001	0,002	0,0001	0,0001	—	0,003
ЦВ0	99,995	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	—	0,005
ЦВ1	99,992	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001	—	0,008
ЦВ	99,990	0,005	0,003	0,002	0,001	0,001	0,0005	0,010
Ц0А	99,980	0,011	0,003	0,004	0,001	0,001	0,0005	0,020
Ц0	99,975	0,013	0,005	0,004	0,001	0,001	0,0005	0,025
Ц1	99,95	0,02	0,010	0,010	0,002	0,001	0,0005	0,050
Ц2**	98,7	1,0	0,05	0,20	0,005	0,002	0,01	1,3
Ц3**	97,5	2,0	0,10	0,20	0,05	0,005	0,01	2,5

* Содержание Al, Bi, Ni и Sb должно быть не более 0,00001 % каждого.
 ** Содержание Sb ≤ 0,02 %.

Цинк марки ЦВ00 хранят в закрытой таре, а остальных марок — в сухом и чистом помещении.

Кроме компактного цинка, выпускается цинковый порошок, который изготавливается ректификацией или распылением жидкого металла. Его используют в химической или металлургической промышленности, а также для производства химических источников тока. Маркируются порошки так же, как и компактный цинк, но впереди ставится буква «П», например ПЦВ, ПЦ0 и т. д. Порошок упаковывают в герметичные металлические барабаны; масса нетто порошка в барабане 30, 40, 50 кг. Хранить порошок следует в сухих закрытых помещениях.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 30, атомная масса 65,37 а.е.м., атомный объем $9,15 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,139 нм, ионный радиус Zn²⁺ 0,83 нм. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 9,39; 17,96; 39,70. Электроотрицательность 1,6. Кристаллическая решетка цинка — гексагональная плотноупакованная с периодами $a=0,2664$ и $c=0,4946$ нм, $c/a=1,856$. Энергия кристаллической решетки 131,5 мкДж/кмоль. Координационное число 6; 6. Межатомные расстояния 2,66; 2,91 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $3d^{10}4s^2$. Природный цинк состоит из стабильных изотопов ⁶⁴Zn (48,89 %), ⁶⁶Zn (28,81 %), ⁶⁷Zn (2,07 %), ⁶⁸Zn (18,61 %) и ⁷⁰Zn (0,62 %). Известны девять радиоактивных изотопов, важнейшие из них ⁶⁵Zn с периодом полураспада 250 дней.

Работа выхода электронов $\varphi=4,24$ эВ, для монокристалла с индексом грани (0001) $\varphi=3,63$ эВ.

Плотность цинка в зависимости от температуры:

$T, K \dots \dots$	298	692,5	873	1073
$\rho, \text{Мг/м}^3 \dots \dots$	7,13	6,02	6,81	6,57

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ в зависимости от температуры:

$T, K \dots \dots$	113	293	373	773
$\sigma, \text{МСм/м} \dots \dots$	45,5	16,4	12,7	2,74

Удельное электросопротивление ρ в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м}$	T, K	$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м}$	T, K	$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м}$
90	0,0162	293	0,0592	700	0,373
195	0,0334	464,5	0,1037	773	0,366
273	0,0545	573	0,1325	873	0,369

Температурный коэффициент электрического сопротивления $\alpha = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 273 К, $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 291—373 К.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. при 298 К $e = +2,9 \text{ мкВ/К}$; для оси, параллельной c , величина $e = +0,4 \text{ мкВ/К}$, для оси, перпендикулярной оси c , величина $e = +21 \text{ мкВ/К}$. Для жидкой фазы при 733 К $e_{\text{расч}} = -4$; $e_{\text{эксп}} = -6$. Температура сверхпроводимости $T_c = 0,875 \text{ К}$.

Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,41$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,700 кэВ. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = +0,9 \times 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$, при 693—923 К $R = -0,52 \pm 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Магнитная восприимчивость при 293 К $\chi = -0,175 \cdot 10^{-9}$, для жидкого цинка $\chi = -0,12 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 419,5 \text{ }^\circ\text{C}$, изменение объема при плавлении $0,69 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Температура кипения $t_{\text{кип}} = 907 \text{ }^\circ\text{C}$.

Температура кипения в зависимости от давления P :

$P \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$
0,0133	490	1,6262	554	114,66	1230
1,1330	552	1,7995	650	210,7	1280
1,3330	553	39,69	1120	519,4	1510

Характеристическая температура $\theta_D = 305 \div 319,7 \text{ К}$. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 110 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 1765 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 1985,46 \text{ кДж/кг}$.

Средняя удельная теплоемкость c_p при 273—373 К равна 394 Дж/(кг·К).

Удельная теплоемкость в зависимости от температуры:

T, K	$c_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$c_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$c_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
20	26,9	150	377,2	400	403,7
40	123,2	250	379,1	600	430,4
80	258	298	388,4	1000	486,3

Теплоемкость жидкого цинка в интервале 693—1073 К равна 481 Дж/(кг·К). Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [0,633 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{K}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ при 273—373 К равна 119,0 Вт/(м·К). Теплопроводность в зависимости от температуры:

T, K	73	273	473	573	673
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	118,5	112,7	104,7	101,0	96

Теплопроводность жидкого цинка:

T, K	692,5	773	873	1073
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	49,5	54,1	59,9	60,7

Температурный коэффициент линейного расширения α в зависимости от температуры:

T, K	73	173	273	473	673
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	22	28	30	34	38

Температурный коэффициент объемного расширения β :

T, K	293—373	473—683	692—816	692—1191
$\beta \cdot 10^6, K^{-1}$	93,5	98,1	147	217

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T, K	$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	T, K	$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	T, K	$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
298	41,66	1500	194,60	2500	205,23
500	55,26	2000	200,58	3000	209,00
1000	86,71				

Поверхностная энергия для грани (0001) $\gamma = 105 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Энергия дефекта упаковки $220 \text{ мДж}/\text{м}^2$

Поверхностное натяжение σ при температуре плавления $810 \text{ мН}/\text{м}$.

Поверхностное натяжение в зависимости от температуры:

T, K	783	823	873	913
$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	785	774	768	761

Динамическая вязкость η в зависимости от температуры:

T, K	723	773	823	873	923	973
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	31,07	27,26	24,28	21,9	19,0	18,29

Кинематическая вязкость ν в зависимости от температуры:

T, K	698	823	873	973	1073	1193
$\nu \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	0,45	0,33	0,23	0,23	0,20	0,19

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	298	573	773	973	1178,4
$p, \text{Па}$	$1,50 \cdot 10^{-12}$	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^2$	$7,962 \cdot 10^3$	$10,13 \cdot 10^4$

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	41,66	44,63	58,86	90,93	117,64	134,73	146,79

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) монокристалла (по объему зерна), интервал температур 473—688 К

	\perp оси c	\parallel оси c
$D_0 \cdot 10^4, \text{м}^2/\text{с}$	0,39	0,08
$E, \text{кДж}/\text{моль}$	104,25	92,11

ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ (ПО ОБЪЕМУ ЗЕРЕН)

Направленне диффузии	Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж}/\text{моль}$
—	S	593—723	$1,2 \cdot 10^{-6}$	139,98
\parallel оси c	Ni	563—663	$8,1 \cdot 10^{-4}$	136,2
\perp оси c	Ni	563—663	$4,3 \cdot 10^{-5}$	122
—	Ag	823—923	$8 \cdot 10^{-6}$	119,32
\perp оси c	Ag	544—686	$4,5 \cdot 10^{-5}$	115,56
\parallel оси c	Ag	544—683	$3,2 \cdot 10^{-5}$	108,86
\parallel оси c	Cd	—	$1,1 \cdot 10^{-5}$	86,0
\perp оси c	Cd	—	$1,2 \cdot 10^{-5}$	85,5
\perp оси c	In	544—686	$1,4 \cdot 10^{-5}$	81,47
\parallel оси c	In	544—686	$6,2 \cdot 10^{-6}$	79,97
\parallel оси c	Hg	533—686	$5,6 \cdot 10^{-6}$	82,5
\perp оси c	Hg	533—686	$7,3 \cdot 10^{-6}$	84,3
\parallel оси c	Au	—	$9,7 \cdot 10^{-5}$	124,47
\perp оси c	Au	—	$2,9 \cdot 10^{-5}$	124,43

Примечание Радиоактивный метод, образующаяся фаза — твердый раствор

Оптические свойства Коэффициент излучения от гладкой неокисленной поверхности при 573 К $\epsilon_T = 0,05$.

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D).

$\lambda, \text{мкм}$	n_D	Угол падения	$\lambda, \text{мкм}$	n_D
0,248*1	65	20	1*3	80
0,248*1	70	70	4*3	97
0,120	20	0	10*3	98
0,140—0,190*2	90	69,4	12*3	99

*1 Пленка *2 Монокристалл *3 Полированный.

Показатель преломления n и поглощения χ (пленка непрозрачная):

λ мкм	n	χ	λ , мкм	n	χ
1,23	1,17	4,12	4,0	2,58	21,3
1,55	0,95	7,28	5,0	3,77	26,2
2,14	1,01	10,65	7,0	7,6	36,1
2,68	1,26	13,3	8,0	9,05	40,7
3,19	1,86	16,6	10,0	15,3	47,6

Механические свойства

Механические свойства технического цинка при комнатной температуре:

Состояние	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	H_B , МПа
Литое	120—140	75	0,3—0,5	30	300—400
Деформированное	120—170	80—100	40—50	60—80	350—450
Отожженное	70—100	—	10—20	—	412
После прокатки и закали	226—245	137—157	20—60	—	—

Временное сопротивление и предел текучести в зависимости от температуры

t , °С	—70	—40	20	110	150	250	330
σ_B , МПа	147	137	111	71,6	49,0	22,6	12,7
$\sigma_{0,2}$, МПа	129	126	104	—	—	—	—

Предел текучести $\sigma_{0,2}^{сж} = 29,4 - 68,6$ МПа Микротвердость при 20 °С монокристалла $H_{\mu} = 323$ МПа, поликристаллического цинка чистотой 99,98 % (нагрузка при испытании 0,1 Н) $H_{\mu} = 510$ МПа

Ударная вязкость KCU в зависимости от температуры (прессованный, отожженный цинк при 200 °С).

t , °С	20	55	110
KCU , кДж/м ²	24	>893	858

Модуль нормальной упругости E :

t , °С	—269	—193	—273	20	125	225	325	406
E , ГПа	112,6	110,3	104,3	99,2	93,5	86,5	79,4	56,0

Модуль сдвига $G=38$ ГПа, модуль объемного сжатия $K=69,4$ ГПа. Предел выносливости σ_B в зависимости от скорости нагружения и числа циклов (при переменном изгибе), МПа:

Химически чистый цинк

Круговой изгиб, 2800 об/мин:

число циклов	10^4	78,5
»	»	10^5 44,1
»	»	10^6 27,5

Круговой изгиб, 1400 об/мин:

число циклов	10^5	20,6
--------------	--------	-----------	------

Чистый цинк

Круговой изгиб, 2800 об/мин:

число циклов	10^4	8,8
»	»	10^5 3,9
»	»	10^6 1,8

Круговой изгиб, 60 об/мин:

число циклов	10^4	5,5
То же, число циклов	10^5	3,7
То же, число циклов	10^6	1,2

Сжимаемость цинка $\kappa=1,72 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Коэффициент Пуассона $\nu=0,249$. Скорость звуковых волн при 293 К: продольных c_l 4170 м/с, поперечных $c_t=2410$; удельное акустическое сопротивление $Z_s=29$ МПа·с/м.

Скорость звука в расплаве при 692 К 2840 м/с, а при 23 К 2700. Коэффициент поглощения звука в расплаве (692 К) $3,7 \cdot 10^{-15}$ с²/м.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Zn-2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$ $\varphi_0 = -0,76$ В.

На воздухе цинк тускнеет, покрываясь тонким слоем оксида, который предохраняет металл от дальнейшего окисления. Влажный воздух, особенно при наличии сернистого ангидрида или углекислого газа, вызывает разрушение цинка при комнатной температуре.

Большое влияние на скорость коррозии в нейтральной среде оказывает температура: до 50 °С ее влияние незначительно, в интервале 50—70 °С скорость коррозии возрастает, достигает максимума, а затем при дальнейшем повышении температуры падает. Это объясняется тем, что на поверхности возникает плотная защитная пленка, которая с повышением температуры образует продукты коррозии с низкими защитными свойствами. При сильном нагревании на воздухе цинк сгорает, при этом образуется дым белого цвета (ZnO).

В атмосфере сухого кислорода оксидная пленка на поверхности цинка появляется лишь выше —150 °С, до этой температуры он остается блестящим. Жидкий цинк при 400 °С быстро окисляется и покрывается серой коркой оксида. Растворимость водорода в расплавленном цинке при 512 °С составляет 0,0018 см³ на 100 г металла. Водород вызывает повышенную хрупкость и снижает пластичность.

При нагреве цинка в атмосфере азота при 600 °С образуется нитрид Zn_3N_2 ; при взаимодействии с некоторыми органическими соединениями $Zn(N_3)_2$.

При нагреве до температуры кипения цинк растворяет незначительные количества (следы) углерода. Карбидных соединений не образует.

С сухими фтором, хлором, бромом и иодом при комнатной температуре не взаимодействует. При высоких температурах вступает в реакцию. В присутствии паров воды цинк может воспламеняться с образованием соответствующего галогенида ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и т. д.). С серой цинк образует сульфид ZnS .

Органические и неорганические кислоты образуют с цинком соответствующие соли (нитраты, сульфаты, ацетаты и др.). Цинк чистотой 99,9—99,99 % легко растворяется в кислотах, а чистотой 99,999 % и более не растворяется даже при нагреве.

Цинк взаимодействует со многими цветными металлами — алюминием, медью и др.

Электрохимический эквивалент 0,33875 мг/Кл.

Технологические свойства

Температура литья цинка 430—450 °С. Линейная усадка 1,57 %. Жидкотекучесть (длина спирали) 110 см.

При обычной температуре цинк хрупок и плохо поддается обработке давлением, но при 100—150 °С становится пластичным и из него можно получать тонкие листы и проволоку. При повышении температуры пластичность цинка падает: при 200—250 °С он становится очень хрупким и его можно истолочь в порошок.

Примеси свинца, висмута, сурьмы и мышьяка отрицательно влияют на технологические свойства цинка. При горячей обработке давлением цинк, содержащий даже менее 0,05 % Sn, легко разрушается вследствие выделения эвтектики.

Железо задерживает рекристаллизацию цинка и способствует наклепу. При содержании железа >0,2 % в цинке образуется хрупкая металлическая фаза $FeZn_7$; при 0,2 % Fe хрупкость настолько возрастает, что затрудняется прокатка.

При добавке 0,1—0,2 % Ti уменьшается зерно, повышается температура рекристаллизации и уменьшается анизотропия механических свойств.

Температура горячей обработки 150—200 °С, отжиг 50—100 °С. Температура начала рекристаллизации 20 °С. Максимальная допустимая (суммарная) деформация в горячем состоянии 96 %.

Механические свойства горячекатаного цинка чистотой 99,954 % в зависимости от величины обжатия:

Обжатие, %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
77,5	139/149	845/107	84/26	91/22
80,5	139/158	845/111	73/14	84/13
85,8	135/155	765/925	77/30	83/23
88,5	156/176	117/133	84/14	83/13
92,3	184/205	145/170	52/50	83/81
95,8	203/220	158/162	15/50	65/72

Примечание. В числителе приведены значения для продольных образцов, в знаменателе — для поперечных.

Марка	$t_{отж}$, °С	σ_B , МПа	δ , %	Число изгибов (при 5 мм)
ЦВ	Твердая	137	60	73
Ц1	»	226	15	14
ЦВ	100	80	20	3
Ц1	100	140	28	4,5
ЦВ	200	80	17	3
Ц1	200	140	16	6
ЦВ	300	25	2	2
Ц1	300	130	10	5

Примечание. Исходный материал — проволока диаметром 1,8 мм.

Области применения

Примерное назначение цинка различных марок:

— ЦВ00: для производства химически чистых реактивов; для нужд электротехнической промышленности и для научных целей;

— ЦВ0, ЦВ1: для нужд полиграфической и автомобильной промышленности;

— ЦВ: для отливаемых под давлением особо ответственных деталей авиа- и автоприборов; для изготовления оксида цинка, применяемого в химико-фармацевтической промышленности; для химически чистых реактивов; для получения цинкового порошка, используемого в производстве аккумуляторов;

— Ц0А: для листов, применяемых в производстве гальванических элементов; для отливаемых под давлением ответственных деталей авиа- и автоприборов; для изготовления цинковых сплавов, обрабатываемых давлением; для горячего и гальванического оцинкования изделий и полуфабрикатов; для изготовления высококачественных сухих цинковых белил; для изготовления цинкового порошка; для легирования алюминиевых сплавов;

— Ц0: для листов, применяемых в производстве гальванических элементов; для отливаемых под давлением ответственных деталей авиа- и автоприборов; для изготовления цинковых сплавов, обрабатываемых давлением; для горячего и гальванического оцинкования изделий и полуфабрикатов, в том числе на непрерывных агрегатах оцинкования; для изготовления муфельных и печных цинковых белил; для изготовления цинкового порошка; для легирования алюминиевых сплавов;

— Ц1: для производства сплавов, обрабатываемых давлением (в том числе для листов); для изготовления гальванических элементов (отливок); для гальванического оцинкования в виде анодов; для горячего оцинкования изделий и полуфабрикатов; для изготовления муфельных и печных сухих цинковых белил; для специальных латуней, медноцинковых сплавов; для приготовления флюса при лужении жести для консервных банок; для изготовления цинкового порошка, применяемого в химической и металлургической промышленности;

— Ц2: для производства листов; для медноцинковых сплавов и бронз; для изготовления проволоки для металлизации; для горячего оцинкования изделий и полуфабрикатов; для изготовления цинкового порошка, применяемого в химической и металлургической промышленности.

— ЦЗ: для производства цинковых листов, в том числе предназначенных для полиграфической промышленности, для обычных литейных и свинцовистых медноцинковых сплавов; для горячего оцинкования изделий и полуфабрикатов; для изготовления цинкового порошка, применяемого при производстве цинка.

Значительное количество цинка идет на цинкование железа и сплавов на его основе в целях предохранения их от коррозии. Цинк используется для получения сплавов с медью (латуни), с медью и оловом (бронзы), с никелем (мельхиор), с медью и никелем (нейзильбер), а также для изготовления подшипниковых сплавов (типа ЦАМ).

Широкое применение нашли изделия, получаемые литьем под давлением (авиационная, автомобильная и другие отрасли промышленности).

В последние годы цинк используют в космической технике (покрытия стартовых конструкций для запуска ракет, краска из сульфида цинка для покрытия космических кораблей). Сульфид цинка используется для обнаружения α -, β - и γ - радиации, а цинк-серебряные оксидные батареи вследствие высокой мощности (в 5—6 раз большей, чем мощность лучших батарей других типов) служат в качестве источников энергии в космических кораблях.

Антимонид цинка используют в качестве полупроводника, оксид цинка — при производстве резины и ее обработке, при производстве краски (цинковые белила).

Цинк применяют также для изготовления медицинских препаратов.

2.8. КАДМИЙ [1—35, 51, 115—119]

Общие сведения и методы получения

Кадмий (Cd) — серебристо-белый металл с синеватым отливом.

Открыт в 1817 г. немецким химиком Штроемeyerом при минералогическом исследовании карбоната цинка. Свое название получил от греческого слова *kadmeia*, что значит нечистый оксид, а также цинковая руда. Независимо от Штроемейера немецкие ученые Герман, Карстен и Мейснер в 1818 г. обнаружили кадмий в силезских цинковых рудах.

Первые упоминания о промышленном производстве металлического кадмия относятся к концу 20-х годов прошлого столетия, однако масштабы этого производства до 1870 г. были ничтожно малы (не более 125 кг в год).

Заметно расширилось производство и применение кадмия к началу текущего столетия.

Содержание кадмия в земной коре 0,00005 % (по массе).

Минералы кадмия — гринокит CdS и отавит $CdCO_3$; встречается кадмий также в морских осадочных породах — сланцах, песчаниках и др.

Основной источник получения кадмия — полиметаллические цинковые руды. Его выделяют из отходов цинкового производства, содержащих 0,2—0,7 % Cd, путем их обработки разбавленной серной кислотой, растворяющей оксиды кадмия и цинка. Из раствора кадмий осаждают цинковой пылью. Губчатый остаток (смесь кадмия и цинка) растворяют в разбавленной серной кислоте и выделяют кадмий электролизом этого раствора. Электролитический кадмий переплавляют под слоем едкого натра и затем отливают в слитки. Металл высокой чистоты получают электрохимическим способом, применяя глубокую очистку электролита от микропримесей, перегонкой кадмия и зонной плавкой. Чистота кадмия после такой обработки 99,99995 %.

Химический состав кадмия (ГОСТ 1467—77 — см, табл. на с. 132).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, %, КАДМИЯ (ГОСТ 22860—77 И 1467—77)

Примеси, не более

Марка	Кадмий, не менее	Pb	Zn	Cu	Fe	Tl	Ni	Всего
Кд 000	99,9997	0,00003	0,00003	0,000001	0,00002	0,00001	0,000002	0,0003
Кд 00	99,997	0,0005	0,0009	0,00028	0,0005	0,0001	0,0001	0,003
Кд 0АС	99,98	0,01	0,010	0,004	0,001	0,002	0,002	0,02
Кд 0С	99,95	0,03	0,01	0,01	0,002	0,005	—	0,05
Кд 1С	99,90	0,05	0,01	0,02	0,004	0,01	—	—
Кд 2С	99,5	0,1	0,2	0,01	0,05	—	—	0,5
Кд 0А	99,98	0,008	0,001	0,004	0,0003	0,002	0,001	0,02
Кд 0	99,95	0,02	0,004	0,01	0,002	0,005	0,002	0,05
Кд 1	99,93	0,03	0,005	0,015	0,004	0,015	—	0,07
Кд 2	99,83	0,05	0,01	0,02	0,01	0,08	—	0,17

Примечания: 1. Марки Кд000 и Кд00 по ГОСТ 22860—77, остальные — по ГОСТ 1467—77.

2. В кадмии марки Кд00 содержание сурьмы, мышьяка, олова должно быть не более 0,0001 % каждого.

3. Содержание примесей мышьяка, сурьмы и олова в кадмии марок Кд0А, Кд0 и Кд1 не более 0,003 % в сумме, для остальных марок не более 0,002 % каждого.

4. В кадмии марки Кд000 содержание остальных нормируемых примесей должно быть, %, не более: 0,00001 Sb; 0,00002 Al; 0,00004 As; 0,00008 Hg; 0,00001 Ga; 0,00002 Sn, Со и В (каждого); 0,00005 In, Bi и Р (каждого); 0,000005 Ag.

5. Содержание никеля устанавливается по соглашению изготовителя с потребителем.

Кадмий всех марок, кроме Кд000 и Кд00, изготовляют в виде чушек массой $10,0 \pm 1,5$; $4,0 \pm 0,6$ и $0,5 \pm 0,1$ кг, а также в виде прутков диаметром 8 ± 1 мм.

Кадмий марки Кд000 изготовляют в виде чушек массой не более 1,0 кг. Чушки отливают в изложницах из спектрально-чистого графита.

Кадмий марки Кд00 изготовляют в виде чушек или стержней длиной не более 150 мм и массой не более 0,2 кг. По соглашению сторон кадмий марок, предусмотренных ГОСТ 1467—77, допускается изготовлять в виде гранул, а также в виде слитков массой 100, 200 и 500 кг с допускаремым отклонением $\pm 20\%$, приспособленных для механизированной погрузки.

Чушки, слитки и плиты кадмия всех марок по ГОСТ 1467—77 поставляют без упаковки; прутки всех марок, поставляемых по ГОСТ 1467—77, упаковывают в плотные дощатые ящики по ГОСТ 2991—76. Чушки кадмия марки Кд000 заворачивают в полиэтиленовую пленку (каждую чушку в отдельности) и упаковывают в ящики из гофрированного картона или фанерные ящики по ГОСТ 5959—80.

Предусмотрено изготовление кадмия марки Кд0А в виде чушек и прутков высшей категории качества.

Химический состав кадмия марки Кд0А, %: $\geq 99,98\text{Cd}$; $\leq 0,008\text{Pb}$; $\leq 0,001\text{Zn}$; $\leq 0,004\text{Cu}$; $\leq 0,0003\text{Fe}$; $\leq 0,003\sum$ (As, Sb, Sn); $\leq 0,001\text{Ni}$ (всего примесей 0,02 %).

Чушки изготовляют массой $10,0 \pm 1,5$; $4,0 \pm 0,6$; $0,5 \pm 0,1$ кг. Диаметр прутков 8 ± 1 мм.

Для производства химически чистых реактивов и для научных целей выпускают кадмий высокой чистоты (ГОСТ 22860—77). Его химический состав:

Марка	Кадмий, % не менее	Примеси, %, не более				
		Pb	Zn	Cu	Fe	Tl
Кд 0000	99,9999	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Кд 000	99,9997	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Кд 00	99,997	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Продолжение

Марка	Примеси, %, не более						
	Ni	Hg	Al	As	Sb	Sn	Co
Кд 0000	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-6}$
Кд 000	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Кд 00	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—

Продолжение

Марка	Примеси, %, не более				
	In	Bi	Ag	Mn	всего
Кд 0000	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0001
Кд 000	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0003
Кд 00	—	—	—	—	0,003

Кадмий высокой чистоты выпускают в виде слитков массой 1 и 10 кг или стержней длиной не более 150 мм и массой не более 0,2 кг.

Оксид кадмия (аэрозоль) и пыль кадмия, а также растворы его соединений токсичны и относятся к веществам 1-го класса опасности. Особую опасность представляют пары кадмия и его соединений. Признаки отравления: сладковатый вкус во рту, сухость, боль в горле, кашель, головная боль с головокружением, лихорадочное состояние, слабость, боль в подложечной области. Пострадавшего следует вывести из зараженного места, облегчить доступ свежего воздуха и вызвать врача.

Предельно допустимая концентрация оксида кадмия в помещении (ПДК) не более 0,1/0,3 мг/м³.

Все операции — сверление, фрезерование, зачистку и др., а также разливку жидкого металла — необходимо выполнять в спецодежде при обеспечении приточно-вытяжной вентиляции, используя респиратор типа «Лепесток». Руководствоваться следует ГОСТ 12.1.007—76 и ГОСТ 12.1.005—76.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 48, атомная масса 112,40 а. е. м., атомный объем $13,01 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,156 нм, ионный радиус Cd²⁺ 0,099 нм.

Потенциалы ионизации I (эВ): 8,991; 16,904; 44,5. Кристаллическая решетка гексагональная с периодами $a=0,296$ нм, $c=0,563$ нм, отношение $c/a=1,882$; энергия кристаллической решетки 116 мкДж/кмоль. Координационное число 6; 6. Электронная конфигурация $4d^{10}5s^2$.

Природный кадмий состоит из смеси восьми стабильных изотопов с массовыми числами: 106 (1,215 %), 108 (0,875 %), 110 (12,39 %), 111 (12,75 %), 112 (24,07 %), 113 (12,26 %), 114 (28,86 %), 116 (7,58 %). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $2450-2900 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi=4,1$ эВ. Электроотрицательность 1,7.

Плотность. Плотность кадмия при 293 К $\rho=8,650$ Мг/м³. Плотность в зависимости от температуры:

T, K	293	603	673	873
$\rho, \text{Мг/м}^3$	8,650	8,010	7,930	7,720

Электрические и магнитные свойства. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$	T, K	$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$
20	0,0017	—	673	0,337	—
73	0,0166	—	773	0,341	2,93
113	0,0272	36,8	973	0,358	2,8
173	0,048	—			
293	0,0757	13,3	1273	0,358	2,8

Температурный коэффициент электросопротивления при 273 К $\alpha=4,24 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, в интервале 273—373 К $\alpha=4,0 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. при 298 К $e=+2,8$ мкВ/К, параллельно оси c он равен 0,0 мкВ/К, а перпендикулярно ей $+3,2$ мкВ/К. Абсолютный коэф-

коэффициент т. э. д. с. в жидкой фазе (594 К) $e=0,0$ мкВ/К. Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c=0,54$ К, критическое магнитное поле 35,97 А/м. Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max}=1,1$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,400 кэВ.

Постоянная Холла при комнатной температуре $R=+0,531 \times 10^{-10}$ м³/Кл, при 593—873 К $R=-0,76 \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Магнитная восприимчивость при 14 К $\chi=-0,310 \cdot 10^{-9}$, при 293 К $\chi=-0,176 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=321$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=766$ °С. Характеристическая температура θ_D по упругим постоянным 213,4 К, по теплоемкости 219,5 К (имеются данные о значении $\theta_D=172$ К). Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=57$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}=992$ кДж/кг.

Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	10	293	373	573	594	873
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \dots \dots$	335	230	239	260	264	264

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [0,688 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$,

Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	86	293	373	473	573	673
$\lambda, \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К} \dots \dots \dots$	104,7	92,8	87,9	90,7	104,7	43,9

Анизотропия теплопроводности λ :

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	10	20	60—180
$\lambda_{\parallel c}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}) \dots \dots \dots$	1000	700	940
$\lambda_{\perp c}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}) \dots \dots \dots$	940	420	630

Температурный коэффициент линейного расширения α в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	223	273	293	373	473	523	573
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1} \dots \dots \dots$	28,3	29,0	31,0	31,8	31,8	32,5	38

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \dots \dots \dots$	51,79	65,77	94,46	201,34

Продолжение

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \dots \dots \dots$	207,33	211,97	215,78

Поверхностное натяжение жидкого кадмия при температуре плавления $\sigma=558$ мН/м. Энергия дефекта упаковки 150 мДж/м².

Давление пара в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
460	$21,36 \cdot 10^{-3}$	500	$22,44 \cdot 10^{-2}$	540	$16,76 \cdot 10^{-1}$
480	$72,81 \cdot 10^{-3}$	520	$63,7 \cdot 10^{-2}$	560	$40,96 \cdot 10^{-1}$

Давление пара при температуре плавления $p=14,8$ Па.

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

Т, К	Φ_T	Φ_T (газ)	Т, К	Φ_T	Φ_T (газ)
	Дж / (моль · К)			Дж / (моль · К)	
298	51,79	167,76	2000	133,64	189,66
500	54,81	170,15	2500	148,88	193,68
1000	70,12	178,35	3000	159,72	197,07
1500	110,03	184,68			

Параметры самодиффузии по объему зерен (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E):

Направление диффузии	Т, К	$D_0 \cdot 10^4$, м ² /с	E , кДж/моль
Поликристалл	473—558	0,14	82,48
Монокристалл $\perp c$	403—553	0,10	79,97
То же, $\parallel c$	403—553	0,05	76,2

Параметры взаимной диффузии (радиоактивный метод):

Диффундирующий элемент	Т, К	D_0 , м ² /с	E , кДж/моль
Zn*	453—573	$1,6 \cdot 10^7$	79,6
Ag*	453—573	$2,21 \cdot 10^{-4}$	—

* Образующаяся фаза — твердый раствор.

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) полированного кадмия:

λ , мкм	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0	12,0
n_D , %	67	72	81	93	97	97

Показатель преломления n :

λ , нм	436,0 (ж)	546,0 (ж)	579,0 (ж)	589,0 (тв)	630,0 (тв)
n	0,39	0,546	0,82	1,13	1,31

Механические свойства

Временное сопротивление при растяжении $\sigma_b=96,5$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2}=9,8$ МПа, относительное удлинение $\delta=44$ %, твердость по Бринеллю $HB=160 \pm 200$ МПа,

Свойства кадмия (99,98) в зависимости от температуры испытания:

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
-200	284/304	34/27	40/23	20	68,7/108	42/50	76/96
-100	167/196	40/40	97/95	85	58,9/88,3	72/36	94/90
-30	137/157	50/40	99/97	145	39,2/68,7	95/84	88/86
				200	19,6/29,4	90/50	93/86

Примечание. В числителе — данные, полученные при скорости деформации $2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, в знаменателе — при скорости деформации $2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Временное сопротивление при сжатии (после отжига при 110—130 °С) при комнатной температуре $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}} = 89,3 \text{ МПа}$, при тех же условиях при растяжении $\sigma_{\text{в}} = 68,7 \text{ МПа}$.

Твердость (НВ) в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	100	200	300
НВ, МПа	275	88,3	44,2	25,5

Твердость при 20 °С отожженного кадмия $\text{НВ} = 203 \div 220 \text{ МПа}$.

Микротвердость при 20 °С $\text{H}_{\mu} = 290 \div 294 \text{ МПа}$.

Модуль нормальной упругости E в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	-273	-190	-73	25	300
$E, \text{ГПа}$	75,6	73,5	68,3	63,1	30,4*

* После отжига.

Модуль нормальной упругости при 20 °С монокристалла (111) $E = 29,8 \text{ ГПа}$, для (1010) $E = 81,0 \text{ ГПа}$, а для (0001) $E = 28,0 \text{ ГПа}$. Сжимаемость при 20 °С $\kappa = 2,13 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Скорость распространения звуковых волн при 20 °С продольных $c_l = 2700 \text{ м/с}$, в поперечных $c_t = 1500 \text{ м/с}$.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Cd} - 2e \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$ $\varphi_0 = -0,402 \text{ В}$. Степень окисления +2. Электрохимический эквивалент 0,5824 мг/Кл.

При обычной температуре на воздухе кадмий устойчив. Во влажном воздухе он покрывается пленкой оксидов, которая предохраняет металл от окисления. При нагреве на воздухе до 300 °С на поверхности кадмия образуются цвета побежалости, при дальнейшем нагреве кадмий сгорает.

При нормальных условиях с водородом, азотом, углеродом кадмий не взаимодействует. При нагреве образует с азотом химическое соединение Cd_3N_2 . Большинство неорганических кислот и некоторые органические кислоты растворяют кадмий. Он стоек в разбавленных растворах соляной кислоты, легко растворяется в азотной кислоте, значительно хуже в серной. В щелочах нерастворим. Кадмий при взаимодействии с галогенами образует галогениды; наиболее активным является хлор.

При нагревании с серой кадмий образует сульфид CdS . Известны основные, двойные и комплексные соли кадмия. Соединения кадмия ядовиты!

Кадмий взаимодействует с золотом, кальцием, литием, магнием, натрием, мышьяком, ртутью, никелем и другими элементами, образуя твердые растворы, химические соединения, эвтектики и т. д. Кадмий не образует твердых растворов с алюминием, кремнием, ванадием, галлием, железом, свинцом.

Для повышения коррозионной стойкости кадмиевых покрытий используют хромирование.

Технологические свойства

Кадмий — пластичный и мягкий металл, хорошо куется, прокатывается на листы и протягивается в проволоку. При нагреве до 80 °С становится хрупким.

Области применения

Кадмий входит в состав антифрикционных сплавов, сплавов на основе меди (кадмиевая бронза) и магния, а также в состав припоев (сплав Вуда). Кадмий используется в ядерных реакторах для управления цепной реакцией. Амальгаму кадмия применяют в зубо врачебном деле. Небольшие добавки кадмия способствуют увеличению вибростойкости свинца, используемого для бронирования кабеля. Одно из важнейших назначений кадмия — антикоррозионные и декоративные покрытия железа и стали, однако такие покрытия нельзя применять для деталей, работающих в атмосфере, содержащей SO₂, а также для водопроводных труб и предметов домашнего обихода. Сернистый кадмий и сульфат кадмия используют для изготовления красок, резин, а также в текстильном производстве и мыловарении.

Некоторые соединения кадмия (теллуриды, селениды и др.) представляют интерес в качестве полупроводниковых материалов.

2.9. РТУТЬ [1—35, 120—122]

Общие сведения и методы получения

Ртуть (Hg) — серебристо-белый тяжелый металл, жидкий при комнатной температуре. При замерзании ртуть становится белой, в твердом состоянии легко поддается обработке и имеет зернистый излом. Самородная ртуть была известна за 2000 лет до н. э. Народы древней Индии и Китая, а также греки и римляне применяли киноварь (природный HgS) как краску, лекарственное и косметическое средство. Греческий врач Диоскорид (I в. до н. э.), нагревая киноварь в железном сосуде с крышкой, получил ртуть в виде паров, которые конденсировались на ее внутренней поверхности. Продукт реакции был назван *hydrargyros* (от греческого *hýdōr* — «вода» и *árgyros* — «серебро»), т. е. жидким серебром. Происхождение русского названия «ртуть» не установлено.

Твердая ртуть впервые получена в 1759 г. в Петербурге М. П. Брауном и М. В. Ломоносовым, которым удалось заморозить ее в смеси снега с концентрированной азотной кислотой.

Ртуть — весьма редкий элемент. Ее среднее содержание в земной коре $\sim 4,5 \cdot 10^{-6}$ % (по массе). Примерно в таком же количестве она содержится в изверженных горных породах. Известно 35 рудных минералов, содержащих ртуть в таких концентрациях, при которых промышленное использование этих минералов технически возможно и экономически целесообразно. Основной рудный минерал — киноварь HgS

с содержанием ртути 86,2 %. Из других минералов следует отметить метацинабарит, самородную ртуть или ливингстонит, кордероит, ртуть-содержащие сульфасоли и т. д.

Ртутные руды делятся на богатые (~1 % Hg), рядовые (0,2—0,3 % Hg) и бедные (0,06—0,12 % Hg). Основное промышленное значение имеют телетермальные месторождения ртутных руд, которые разрабатываются подземным способом. Встречается ртуть также в разрабатываемых открытым способом вулканогенных месторождениях.

Существуют два основных способа извлечения ртути — пиро- и гидрометаллургический. В первом случае руды или концентраты, содержащие ртуть в виде HgS, подвергают окислительному обжигу. Полученная в результате обжига жидкая ртуть стекает в специальные приемники. Для последующей очистки ее пропускают через высокий (1,0—1,5 м) сосуд с 10 %-ной HNO₃, промывают водой, высушивают и перегоняют в вакууме. Второй способ получения ртути состоит в растворении HgS в сернистом натрии и последующем вытеснении ртути алюминием. Разработаны способы извлечения ртути путем электролиза сульфидных растворов.

Составы, методы поставки, приемки, анализа, транспортировки и хранения ртути определяются ГОСТ 4658—73.

Наиболее широко используется ртуть, поставляемая по ГОСТ 4658—73, который распространяется на ртуть, предназначенную для производства полупроводниковых материалов, для использования в вакуум-электротехнике, при производстве контрольно-измерительных приборов, реактивов, фармацевтических препаратов, а также в химической и металлургической промышленности.

Химический состав ртути по ГОСТ 4658—73:

Марка	Ртуть, %, не менее	Нелетучий остаток, %, не более
P0	99,9992	0,0008
P1	99,999	0,001
P2	99,99	0,01
P3	99,9	0,1
P0y	99,9996	0,0004

Ртуть всех марок должна иметь серебристо-белый цвет, не содержать механических примесей и полностью растворяться в азотной кислоте плотностью 1,2 Мг/м³. Ртуть марок P0, P1 и P2 не должна оставлять следов на стенках стеклянного сосуда, белой гладкой бумаге или фарфоровой гладкой пластинке. Ртуть всех марок поставляют партиями массой до 1000 кг (для P0, P1 и P2) и до 1500 кг (для ртути марки P3). Ртуть марки P0 должна поставляться потребителю только после контрольного хранения на складе в течение 5 сут и в том случае, если за это время на ее поверхности не оказалось пленки. Ртуть марок P0, P1 и P2 разливают в баллоны емкостью по 500 мл из толстостенного стекла с толщиной стенки не менее 4 мм. Баллоны вмещают по 5 кг ртути. Ртуть марки P3 разливают в стальные баллоны, вмещающие по 34,5 кг. На ярлыки, а иногда и на баллоны наносят цветные полосы:

* Переиздан в 1968 г.

голубого цвета — для ртути марки Р0, белого — для Р1 и красного — для Р2. Баллоны толстостенного стекла упаковывают в четырехгнездовые ящики, футеруют резиной или засыпают чистыми сухими опилками. Маркировку ящиков производят по ГОСТ 14192—77, включая знак «Верх. Не кантовать». Гарантийный срок хранения ртути марок Р1 и Р2 — 2 года, марки Р0 — 3 года.

Ртуть легко испаряется и ее пары сильно ядовиты, поэтому при работе с ртутью следует выполнять определенные требования по технике безопасности, регламентируемые ГОСТ 4658—73.

Все работы с ртутью необходимо производить в специально оборудованных помещениях, оснащенных приточно-вытяжной вентиляцией и специально оборудованными вытяжными шкафами. Предельно допустимая концентрация ртути в рабочем помещении не должна превышать $0,01 \text{ мг/м}^3$, скорость воздуха в рабочем проеме вытяжных шкафов должна быть не менее 1 м/с , а температура воздуха в помещении — не выше 40°C .

Все работы с ртутью необходимо выполнять в спецодежде индивидуального пользования: белом халате с длинными рукавами, перчатках и головном уборе. С открытой ртутью нужно работать в очках.

При работе в атмосфере с содержанием паров ртути, в 5—6 раз превышающим нормы, следует пользоваться противортутными противогазами марки «Г» с хлорированным активированным углем.

По окончании работы необходимо принять душ или в крайнем случае вымыть лицо с мылом, руки — с мылом и щеткой, рот и зубы прополоскать слабым раствором марганцовокислого калия или 2 %-ным раствором поваренной соли.

В помещении, где производятся работы с ртутью, нельзя хранить пищевые продукты, принимать пищу и курить.

При остром отравлении ртутью необходимо дать внутрь 1—2 столовые ложки активированного угля на стакан воды, белковую воду (два яичных белка на стакан воды), солевое слабительное, после чего немедленно доставить пострадавшего в медицинское учреждение.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 80, атомная масса 200,59 а. е. м., атомный объем $14,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, атомный радиус 0,157 нм, ионный радиус Hg^{2+} 0,110 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $5d^{10}6s^2$. Потенциалы ионизации I (эВ): 10,43; 18,76; 34,21. Электроотрицательность 1,44. Твердая ртуть имеет ромбоэдрическую решетку с периодами $a=0,3463$ и $c=0,671$ нм. Известно семь устойчивых изотопов ртути с массовыми числами: 196 (распространенность 0,2 %), 198 (10 %), 199 (16,8 %), 200 (23,1 %), 201 (13,2 %), 202 (29,8 %) и 204 (6,9 %).

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для различных изотопов:

Массовое число	196	199	200	201	202	204	Природная ртуть
Сечение захвата $\times 10^{28}, \text{ м}^2$	3100 ± 1000	2500 ± 800	<60	<60	<60	<60	374 ± 5

Среднее сечение захвата, полученное для максвелловского спектра нейтронов для естественной ртути, равно $(20 \pm 5) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Полное се-

чение упругого и неупругого рассеяния тепловых нейтронов различных энергий:

Энергия нейтронов, МэВ	0,2	0,8	3,0	10,0	20,0	100,0
Сечение рассеяния $\times 10^{28}$, м ²	9,5	5,4	7,0	4,8	5,7	5,0

Работа выхода электрона $\phi = 4,52$ эВ. Средство к электрону 1,54—1,8 эВ.

Плотность ртути ρ в различном состоянии в зависимости от температуры:

T , К	85	234,2 (тв)	234,2 (ж)	273	293
ρ , Мг/м ³	14,383	14,193	13,690	13,596	13,546

Поверхностное натяжение σ ртути в зависимости от температуры:

T , К	σ , мН/м	T , К	σ , мН/м	T , К	σ , мН/м
293	471,6	393	452,0	513	419,0
313	468,2	413	447,2	533	412,7
333	464,4	433	442,0	553	406,4
353	460,5	473	431,2	573	399,5
373	456,2	493	425,2	593	392,3
				613	384,6

Динамическая вязкость ртути η при различных температурах:

T , К	273	293	323	373	473	573
η , мПа·с	1,685	1,554	1,407	1,24	1,052	0,95

Сжимаемость ртути при 293 К $\kappa = 4,05 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ ртути при различных температурах:

T , К	ρ , мкОм·м	T , К	ρ , мкОм·м	T , К	ρ , мкОм·м
15	0,000188	233,8	0,255	323	0,985
89,5	0,0697	237	0,806	373	1,0325
223	0,123	273	0,947	473	1,1427
227,5	0,212	293	0,958	573	1,270
				623	1,355

Таким образом, при переходе ртути из твердого состояния в жидкое ее электрическое сопротивление возрастает в три с лишним раза. Температурный коэффициент электрического сопротивления α ртути определен для температур 15 и 273 К и равен соответственно $2 \cdot 10^{-6}$ и $0,89 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

Коэффициент чувствительности ртути в различных агрегатных состояниях к давлению гидростатического сжатия P при 303 К $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dP}$

P , ГПа	0,0001	1,0	3,0
$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dP} \cdot 10^{11}$, Па ⁻¹	23,1	17,0	12,0
Агрегатное состояние . .	Ж	Ж	Тв

Температура перехода ртути в сверхпроводящее состояние $T_c = 4,12$ К.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. e_1 ртути в паре с медью:

T , К	e Hg (Cu), мкВ/К	T , К	e Hg (Cu), мкВ/К	T , К	e Hg (Cu), мкВ/К
73	1,3	233	3,60	323	9,51
123	1,75	238	7,20	373	11,55
173	1,95	273	7,84	423	13,39

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e = -3,4$ мкВ/К при 298 К.

Эффект Пельтье для спая железо — ртуть при различных температурах.

T , К	291,4	372,64	455,3
Π , мДж/К	6,9	5,8	6,32

Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии ртути $\sigma_{\max} = 1,6$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,3—0,5 кэВ.

Постоянная Холла R для ртути при температуре 293 К и магнитной индукции $B = 1,0 \div 1,24$ Тл менее $0,2 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл; по другим данным, эта величина для ртути в жидком состоянии колеблется в пределах от $-7,46 \cdot 10^{-10}$ до $-7,6 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Ртуть диамагнитна. Магнитная восприимчивость χ ртути при разных температурах и в различных агрегатных состояниях:

T , К	560,5	295,5	293	80
Состояние	Ж	Ж	Ж	Тв
$\chi \cdot 10^9$	-0,1637	-0,1681	-0,167	-0,118

Магнитная восприимчивость монокристаллической ртути сильно зависит от направления.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления ртути $t_{\text{пл}} = -38,89$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 357,25$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 357$ К, критическая температура 1477 °С. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 11,68$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 304,6$ кДж/кг, изменение объема при плавлении 3,7 %.

Теплопроводность ртути λ при различных температурах:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
100	48	293	8,447	873	14,04
200	29,6	373	9,475	1073	14,98
234,28 (ж)	7,639	573	11,69		

Удельная теплоемкость ртути c_p в различных агрегативных состояниях:

T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
<i>Твердая</i>		<i>Жидкая</i>		<i>Газообразная</i>	
10	23,53	234,12	141,1		103,8
20	51,00	253	140,3	273	103,8
40	89,4	273	139,8	373	103,8
80	165,3	293	139,0	473	103,8
197,4	133,6	333	138,2	573	104,2
207,6	135,6	373	137,3	673	105,1
228,1	140,7	473	135,6	773	
233	141,1	573	135,2		
		673	135,6		
		773	137,3		

Удельная электронная теплоемкость ртути $c_p^{\text{эл}} = [1,81 \text{ мДж}/(\text{моль} \times \text{К}^2)] \cdot T$.

Молярная энтропия ртути при 298 К $s^\circ = 76,2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Стандартная энтальпия атомизации ртути при той же температуре $I = 61,5 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Температурный коэффициент линейного расширения α :

T, K	90—234	195—234
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	30	41

В интервале 273—423 К давление паров ртути ($p, \text{Па}$) с удовлетворительной точностью можно подсчитать по формуле

$$p = [(-16060/T) + 8,025] \cdot 133,322,$$

а в интервале 423—673 К — по формуле

$$p = [(-103719/T) + 7,879 - 0,00019] \cdot 133,322,$$

где T — абсолютная температура.

Параметры диффузии ртути:

Диффундирующий элемент	T, К	$D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Диффундирующий элемент	T, К	$D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$
Hg	238—533	—	Tl	298	1,18
Li	298	0,93	Zn	298	2,4
Na	298	0,86	Cd	298	2,0
K	298	0,71	Sn	298	2,1
Rb	280	0,53	Bi	298	1,5
Cs	298	0,64	Pb	298	2,1
Ag	289	1,11	Ba	280	0,60
Au	298	0,73	Sr	282	0,54
			Ca	283	0,62

Примечание Для Hg самодиффузия ($D_0 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; $E = 5,1 \text{ кДж/моль}$), в остальных случаях диффузия в амальгамах.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +2 и +1.

Ртуть является относительно стойким в химическом отношении элементом. По отношению к кислороду занимает место вблизи золота и серебра. Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна вследствие высокой энергии ионизации. Нормальные электродные потенциалы реакций диссоциации $2\text{Hg} \rightarrow (\text{Hg}_2)^{2+} + 2e$, $(\text{Hg}_2)^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + 2e$ и $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e$ равны соответственно 0,80; 0,91 и 0,86 В. Электрохимический эквивалент ртути со степенью окисления +1 2,0789 мг/Кл, а со степенью окисления +2 1,03947 мг/Кл. Ртутные соединения относительно нестойки из-за постоянной тенденции ртути к переходу в атомную форму.

В соляной и разбавленной серной кислотах, а также в щелочах ртуть не растворяется. Легко растворяется в азотной кислоте, а при нагревании в концентрированной серной. Растворима в царской водке. Со слабыми кислотами ртуть не дает солей или образует неустойчивые соли типа Hg_2CO_3 , которая при нагревании до 180°C разлагается на ртуть, ее оксид и CO_2 .

С галогенами ртуть образует почти недиссоциирующие, в большинстве своем ядовитые соединения. Практическое значение имеют иодная ртуть HgI_2 , хлористая ртуть (каломель) Hg_2Cl_2 и хлорная ртуть (сулема) HgCl_2 . Иодную ртуть получают воздействием иодистого калия на растворенные в воде соли ртути. В аналитической химии с помощью этой реакции выявляют присутствие ртути. Иодная ртуть существует в двух модификациях — красной и желтой. Переход из красной модификации в желтую происходит при 127°C ; обратный переход протекает медленно и требует переохладения. Каломель представляет собой бесцветные тетраэдрические кристаллы, постепенно темнеющие вследствие распада под действием света на сулему и ртуть. Сулема имеет вид бесцветных кристаллов ромбической формы. Чаще всего сулему получают прямым восстановлением ртути.

Ртуть растворяется в расплавленном белом фосфоре, однако химических соединений не образует и при остывании выделяется из расплава в химически неизменном виде.

Сернистую ртуть можно получить простым растиранием ртути с серным цветом при комнатной температуре. Сульфид ртути HgS можно легко получить, воздействуя на ртуть сероводородом при повышенных температурах.

На воздухе ртуть при комнатной температуре не окисляется. При продолжительном нагреве до температур, близких к температуре кипения, ртуть соединяется с кислородом воздуха, образуя красный оксид (II) ртути HgO , который при дальнейшем нагревании снова распадается на ртуть и кислород. В этом соединении степень окисления ртути равна +2. Известен и другой оксид ртути — черного цвета. Степень окисления ртути в нем равна +1, его формула Hg_2O . Во всех соединениях ртути (I) ее атомы связаны между собой, образуя двухвалентные группы $-\text{Hg}_2-$ или $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Подобная связь сохраняется и в растворах солей ртути (I).

Известно существование гидрида HgH_2 , получаемого в результате взаимодействия нонида ртути и литий-алюминий гидрида. Однако гидрид ртути очень неустойчив и распадается уже при 148 К.

Гидроксиды ртути неизвестны. В тех случаях, когда можно ожидать их образования, они вследствие своей неустойчивости немедленно отщепляют воду, образуя безводные оксиды.

Помимо галогенидов, известны и другие соли ртути. Среди них сернистая ртуть HgS ; известны соли ртути (II) цианистой и роданистой кислот, а также «гремучая ртуть» — соль гремучей кислоты $-\text{Hg}(\text{ONC})_2$. Почти все соли ртути (II) плохо растворимы в воде. Исключение составляет нитрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При воздействии на соли ртути аммиака образуются многочисленные комплексные соединения, например белый плавкий преципитат $\text{HgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, белый неплавкий преципитат HgNH_2Cl и т. п. Известны два основных типа ртутьорганических соединений: $R-\text{Hg}-R'$ и $R-\text{HgX}$, где R и R' — органические радикалы, X — кислотный остаток. Эти соединения могут быть получены при взаимодействии солей ртути с магнием- или литийорганическими соединениями при замещении в органических соединениях водорода ртутью (меркурирование), путем присоединения солей ртути к ненасыщенным соединениям и, наконец, разложением солей диазония в присутствии солей ртути (реакция Несмеянова).

Растворимость металлов в ртути, % (по массе):

Металл	Температура, °C				
	20	100	200	300	350
Li	0,047	0,13	0,54	1,1	1,6
Na	0,6	1,4	2,7	3,5	—
K	0,5	2,5	5,9	—	—
Rb	1,3	3,7	6,0	—	—
Cs	3,5	5,1	23,0	—	—
Cu	0,003	0,015	0,06	0,18	0,40
Ag	0,035	0,23	1,0	3,0	11,0
Au	0,13	0,75	2,4	12,0	50,0
Mg	0,30	1,25	3,2	4,1	5,1
Ca	0,3	0,80	1,5	2,4	—
Zn	2,1	7,5	21,0	42,0	90,0
Cd	5,9	22,0	52,0	88,0	—
Al	0,002	0,012	0,07	0,17	0,85

Металл	Температура, °С				
	20	100	200	300	350
Ga	1,2	2,0	Растворим неограниченно		
In	57,0	77,0	То же		
Tl	42,0	56,0	71,0	99,0	—
Th	0,002	0,005	0,008	0,025	0,035
U	0,005	0,04	0,2	10,0	20,0
Sn	0,6	20,0	75,0	—	—
Pb	1,3	18,0	65,0	—	—
Sb	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	0,05	0,5	10,0
Bi	1,4	26,0	70,0	—	—
Pt	0,1	0,98	1,77	—	—
Mn	0,003	0,03	0,1	0,4	0,8

Теплоты растворения (H) металлов в ртути:

Металл	t , °С	H , кДж/моль	Металл	t , °С	H , кДж/моль
Al	100—350	22,06	U	40—356	21,17
Ag	100—350	21,30	Gd	40—356	23,40
Cu	100—350	22,19	Sm	40—356	32,40
Mn	100—350	12,56—33,49	Nd	40—356	22,44
V	20—250	23,86	In	20	0,92
Sb	210—250	24,70	Tl	20	—0,25
Ni	100—210	22,61	Cd	20	2,09
Ni	270—550	22,19	Zn	20	—0,54
Ti	20—500	25,54	Sn	20	—0,42
Th	20—400	12,98	Bi	20	—0,84
Th	40—356	10,00	Pb	20	—1,25
			Pb	20	—0,105

При растворении металлов в ртути образуются амальгамы (амальгамированию подвержены только металлы, смачиваемые ртутью). Они не отличаются от обычных сплавов, хотя при избытке ртути представляют собой полужидкие смеси. При этом амальгамы могут быть либо обыкновенными (истинными) растворами (Sn, Pb) и смесями (Zn, Cd), либо химическими соединениями (элементы I группы). По взаимодействию с ртутью металлы можно условно разделить на пять групп:

— металлы, растворимость которых точно не установлена (Ta, Si, Re, W, Sb);

— металлы, практически нерастворимые в ртути [растворимость не выше $2 \cdot 10^{-5}$ % (по массе): Cr, Co, Fe, V, Be];

— металлы с очень низкой растворимостью (на уровне металлов, указанных выше), но образующие с ней химические соединения (Ni, Ti, Mo, Mn, U);

— металлы, не реагирующие с ртутью при обычных температурах,

но взаимодействующие с ней при повышенных температурах или после предварительного измельчения (Al, Cu, Ni, Ge);

— металлы, образующие с ртутью твердые растворы, а некоторые из них и химические соединения.

Соединения, получающиеся в результате амальгамирования, легко разлагаются ниже температуры их плавления с выделением избытка ртути.

Диаграммы состояния Au—Hg, Ag—Hg, Pt—Hg и Sn—Hg имеют характерные переходные точки, соответствующие разложению химических соединений, образующихся при амальгамировании в различных температурных условиях. С этими соединениями ртуть образует ряд металлических соединений. Стали, легированные углеродом, кремнием, хромом, никелем, молибденом и ниобием, не амальгамируются.

Области применения

Ртуть широко применяется при изготовлении различных приборов (барометры, термометры, манометры, вакуумные насосы, нормальные элементы, полярографы, электрометры и др.); в ртутных лампах, переключателях, выпрямителях; как жидкий катод в производстве едких щелочей и хлора электролизом; в качестве катализатора при синтезе уксусной кислоты; в металлургии для амальгамирования золота и серебра; при изготовлении взрывчатых веществ (гремучая ртуть); в медицине (каломель, сулема, ртутьорганические и другие соединения); в качестве пигмента (киноварь); в сельском хозяйстве в качестве протравителя семян и гербицида (органические соединения ртути); в судостроении для окраски (компонент краски) морских судов, а также в медицинской практике.

3. ЭЛЕМЕНТЫ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ

3.1. БОР [1—35, 123—127]

Общие сведения и методы получения

Бор (В) — в обычном состоянии кристаллы серовато-черного цвета; очень чистый бор бесцветен. Элемент получил название от одного из своих природных соединений — буры, или натревой соли тетраборной кислоты, — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. По-арабски это соединение называли «бурак» или «борак» (латинское *borax*). Бор впервые получен в 1808 г. французскими химиками Гей-Люссаком и Тенаром путем совместного нагрева борного ангидрида и металлического калия.

Общее содержание бора в земной коре $3 \cdot 10^{-4} \%$ (по массе). В природе в свободном состоянии элемент не обнаружен. В составе многих горных пород встречается в виде боросиликатов, боратов, бороалюмосиликатов, а также в виде изоморфной примеси к другим минералам. Главные соединения бора, которые используются для его промышленного получения, — природные бораты, представляющие собой соли борных кислот. Различают орто-, мета- и пиробораты, а также соли полиборных кислот. Наиболее крупные месторождения природных боратов — вулканогенно-осадочные — содержат до сотен миллионов тонн B_2O_3 , несколько меньше по запасам эндогенные месторождения (десятки миллионов тонн B_2O_3) и галогено-осадочные (миллионы тонн B_2O_3).

Элементарный бор получают из природного сырья в несколько стадий. Сначала бораты подвергают разложению горячей водой или серной кислотой, получая борную кислоту, а затем обезвоживанием получают борный ангидрид. Восстановление ангидрида B_2O_3 металлическим маг-

нием дает бор в виде темно-бурого порошка, который очищают от примесей, обрабатывая азотной и плавиковой кислотами. Очень чистый бор, необходимый для производства полупроводников, получают восстановлением BCl_3 водородом или разложением паров BBr_3 на раскаленной танталовой проволоке. Чистый бор получают также термическим разложением борводородов. В зависимости от способа и условий производства образуется бор различной степени кристалличности — от аморфного и стеклообразного до кристаллического. Кристаллический бор высокой степени чистоты получают зонной плавкой и вытягиванием. Модификация получаемого бора зависит от температуры, которая в различных процессах восстановления и диссоциации колеблется от 700 до 1600 °С. При сравнительно низких температурах образуется бор преимущественно ромбической модификации, при средних — тетрагональной, а при высоких — β -ромбоэдрической. Химический состав [% (по массе)] твердого элементарного бора, поставляемого фирмами «Coch-Light» (Великобритания) и «Borax Français» (Франция):

Примесь	Фирма-производитель и объект исследования		
	«Coch-Light», твердый	«Borax Français»	
		порошковый спрессованный	плавленый электронным лучом
C	0,3—1,4	1,7—2,5	8,0
N	0,02—1,0	3,5	0,17—1,4
O	0,1—0,2	3,5—4,5	0,25—5,0
Na	0,007—0,017	0,022—0,045	0,06—0,12
Mg	0,14—0,17	0,015	0,005
Al	0,006—0,016	0,03—0,035	0,003—0,004
Si	0,105—0,17	0,8—0,86	0,005
P	0,005—0,006	0,006	Следы
S	0,002—0,006	0,02—0,03	0,008—0,02
Cl	0,004	0,002—0,005	0,02—0,04
K	0,002—0,01	0,017—0,025	0,028—0,050
Ca	0,62—0,7	0,36—0,37	0,004
Ti	Следы	0,013—0,015	0,007—0,01
Cr	0,002—0,004	0,33	0,012—0,016
Mn	0,007—0,018	0,01	Не обнаружен
Fe	0,12—0,195	1,60	0,0080
Ni	0,002—0,005	4,0—4,5	0,003—0,004
Cu	$\leq 0,008$	0,005	Не обнаружена
Mo	Не обнаружен	0,3—0,5	Следы
Ba	$\leq 0,01$	Следы	»
Сумма примесей . . .	1,43—3,94	16,2—18,8	8,58—14,7

Кристаллы α -модификации получают кристаллизацией из эвтектического расплава Pt—B, β -модификацию — главным образом зонной плавкой и вытягиванием по методу Чохральского, хотя в некоторых случаях рафинирование производят вакуумным переплавом в тиглях из нитрида бора. Повышение чистоты бора может быть достигнуто горизонтальной зонной очисткой в инертной атмосфере на подложках из нитрида бора, бестигельной зонной плавкой т. в. ч. и электронным

пучком и т. д. Лучшие результаты дает метод бестигельной зонной плавки с вытягиванием, позволяющий получить монокристаллы с содержанием металлических примесей $<10^{-4}$ % (по массе), а также $\sim 0,1$ % (по массе) O_2 , $0,1$ % (по массе) N_2 и $0,01$ % (по массе) H_2 . Максимальный диаметр монокристаллов бора 3—5 мм.

Пленки бора получают различными методами, из которых следует отметить метод термического разложения трихлорида бора в присутствии водорода с осаждением на нагретую до 997 — 1017 °С грань $\langle 111 \rangle$ p -кремния, метод вакуумного испарения и конденсации на нагретую до различных (20 — 797 °С) температур подложку из плавленого кварца, слюды, каменной соли, сапфира или стекла, метод электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па на подложки из тантала или ниобия (с подслоем из вольфрама, хлористого бария или без подслоя), разогретые до 297 — 1197 °С, и т. п. Ультратонкие пленки бора получают расплавлением и испарением капли на вертикальном стержне бора. Варьируя температуру капли от 697 до 2497 °С, можно изменить скорость испарения в широких пределах, управляя таким образом скоростью осаждения бора на подложке и совершенством образующихся пленок. Известен также способ получения пленок путем мгновенного охлаждения из жидкости. Применяют следующие схемы закалки: прокатка жидкой капли, центрифугирование и захлопывание летящей капли двумя медными шайбами и т. д. Кристаллическое строение пленок бора определяется условиями кристаллизации. Так, пленки, получаемые методом термического разложения трихлорида, имеют главным образом моно- и полнокристаллическое строение, методом вакуумного испарения — в основном аморфное; при применении в качестве подложек кремния и сапфира строение пленок зависит от температуры подложки — до 797 °С аморфное, при температуре до 897 °С кристаллическое и т. д. При получении пленок путем закалки из жидкой фазы скорости охлаждения составляют 10^5 — 10^6 с $^{-1}$, а толщина пленок 40 — 120 мкм. В этом случае пленки имеют преимущественно кристаллическое строение; для получения аморфного бора необходимы более высокие скорости. Метод осаждения бора из газовой фазы на подложку используют также для получения борных нитей. В этом случае осаждение производят на сердечник из вольфрама диаметром 15 — 16 мкм, толщина получаемого при этом борного слоя составляет до 50 мкм. В процессе осаждения происходит борирование вольфрама подложки и образуются бориды различного состава. В борном слое обнаружены аморфная и α - и β -модификации, имеющие монокристаллическое строение с размерами кристаллитов 2 — 3 нм. Заметное влияние на структуру бора оказывают примеси, попадающие в слой из газовой фазы или подложки. Так, присутствие углерода способствует образованию тетрагонального бора вместо β -ромбоэдрического.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 5, атомная масса $10,811$ а. е. м., атомный объем $4,67 \cdot 10^{-6}$ м 3 /моль, атомный радиус $0,083$ нм, ионный радиус B^{3+} $0,020$ нм. Потенциалы ионизации бора I (эВ): $8,30$, $25,15$, $37,92$. Энергия атомизации: 50345 кДж/кг при 0 К, 50810 кДж/кг при 298 К. Известно несколько кристаллических модификаций бора: простая α -ромбоэдрическая с периодом $a=0,506$ нм и $\alpha=58,1^\circ$; тетрагональная с периодами $a=0,101$ нм, $c=0,141$ нм и сложная β -ромбоэдрическая с периодом $a=0,101$ нм и $\alpha=65,3^\circ$. Тетрагональная и α -ромбоэдрическая модификации при нагреве выше 1500 °С необратимо переходят в β -ромбоэдрическую модификацию, в которой обычно кристаллизуется расплавленный бор. Атомы бора образуют во всех модификациях трехмерный кар-

кас, строение которого гораздо более сложное, чем у алмаза. Основная структурная единица в кристаллах бора — 20-гранники (икосаэдры), в вершинах каждого из них — 12 атомов. Икосаэдры соединены между собой непосредственно с помощью промежуточных атомов, не входящих в их состав. При таком строении атомы в кристаллах бора имеют координационные числа 4, 5, 6 и 5+2 (пять ближних соседей и два более дальних). Энергия кристаллической решетки $E=408$ мкДж/кмоль. Электронное строение внешних оболочек изолированного атома бора $2s^2 2p^1$. С учетом координационных чисел это означает, что на каждую присутствующую в кристаллическом боре связь приходится существенно меньше двух электронов. Поэтому согласно современным представлениям в кристаллах бора имеется особый тип ковалентной связи — многоцентровая связь с дефицитом электронов. В соединениях ионного типа степень окисления бора +3. Известны два стабильных изотопа бора с массовыми числами 10 (распространенность в природе 19 %) и 11 (81 %). Также известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 8, 12 и 13 с очень малыми (доли секунды) периодами полураспада. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $3838,0 \times 10^{-28}$ м² для изотопа ¹⁰B и $757 \cdot 10^{-28}$ м² для природной смеси изотопов. В последнем случае среднее сечение рассеяния, полученное экспериментально для максвелловского спектра нейтронов, равно $4 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi=4,5$ эВ, сродство к электрону 0,3 эВ, электроотрицательность бора 2,01.

Плотность. Так называемый аморфный бор имеет плотность 2,354 Мг/м³. Плотность ρ кристаллического бора в зависимости от типа кристаллической решетки, Мг/м³:

α -ромбоэдрическая	2,46
Тетрагональная	2,36—2,37
β -ромбоэдрическая	2,31—2,35

Плотность бора в жидком состоянии $\rho=2,08$ Мг/м³ (температура испытания 2520 К), удельный объем v бора в зависимости от температуры:

T, K	293	2420	2520
$v \cdot 10^4, \text{ м}^3/\text{кг}$	4,29	4,59	4,80

Электрические и магнитные. Кристаллический бор — полупроводник. В обычных условиях он плохо проводит электрический ток. При нагревании до 1073 К электропроводность увеличивается, причем знак проводимости меняется (электронная при низких температурах, дырочная при высоких). Удельное электросопротивление бора при комнатной температуре 10^4 Ом·м, при 573 К 1,0 Ом·м, а при 963 К $4,0 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Температурный коэффициент α электрического сопротивления β -ромбоэдрического бора, полученного зонной плавкой:

T, K	200	300	500	700	910
$\alpha \cdot 10^3, K^{-1}$	-55	-79	-35	-22	-11

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. e_1 β -ромбического бора в паре с медью и цинком:

T, K	523	1173	2073
$e_1, \text{ мкВ/К}$	700	300	100

Для аморфного бора $e_1 = 520 \div 630$ мкВ/К при 400 К, для аморфной пленки бора 654 мкВ/К при 300 К и 285 мкВ/К при 1000 К. Значения ширины запрещенной зоны равны $\Delta E = 1,42$ эВ для электрических и 1,53 эВ для оптических измерений. Диэлектрическая проницаемость β -ромбического бора, измеренная разными методами, $\epsilon = 8,0 \div 10,0$, а аморфного бора 9,0. Подвижность носителей тока при комнатной температуре: электронов $\mu_n = 10^{-4}$ м²/(В·с), дырок $\mu_p = 0,55 \cdot 10^{-2}$ м²/(В·с), т. е. весьма низка. При измерении фотопроводимости бор ведет себя как чувствительный, но инерционный проводник. Максимальные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max} = 1,2$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,150 кэВ. Бор — диамагнетик. Его магнитная восприимчивость χ в зависимости от температуры:

T, K	90	293	291	373	503	1373
$\chi \cdot 10^{-9}$	-0,63	-0,62	-0,71	-0,73	-0,76	-0,77

Постоянная Холла кристаллического бора при магнитной индукции $B = 0$, $R = (7 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$ м³/Кл, аморфной пленки $8,64 \cdot 10^{-3}$ м³/Кл.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления чистого кристаллического бора $t_{\text{пл}} \approx 2075$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 3707$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 1219$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 2090 \pm 387$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 51935,4 \pm 1161$ кДж/кг. Температуры и теплоты фазовых превращений не установлены. Изменение объема бора при плавлении $4,5 \pm 1,0$ %. Удельная теплоемкость c_p в различном агрегатном состоянии при нормальных условиях, Дж/(кг·К):

Кристаллический β -ромбоэдрический	1025,8
Аморфный	1106,3
Газ одноатомный	1924,0
» двухатомный	2826,7

Теплопроводность λ бора в β -ромбической модификации в зависимости от температуры:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
3	8,1	30	262,0	100	200
6	39,0	45	313,0	200	55,0
10	86,0	50	328,0	300	26,0
20	186,0	60	323,0	1000	9,5

Температурный коэффициент линейного расширения бора в интервале $293 \div 1023$ К $\alpha = (1,1 \div 8,3) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Молярная энтропия кристаллического бора $s^\circ = 5,86$ Дж/(моль·К), аморфного 6,54 Дж/(моль·К). При повышении температуры до 1473 К бор начинает возгоняться в вакууме, а при 1873 К затемнение вакуумных приборов очень велико.

Давление паров p бора в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{Па}$	T, K	$\rho, \text{Па}$	T, K	$\rho, \text{Па}$
1000	$13 \cdot 10^{-17}$	1800	$67,3 \cdot 10^{-5}$	2600	43,9
1200	$78 \cdot 10^{-13}$	2000	$25,5 \cdot 10^{-3}$	2800	238
1400	$20 \cdot 10^{-9}$	2200	$49,3 \cdot 10^{-2}$	3000	1020
1600	$70,9 \cdot 10^{-7}$	2400	$57,9 \cdot 10^{-1}$		

Давление пара при температуре плавления 0,348 Па. Поверхностное натяжение жидкого бора при 2373 К $\sigma = 1060$ мН/м.

Известны параметры взаимной диффузии азота в бор. Для интервала температур 874 ÷ 1473 К предэкспоненциальный множитель $D_0 = 3,01$ м²/с при энергии активации $E = 256,65$ кДж/моль.

Оптические. Кристаллический бор не прозрачен, однако его очень тонкие кристаллы пропускают свет, если источник этого света очень силен. В этом случае в проходящем свете кристаллы бора оранжево-красные. Тонкие слои бора прозрачны в инфракрасном свете, причем порог адсорбции лежит около 1 мкм. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) поликристаллического β -ромбоэдрического бора в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	0,25	0,27	0,31	0,41	0,62	1,24
n_D , %	42	37	37	33	28	25

Показатель преломления n для поликристаллического бора в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	0,207	0,248	0,310	0,412	0,620
n	0,9	1,6	2,7	3,4	3,3

Коэффициент α и показатель χ поглощения бора в зависимости от длины волны λ :

Длина волны, мкм	0,207	0,248	0,310	0,410	0,620
$\alpha \cdot 10^7$, м ⁻¹	8	10	8	4	0,6
χ	1,4	2,2	1,8	1,0	0,2

Обнаружена также спектральная чувствительность бора в области 0,85—1,2 мкм, однако не уточнено, является ли это следствием действительного фотоэлектрического действия или объясняется чисто термическим воздействием излучения.

Механические свойства

Временное сопротивление разрыву аморфной стекловидной нити $\sigma_B = 1400 \div 4500$ МПа в зависимости от качества нити. Временное сопротивление при сжатии спеченного кристаллического бора, содержащего 1—5 % В₂О₃, $\sigma_B^{\text{сжк}} = 280 \div 550$ МПа. Временное сопротивление при изгибе зонноплавленного β -бора при 20 °С $\sigma_{\text{изг}} = 150$ МПа, при 1000 °С — 900 МПа.

Временное сопротивление при изгибе существенно зависит от качества подготовки поверхности образцов. Так, для плавленного поликристаллического бора с полированной поверхностью образцов $\sigma_{\text{изг}} =$

=315 МПа, но снижается до 105—140 МПа, если полирование не проводится. Коэффициенты упругости монокристалла бора: $c_{11}=472$ ГПа; $c_{12}=245,5$ ГПа; $c_{33}=482$ ГПа; $c_{44}=201,8$ ГПа; $c_{14}=154$ ГПа; $c_{66}=115,2$ ГПа.

Модуль нормальной упругости E при 293 К, ГПа:

β -ромбоэдрический бор	390
Борное волокно	385—420

Модуль сдвига борного волокна при 293 К $G=179,2$ ГПа.

Твердость по Виккерсу HV при нагрузке 0,1 кг и выдержке 15 с в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	25	500	800	900
$HV, \text{МПа}$	4800	2000	800	400

Твердость по минералогической шкале (по Моосу) 9,3.

Твердость по Кнупу β -бора:

Поликристаллический чистотой 99,9 %	2415—2480
Монокристаллический β -бор, плоскость (1011)	2110—2580

Микротвердость β -бора при нагрузке 1 Н и выдержке 15 с при 20 $^\circ\text{C}$ $H_\mu=3,1$ ГПа, при 900 $^\circ\text{C}$ $H_\mu=1,7$ ГПа.

Сжимаемость при 303 К $\kappa < 5,5 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$, а при 293 К $3 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$. Коэффициент Пуассона ромбоэдрического горячепрессованного бора $\nu=0,13$, а борного волокна 0,21.

Звукопроводность. Скорость звука в монокристалле β -бора:

Тип волны	Направление распространения звука	Скорость звука $\times 10^{-3}$, м/с
Продольная	0001	14,2
Поперечная	0001	9,2
Продольная	00 $\bar{1}$ 0	14,7
Быстрая поперечная	10 $\bar{1}$ 0	8,0
Медленная поперечная	10 $\bar{1}$ 0	7,1

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{B} + 3\text{H}_2\text{O} - 3e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+$ $\varphi_0 = -0,73$ В; электрохимический эквивалент 0,0373 мг/Кл. В соединениях проявляет степень окисления +3, —3. При обычных условиях бор взаимодействует активно лишь со фтором, при этом кристаллический бор менее активен, чем аморфный. С повышением температуры активность бора возрастает, и он соединяется с кислородом, серой и галогенами.

Средние энергии связей бора в случае простых ковалентных связей при координационном числе 3:

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
B—B	330,7	B—N	443,8	B—Cl	443,8
B—H	380,9	B—C	372,6	B—Br	376,8
B—O	514,9	B—F	644,7	B—I	284,7

Бор и водород. Гидриды бора (бороводороды, бораны) получают косвенным путем. По химическим свойствам бороводороды напоминают кремневодороды.

С азотом бор образует при нагревании выше 1200°C нитрид BN . Модификации этого нитрида очень сходны с графитом или алмазом. Эта аналогия характерна и для других соединений, содержащих одновременно бор и азот. Так, боразан $\text{BN}_3\text{—NH}_3$ подобен этану $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, боразен — этилену $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ($\text{BH}_2=\text{NH}_2$) и т. д.

Мелкие частицы бора медленно окисляются на воздухе даже при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до 973 K бор горит красноватым пламенем, образуя борный ангидрид B_2O_3 — бесцветную стекловидную массу. Борный ангидрид образуется также при взаимодействии бора с водяным паром. Эта реакция протекает при температуре красного каления.

Бор и углерод взаимодействуют выше 1300°C , когда образуются карбиды B_4C и B_{13}C_2 .

При обычной температуре бор растворяется только в концентрированной азотной кислоте, которая окисляет его до борной кислоты HBO_3 .

Бор медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя бораты, представляющие собой в большинстве случаев соли полиборных кислот $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании бор соединяется с галогенами, серой и селениом. В галогенидах бор связан с галогенами тремя ковалентными связями. Общая формула галогенидов BG_3 (где G — галоген). Строение молекулы галогенидов отвечает плоскому треугольнику с атомом бора в центре. Теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ галогенидов — от $1109,5$ (для BF_3) до $37,7$ (для BI_3) кДж/моль. Поскольку для завершения устойчивой восьмизлектронной оболочки атому бора в галогениде недостает пары электронов, молекулы галогенидов, особенно BF_3 , присоединяют молекулы других веществ, имеющих свободные электронные пары, например аммиака. При этом образуются комплексные соединения, в которых координационное число бора равно 4. Важными комплексными соединениями бора являются борогидриды, например $\text{Na}[\text{BH}_4]$, и борофтористоводородная (фтороборная) кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$. Большинство солей этой кислоты (фтороборатов) растворимо в воде.

Взаимодействие с фосфором и мышьяком наблюдается выше 1173 K . Результат взаимодействия — фосфиды BP и B_3P и арсениды BAs и B_6As .

С большинством металлов бор при высоких температурах образует бориды. Соединения с бором дают металлы IA—VIIIA подгрупп и цинк. Элементы IB—IVB групп соединений с бором не образуют. Системы Cu—B , Au—B и Ag—B являются простыми эвтектическими. Максимальное число боридных фаз образуют переходные металлы III—VIII групп. По характеру химической связи и физико-химическим свойствам бориды подразделяют на три класса:

- а) бориды s-металлов (щелочных — бериллия, магния — и щелочноземельных);
- б) бориды переходных металлов и РЗМ, в которых межатомная связь носит ковалентный характер и осуществляется за счет валентных *sp*-электронов бора и части нелокализованных валентных *sd*-электронов металла;
- в) соединения, образуемые *p*-элементами, которые могут быть металлами и металлоидами, например бориды B_{12}Si , B_6Si , B_4Si и B_3Si , образующиеся при 1000°C .

Установлено существование боридных фаз с разным содержанием бора, так что состав этих фаз меняется от Me_4B до MeB_{12} и даже MeB_{50-100} ; по мере увеличения содержания бора наблюдается не толь-

ко усложнение структурных образований из атомов бора, но и усиление связей В—В. Это дает возможность подразделять бориды переходных металлов на бориды с изолированными атомами бора (TaB , Cr_2B , Mo_2B , W_2B , Mn_2B , Co_2B , Ni_2B , Mn_4B), бориды с цепями из атомов бора (VB , NbB , TaB , CrB , β - MoB , β - WB , NiB , TiB , δ - MnB , FeB , CoB , α - MoB , α - WB), бориды со сдвоенными цепями из атомов бора (Ti_3B_4 , V_3B_4 , Nb_3B_4 , Ta_3B_4 , Cr_3B_4 , Mn_3B_4) и, наконец, бориды с сетками из атомов бора (Mo_2B_5 , MoB_4 , W_2B_5 , ReB_2 , RuB_3 и RuB_2). В основе всех структур боридов, содержащих бора больше, чем MeB_{12} , лежат икосаэдры, характер упаковки которых определяет тот или иной структурный тип.

Технологические свойства

Бор отличается высокой хрупкостью при низких температурах; в пластичное состояние переходит лишь при 2007 К, а начинает пластически деформироваться при 1797 °С. Плоскость двойникования в β -боре ($10\bar{1}1$). Для получения изделий из бора применяют горячее или холодное прессование с последующим спеканием. Довольно широко применяются такие технологические операции с бором, как плавка и нанесение на подложку.

На прочность борных нитей (в среднем $\sigma_b = 4000$ МПа, $\sigma_{изг} = 19000$ МПа) большое влияние оказывают технологические условия, под действием которых она может снижаться в 2—3 раза и более. Наиболее опасный дефект, часто присутствующий в нитях, — наличие посторонних включений или раковин вблизи границы раздела между сердцевинной и борным слоем.

Области применения

Бор в небольших количествах (доли процента) вводят в сталь и некоторые сплавы для улучшения их механических свойств. Поверхностное насыщение стальных деталей бором до глубины 0,1—0,5 мм (борирование) улучшает механические свойства и коррозионную стойкость. В последнее время волокна из бора все более широко применяют в качестве упрочнителя в композиционных материалах. Благодаря способности изотопа ^{10}B поглощать тепловые нейтроны его применяют для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов.

Широкая запрещенная зона, большой температурный коэффициент электросопротивления, а также необходимые контактные свойства делают бор перспективным для применения в термисторах. Бор применяют для изготовления нейтронных термометров и сопротивлений с высоким температурным коэффициентом, а также в качестве окон, прозрачных для инфракрасного излучения. Газообразный BF_3 применяют в счетчиках нейтронов. Бор и его соединения — итрид BN , карбид B_4C , фосфид BP и др. — применяют как диэлектрики и полупроводниковые материалы. Широко используются борная кислота и ее соли, прежде всего бора.

3.2. АЛЮМИНИЙ [1—35, 128—137]

Общие сведения и методы получения

Алюминий (Al) — серебристо-белый металл; при обычных условиях покрыт тонкой пленкой оксидов. Название алюминий происходит от латинского *alumen* (алюминиевые квасцы). Впервые алюминий в свободном виде получил в 1825 г. датский ученый Эрстед, воздействуя амаль-

гамой калия на хлорид алюминия. Дважды годами позже, в 1827 г., немецкий химик Ф. Вёлер также получил алюминий, заменив амальгаму калия металлическим калием. Первый промышленный способ производства алюминия предложен в 1854 г. французским ученым Сент-Клер-Девилем. В 1865 г. русский физико-химик Н. Н. Бекетов предложил способ получения алюминия путем вытеснения его магнием из расплавленного криолита. В 1886 г. Эру во Франции и Холл в США независимо друг от друга предложили способ получения алюминия электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите.

По распространенности в природе алюминий занимает первое место среди металлов. Его содержание в земной коре 8,8 % (по массе). Алюминий входит в состав бокситов, нефелинов, алунитов, каолинов и других горных пород. Наиболее ценная алюминиевая руда — бокситы, в них содержится около 50 % оксида алюминия.

Производство алюминия состоит из трех технологических процессов:

- 1) получение из алюминиевых руд глинозема (Al_2O_3);
- 2) получение первичного алюминия электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите;
- 3) рафинирование первичного алюминия.

Глинозем получают из руд щелочным, кислотным, электротермическим или комбинированным методами. Выбор метода зависит от состава и характера примесей, входящих в состав алюминиевой руды.

Металлический алюминий получают электролизом глинозема (Al_2O_3), растворенного в криолите (Na_3AlF_6); в состав электролита входят небольшие добавки других солей CaF_2 , MgF_2 , NaCl , которые повышают эффективность работы электролизера. В электролите содержится обычно 6—8 % глинозема; после того как в процессе электролиза количество глинозема уменьшается до 1,5—2 %, вводят очередную его порцию. Электролиз ведут при температуре около 950 °С и напряжении 4,0—4,5 В. Расход электроэнергии на 1 т алюминия составляет ~15000 кВт·ч. Катодом служит подина ванны, анодом — погруженные в расплав угольные обожженные блоки или набивные самообжигающиеся электроды. Черновой алюминий содержит ряд примесей, поэтому его очищают продувкой хлором при 750—770 °С в течение 10—15 мин, а затем разливают в чушки. Таким путем получают алюминий чистотой 99,7—99,5 %. При условии применения очень чистых исходных материалов удается получить первичный алюминий марок А85 и А8

Для получения алюминия высокой чистоты (А995—А95) первичный алюминий технической чистоты дополнительно электролитически рафинируют по трехслойному способу в расплавленных солях. Алюминий особой чистоты (А999) получают или зонной плавкой, или дистилляцией через субгалогениды электрически рафинированного алюминия.

В соответствии с ГОСТ 11069—74 наша промышленность выпускает 13 марок алюминия, различающихся по содержанию примесей, основные из которых железо и кремний, переходящие в алюминий из глинозема (см. табл. на с. 157).

Первичный алюминий поставляют в форме чушек, слитков, катанки, ленты и т. д.

Алюминий особой чистоты марки А999 контролируют по величине остаточного электрического сопротивления при температуре жидкого гелия, которое не должно превышать $4 \cdot 10^{-12}$ Ом·м.

Допускается контроль чистоты алюминия марки А999 по величине затухания ультразвука, характеризуемого временем звучания, которое не должно превышать 500 мкс.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, %, ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ (ГОСТ 11069--74)

Марка	Al, не менее	Примесн, не более						Цветная маркировка	Примерное назначение
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	прочие приме- си, каждая в отдельности		
A999	99,999	—	—	—	—	—	—	0,001	Для научно-исследовательских целей, в полупроводниковой и ядерной технике
A995	99,995	0,0015	0,0015	0,001	0,001	0,001	—	0,005	Для производства фольги, предназначенной для электролитических конденсаторов То же
A99	99,99	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	0,010	
A97	99,97	0,015	0,015	0,005	0,003	0,002	0,002	0,03	Для производства проката ответственного назначения, для особой химической аппаратуры То же
A95	99,95	0,030	0,030	0,015	0,005	0,002	0,005	0,05	
A85	99,85	0,08	0,06	0,01	0,02	0,01	0,02	0,15	Для производства проката То же
A8	99,80	0,12	0,10	0,01	0,04	0,02	0,02	0,20	
A7	99,70	0,16	0,16	0,01	0,04	0,02	0,02	0,30	Для производства кабельных и токопроводящих изделий, плакировка, изготовления алюминиевых сплавов, красочной пудры, порошка, алюминиевой посуды
A7E	99,70	0,20	0,09	0,01	0,04	0,01*	0,02	0,30	
A6	99,60	0,25	0,20	0,01	0,06	0,03	0,03	0,40	
A5	99,50	0,30	0,30	0,02	0,06	0,03	0,03	0,05	
A5E	99,50	0,35**	0,12	0,02	0,04	0,01*	0,02	0,50	Для производства алюминированной каташки и вайербаров
A0	99,0	0,50	0,5	0,02	0,08	0,03	0,03	1,0	

* Для суммы Ti+V+Mn+Cr. ** Допускается содержание железа не менее 0,18 %.

В алюминии марок А5Е и А7Е, предназначенных для изготовления проводов и других кабельных изделий, ограничивается содержание титана, ванадия, марганца, хрома, так как они наиболее сильно снижают электропроводность.

Удельное электрическое сопротивление ρ при 20 °С проволоки, изготовленной из алюминия марок А7Е и А5Е и отожженной при $350 \pm \pm 20$ °С в течение 3 ч, должно быть не более 0,0277 мкОм·м для марки А7Е и 0,0280 мкОм·м для марки А5Е.

Алюминий технической чистоты для производства деформируемых полуфабрикатов поставляется в чушках с отношением примесей железа к кремнию не менее 1,2 : 1,0, а в слитках — не менее 1,0 : 1,0. Для производства деформируемых сплавов системы алюминий—магний алюминий высокой и технической чистоты поставляют с содержанием натрия $\leq 0,002$ %.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 13, атомная масса 26,981 а.е.м., атомный объем $10,0 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,143 нм, ионный радиус Al^{3+} 0,057 нм. Электронная конфигурация внешней оболочки атома алюминия $3s^2 3p$. Электроотрицательность 1,5. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 5,984, 18,82, 28,44. Алюминий состоит из одного стабильного изотопа ^{27}Al . Установлено существование нескольких радиоактивных изотопов алюминия с массовыми числами 24, 25, 26, 28, 29 с периодами полураспада соответственно равными: 2,1; 7,6; 6,7; 138; 394 с.

Алюминий имеет г. ц. к. решетку с периодом (при 298 К) 0,404958 нм для алюминия чистотой 99,9998 % и 0,404947 нм для алюминия 99,99 %. Величина параметра решетки алюминия сильно зависит от температуры (данные для алюминия чистотой 99,99 %):

T, K	$a, \text{нм}$	T, K	$a, \text{нм}$	T, K	$a, \text{нм}$
20,2	0,403186	124,8	0,403528	373	0,405668
54,9	0,403219	273	0,404731	473	0,406680
74,8	0,403271	299,5	0,40496	573	0,407782
106	0,403412	323	0,405187	873	0,41170

Координационное число 12, кратчайшее расстояние между атомами в кристаллической решетке 0,2863 нм. Энергия кристаллической решетки 314,1 мкДж/кмоль. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,21 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi = 4,25$ эВ, сродство к электрону 0,52 эВ.

Плотность. Плотность ρ твердого и жидкого алюминия снижается по мере увеличения степени его чистоты и температуры:

T, K . . .	298	373	573	983 (тв)	933 (ж)	1073	1173
$\rho, \text{Мг/м}^3$.	2,698	2,680	2,660	2,550	2,368	2,332	2,304

Плотность (Мг/м³) алюминия в зависимости от его чистоты:

Степень чистоты, %	Плотность при температуре, К	
	293	1273
99,25	2,727	2,311
99,40	2,706	2,291
99,75	2,703	2,289
99,971	2,6996	—
99,996	2,6986	—

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость алюминия σ в зависимости от степени его чистоты и предварительной обработки:

Содержание, %			Fe:Si	ρ , мкОм·м	σ , МСм/м	ρ , мкОм·м	σ , МСм/м
Al	Fe	Si		нагартованный		отожженный	
99,657	0,16	0,15	1,07	0,02812	35,56	0,02767	36,14
99,578	0,23	0,16	1,44	0,02816	35,51	0,02771	36,09
99,515	0,30	0,15	2,0	0,02822	35,43	0,02778	35,99
99,374	0,43	0,16	2,68	0,02829	35,39	0,02783	35,93
99,235	0,57	0,16	3,56	0,02838	35,24	0,02788	35,86

На удельную электрическую проводимость алюминия влияют также степень деформации, режим термической обработки и другие факторы, однако основное влияние оказывает природа примесей, присутствующих в металле. В зависимости от характера системы, образуемой алюминием с примесью, влияние ее на электрическую проводимость может быть различным. По степени влияния на электрическую проводимость алюминия металлы можно разделить на три группы:

1. Металлы, оказывающие малое влияние, — золото, бериллий, никель, железо, кремний, цинк.

2. Металлы, снижающие электрическую проводимость в большей степени, — медь, серебро, магний.

3. Металлы, очень сильно снижающие электрическую проводимость, — титан, ванадий, марганец, хром.

Если легирующий элемент образует с алюминием твердый раствор, то удельное электрическое сопротивление с увеличением концентрации этого элемента увеличивается линейно: $\rho = \rho_0(1 + \alpha c)$, где ρ_0 — удельное электросопротивление чистого металла; c — концентрация растворенного элемента в твердом растворе, % (по массе); α — изменение удельного электрического сопротивления, % от ρ_0 на 1 % (по массе) растворенного элемента.

При термической обработке алюминия в случае образования твердого раствора электрическая проводимость понижается, а распад твердого раствора, наоборот, вызывает ее повышение.

Удельная электрическая проводимость σ и удельное электрическое сопротивление ρ алюминия сильно зависят от температуры (алюминий чистотой 99,9 %):

T, К	ρ , мкОм·м	σ , МСм/м	T, К	ρ , мкОм·м	σ , МСм/м
80	0,0033	304	600	0,062	16,1
273	0,0262	38,2	950	0,110	9,1

Температурный коэффициент электрического сопротивления алюминия в интервале 273—373 К в зависимости от чистоты металла меняется от $4,33 \cdot 10^{-3}$ до $4,010^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние для алюминия равна 1,175 К. Абсолютный коэффициент т.э.д.с. при 273 К $e = -1,6 \text{ мкВ/К}$. Алюминий является парамагнетиком, т. е. его магнитная восприимчивость положительна, а магнитная проницаемость больше единицы. Магнитная восприимчивость алюминия чистотой 99,999 и 99,99 % $\chi = 0,6276 \cdot 10^{-9}$ и $0,6267 \cdot 10^{-9}$ соответственно, а жидкого алюминия чистотой 99,9 % $\chi = 0,45 \cdot 10^{-9}$. Магнитная индукция алюминия чистотой 99,5 % при 313 К $B = 2,27 \text{ Тл}$. Постоянная Холла R :

$T, \text{ К}$	20,4	83	273	573	873
$R \cdot 10^{10}, \text{ м}^3/\text{Кл}$	+8,01	-0,22	-0,33	-0,39	-0,41

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,0$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,3 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}$ алюминия в зависимости от чистоты металла:

Степень чистоты, %	99,2	99,5	99,6	99,7	99,996
$t_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$	657	658	659,7	659,8	660,24

В момент плавления объем металла увеличивается для алюминия чистотой 99,65 % на 6,25 %, для более чистого — на 6,6 %.

Температура кипения также сильно зависит от чистоты металла и по последним данным $t_{\text{кип}} = 2520 \text{ }^\circ\text{C}$.

Характеристическая температура $\theta_D = 430,6 \text{ К}$ (по упругим постоянным) и 427 К (по теплоемкости). Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 389,372 \text{ кДж/кг}$, а удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 10885 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 12008 \text{ кДж/кг}$ (при 298 К).

Теплоемкость алюминия технической чистоты:

$T, \text{ К}$	$c_{\text{ср}}, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	Истинная теплоемкость	
		удельная, Дж/(кг·К)	атомная, Дж/(моль·К)
273	903,8	929,5	25 078
273—373	945,8	961,7	25 958
273—473	961,7	993,9	26 795
273—573	993,9	1026,2	27 674
273—673	998,9	1058,8	28 553
273—773	1010,3	1091,1	29 475
273—873	1026,6	1123,3	30 354
273—930 (тв)	1035,4	1141,7	30 814
273—930 (ж)*	1634,5	1047,5	28 261
273—973	1598,5	1056,3	28 512
273—1073	1531,9	1076,4	29 014
273—1173	1482,5	1096,5	29 600
273—1273	1444,8	1116,6	30 103

* При плавлении истинная теплоемкость алюминия снижается на 8,25 %.

Теплоемкость алюминия при низких температурах:

T, K	2	4	10
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	0,1193	0,2843	1,6622

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [1,35 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot K^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ алюминия зависит от его чистоты и температуры; с увеличением чистоты она повышается:

Алюминий чистотой 99,994 %

T, K	3	6	25	35
$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	1130,0—1172,0	3015,0	2970,0	1674,0

Алюминий чистотой 99,95 %

T, K	295	334	720	920
$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	221,5	213,5	188,4	184,5

Температурный коэффициент линейного расширения α алюминия:

T, K	40	60	160	300	500	700	90
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	2,05	6,0	17,5	23,4	26,8	30,6	37,6

Температурный коэффициент объемного расширения $\beta = 113 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ при 933—1373 К.

Термодинамические характеристики (энтропия s , функция свободной энергии Φ_T , энтальпия J) в зависимости от температуры:

T, K	$s, Дж/(\text{моль} \cdot K)$	$\Phi_T, Дж/(\text{моль} \cdot K)$	$J, кДж/(\text{моль})$
--------	-------------------------------	------------------------------------	------------------------

Твердое состояние

0	0,000	—	—4,5803
100	6,9082	48,2696	—4,1365
200	19,142	30,5636	—2,2859
298	28,340	28,3404	0,000
400	35,6799	29,3117	2,5455
500	41,5288	31,1874	5,1706
700	50,9617	35,5459	10,7935
900	58,6487	39,8499	16,9188

Жидкое состояние

1000	73,2941	42,6718	30,6180
1200	78,6364	48,2361	34,8048
1400	83,1540	52,8876	42,3411
1600	87,0687	56,9404	48,2026
1800	90,5186	60,4825	54,0641
2000	93,6084	63,6435	59,9256
2200	96,4010	66,4989	65,7871
2400	98,9508	69,0947	71,6487
2600	101,2954	71,4854	77,5102
2700	102,4007	72,6074	80,4409

Динамическая вязкость η алюминия в зависимости от температуры:

T, K	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$
942	1,1603	1049	0,9841	1133	0,8722
983	1,0909	1077	0,9481	1217	0,7922
1017	1,0231	1110	0,9002		

Кинематическая вязкость ν в зависимости от температуры:

T, K	943	973	1011	1068
$\nu \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$	50	48	46	43

Поверхностное натяжение при 933 К равно 914 мН/м. Поверхностная энергия $\sigma = 1040 \text{ мДж/м}^2$, энергия дефекта упаковки 250 мДж/м².

Параметры самодиффузии и взаимной диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E):

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$
Al	723—923	$1,71 \cdot 10^{-4}$	142,35
V	623—903	$6,05 \cdot 10^{-12}$	82,0
Cr	523—878	$3,01 \cdot 10^{-11}$	64,4
Mn	723—923	$0,22 \cdot 10^{-4}$	120,58
Fe	623—903	$4,1 \cdot 10^{-13}$	58,2
Co	623—903	$2,9 \cdot 10^{-12}$	65,73
Zn	600—648	$1,4 \cdot 10^{-4}$	128,95
Ge	674—926	$0,48 \cdot 10^{-4}$	121,4
Nb	623—893	$1,66 \cdot 10^{-11}$	82,5
Sn	673—873	$0,245 \cdot 10^{-4}$	119
Au	642—928	$0,131 \cdot 10^{-4}$	116,4
Cd	713—907	$1,04 \cdot 10^{-4}$	124

Давление пара в зависимости от температуры:

T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$
900	$6,1313 \cdot 10^{-7}$	1300	$13,1404 \cdot 10^{-2}$	2300	$163,59 \cdot 10^2$
1000	$3,4713 \cdot 10^{-5}$	1800	$2,4472 \cdot 10^2$	2600	$931 \cdot 10^2$

Давление пара алюминия при температуре плавления $24,206 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$.

Оптические свойства. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) в зависимости от его чистоты:

Чистота алюминия,				
%	99,2	99,5	99,8	99,996
$n_D, \%$	75	84	86	90

Коэффициент отражения n_D полированного алюминия в зависимости от длины волны:

λ , мкм	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0	12,0
n_D , %	71	82	92	96	98	98

Показатель преломления n и поглощения χ в зависимости от длины волны для поликристаллического алюминия:

λ , мкм	0,4	0,7	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
n	0,32	1,26	1,75	3,2	4,8	9,5	15,6
χ	3,72	6,40	16,1	29,5	30,0	44,4	58,1

Механические свойства

Механические свойства алюминия разной чистоты при комнатной температуре:

Чистота, %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	HV , МПа	δ , %
99,99	22	49	84—112	45,5
99,8	25	61	133	38,8
99,7	26	66	—	—
99,6	—	70	—	—
99,5	28	70	126—175	31,5

Полуфабрикаты и изделия из алюминия изготовляют в отожженном, полунатянутом и натянутом состояниях.

Механические свойства листов из алюминия технической чистоты в отожженном (I) и натянутом (II) состояниях:

	I	II
σ_B , МПа	80	150
$\sigma_{0,2}$, МПа	30	100
δ , %	35	6

Механические свойства отожженных листов технического чистого алюминия в зависимости от температуры:

t , °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	t , °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
20	70	30	35	250	28	17	10
150	60	29	55	300	18	10	80
200	42	25	65				

Механические свойства отожженной алюминиевой проволоки диаметром 5 мм (0,20 % Si; 0,15 % Fe) в зависимости от температуры:

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
20	759/766	42,0	94,2/94,0
100	666/722	42,0/39,3	94,8/94,2
200	561/654	42,6/40,3	95,1/94,7
300	380/407	44,0/42,0	96,5/97,1

Продолжение

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
400	289/371	44,7/40,5	98,1/97,2
500	217/263	43,3/43,3	99,0/99,2
600	124/166	41,1/47,0	99,4
625	085/117	36,0/51,2	99,7

Примечание. В числителе приведены значения при $v_{раст} = 1 \text{ мм/мин}$, в знаменателе — при $v_{раст} = 300 \text{ мм/мин}$.

Механические свойства алюминия различной чистоты при криогенных температурах:

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$			$\delta, \%$		
	при чистоте алюминия, %					
	99,5	99,99	99,997	99,5	99,99	99,997
27	74	49,8	40,8	37	41	50
—103	98	40,6	42,4	39	39	47
—163	114	46,0	64,5	36	38	42
—196	153	128	125	52	47	53
—233	—	262	216	—	61	49
—253	308	277	275	68	61	65
—269	328	307	257	62	65	60
—272	291	261	214	58	62	44
—253	308	277	275	68	61	65
—269	328	307	257	62	65	60
—272	291	26,1	214	58	62	44

Временное сопротивление $\sigma_B^{сж}$ при сжатии литого алюминия равно 412 МПа. Микротвердость алюминия чистотой 99,85 % $H_u = 230 \text{ МПа}$.

Влияние нейтроинного облучения на свойства алюминия:

Состояние образца	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
До облучения	96	48	38,0
После облучения	184	121	21,0
Изменение, %	+91	+150	-45

Модуль нормальной упругости E в зависимости от чистоты:

Чистота, %	99,25	99,98	99,98
E , ГПа	71	67	63

Модуль сдвига G для алюминия чистотой 99,25 % равен 27 ГПа. Коэффициент Пуассона $\nu=0,31$, коэффициент сжимаемости $\kappa=1,52 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Предел выносливости σ_R при переменном изгибе в зависимости от состояния материала, МПа:

Литое	74,6
После деформации	78,5
» отжига	26,5

Ударная вязкость a_H прессованного и закаленного в воде алюминия при 20 °С составляет 710 кДж/м².

Ползучесть технически чистого алюминия:

t , °С	σ_t^t , МПа	ϵ , %/с	t , °С	σ_t^t , МПа	ϵ , %/с
100	88,3	$2,8 \cdot 10^{-7}$	200	73,6	$2,8 \cdot 10^{-5}$
100	147,2	$2,8 \cdot 10^{-5}$	300	5,9	$2,8 \cdot 10^{-7}$
200	44,1	$2,8 \cdot 10^{-7}$	300	19,6	$2,8 \cdot 10^{-5}$

Скорость продольных c_l и поперечных c_t волн в алюминии составляет 6300 и 3130 м/с соответственно, а удельное акустическое сопротивление $Z_S=17$ Па·с/м.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Al-3e \rightleftharpoons Al^{3+}$ $\varphi_0 = -1,66$ В. Электрохимический эквивалент равен 0,09316 мг/Кл

Во всех устойчивых соединениях алюминий имеет степень окисления +3, при высоких температурах он может проявлять степень окисления +1 и значительно реже +2.

Алюминий имеет высокую химическую активность, в ряду напряжений он расположен среди наиболее электроотрицательных элементов.

Алюминий восстанавливает большинство металлических оксидов до металла, энергично реагирует с галогенами, а при высоких температурах — с серой, азотом и фосфором. В щелочах алюминий растворяется, образуя алюминаты. При нагревании алюминий легко растворяется в

разведенных азотной и серной кислот, но холодная азотная кислота его пассивирует.

Обладая большим сродством к кислороду, алюминий на воздухе быстро покрывается сплошной тонкой очень прочной и беспористой оксидной пленкой. Слой оксидов образуется в сухой атмосфере в течение нескольких минут, достигая при комнатной температуре толщины 5—10 нм. Если этот слой повредить, то немедленно возникает ивовый (самозащита). Пленка имеет высокое электрическое сопротивление (напряжение пробоя превышает 500 В) и в отличие от органических изоляторов выдерживает высокие температуры.

Окисление алюминия ускоряется выше температуры его плавления; мелко раздробленный алюминий при нагревании на воздухе сгорает. Присутствие примесей магния, натрия, меди, кремния усиливает окисление алюминия.

При температурах выше 100 °С алюминий образует с хлором соединение $AlCl_3$. При атмосферном давлении хлорид алюминия возгоняется, не плавясь, при 183 °С. Металлический алюминий образует с хлористым алюминием при нагреве в вакууме выше 1000 °С субхлорид алюминия $AlCl$; при охлаждении до 800 °С субхлорид алюминия вновь распадается на алюминий и нормальный хлорид алюминия.

С фтором алюминий образует соединение, которое возгоняется, не плавясь, при температурах 1000—1100 °С и атмосферном давлении.

При температуре выше 1000 °С алюминий образует с серой сульфид Al_2S_3 , имеющий температуру плавления 1100 °С. Сульфид алюминия полностью разлагается водой с образованием сероводорода.

Карбид алюминия Al_4C_3 образуется при нагреве на воздухе до 2000 °С; в вакууме — при 1000—1200 °С. При нагреве выше 2000 °С Al_4C_3 распадается с выделением графита.

С азотом алюминий начинает соединяться при 700 °С с образованием нитрида AlN ; наиболее энергично взаимодействие алюминия с азотом протекает при 830 °С. Нитрид алюминия легко гидролизуется: $AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$.

При нагревании алюминий реагирует с фосфором (500 °С), образуя соединение AlP . Фосфид алюминия очень гигроскопичен, поэтому его применяют в качестве осушающего вещества.

При взаимодействии алюминия с молекулярным водородом гидриды не образуются. Однако водород — единственный газ, заметно растворяющийся и в жидком, и в твердом алюминии.

Растворимость водорода в алюминии ($см^3/100 г$):

$t, °C$	Растворимость, $см^3/100 г$	$t, °C$	Растворимость, $см^3/100 г$
300	0,001—0,0072	660 (тв)	0,036—0,050
400	0,005—0,0072	660 (ж)	0,4—0,69
500	0,011—0,016	700	0,63—0,92
600	0,026—0,032	800	1,23—1,67

Вследствие резкого увеличения растворимости водорода при переходе металла из жидкого состояния в твердое происходит выделение его из алюминия, что приводит к пористости отливок и развитию дефектов (расслоений) при их последующей деформации. Присутствие в алюминии легирующих присадок сильно сказывается на растворимости в нем водорода, особенно в жидком состоянии. Установлено, что медь, крем-

ний, олово снижают растворимость водорода в алюминии, а марганец, хром, железо, церий и магний повышают.

Все металлы ограниченно растворяются в твердом алюминии; максимальной растворимостью в твердом состоянии обладают магний, медь, цинк, серебро, галлий, германий; ряд элементов (K, Na, Rb, Cs, In, Tl, Pb, Bi) имеет ограниченную растворимость в жидком состоянии и практически не растворяется в твердом состоянии.

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью, что связано с его способностью легко пассивироваться. Наличие оксидной пленки на поверхности алюминия создает существенную разницу между стационарным потенциалом алюминия в кислых и нейтральных средах и стандартным электродным потенциалом алюминия. Коррозионная стойкость алюминия различных сортов определяется главным образом содержанием железа; и меньшей степени влияет кремний при содержании до 0,3 %, так как в отсутствие железа он находится в твердом растворе. Влияние железа зависит от pH среды. В кислой среде, где процесс идет с водородной деполяризацией, железо сильно снижает коррозионную стойкость алюминия; в нейтральной и щелочной средах содержание железа до 0,5 % практически не влияет на коррозионную стойкость.

Коррозионная стойкость алюминия высокой чистоты в соляной кислоте:

Чистота алюминия, %	99,9992	99,9922
Потери массы, %, в HCl:		
10 %-ной	0,34	1,76
20 %-ной	4,1	47,7

Технологические свойства

Алюминий обладает хорошими технологическими свойствами. Из него могут быть изготовлены листы, проволока, трубы, профили и т. д. разных размеров, которые можно подвергать дальнейшей пластической деформации (штамповке, вытяжке и др.) без существенных нагревов.

Алюминий имеет высокие литейные свойства, что позволяет получать из него отливки сложной конфигурации:

Жидкотекучесть, мм, при длине:

прутка, отлитого в песчаную форму	320
спирали, отлитой в кокиль	450
Объемная усадка кристаллизации, %	6,5
Полная линейная усадка, %	1,7

Примечание. Заливка при 700 °С.

Алюминий сваривается практически всеми методами сварки, включая сварку плавлением. Обрабатываемость резанием чистого алюминия плохая из-за высокой вязкости материала. Сплавы алюминия хорошо обрабатываются резанием. Обработку давлением (прокатка, прессование, ковка) алюминия и его сплавов проводят в интервале 350—500 °С.

Температура рекристаллизации алюминия уменьшается с повышением его чистоты:

Al, %	99,99	99,998	99,9992	99,9999
$t_{\text{рекр}}$, °С	150—200	50—100	37—20	—50

Благодаря хорошему сочетанию физических, механических и технологических свойств алюминий широко применяется в различных областях народного хозяйства.

Широко используются алюминиевые сплавы в строительстве для изготовления ограждающих и несущих конструкций, строительства мостов, силосных башен, бассейнов и т. д.

Свариваемые, коррозионностойкие алюминидные сплавы (АД1, АМц, АМг3, АМг5; АМг6 и др.) применяют в судостроении для изготовления корпусов судов и их надстроек, трубопроводов, различного судового оборудования. Применение алюминидных сплавов позволяет значительно облегчить судно, что приводит к повышению его грузоподъемности или улучшению технических характеристик (повышение скорости).

Алюминидные сплавы системы Al—Mg и Al—Zn—Mg применяют в железнодорожном и автомобильном транспорте для изготовления грузовых пассажирских вагонов, цистерн, кузовов автомашин, что связано с высокой удельной прочностью сплавов, позволяющей снизить массу, и, следовательно, уменьшить расход горючего, высокой коррозионной стойкостью и сопротивлением истиранию сыпучими грузами.

В нефтяной и химической промышленности алюминий и его сплавы нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов для изготовления деталей нефтепромыслового оборудования (бурильные трубы, буровые вышки), аппаратуры для переработки нефти и химических процессов (конденсаторы, емкости, колонны). К достоинствам алюминия и его сплавов в этом случае относится образование продуктов коррозии, не окрашивающих среду, не способных к искрообразованию, отсутствие воздействия на жизнедеятельность микроорганизмов.

Высокая электропроводность алюминия позволяет использовать его для изготовления проводов, кабелей, электротехнических шин и т. д. Относительно низкое сечение захвата тепловых нейтронов и малая чувствительность структуры и свойств к радиационным воздействиям, хорошая коррозионная стойкость в средах-теплоносителях позволяют использовать алюминий и некоторые его сплавы в атомном реакторостроении для изготовления защитных оболочек теплоделяющих элементов, трубопроводов и т. д. Наиболее часто используют технический алюминий в реакторах с водяным охлаждением при температурах до 130 °С. С середины 20-х годов началось широкое применение алюминия и его сплавов в авиастроении. Чистый алюминий применяют главным образом в виде фольги для сотовых конструкций. Высокопрочные сплавы систем Al—Cu—Mg и Al—Zn—Mg—Cu используют для силовых элементов планера и крыльев самолетов. Ковочные и жаропрочные сплавы используют для изготовления шасси, лопастей воздушных винтов, шпангоутов, а также для различных деталей двигателей. Около 70 % материалов, применяемых в современных дозвуковых самолетах, приходится на алюминиевые сплавы.

Успешно применяют алюминиевые сплавы в военной технике для корпусов и баков горючего ракет, для брони бронетранспортеров и легких танков и т. д.

В металлургии алюминий используют для раскисления стали, получения некоторых металлов методом алюмотермии.

Особенно широко алюминий и его малолегированные сплавы применяют для изготовления предметов широкого потребления: посуда и домашняя утварь; бытовые электроприборы, мебель и спортивный инвентарь; тара для хранения и транспортировки пищевых продуктов. В последнее время большим спросом пользуется алюминиевая посуда с отделкой наружной поверхности цветным эмалированием и антипри-

гарным покрытием рабочей поверхности. Для упаковочных материалов применяют алюминиевую фольгу, а использование алюминиевых консервных банок позволяет уменьшить потребление дефицитного в настоящее время олова.

3.3. ГАЛЛИЙ [1—35, 55, 138—143]

Общие сведения и методы получения

Галлий (Ga) — металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. Существование галлия было предсказано в 1871 г. Д. И. Менделеевым, который назвал его экаалюминием. Открыл галлий в 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран спектральным анализом цинковой обманки. Элемент назван галлием в честь Франции.

Содержание галлия в земной коре $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). Галлий — рассеянный элемент, присутствует в виде изоморфной примеси во многих минералах алюминия и железа, а также в цинковой обманке. Известен один минерал галлия — галлит (CuGaS_2), обнаруженный в 1958 г.; он встречается вместе с германитом в малых количествах.

Основной источник получения галлия в настоящее время — растворы глиноземного производства при переработке боксита и нефелина; кроме того, возможно извлечение галлия из отходов электролиза алюминия, из угольной пены, из сульфидных полиметаллических руд и углей при их переработке.

Концентрация галлия в алюминиевых растворах после разложения в процессе Байера 100—150 мг/л, по способу спекания 50—65 мг/л.

Этими двумя способами галлий отделяют от большей части алюминия карбонизацией, концентрируя галлий в виде $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в последней фракции осадка. Обогащенный раствор обрабатывают известью, получая галлиевый концентрат, содержание Ga_2O_3 в котором достигает ~ 1 %. Возможно также выделение галлия электролизом на ртутном катоде из оборотных растворов процесса Байера.

Технический галлий получают электролизом или цементацией. Электролит — раствор галлиевого концентрата в едком натре. Температура электролиза 50—70 °С при расходе энергии 100 Вт·ч/г Ga. Цементирующим металлом служит алюминий.

Получаемый электрохимическими методами галлий содержит значительное количество примесей, зависящее от состава исходного электролита. Черновой галлий подвергают очистке несколькими способами:

- 1) промывка горячей водой и фильтрация через пористые фильтры (галлий чистотой 99,9 %);
- 2) промывка кислотами (содержание примесей снижается до 0,01 %);
- 3) вакуумная обработка (основана на различии в давлении паров при высокой температуре между галлием и рядом примесей);
- 4) электролитическое рафинирование, т. е. растворение черного галлия в щелочном электролите в катодное осаждение чистого металла;
- 5) физические методы очистки (направленная кристаллизация, зонная плавка).

Сочетание рассмотренных методов очистки черного галлия, позволяет получать металл чистотой 99,9996 %, который используют для синтеза полупроводниковых соединений. Технический галлий поставляется двух марок Гл-0 и Гл-1 (ГОСТ 12797—77) с содержанием галлия не менее 99,99 и 99,9 % соответственно.

Содержание примесей, %, не более: Гл-0: $3 \cdot 10^{-4}$ Al; $3 \cdot 10^{-4}$ Fe; $5 \cdot 10^{-4}$ Si; $3 \cdot 10^{-4}$ Mg; $2 \cdot 10^{-3}$ Cu; $1 \cdot 10^{-4}$ Ni; $1 \cdot 10^{-4}$ Zn; $6 \cdot 10^{-4}$ Pb; Гл-1: $1 \cdot 10^{-3}$ Al; $1 \cdot 10^{-3}$ Fe; $1 \cdot 10^{-3}$ Si; $1 \cdot 10^{-3}$ Mg; $3 \cdot 10^{-2}$ Cu; $1 \cdot 10^{-4}$ Ni; $1 \cdot 10^{-2}$ Zn; $6 \cdot 10^{-2}$ Pb.

Галлий выпускается в виде слитков цилиндрической формы массой 200—250, 400—500, 900—1000, 1000—1500 г. Хранение галлия осуществляется в ящиках при температуре не выше 20 °С.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 31, атомная масса 69,72 а. е. м. Природный галлий состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами 69 (61,2 %) и 71 (38,8 %). Известно девять искусственных радиоактивных изотопов галлия:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
64	156 с	66	0,392 сут	70	1260 с
65	480 с	67	3,25 сут	72	0,587 сут
65 <i>m</i> *	900 с	68	4080 с	73	0,207 сут

* Метастабильное состояние ядра.

Атомный объем $11,8 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,138 нм, ионный радиус (Ga³⁺) 0,062 нм, конфигурация внешней электронной оболочки галлия 4s²4p¹. Потенциалы ионизации атома *I* (эВ): 6,00, 20,51, 30,70. Число спектральных линий нейтрального атома 55. Электроотрицательность 1,6

Галлию в твердом состоянии свойственны полиморфные превращения, обнаруженные при кристаллизации металла под давлением из сильно переохлажденного расплава. Известные полиморфные формы:

Фаза	<i>t</i> _{пл} , °С	Фаза	<i>t</i> _{пл} , °С	Фаза	<i>t</i> _{пл} , °С
α-(Ga I)	29,76	β	16,3	ε	—28,6
Ga II	—29,8	γ	—35,6	ζ	—25,3
Ga III	—42	δ	—19,4	Аморфный	*

* При —253 °С переходит в β-Ga.

Энергия кристаллической решетки 276,7 мкДж/кмоль.

Периоды решеток некоторых модификаций:

Фаза	Структура	<i>T</i> , К	Число атомов в элементарной ячейке <i>z</i>	Периоды решетки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
α-Ga (Ga I)	Орторомбическая	297	8	0,45258	0,45186	0,76570
α-Ga (Ga I)	То же	4,2	8	0,45156	0,44904	0,76328
Ga II	Тетрагональная	297	4	0,396	—	0,437
β-Ga*	Моноклинная	248	4	0,2766	0,8053	0,3332
γ-Ga	Орторомбическая	220	40	1,060	1,356	0,519

* Угол β для β-Ga равен 92°02′.

При давлении 1,2 ГПа и температуре ниже 2,4 °С α -Ga переходит в GaII, а при давлении 3 ГПа и 50 °С существует форма GaIII. При атмосферном давлении форма GaII нестабильна и переходит в α -Ga.

Уникальная орторомбическая структура галлия (α -Ga) характеризуется образованием атомных пар Ga₂ и относительно слабой связью с остальными атомами в ячейке, что обуславливает низкую температуру плавления галлия, увеличение плотности и уменьшение электросопротивления при плавлении, а также большое переохлаждение, необходимое для кристаллизации.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов равно $2,71 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi = 4,19$ эВ.

Плотность твердого галлия при 302,65 К $\rho = 5,9037$ Мг/м³, а жидкого при 302,8 К 6,0947 Мг/м³. Увеличение плотности при плавлении 3,20 %. Изменение плотности в зависимости от температуры:

<i>T</i> , К	325,9	422	675	873	1073	1383
ρ , Мг/м ³ . . .	6,080	6,005	5,840	5,720	5,604	5,445

Электрические и магнитные При 273 К удельное электрическое сопротивление поликристаллического галлия $\rho = 0,4015$ мкОм·м, а в точке плавления $\rho = 0,449$ мкОм·м.

Монокристалл галлия анизотропен, зависимость удельного электрического сопротивления по осям от температуры:

<i>T</i> , К	ρ , мкОм·м			<i>T</i> , К	ρ , мкОм м		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
83	0,035	0,017	0,120	223	0,127	0,059	0,406
123	0,061	0,029	0,203	273	0,160	0,074	0,503
173	0,094	0,044	0,308	293	0,174	0,081	0,543

Температурный коэффициент электрического сопротивления твердого галлия в интервале 273—295 К $\alpha = 3,96 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max} = 1,08$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,500 кэВ.

Постоянная Холла для твердого галлия $R = -0,63 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для ⁶⁹Ga 1,0897 К, ⁷¹Ga 1,0770 К и для природного галлия 1,0845 К. Электросопротивление твердого поликристаллического галлия выше сопротивления жидкого, отношение $\rho_{293}^{\text{ТВ}}/\rho_{293}^{\text{Ж}} = 1,7$. Значения удельного электрического сопротивления жидкого галлия при различных температурах:

<i>T</i> , К	273	293	302,9	303	873
ρ , мкОм·м . . .	0,2723	0,2584	0,2599	0,25795	0,378

Температурный коэффициент электрического сопротивления жидкого галлия при температуре плавления $\alpha \approx 8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Постоянная Холла для жидкого галлия $R = -0,39 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. В твердом состоянии галлий диамагнитен; магнитная восприимчивость при 80 К $\chi = -0,35 \cdot 10^{-9}$, при 290 К $\chi = -0,31 \cdot 10^{-9}$. Это свойство галлия также анизотропно, отношение по осям составляет 1 : 3,5 : 1,9. Жидкий галлий незначительно диамагнитен, магнитная восприимчивость при 313 К $\chi = +0,036 \cdot 10^{-9}$. Магнитная индукция галлия при 293 К $B = 1,63$ Тл.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. поликристаллического твердого

галлия вблизи температуры плавления $e=1,5$ мкВ/К, а жидкого при 303 К $e=-0,26$ мкВ/К.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл}=29,76$ °С. Температура кипения $t_{кип}=2205$ °С. Характеристическая температура равна $\theta_D=333$ К. Плавление монокристалла галлия происходит в четыре этапа с разностью температур между ними: 0,0204; 0,0054; 0,036 °С, для поликристаллического образца интервал плавления не превышает 0,005 °С. Удельная теплота плавления α -Ga $\Delta H_{пл}=80,177$ кДж/кг. При охлаждении галлий способен оставаться жидким до -40 °С.

Теплоемкость α -Ga в зависимости от температуры:

Т, К	c_p' Дж/(кг·К)	Т, К	c_p' Дж/(кг·К)	Т, К	c_p' Дж/(кг·К)
15	14,77	250	358,51	302,2	480,4
30	69,65	298	363,91	302,5	1210,63
100	280,43	299,2	368,1	302,8	1511,49
150	318,87				

Удельная теплоемкость жидкого галлия при температуре 320 К $c_p=399,04$ Дж/(кг·К). Молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T изменяются следующим образом:

Т, К	s°	Φ_T	Т, К	s°	Φ_T
	Дж/(моль·К)			Дж/(моль·К)	
298	41,14	41,14	1500	104,62	78,60
500	73,99	51,57	2000	112,62	86,14
1000	93,31	68,17	3000	224,75	113,46

Молярная энтропия газообразного галлия при 298 К $s^\circ=169,19$ Дж/(моль·К).

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 223—293 К для поликристаллического галлия $\alpha=20 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, а для монокристаллов 11,5; 31,5 и $16,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ вдоль осей a , b , c соответственно. Температурный коэффициент объемного расширения β твердого галлия в зависимости от температуры:

Т, К	273—293	223—273	173—273	123—273	93—273
$\beta \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$. .	59,5	60	59	55,5	52,5

Коэффициент β жидкого галлия в зависимости от температуры:

Т, К	$\beta \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	Т, К	$\beta \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	Т, К	$\beta \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$
65	123,62	298,1	110,72	456,0	106,07
196,9	114,99	348,1	108,8	518,7	104,76

Теплопроводность λ твердого галлия анизотропна по осям a , b , c : 40,0258, 100,0645, 20,0129 Вт/(м·К) соответственно, при этом она су-

ществено зависит от температуры, приобретая максимальное значение при 2 К, равное 30019,356; 84548,239; 7787,448 Вт/(м·К) для осей *a*, *b*, *c* соответственно.

Теплопроводность λ поликристаллического галлия в зависимости от температуры:

<i>T</i> , К	273	300	304	373
λ , Вт/(м·К)	41	33	26	27

Давление пара *p* над твердым галлием низкое и составляет $3,0 \cdot 10^{-38}$ и $3,9 \cdot 10^{-37}$ Па при 298,15 и 302 К соответственно.

Давление пара *p* для жидкого галлия:

<i>T</i> , К	1196,5	1220,3	1248,9	1289,2	1320,7	1472,7
<i>p</i> , Па	0,135	0,2134	0,4510	0,960	1,771	16,80

Динамическая вязкость η галлия в зависимости от температуры:

<i>T</i> , К	326	574	675	773	1079
η , мПа·с	1,89	1,03	0,88	0,814	0,647

Поверхностное натяжение при 303 К $\sigma = 707$ мН/м. Коэффициент самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0) жидкого галлия $1,6 \cdot 10^{-10}$ м²/с, а твердого монокристаллического $D_0 = 6 \cdot 10^{-19}$ м²/с; анизотропия диффузии у твердого галлия не наблюдается.

Оптические свойства (показатели преломления *n* и поглощения χ , коэффициент отражения n_D) жидкого и твердого галлия:

λ , мкм	<i>n</i>	χ	n_D , %	λ , мкм	<i>n</i>	χ	n_D , %
<i>Жидкий галлий</i>				<i>Твердый галлий</i>			
0,400	0,59	4,5	89,1	0,430	1,59	3,95	72
0,500	0,89	5,6	90,1	0,500	2,23	4,55	71
0,600	1,25	6,6	88,6	0,650	3,91	4,55	65
0,700	1,65	7,6	89,8	0,800	4,35	3,87	60
0,800	2,09	8,5	90,3				

Механические и технологические свойства

Твердость по Бринеллю $HV = 25$ МПа. Временное сопротивление разрыву σ_R проволоки из галлия 20—38 МПа, а относительное удлинение $\delta = 2 \div 40$ %. Сжимаемость твердого галлия при 20 °С $\kappa = 2 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, а жидкого $4 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. При ударных нагрузках галлий довольно хрупок, однако легко поддается обработке давлением и из него может быть получена фольга толщиной около 20 мкм.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Ga - 3e \rightleftharpoons Ga^{3+}$ $\varphi_0 = -0,52$ В. В соединениях галлий проявляет степени окисления +1, +2 и +3. Электрохимический эквивалент равен 0,24083 мг/Кл.

На воздухе на поверхности металлического галлия обычно образуется тонкая пленка оксида, так что дальнейшее окисление незначительно; заметнее процесс окисления идет при 500 °С; при более высоких температурах металл сгорает до оксида. Галлий легко растворяется в азотной и серной кислотах, а реагируя с щелочами, образует амфотерный гидроксид. По отношению к воде галлий весьма устойчив, не разлагая ее даже при 100 °С. Галлий взаимодействует с галогенами (кроме иода), даже на холоду образуя галогениды; с иодом галлий взаимодействует только при нагревании.

Оксид галлия (III) Ga_2O_3 получается при обезвоживании гидроксида. Это вещество белого цвета с температурой плавления 1740 °С и плотностью 6,480 Мг/м³. Оксид галлия (I) Ga_2O получается при нагревании металла в атмосфере оксида углерода или в результате восстановления оксида галлия (III). Это вещество с плотностью 4,770 Мг/м³ сублимирует выше 650 °С. При растворении гидроксида галлия в щелочах образуются галлаты $Me[Ga(OH)_4]$. Галлаты щелочных металлов хорошо растворимы, щелочноземельных — ограниченно растворимы. Известны многочисленные галлийорганические соединения, которые получают действием соответствующих ртутьорганических соединений на галлий. Соли галлия, полученные от сильных кислот, растворимы в воде и склонны (в водных растворах) к гидролизу.

Жидкий галлий — очень агрессивный металл, при повышенной температуре легко взаимодействует со всеми металлами. До температуры 600 °С галлий не взаимодействует только с вольфрамом, танталом, рением и бериллием.

Металлы III и IV групп, а также висмут образуют с галлием диаграммы состояния эвтектического типа или с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (кадмий, ртуть, таллий, висмут и свинец). Щелочные металлы дают с галлием высокотемпературные соединения. Для галлия характерна ограниченная растворимость в твердом состоянии со многими металлами.

Области применения

Широкое применение галлия началось лишь с 50-х годов нашего века, после того как было установлено, что его интерметаллические соединения обладают полупроводниковыми свойствами. Соединения типа $A^{III}B^V$ ($GaAs$, GaP , $GaSb$) сохраняют полупроводниковые свойства даже при повышенных температурах. Так, приборы, в которых используется $GaAs$, работают при температуре до 450 °С, а приборы с GaP — до 1000 °С. Галлий — перспективный материал для использования в солнечных батареях: солнечные элементы из $GaAs$ стойки к космической радиации. Арсенид галлия применяют также в качестве активной лазерной среды.

Галлий используют как акцепторную добавку для легирования германия.

Легкоплавкие сплавы, которые галлий образует с рядом металлов (Sn , Pb , In , Tl и др.), применяют в терморегуляторах, спринклерных устройствах, в качестве жидкости для высокотемпературных термометров и манометров. Сплавы на основе галлия используют для «холодной пайки» различных материалов.

В атомной технике галлий применяют в жидкометаллических радиационных контурах как компонент рабочего низкотемпературного сплава.

Благодаря хорошей отражательной способности галлий широко используется для изготовления зеркал; в люминесцентных составах для ламп соединения галлия играют роль активаторов. Добавка галлия в

стеклянную массу позволяет получать стекла с высоким коэффициентом преломления. Имеются данные об использовании изотопа галлия (^{72}Ga) для диагностики заболеваний.

3.4. ИНДИЙ [1—35, 43, 51, 53, 55, 144, 145]

Общие сведения и методы получения

Индий (In) — мягкий металл серебристо-белого цвета, рассеянный элемент. Открыт в 1863 г. Ф. Рейхом и Т. Рихтером при спектроскопическом исследовании цинковой обманки. Свое название индий получил по цвету (сияя) линии спектра.

Содержание индия в земной коре $1,4 \cdot 10^{-5}$ % (по массе).

Собственные минералы индия промышленного значения не имеют. К ним относятся: индит FeIn_2S_4 , рекизит CuInS_2 , джалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$, сакурнит $(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_3(\text{In}, \text{Sn})\text{S}_4$, а также самородный индий.

Повышенная концентрация индия наблюдается в сульфидных минералах (особенно в цинковой обманке), а также в сульфостаннатах свинца и цинка. Например, в килндрите $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Sn}_6\text{S}_2$ содержится 0,1—1 % In, франкeite $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{Sn}_2\text{S}_{12}$ — до 0,1 % In, в станнине — до 0,1 % In.

Главный источник получения индия — отходы в промежуточные продукты цинкового и свинцового производства, а в последнее время и отходы производства олова.

При пирометаллургическом производстве цинка источником извлечения индия служат пыли печей коксования брикетов и свинец, полученный при ректификационной очистке черного цинка. При гидрометаллургическом производстве цинка таким источником служат возгоны вельц- или фьюминг-процесса, а также меднокадмиевые кеки.

При получении свинца источником извлечения индия служат продукты рафинирования (медистые съемы и оксиды), а также продукты их переработки (пыли и шлаки отражательной плавки медистых съемов).

При производстве олова источником извлечения индия могут быть пыли и отработанный электролит. В перечисленных выше продуктах содержание индия колеблется от тысячных до десятых долей процента, поэтому технология извлечения индия состоит из трех основных стадий:

- 1) получения индиевого концентрата (содержание индия более 1—2 %);
- 2) получения черного индия;
- 3) рафинирования черного металла.

Для перевода индия в раствор исходное сырье обрабатывают серной кислотой, обычно применяя двустадийное выщелачивание. Для более полного извлечения индия в раствор исходный материал иногда предварительно сульфатизируют. Для очистки раствора от примесей, концентрирования раствора и выделения индиевого концентрата используют сочетание различных методов:

1. Осаждение малорастворимых соединений индия. Этот способ основан на различии рН выделения гидроксида индия и других элементов. Регулируя рН раствора, можно отделить основную массу цинка, меди и кадмия от индия и в результате получить осадки, обогащенные индием.

2. Осаждение или растворение отдельных примесей. Обрабатывая гидролитический концентрат раствором щелочи, удается отделить индий от таких примесей, как алюминий, цинк, свинец, олово, галлий, гер-

маний, которые образуют растворимые натриевые соли, переходящие в раствор. Примеси меди, сурьмы, мышьяка удаляют осаждением их сульфидов из сернокислых растворов, применяя в качестве осадителя сульфид цинка.

3. Экстракция. В нашей стране для экстракции индия из сернокислых растворов используют экстрагент ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д-2-ЭГФК).

4. Цементация. Этот процесс, основанный на вытеснении металла из раствора его соли более электроотрицательным металлом, осуществляют с помощью цинковой пыли. Вначале выделяется медь (ее можно цементировать и на железе), а затем после отделения меди на цинке цементируется индий с частью кадмия, при этом железо и алюминий остаются в растворе. Часто используют амальгамный метод цементации, заключающийся в извлечении индия и части примесей в амальгаму цинка с последующим извлечением из нее индия анодным растворением и осаждением его на катоде. Черновой индий выделяют из предварительно концентрированных и очищенных растворов цементацией на алюминиевых или цинковых листах или электролизом. Цементации на алюминии способствует присутствие соляной кислоты, которая растворяет пассивирующие оксидные пленки на поверхности алюминия; кроме того, цементация на алюминии дает возможность получить легко снимающийся осадок (в отличие от цементации на цинке). Полученный при этом процессе губчатый индий прессуют в брикеты и плавят под защитным слоем едкого натра. Черновой металл содержит обычно 96—99 % In.

Электролизом индий получают из сульфатных растворов, плотность тока 100—150 А/м², напряжение 2 В. Катоды — из нержавеющей стали, аноды — графитовые.

Черновой индий подвергают рафинированию сочетанием нескольких способов (химический, электрохимический, вакуумная дистилляция, зонная плавка и метод вытягивания слитка из расплава).

Химический способ рафинирования заключается в плавке губчатого индия вначале под слоем щелочей, а затем под слоем солевого расплава ZnCl₂ и NH₄Cl, взятых в соотношении 3 : 1. Содержание примесей после такой очистки составляет $(1 \div 3) \cdot 10^{-4}$ %. Электрохимическое двукратное рафинирование позволяет получить индий с содержанием каждой примеси менее 10^{-4} %.

При вакуумной дистилляции плавку индия ведут при разрежении 5,32 Па. В этом случае удаляются низкокипящие примеси — кадмий, ртуть, цинк.

Зонная плавка и вытягивание слитка из расплава позволяют получать наиболее чистый металл для полупроводниковой промышленности.

Индий поставляют в виде слитков прямоугольной формы массой до 3 кг для индия марки Ин2, до 1 кг для остальных марок.

Химический состав различных марок индия по ГОСТ 10297—75:

Марка	In	Примеси, не более				
		Fe	Cd	Cu	As	Ni
Ин000у	99,9995	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ин000	99,9992	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ин00	99,999	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ин0	99,998	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ин1	99,995	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Ин2	99,96	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Марка	In	Примеси, не более				
		Sn	Hg	Pb	Tl	Zn
Ин000у	99,9995	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ин000	99,9992	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ин00	99,999	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ин0	99,998	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ин1	99,995	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ин2	99,96	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Примечания: 1. В индии марки Ин000у содержание алюминия и магния должно быть не более $3 \cdot 10^{-5}$ % каждого, серебра не более $1 \cdot 10^{-5}$ %. 2. В индии марки Ин000 (осч. 19-3) содержание элементов, %, должно быть не более: $3 \cdot 10^{-5}$ Al; $3 \cdot 10^{-6}$ Bi; $1 \cdot 10^{-1}$ Ga; $3 \cdot 10^{-5}$ Mg; $1 \cdot 10^{-6}$ Mn; $5 \cdot 10^{-5}$ Se; $5 \cdot 10^{-5}$ S; $1 \cdot 10^{-6}$ Ag; $5 \cdot 10^{-5}$ Te. 3. В индии марки Ин00 содержание алюминия и серебра должно быть не более $1 \cdot 10^{-4}$ % каждого (магния не более $3 \cdot 10^{-5}$ %). 4. Содержание индия определяется условно как разность между 100 % и суммой содержания примесей, указанных в таблице.

Индий — токсичный металл.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 49, атомная масса 114,82 а. е. м., атомный объем $15,76 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Индий состоит из двух изотопов ¹¹³In (4,33 %) и ¹¹⁵In (95,67 %), последний имеет слабую β-радиоактивность. Известен ряд радиоактивных изотопов индия, из которых важнейшим является ¹¹⁴In:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
107	1800 с	112 <i>m</i>	1255 с	116 <i>m</i>	3230 с
108	3000 с	113 <i>m</i>	6240 с	116	13 с
109	0,179 сут	113	} 72 с	117 <i>m</i>	6840 с
110 <i>m</i> *	0,208 сут	114		117	3940 с
110	3960 с	114 <i>m</i>	49 сут	118	270 с
111	2,84 сут	115 <i>m</i>	0,187 сут	119	1050 с
112	870 с	115	$6 \cdot 10^{14}$ лет		

* *m* — метастабильное состояние ядра.

Кристаллическая решетка индия — тетрагональная гранцентрированная с периодами a 0,4583 нм, c 0,4936 нм.

Энергия кристаллической решетки 244 мкДж/кмоль.

Атомный радиус индия равен 0,166 нм, ионные радиусы In^+ 0,130 нм, In^{3+} 0,092 нм, электронная конфигурация внешней оболочки атома индия $5s^2 5p^2$. Потенциалы ионизации I , эВ: 5,785, 18,86, 28,0. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $190 \cdot 10^{-28}$ м². Электроотрицательность 1,7. Работа выхода электронов $\phi = 3,8$ эВ.

Плотность индия $\rho = 7,3 \text{ Мг/м}^3$, изменение плотности при плавлении $3,6 \%$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ индия при различных температурах:

Т, К	ρ , мкОм·м	Т, К	ρ , мкОм·м	Т, К	ρ , мкОм м
4,2	0,00322	273	0,0837	429,9 (ж)	0,290
20,6	0,00537	293	0,0845	573	0,360
81	0,0215	353	0,0869	873	0,440

Удельная электрическая проводимость σ при 273, 293, 353 К соответственно 12; 11,9; 11,5 МСм/м.

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 4,904 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние 3,405 К.

Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{ТВ} = 2,18$.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. в твердом состоянии при 273 К $e = +2,4 \text{ мкВ/К}$.

Постоянная Холла при комнатной температуре $R = -0,24 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$, а в интервале 423—773 К $R = -0,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ (для индия чистотой 99,999 %). Индий диамагнитен, его магнитная восприимчивость при 293 К $\chi = -0,56 \cdot 10^{-9}$. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,41$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,500 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления индия $t_{\text{пл}} = 156,4 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 2000\text{—}2100 \text{ }^\circ\text{С}$. Характеристическая температура, определенная по теплоемкости, $\theta = 109 \text{ К}$. Давление пара p в зависимости от температуры:

Т, К . . .	1196	1274	1320	1473
p , Па . . .	1,7346	7,448	17,64	147,18

Давление пара при температуре плавления $1,45 \cdot 10^{-17} \text{ Па}$.

Удельная теплота плавления индия $\Delta H_{\text{пл}} = 28,47 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 2026,41 \text{ кДж/кг}$ (при температуре кипения), удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 2063,86 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплоемкость индия при 273—373 К $c_p = 238,6 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, а жидкого индия 259,5 Дж/(кг·К). Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [1,672 \text{ мДж/(моль}\cdot\text{К}^2)] \cdot T$. Температурный коэффициент линейного расширения при 293—333 К $\alpha = 30 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (чистота 99,999 %), а объемного расширения при 273—298 К $\beta = 77 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

Т, К	s°	Φ_T	Т, К	s°	Φ_T
	Дж/(моль·К)			Дж/(моль·К)	
298	57,861	57,861	2000	121,584	94,747
500	80,386	62,216	2500	225,501	107,936
1000	100,985	77,037	3000	229,813	127,948
1500	113,044	87,169			

Изменение теплопроводности λ индия в зависимости от температуры:

T, K	250	400	500	600	700	800	900
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	87,0	80,0	39,3	42,1	45,0	47,5	50,0

Поверхностное натяжение жидкого индия $\sigma=550$ мН/м.
Динамическая вязкость η в зависимости от температуры:

T, K	573	673	773
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	1,22	1,10	0,85

Для поликристаллического индия при температурах 403—422 К энергия активации самодиффузии равна $E=88,6$ кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $D_0=8,0\cdot 10^{-4}$ м²/с.

Показатели преломления n и поглощения χ поликристаллического индия в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{мкм}$	n	χ	$\lambda, \text{мкм}$	n	χ
0,55	0,70	4,70	2,0	2,97	14,5
0,60	0,795	5,02	4,0	7,27	26,7
0,80	1,32	6,60	8,0	18,4	45,3
1,0	1,81	7,77	10,0	24,8	51,9
1,5	2,19	11,0			

Механические свойства

Механические свойства при 20 °С: $\sigma_B=3$ МПа, $\delta=22$ %, $\psi=87$ %, $HB=9$ МПа.

Свойства индия чистотой 99,999 % в зависимости от температуры испытания (скорость деформирования 0,023 с⁻¹):

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	-196	-101	-58	-15	28	71
$\sigma_B, \text{МПа}$	13	13	6,4	4,4	2,9	2,0
$\delta, \%$	35	34	38	50	57	54

Проволока диаметром 3 мм из индия чистотой 99,9 % имеет при 20 °С $\sigma_B=2,94$ МПа, а при чистоте 99,7 % $\sigma_B=12,3$ МПа. Временное сопротивление при сжатии $\sigma_B^{\text{сж}}=2,2$ МПа. Модуль нормальной упругости $E=10,5$ ГПа при 20 °С и 8,83 ГПа при 100 °С. Предел выносливости при испытаниях на изгиб на базе 10^6 циклов и при температуре -55 °С $\sigma_R=10,8$ МПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{In}-3e\rightleftharpoons\text{In}^{3+}$ $\varphi_0=-0,35$ В. Электрохимический эквивалент индия 0,39641 мг/Кл.

Индий — химический аналог галлия; образует соединения, отвечающие степеням окисления +1, +2, +3; соединения со степенью окисления +3 наиболее устойчивы.

При комнатной температуре индий не тускнеет на воздухе; на нем образуется тонкая пленка оксидов при нагревании выше 800 °С; горит фиолетово-синим пламенем, образуя In_2O_3 .

Индий растворяется в серной, соляной кислотах, особенно активно в азотной, в плавиковой кислоте — только при нагревании. Легко растворяется в концентрированных органических кислотах.

С азотом и водородом индий не взаимодействует. С кислородом индий дает несколько соединений. Оксид индия (III) In_2O_3 представляет собой желтые кристаллы с о. ц. к. решеткой, $a=1,0105$ нм, $t_{\text{пл}} \approx 2273$ °С, плотность $7,100$ Мг/м³, практически нерастворим в воде, но легко растворяется в кислотах. При нагревании выше 850 °С диссоциирует, образуя оксид индия (I) In_2O — черный порошок плотностью $6,300$ Мг/м³. In_2O легко окисляется на воздухе и хорошо растворяется в соляной кислоте.

Гидроксид $\text{In}(\text{OH})_3$ образуется в виде белого студенистого осадка при действии щелочей или аммиака на растворы трехвалентных солей индия, легко растворим в кислотах, нерастворим в растворах аммиака. Сера и сероводород при обычных температурах на индий не действуют. Сульфат индия кристаллизуется из водных растворов в виде гидрата $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Из сернокислых растворов в зависимости от температуры и концентрации серной кислоты выделяются $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или кислая соль $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Сульфид In_2S_3 выделяется из слабокислых растворов и имеет две модификации. α (порошок желтого цвета, гигроскопичен, имеет г. ц. к. решетку, $a=0,536$ нм) и β (негигроскопична, имеет решетку типа шпинелей, $a=1,072$ нм). Температура перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ примерно 335 °С, температура плавления 1050 °С.

Индий взаимодействует с галогенами. С хлором и бромом реагирует при комнатной температуре, с иодом — при нагревании. Хлорид индия InCl_3 получают хлорированием металла при незначительном нагреве. Это бесцветное легко летучее сильно гигроскопичное соединение. Плотность $3,450$ Мг/м³. При нагреве InCl_3 с индием образуются низшие хлориды InCl и InCl_2 .

Иодид индия InI_3 получают непосредственным сплавлением индия с соответствующим количеством иода в ампуле или воздействием на индий раствора иода в бензоле или другом органическом растворителе. Триодид индия очень гигроскопичен, он растворяется в спирте, эфире, хлороформе.

Кристаллогидрат фторида индия $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получается при растворении оксида или гидроксида индия в плавиковой кислоте. Это белое кристаллическое вещество малорастворимое в воде. Безводный фторид индия получается термическим разложением фтороиндата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$. Он практически нерастворим в воде, но разлагается кислотами.

Ни с одним из металлов индий не образует непрерывных твердых растворов. Хорошо растворяются в индии такие металлы, как галлий, таллий, олово, висмут, кадмий, магний, литий. Ограниченная растворимость в жидком состоянии наблюдается в системах индия с алюминием, железом, бериллием.

Скорость коррозии индия (99,9 %) при комнатной температуре:

Раствор	Концентрация, %	pH	Потеря массы $\times 10^4$, кг/(м ² ·сут)	Внешний вид
HCl	1,0	—	123	Блестящая поверхность
HNO ₃	1,0	—	2920	То же, видны протравленные границы зерен
H ₂ SO ₄	1,0	—	176	Блестящая поверхность
CH ₃ COOH	1,0	2,1	130,3	Серая, тусклая поверхность

Раствор	Концентрация, %	pH	Потеря массы $\times 10^4$, кг/(м ² · сут)	Внешний вид
CH ₃ COOH	5,0	—	172,9	То же
Лимонная кислота	1,0	2,15	21,8	Блестящая поверхность
Щавелевая кислота	5,0	—	122,2	То же
	1,0	1,45	117,6	Очень слабое потускнение
Молочная кислота	5,0	—	98,0	Блестящая поверхность
	5,0	—	151,5	Очень слабое потускнение
Na ₂ CO ₃	5,0	—	0,7*	То же
NaOH	5,0	—	2,5*	Светло-серая пленка

* Увеличенне массы.

Технологические свойства

Индий отличается хорошей жидкотекучестью, что позволяет получать из него высококачественные отливки, высокой пластичностью, легко обрабатывается давлением при комнатной температуре, при этом практически не нагартовывается¹. Вследствие высокой вязкости плохо обрабатывается резанием.

Области применения

Добавка индия к подшипниковым сплавам повышает их прочность, твердость, увеличивает коррозионную стойкость, улучшает смачиваемость, что способствует улучшению противозадирных свойств подшипников для авиационных двигателей.

Индиевая фольга используется в качестве контакта в ультразвуковых линиях задержки.

В США для регулирующих стержней ядерных реакторов используют сплав, содержащий 19 % In, 71 % Ag, 10 % Cd. Сплавы In—Sn—Bi—Cd и In—Pb—Sn применяют в качестве припоев для соединения металлов, стекла, керамики. В вакуумной технике применяют припой из сплава In—Sn, обеспечивающие высокую плотность соединений. Сплав 75 % Au, 20 % Ag и 5 % In используют в ювелирном производстве («зеленое золото»). Индий используют в качестве легирующей добавки к серебряным сплавам для стоматологических амальгам.

В настоящее время значительную часть индия, особенно высокой чистоты, применяют в полупроводниковой электронике. Он идет на производство интерметаллических соединений типа $A^{III}B^V$ (InSb, InAs, InP), используемых в качестве материалов для фотоприемников, работающих в инфракрасной области. Индий используется в качестве легирующей присадки для создания дырочной проводимости в германиевых кристаллах, а также для крепления к ним свинцовой проволоки. Индий используют как легирующий элемент в алюминиевых сплавах для повышения их прочностных свойств и улучшения обрабатываемости.

¹ Рекристаллизация происходит при комнатной температуре в процессе деформации.

Общие сведения и методы получения

Таллий (Tl) — рассеянный элемент, металл. Открыт в 1861 г. английским ученым У. Круксом при спектроскопическом исследовании шламов сернокислотного производства. Название получил благодаря характерной зеленой линии спектра от латинского *thallus* — зеленый побег. Первым выделил новый элемент, а также установил его металлический характер и основные свойства К. О. Лями в 1862 г.

Содержание таллия в земной коре $3 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Большая часть таллия находится в виде изоморфной примеси в сульфидных минералах свинца, цинка, меди, железа и в силикатах, где таллий замещает калий и рубидий. В сульфидах железа (пириты и марказиты) содержится 0,1—0,5 % Tl.

Собственные минералы таллия практического значения не имеют. К ним относятся: лорандит $TlAsS_2$ (58,7—59,7 % Tl); врбаит $Tl(As, Sb)_3S_5$ (29,2—32 % Tl); гутчинсонит $P(Cu, Al, Tl)_2AsS_8$ (~25 % Tl); крукезит $(Tl, Cu, Ag)_2Se$ (16—19 % Tl); авицениит $7Tl_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (~80 % Tl).

Исходное сырье для производства таллия — отходы и полупродукты свинцово-цинкового, медеплавильного и сернокислотного производства, а также медно-кадмиевые кекн, получаемые при гидрометаллургической переработке цинковых огарков. Содержание таллия в этом случае колеблется от сотых до десятых долей процента, поэтому вначале получают концентрат таллия. Его выделяют из растворов, образующихся при непосредственном выщелачивании указанных выше продуктов водой или кислотами, или проводят пирометаллургическое обогащение, основанное на летучести соединений Tl_2O и $TlCl$. Продукты пирометаллургического обогащения выщелачивают водой или серной кислотой, а из растворов осаждают таллиевый концентрат в виде хлорида, нодида, сульфида, хромата, бихромата или гидроксида таллия (в зависимости от принятой технологии производства).

Другой довольно распространенный способ — цементация цинковой пылью; при этом получают губку, обогащенную таллием, которую затем растворяют в серной кислоте, а из раствора осаждают богатый таллием концентрат. Еще более полно таллий цементруется амальгамой цинка.

В последнее время возросло значение экстракционных, сорбционных и ионообменных способов извлечения и концентрирования таллия.

Дальнейшая очистка концентратов таллия основана на неодинаковой растворимости соединений таллия и сопутствующих ему металлов, а также различии других физико-химических свойств разделяемых элементов. Таллий выделяется в виде губки цементацией на цинковых листах из слабокислых очищенных растворов. Нагревание и перемешивание ускоряют этот процесс. Цементировать можно не только из раствора, но и из суспензии $TlCl$ в воде или в 1 %-ной H_2SO_4 .

Таллиевую губку для получения компактного металла промывают, прессуют и переплавляют при $350^\circ C$ под слоем щелочи, канифоли или масла. Плавка под слоем щелочи позволяет одновременно очищать металл, так как ряд примесей (цинк, свинец, хром и др.) переходят в щелочной шлак. Более эффективно щелочное рафинирование идет в присутствии окислителей (KNO_3 ; $NaNO_3$). Таким образом получают металл, содержащий $5 \cdot 10^{-2}$ — 10^{-3} % примесей.

Для получения металла высокой чистоты, в котором количество примесей менее $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ %, используют способы электролитичес-

кого рафинирования и кристаллизационную очистку (зонная плавка); применяют также амальгамное рафинирование, т. е. растворение черного таллия в ртути до концентрации 30—40 % и анодное разложение амальгамы с последовательным удалением из нее растворенных металлов.

Слитки металлического таллия для защиты от окисления хранят под прокипяченной дистиллированной водой, слоем парафина или лака.

Соли таллия и другие его соединения — токсичные вещества. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,01 мг/м³. По отравляющему действию таллий сходен со свинцом и мышьяком.

Плавка таллия и его соединений, а также все работы с таллийсодержащими материалами должны проводиться на закрытом оборудовании с хорошим отсосом воздуха, который перед выходом в атмосферу должен быть очищен.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер таллия 81, атомная масса 204,37 а. е. м. Атомный объем $17,24 \times 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,171 нм, ионные радиусы Tl⁺ и Tl³⁺ соответственно 0,149 и 0,105. Таллий состоит из двух стабильных изотопов ²⁰³Tl (29,5 %) и ²⁰⁵Tl (70,5 %); имеет естественные радиоактивные изотопы ²⁰⁶Tl, ²⁰⁷Tl, ²⁰⁸Tl, ²¹⁰Tl с периодами полураспада 4,19; 4,79; 3,1; 1,32 мин соответственно. Получено 11 искусственных изотопов таллия, из которых наиболее важный ²⁰⁴Tl с периодом полураспада 3,56 года. Потенциалы ионизации атома *I* (эВ); 6,106; 20,42; 29,8.

Электронная конфигурация внешней электронной оболочки атома 6s²6p. Электроотрицательность 1,8. Работа выхода электронов φ = 3,7 эВ.

При атмосферном давлении и температуре ниже 233 °С таллий имеет гексагональную плотноупакованную решетку (г. п. у.) с периодами $a = 0,34496$ нм, $c = 0,55137$ нм (при 18 °С); выше 233 °С кристаллическая

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, %, ТАЛЛИЯ (ГОСТ 18337—81)

Марка	Tl, не менее	Примеси, не более										Всего примесей
		Fe	Cd	Cu	Ni	Sn	Pb	Ag	Zn	S		
Тл000	99,9995	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	—	—	0,0005
Тл00	99,999	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	—	—	0,0001
Тл0	99,99	5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	0,001
Тл1	99,98	1·10 ⁻³	3·10 ⁻³	3·10 ⁻³	—	—	1·10 ⁻²	—	3·10 ⁻³	—	—	0,02

Примечание. В таллии марок Тл000 и Тл100 содержание индия не должно быть более 1·10⁻⁴ %, марганца более 3·10⁻⁵ % и ртути более 4·10⁻⁵ %.

решетка становится объемноцентрированной кубической (о.ц.к.), $a = 0,3871$ нм (при 250°C). Энергия кристаллической решетки таллия $182,8$ мкДж/кмоль. При высоких давлениях образуется третья модификация γ , имеющая г.ц.к. решетку.

Тройная точка, отвечающая равновесию фаз α , β и γ , лежит при температуре 115°C и давлении $3,9$ ГПа. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $3,4 \cdot 10^{-28}$ м².

Плотность. Плотность твердого α -Tl $\rho = 11,850$ Мг/м³, а β -Tl $11,540$ Мг/м³ (при 517 К).

Плотность ρ жидкого таллия в зависимости от температуры:

T , К	579,5	603	853
ρ , Мг/м ³	11,289	11,250	10,870

Изменение плотности при плавлении таллия равно $3,25\%$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электропроводность σ таллия в зависимости от температуры:

T , К	78	273	576	973	1073
ρ , мкОм·м	0,037	0,15	0,74	0,843	0,877
σ , МСм/м	27	6,65	1,35	1,19	1,14

Температурный коэффициент электрического сопротивления $\alpha = 5,177 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ при 273 К и $3,98 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ при 373 К. Изменение удельного сопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв} = 2,06$. Абсолютный коэффициент т.э.д.с. при 273 К составляет $e = +0,4$ мкВ/К; постоянная Холла $R = +0,24 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл; температура перехода таллия в сверхпроводящее состояние $T_c = 2,39$ К. Коэффициент вторичной электроионной эмиссии $\sigma_{max} = 1,4$ при ускоряющем напряжении первичных электронов $0,800$ кэВ. Таллий диамагнитен, магнитная восприимчивость α -Tl $\chi = -0,249 \cdot 10^{-9}$ (293 К) и β -Tl $-0,158 \cdot 10^{-9}$ (508 К). Магнитная индукция таллия при 297 К $B = 1,7 \div 1,8$ Тл.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления таллия $t_{пл} = 303^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип} = 1457^\circ\text{C}$, характеристическая температура таллия $\theta_D = 78,5$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 21,101$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 795,073$ кДж/кг (при 1730 К), удельная теплота сублимации α -Tl $876,297$ кДж/кг, β -Tl $879,228$ кДж/кг (при 298 К), теплота полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ равна $1,6747$ кДж/кг. Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T , К	298	500	1000	1500	2000	3000
s° , Дж/(моль·К)	64,267	78,586	107,851	120,244	220,979	230,818

Удельная теплоемкость при 293 К $c_p = 129,79$ Дж/(кг·К), среднее ее значение в интервале 293 — 503 К составляет $135,652$ Дж/(кг·К) (для α -Tl), в интервале $507,4$ — 574 К $146,956$ Дж/(кг·К) (для β -Tl), а в жидком состоянии $153,655$ Дж/(кг·К) (575 — 773 К). Удельная электроионная теплоемкость $c_p^{эл} = [1,47 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$. Температурный коэффициент линейного расширения при 293 К (α -Tl) $\alpha = 28 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, при 513 — 553 К (β -Tl) $\alpha = 41,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Зависимость давления пара от температуры:

T , К	1256	1469	1547	1637	1730
p , Па	$1,33 \cdot 10^3$	$1,33 \cdot 10^4$	$2,66 \cdot 10^4$	$5,32 \cdot 10^4$	$10,13 \cdot 10^4$

Теплопроводность в твердом состоянии при 293 К $\lambda = 38,9$ Вт/(м·К), при 363 К $\lambda = 40,1$ Вт/(м·К), а в жидком состоянии при 623 К $\lambda = 24,7$ Вт/(м·К).

Поверхностное натяжение при 600 К $\sigma=401$ мН/м. Динамическая вязкость при температуре плавления $\eta=2,64$ мПа·с. Энергия активации самодиффузии для монокристалла α -Tl в интервале температур 408—503 К параллельно оси c $E=95,88$ кДж/моль, а перпендикулярно этой оси 94,62 кДж/моль, для β -Tl (503—553 К) $E=83,74$ кДж/моль.

Механические свойства

Механические свойства таллия при 20 °С: $\sigma_{\text{в}}=10$ МПа, $\delta=40$ %, $\psi=100$ %, $HV=20$ МПа.

Свойства проволоки диаметром 2 мм из таллия чистотой 99,998 % в зависимости от температуры:

$t_{\text{исп}}$, °С	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	ψ , %
—196	33	15	36
—100	7	47	35
—82	10	45	39
—34	13	—	51
+13	18	14	54

Модуль нормальной упругости E при растяжении в зависимости от температуры:

t , °С . . .	—187	20	100	200
E , ГПа	9,81	7,95	5,89	7,36

Технологические свойства

Таллий — мягкий ковкий металл, его можно подвергать холодной прокатке на фольгу и прессованию на проволоку, однако при волочении он рвется из-за низкой своей прочности.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Tl} - e \rightleftharpoons \text{Tl}^+$, $\varphi_0 = -0,335$ В. Электрохимический эквивалент таллия равен 0,70601 мг/Кл. От своих аналогов галлия и индия Tl сильно отличается по химическим свойствам.

В химических соединениях таллий может проявлять степень окисления +1 и +3; возможно образование соединений, в состав которых он входит одновременно в двух степенях окисления. Однако соединения, в которых таллий одновалентен, более устойчивы по сравнению с трехвалентными, поэтому он имеет большое сходство со щелочными металлами, образуя аналогичные соединения, в частности хорошо растворимые в воде гидроксиды, растворимые нитраты, карбонаты; аналогично щелочным металлам таллий (при степени окисления +1) входит в состав квасцов, шенитов, образует полисульфиды, полииодиды. Многие соединения одновалентного таллия, как и щелочных металлов, изоморфны.

В то же время подобно Ag, Cu, Au, Hg, одновалентный таллий дает малорастворимые в воде галогениды, сульфиды и др.; при этом галогениды таллия подобно галогенидам серебра светочувствительны.

Для окисления одновалентных соединений таллия до трехвалентных используют очень сильные окислители: царскую водку, перманганат калия, хлор, бром и др. Соединения трехвалентного таллия легко восстанавливаются в кислых растворах сероводородом, сульфатами и другими восстановителями.

На воздухе металлический таллий быстро темнеет и покрывается черной пленкой оксида Tl_2O , которая замедляет процесс дальнейшего окисления.

Таллий хорошо растворяется в азотной, серной, хлорной кислотах с образованием солей. В соляной кислоте таллий растворяется с трудом, так как образуется пленка малорастворимого хлорида таллия. С щелочами металлический таллий не вступает в реакцию. Вода, не содержащая растворенного кислорода, на него не действует; в присутствии кислорода таллий постепенно растворяется в воде с образованием гидроксида ($TlOH$).

С водородом таллий реагирует только при определенных условиях (в дуге постоянного тока между Cu — анодом и Tl — катодом при давлении водорода, равном $\sim 0,4$ МПа) с образованием нестойкого гидроксида TlH .

Таллий легко вступает в реакцию с галогенами.

Хлорид $TlCl$ — белый кристаллический порошок, имеет о.ц.к. решетку или г.ц.к. решетку типа $NaCl$, температура плавления $450^\circ C$, плотность $7,000$ Мг/м³.

Бромид $TlBr$ — светло-желтый порошок с о.ц.к. или г.ц.к. решеткой, плотность $7,500$ Мг/м³, температура плавления $460^\circ C$.

Иодид TlI — ярко-желтый кристаллический порошок, ниже $174^\circ C$ имеет ромбическую решетку и плотность $7,290$ Мг/м³, а выше этой температуры — о.ц.к. решетку и плотность $7,450$ Мг/м³, температура плавления TlI равна $440^\circ C$.

Фторид TlF — бесцветные кристаллы, плотность $8,360$ Мг/м³, температура плавления $327^\circ C$, в отличие от других галогенидов хорошо растворим в воде.

Легко взаимодействуя с кислородом, таллий образует два оксида: Tl_2O и Tl_2O_3 . При температурах выше $100^\circ C$ Tl_2O_3 заметно диссоциирует $Tl_2O_3 \rightarrow Tl_2O + O_2$.

Оксид (I) Tl_2O — черный гигроскопичный порошок, плотность $10,400$ Мг/м³, температура плавления $580^\circ C$, температура кипения $\sim 1100^\circ C$. Оксид (III) Tl_2O_3 — темно-коричневый кристаллический порошок с кубической о.ц.к. решеткой, плотность $10,200$ Мг/м³, температура плавления $770^\circ C$, но уже при $500^\circ C$ диссоциирует до закиси.

Гидроксид $TlOH$ — желтое кристаллическое вещество, плотность $7,440$ Мг/м³. Плавится incongruently при $125^\circ C$. Хорошо растворяется в воде и проявляет сильные щелочные свойства.

При нагревании таллий реагирует с серой и фосфором, образуя Tl_2S и Tl_3P .

В твердом таллии значительной растворимостью обладают металлы In , Cd , Sn , Hg , Pb , Sb , Bi , Li , Na , Mg , Ca , в жидком — ограниченной растворимостью Al , Ga , Cu , Zn . Переходные тугоплавкие металлы IV, V и VI групп вообще не растворяются в жидком таллии.

Области применения

Примерно 75 % таллия используется в электронике, электротехнике и инфракрасной технике, 7 % — в сельском хозяйстве, 3 % — в фармакологии, в остальных областях 15 %.

Бромид или иодид таллия применяют в сцинтилляционных счетчиках для β - и γ -излучений как активатор щелочногалогенных кристаллофосфоров.

Монокристаллы твердого раствора бромида и иодида таллия, характеризующиеся широкой областью пропускания инфракрасного излучения, применяют для изготовления линз, призм и кювет оптических приборов, работающих в инфракрасной области спектра.

Сульфид и оксисульфид таллия используют для изготовления фотоэлементов, чувствительных к воздействию инфракрасного излучения и широко применяемых в авиации.

Карбонат таллия вводят в шихту при производстве стекла с высоко преломляющей способностью.

Водный раствор смеси талловых солей, муравьиной и малоновой кислот — жидкость Клеричи используют в минералогических исследованиях, так как она отличается наиболее высокой плотностью по сравнению с другими тяжелыми жидкостями и большой подвижностью.

Соли таллия можно использовать как катализаторы в органическом синтезе, а также как антидетонаторы топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Таллий высокой чистоты используют для синтеза полупроводниковых соединений типа $TlAsX_2$ (где X —Se, Te, S), необходимых для производства транзисторов, изоляционных покрытий; в газоразрядных лампах монохроматического излучения (зеленый цвет), служащих для градуировки спектральных приборов, контроля пленки, фотонегативов и т. д.

Радиоактивный изотоп ^{204}Tl применяют в качестве источника β -излучения в приборах для контроля толщины изделий и покрытий.

Ранее таллий широко применяли для приготовления ядов, предназначенных для борьбы с грызунами, в настоящее время применение таких ядов сократилось.

Введение таллия в подшипниковые сплавы придает им высокие антифрикционные свойства, а легирование этим элементом свинцовых сплавов значительно повышает их коррозионную стойкость. Амальгама таллия (8,35 %) обладает самой низкой из всех известковых двойных сплавов температурой затвердевания ($-59^\circ C$), которую можно еще повысить, добавляя индий. Ее применяют в низкотемпературных термометрах и других приборах.

3.6. СКАНДИЙ [1—35, 43, 46, 51, 148—150]

Общие сведения и методы получения

Скандий (Sc) — редкоземельный металл серебристого цвета с желтым отливом. Был предсказан в 1870 г. Д. И. Менделеевым, который условно называл его экабором. В 1879 г. скандий был выделен из минерала гадолинита шведским ученым Ларсом Нильсоном, который и дал ему название в честь Скандинавии.

Содержание скандия в земной коре $6 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). В незначительных количествах (менее 0,5 %) скандий содержится во многих минералах (вольфрамиты, касситериты, урановых рудах, бокситах и др.). Из собственных минералов скандия известны тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$, содержащий 30—40 % Sc_2O_3 , и стереттит $Sc(PO_4) \cdot 2H_2O$. Эти минералы встречаются крайне редко и промышленных месторождений не образуют.

Металлический скандий впервые получен в 1937 г. электролизом хлорида скандия в расплавленной солевой ванне, но продукт содержал 50 % примесей, главным образом железо и кремний. В настоящее время скандий получают по нескольким технологическим схемам. Металл в виде оксидов извлекают попутно при гидро- и пирометаллургической переработке вольфрамовых, оловянных, титановых, урановых руд и бокситов. Оксиды скандия хлорируют или фторируют при 700 — $800^\circ C$, получая соответственно хлориды ($ScCl_3$) и фториды (ScF_3) скандия. Металлический компактный скандий извлекают прямым восстановлением его хлоридов или фторидов металлическим кальцием: $2ScF_3 + 3Ca \rightarrow$

→ $3\text{CaF}_2 + 2\text{Sc}$ и последующей дистилляцией (возгонкой) в высоком вакууме (10^{-3} — 10^{-4} Па) при температурах 1600—1700 °С. Таким образом получают металл чистотой $>99,5\%$.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 21, атомная масса 44,96 а.е.м. Атомный объем $15 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,164 нм, ионный радиус Sc^{3+} 0,083 нм. Скандий состоит из одного устойчивого изотопа ^{45}Sc . Известно 10 искусственных радиоактивных изотопов скандия:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
40	0,22 с	44	2,44 сут	47	3,47 сут
41	0,87 с	44	14 000 с	48	1,83 сут
43	14 000 с	46	19,5 с	49	3420 с
		46	84 сут		

Важнейший из этих изотопов ^{46}Sc с периодом полураспада 84 сут, применяющийся как радиоактивный индикатор.

Скандий существует в двух кристаллических модификациях: α и β . При комнатной температуре устойчива α -модификация, имеющая гексагональную решетку с периодами $a=0,33080$ и $c=0,52653$ нм, $c/a=1,593$, выше 1334—1350 °С устойчива β -модификация с о.ц.к. решеткой с периодом $a=0,4541$ нм. Энергия кристаллической решетки 390 мкДж/кмоль. Скандий первый переходный элемент с одним $3d$ -электроном; электронная конфигурация внешней электронной оболочки $3d^1 4s^2$. Потенциалы ионизации атома I (эВ): 6,56; 12,89; 24,75. Электроотрицательность 1,3. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $24 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрода $\varphi=3,3$ эВ.

Плотность скандия (α -модификации) при 298 К составляет $\rho=3,020$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость скандия чистотой 99,96 %:

T , К	23	293	473	873	1273
ρ , мкОм·м . . .	0,11	0,64	1,15	1,70	2,10
σ , МСм/м . . .	9,1	1,57	0,87	0,587	0,476

Температурный коэффициент электросопротивления в интервале 298—373 К $\alpha=2,463 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ (для скандия чистотой 99 %), а в интервале 273—473 К $\alpha=4,25 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ (чистота 99,9 %). Абсолютный коэффициент т.э.д.с. в твердом состоянии при 273 К равен $e=-3,6$ мкВ/К. Постоянная Холла при 4,2 К $R=-0,3 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл, а при 293 К $-0,67 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл (чистота 99,999 %).

Скандий — слабый парамагнетик, его магнитная восприимчивость (α -модификация) $\chi=0,177 \cdot 10^{-9}$ при 298 К и $0,236 \cdot 10^{-9}$ при 273 К.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}}=0,83$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,2—0,25 кэВ.

Тепловые и термодинамические Температура плавления $t_{\text{пл}}=1530$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} \approx 2700$ °С. Характеристическая температура

$\theta_D = 231$ К. Выше 1600°C скандий летуч. Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	1500	1600	1700	1800	$T_{\text{пл}}$
$p, \text{Па}$	0,06665	0,4173	2,107	8,924	22,79

Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 358,5$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 7319,39$ кДж/кг (1903 К), удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 8427,49$ кДж/кг (298 К) и $7356,54$ кДж/кг (при 1793 К).

Удельная теплоемкость при 298 К $c_p = 559,65$ Дж/(кг·К). Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 11,4 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ (при 673 К).

Молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	37,68	50,91	68,66	81,6
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	37,68	40,60	50,95	59,28
T, K	2000	2500	3000	
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	100,56	108,6	224,45	
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	67,66	75,04	90,42	

Теплопроводность при 291 К $\lambda = 15,5$ Вт/(м·К).

Поверхностное натяжение при 1673 К $\sigma = 800$ мН/м.

Энергия дефекта упаковки 12 мДж/м 2 .

Механические свойства

Механические свойства литого скандия в зависимости от температуры испытания:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
20	310	240	—	—
426	226	176	4,0	7,6
870	12	—	0,5	1,7

Механические свойства отожженного скандия в зависимости от:

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
—92	280	4	4	452	230	—	9
89	400	10	2	633	170	5	20
270	320	13	7	814	90	25	40

Твердость по Бринеллю поликристаллического скандия чистотой 99% $HV = 750 \div 1000$ МПа, а чистотой $96\text{—}98\%$ $1200\text{—}1300$ МПа, микротвердость $H_{\mu} = 750 \pm 50$ МПа. Временное сопротивление при сжатии $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}} = 1000$ МПа. Модуль нормальной упругости при растяжении отожженного скандия чистотой $99,1\%$ $E = 77,0$ ГПа (при 23°C), модуль сдвига $G = 31,9$ ГПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Sc} - 3e \rightleftharpoons \text{Sc}^{3+}$, $\varphi_0 = -2,0$ В. Электрохимический эквивалент $0,15579$ мг/Кл.

Скандий — химически активный элемент, особенно при повышенных температурах. На воздухе при комнатной температуре покрывается пленкой оксида (III) толщиной 15—60 им. Обычно в соединениях проявляет степень окисления +3, однако при определенных условиях могут быть получены соединения со степенью окисления +2.

С кислородом скандий реагирует уже при 200 °С, реакция протекает значительно быстрее в присутствии паров H₂O, причем образуется оксид (III) Sc₂O₃, представляющий собой бесцветное кристаллическое тугоплавкое ($t_{пл}=2300\text{ °С}$) вещество.

С водородом скандий реагирует при 450 °С, образуя гидрид ScH₂, имеющий кубическую решетку.

Реакция с азотом начинается выше 600 °С и наиболее активно протекает при 800 °С, завершаясь образованием нитрида ScN, представляющего собой тугоплавкое ($t_{пл}=2550\text{ °С}$) соединение с металлическими свойствами.

С углеродом, бором и кремнием скандий образует тугоплавкие соединения выше 1000 °С [с бором — бориды ScB₂, ScB₄, ScB₁₂, с углеродом — карбиды ScC ($t_{пл}=1900\text{ °С}$), с кремнием — силициды Sc₅Si₃, Sc₃Si₅, ScSi₂].

Взаимодействуя с серой, теллуrom, селеном при температурах около 1000 °С, скандий дает соединения типа Sc₂X₃ — халькогениды. С водой металлический скандий не реагирует даже при 100 °С.

Скандий легко растворяется в кислотах (соляной, серной, азотной), при этом с понижением концентрации скорость растворения металла в них сильно снижается. К воздействию щелочей металл устойчив.

Диаграммы состояния построены для небольшого числа систем скандия. У этого элемента довольно отчетливо выражено сходство с магнием, а также титаном и цирконием.

Технологические свойства

Скандий — мягкий металл. В чистом состоянии и в бескислородной среде легко поддается ковке, прокатке, штамповке. Возможна также сварка металла.

Области применения

Применение скандия ограничено. Оксид скандия идет на изготовление ферритов для элементов памяти быстродействующих вычислительных машин. Радиоактивный изотоп скандия ⁴⁶Sc используется в нейтронно-активационном анализе и в медицине. Разработаны перспективные сплавы скандия: жаропрочные деформируемые сплавы системы Mg—Sc—Y—Mg—Mn, конструкционные сплавы Sc—Cu—Al, Sc—Ti и др.¹

Оксид скандия применяют для получения специальных стекол, глазурей, керамических изделий, в производстве ферритов с малой индукцией и др. У некоторых металлических соединений скандия (в частности, у ScIn) обнаружены ферромагнитные свойства. Халькогениды скандия нашли применение в радиотехнике и радиоэлектронике как материалы для изготовления оксидных катодов, термисторов и т. п. Некоторые соединения скандия входят в состав смешанных катализаторов разложения

¹ Имеются данные о положительном влиянии малых добавок скандия (до 0,5 %) на механические и коррозионные свойства алюминиевых сплавов.

хлористого водорода, некоторых кристаллофосфоров и люминофоров. Возможно применение скандия и его сплавов в качестве геттеров, а также в атомной энергетике.

3.7. ИТТРИЙ [1—35, 51, 151, 153]

Общие сведения и методы получения

Иттрий (Y) — редкоземельный металл светло-серого цвета. Свое название получил от шведского селения Иттербю. Открыт в 1794 г. финским химиком И. Гадолином. Металлический иттрий получен в 1828 г. немецким химиком Ф. Велером.

Содержание иттрия в земной коре около $2,8 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). Иттрий присутствует во многих минералах, содержащих редкоземельные элементы: лопарите, монаците, иттропаризите, эвксените, ксенотиме и др. В иттропаризите, эвксените и ксенотиме содержится до 50 % Y и более.

Для отделения основной массы иттрия от других элементов лучшим способом считается его отделение на ионообменных колоннах в процессе разделения РЗМ иттриевой подгруппы.

Для получения иттрия высокой чистоты применяют метод металлотермического восстановления его фторида с использованием в качестве восстановителя стружки кальция. Затем путем переплавки в вакууме и дистилляции получается иттрий чистотой 99,8—99 %. Для повышения чистоты его подвергают дву- и трехкратной дистилляции.

Марки и химический состав, %, металлического иттрия:

Марка	Y, не менее	Примеси, не более				
		Gd, Tb, Dy, Ho	Fe	Ca	Cu	Mo или Ta
УМ-0	99,76	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
УМ-1	98,74	0,8	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$
УМ-2	98,01	1,3	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$
УМ-3	96,16	2,8	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$
УМ-4	93,8	4,8	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$

Иттрий поставляют в виде слитков, стержней диаметром 5—25 мм и длиной до 150 мм, проката и других полуфабрикатов.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 39, атомная масса 88,905 а.е.м., атомный объем $19,886 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,181 нм, ионный радиус Y⁺³ 0,097 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $4d^1 5s^2$.

Природный иттрий состоит из одного устойчивого изотопа ⁸⁹Y. Известно 18 искусственных радиоактивных изотопов, важнейшими из которых являются ⁹⁰Y и ⁹¹Y, образующегося при делении урана и тория. Ниже приведены периоды их полураспада:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
82	4315 с	87	3,33 сут	91	57 сут
83	12 600 с	88 <i>m*</i>	$3,7 \cdot 10^{-4}$ с	92	13 000 с
84	13 300 с	88	105 сут	93	0,416 сут
85	0,208 сут	89 <i>m*</i>	14 с	94	989 с
86	0,625 сут	90 <i>m*</i>	2,68 с	95	630 с
87 <i>m*</i>	0,584 сут	91 <i>m*</i>	3000 с	97	Короткий

* *m* — метастабильное состояние ядра.

Потенциалы ионизации I (эВ): 6,38; 12,23; 20,5. Электроотрицательность 1,2.

Иттрий существует в двух модификациях: α и β . При комнатной температуре устойчива α -модификация, имеющая гексагональную решетку с периодами $a=0,36474$ нм и $c=0,57306$ нм, $c/a=1,571$. Выше 1475—1490 °С устойчива β -модификация, имеющая о.ц.к. решетку с периодом $a=0,408$ нм. Энергия кристаллической решетки 432 мкДж/кмоль. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1,3 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi=3,3$ эВ.

Плотность иттрия $\rho=4,472$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость иттрия σ чистотой 99,8 % в зависимости от температуры:

T , К	23	173	293	373	673	973	1273
ρ , мкОм·м	0,05	0,37	0,65	0,835	1,335	1,695	1,906
σ , МСм/м	20	2,7	1,54	—	—	—	—

Электросопротивление иттрия может изменяться в зависимости от ориентации зерен. По данным Е. М. Савицкого, электросопротивление дистиллированного иттрия чистотой 99,8 % при 298 и 373 К после деформации равно 0,45 и 0,504 мкОм·м соответственно, а после отжига при 1273 К 0,51 и 0,60 мкОм·м соответственно.

Температурный коэффициент электрического сопротивления иттрия чистотой 99,8 % $\alpha=3,6 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ (при 273 К). Абсолютный коэффициент т.э.д.с. при 273 К $e=+2,2$ мкВ/К. Постоянная Холла иттрия чистотой 99,9 % при комнатной температуре $R=-1,25 \cdot 10^{-10}$, при 100 К $R=-1,4 \cdot 10^{-10}$, при 0 К $R=-1,2 \cdot 10^{10}$ м³/Кл.

Иттрий парамагнитен, его магнитная восприимчивость при 298 К $\chi=+2,15 \cdot 10^{-9}$. Магнитная индукция иттрия (99,2 %) при 293 К $B=0,56$ Тл. В обычных условиях иттрий не обладает сверхпроводимостью вплоть до температур $T_c=0,08 \div 0,1$ К, а при давлении 12,0—17,0 ГПа температура перехода в сверхпроводящее состояние равна $\sim 1,2-2,7$ К. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max}=0,93$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,35 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=1520$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=3337$ °С. Характеристическая температура, определенная по теплоемкости, $\theta_D=235$ К, а по электросопротивлению 192 К. Удельная теплота плавления при 298 К $\Delta H_{\text{пл}}=193,08$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}=4420$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{суб}}=4756$ кДж/кг.

Давление паров p в зависимости от температуры

T, K	1700	1800	1900	210
p, Pa	$60,27 \cdot 10^{-3}$	$28,616 \cdot 10^{-2}$	$11,56 \cdot 10^{-1}$	12,54

Температурный коэффициент линейного расширения α в зависимости от температуры:

T, K	298—573	298—873	298—1173	298—1273
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	7,6	9,3	9,9	10,1

Теплопроводность λ иттрия (99,7 %) в зависимости от температуры:

T, K	291	373	473	657	1145
$\lambda, W/(m \cdot K)$	15,8	15,5	17,5	20,5	16,0

Температуропроводность a иттрия чистотой 99,7 % в зависимости от температуры:

T, K	323	373	473	673
$a \cdot 10^6, m^2/s$	9,3	8,0	6,5	5,3

Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры:

T, K	$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	T, K	$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	T, K	$c_p, Дж/(кг \cdot K)$
273	283,03	473	322,10	973	402,17
298	306,01	673	339,07	1073	439,37
323	309,39	773	351,3	1273	528,38
373	317,87				

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [8,5 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot K^2)] \cdot T$.

Поверхностное натяжение $\sigma = 900 \text{ мН/м}$ при 1773 К.

Энергия дефекта упаковки 100 мДж/м^2 .

Энергия активации самодиффузии E монокристалла параллельно оси c 256 кДж/моль , перпендикулярно ей $276,2 \text{ кДж/моль}$. Предэкспоненциальный множитель параллельно оси c $D_0 = 0,82 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, перпендикулярно оси c $D_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Молярная энтропия иттрия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$s^\circ, Дж/(\text{моль} \cdot K)$	46,05	59,24	77,91	89,72	108,60	116,06	122,17
$\Phi_T, Дж/(\text{моль} \cdot K)$	46,05	48,98	59,24	67,58	75,42	82,83	88,91

Механические свойства

Временное сопротивление при растяжении $\sigma_B \approx 160 \text{ МПа}$, предел текучести при растяжении $\sigma_{0,2} = 68,7 \div 144,2 \text{ МПа}$, относительное удлинение около 10% . Временное сопротивление при сжатии $\sigma_B^{сж} = 804 \text{ МПа}$. Влияние температуры на свойства иттрия чистотой $97,4 \%$:

t , °С	90	260	450	610
σ_B , МПа	310	270	210	90
δ , %	3	2	7	13
ψ , %	7	25	35	70

Механические свойства (при растяжении) в зависимости от температуры состояния материала:

Состояние материала	$t_{исп}$, °С	σ_0 , МПа	σ_B , МПа
Литой	Комнатная	176—225	249—316
	205	130	134
Кованный ($\lambda=50\%$)	Комнатная	379—376	457—464
	205	164—226	383—431
	425	152—180	260—228

Твердость литого иттрия чистотой 99,8 % при температуре 20 °С HV 350 МПа. Твердость по Бринеллю дистиллированного иттрия достигает HV 400—500 МПа, микротвердость H_μ 1080—1130 МПа. Модуль нормальной упругости E в зависимости от температуры:

t , °С	—269	—198	—73	27	127
E , ГПа	68,9	68,4	65,7	63,3	61,5

Предел выносливости на базе 10^3 циклов $\sigma_R=98,1$ МПа.

Скорость установившейся ползучести иттрия при 525 °С и напряжении 6,9 МПа $\epsilon=3,8 \cdot 10^{-5}$ %/с, при напряжении 2,7 МПа $1,4 \cdot 10^{-7}$ %/с.

Модуль сдвига при комнатной температуре $G=26,71$ ГПа. Коэффициент Пуассона $\nu=0,258$. Сжимаемость $\kappa=2,13 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Y-3e \rightleftharpoons Y^{3+}$, $\varphi_0=-2,1$ В. Электрохимический эквивалент 0,30715 мг/Кл.

В соединениях проявляет степень окисления +3. В атмосфере воздуха при нормальных условиях иттрий весьма устойчив: он лишь слегка тускнеет, но не теряет металлического блеска. При 370—425 °С на поверхности иттрия образуется черная и плотная пленка оксидов: интенсивное окисление начинается выше 760 °С.

Компактный иттрий медленно окисляется в кипящей воде, легко растворяется в серной, соляной и азотной кислотах, медленно — в уксусной и почти инертен к плавиковой кислоте. В щелочных средах (1 н. растворы NaOH и NH₄OH) при 30 °С иттрий не корродирует. Скорость коррозии иттрия в хлоридных и нитратных водных растворах снижается с повышением pH среды. Наличие в растворах нитрат-ионов NO₃⁻ и особенно хлорид-ионов Cl⁻ сильно снижает коррозионную стойкость иттрия.

Иттрий легко взаимодействует с галогенами.

С водородом иттрий образует в интервале 314—1540 °С устойчивые металлические гидриды различного состава. При 760 °С иттрий взаимодействует с азотом, образуя YN.

С кислородом иттрий дает оксид Y₂O₃, имеющий кубическую решетку с периодом $a=1,061$ нм, плотность 5,850 Мг/м³, температуру плавления

2415 °С, температуру кипения 4300 °С. Оксид иттрия практически нерастворим в воде, отличается слабоосновными свойствами.

С металлами I, II и V главных подгрупп Периодической системы, а также с хромом и ураном иттрий не смешивается в жидком состоянии; с титаном, цирконием, гафнием, молибденом и вольфрамом образует эвтектики; с редкоземельными металлами, скандием и торием — непрерывные ряды или широкие области твердых растворов; с остальными элементами — сложные системы с наличием химических соединений.

Технологические свойства

Иттрий — металл достаточно пластичный. Поддается обработке давлением в горячем и холодном состояниях. Однако деформируемость его зависит от степени чистоты. Так, в холодном состоянии недостаточно чистый иттрий можно прокатать со степенью обжатия не более 10—15 % за один проход. Путем холодной прокатки с небольшими обжатиями и промежуточными отжигами можно получить из иттрия ленту и фольгу толщиной 0,5—0,05 мм. Горячая прокатка, а также горячая ковка и прессование легко осуществляются при 800—850 °С. Однако выше 760 °С происходит интенсивное окисление иттрия, поэтому обработку его давлением при высоких температурах следует проводить, принимая специальные меры против окисления и газонасыщения (вакуум, защитные оболочки, нейтральная атмосфера и др.).

Температура конца рекристаллизации технического иттрия 600 °С, а дистиллированного 450—500 °С.

Иттрий легко обрабатывается резанием (обточка, фрезерование, сверление и др.), однако во избежание его возгорания скорости резания необходимо поддерживать минимальными, а также применять постоянное охлаждение эмульсией или маслом.

Иттрий легко сваривается дуговой сваркой с неплавящимся вольфрамовым электродом в атмосфере инертного газа. При сварке иттрия с другими металлами оптимальные результаты достигаются при применении присадочного материала (например, хрома для улучшения диффузии). Металлический иттрий, содержащий 0,1—0,3 % кислорода, отличается склонностью к растрескиванию в процессе сварки.

Области применения

В качестве основы сплавов иттрий применяют редко, но широко используют для легирования и модифицирования.

В настоящее время наиболее широкие области применения иттрия, его соединений, сплавов и лигатур в промышленности следующие: производство легированной стали; модифицирование чугуна; производство сплавов на основе никеля, хрома, молибдена и других металлов — для повышения жаростойкости и жаропрочности; выплавка ванадия, тантала, вольфрама и молибдена и сплавов на их основе — для увеличения пластичности; производство медных, титановых, алюминиевых и магниевых сплавов; атомная энергетика; электроника — в качестве катодных материалов (оксиды иттрия), а также для поглощения газов в электровакуумных приборах; изготовление квантовых генераторов — лазеров; производство тугоплавких и огнеупорных материалов; химия — в качестве катализаторов; производство стекла и керамики. Рафинирование металлов и сплавов от примесей (кислород, азот, водород и углерод), вызывающих хрупкость сплавов, что особенно важно для тугоплавких хладноломких металлов с объемноцентрированной кубической решеткой, а также примесей, вызывающих хладноломкость (сера, фосфор, мышьяк в

стали, хромоникелевых и никелевых сплавах; свинец и висмут в медных сплавах).

Имеются сведения об использовании изотопа ^{90}Y в медицине.

4. ЭЛЕМЕНТЫ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

4.1. УГЛЕРОД [1—35, 154, 155]

Общие сведения и методы получения

Углерод (С) — неметалл. Название происходит от слова уголь. В природе находится как в свободном состоянии, так и в виде многочисленных соединений. В качестве продуктов разложения древних формаций существуют угли, главной составной частью которых является углерод.

Нефть, озокерит (горный воск) и асфальт также являются углеродными соединениями, которые, очевидно, возникли при разложении древних организмов.

Углерод является главной составной частью животного и растительного мира.

Содержание углерода в земной коре 0,14 % (по массе). В минералах углерод содержится в основном в форме карбонатов, производных угольной кислоты.

Несмотря на большое многообразие твердых конденсированных систем углерода (угли, кокс, сажа, графит, алмаз и др), он имеет две кристаллические модификации: гексагональную (равновесную) в виде графита и кубическую (метастабильную) в виде алмаза. Углерод, полученный при термическом разложении его соединений, имеет плотную черную окраску. Ранее черный углерод считали особой аморфной модификацией элемента. Согласно последним данным, тонкая структура этой модификации отвечает графиту.

Графит образует довольно обширные месторождения. Хорошо сформированные кристаллы графита встречаются редко. Графит гибок, мягок, обладает слабым металлическим блеском, отличается маркостью. Природный графит часто загрязнен другими элементами (до 20 %), поэтому для нужд современной техники и прежде всего атомной энергетики используют искусственный графит высокой чистоты. Для производства искусственного графита используют в основном нефтяной кокс как наполнитель и каменноугольный пек как связующее. В качестве добавок к наполнителю применяют природный графит и сажу. Иногда в качестве связующего используют некоторые синтетические смолы, например фурановые или фенольные. Производство искусственного графита состоит из ряда механических операций (дробления, размола, отсева кокса по фракциям, смешения кокса со связующими, формовки заготовок) и термических отжигов при разной температуре и длительности. Графитизация — окончательная термическая обработка, превращающая углеродный материал в графит, проводится при 3000—3100 °С.

Углерод в форме алмаза представляет собой очень твердые, абсолютно прозрачные (в чистом виде) кристаллы, сильно преломляющие свет. Естественные грани алмаза часто являются гранями правильных октаэдров; однако встречаются и другие формы кубической системы среди них тетраэдр, что указывает на то, что алмаз принадлежит к тетраэдрической гемнэдрии кубической системы.

В природе алмазы встречаются главным образом в россыпях, т. е. в наносных породах. В ряде мест алмазы обнаружены в оливиитах вулканического происхождения, в так называемых кимберлитовых трубках.

В послевоенный период налажено промышленное получение искусственных алмазов как необходимого сырья для изготовления различных паст и режущего инструмента.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер углерода 6, атомная масса 12,01115 а.е.м, атомный объем $3,42 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус ковалентный равен 0,077 нм; ионный радиус С⁴⁺ 0,02 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома углерода $2s^2 2p^2$. Углерод состоит из двух стабильных изотопов ¹²С и ¹³С, содержание которых соответственно равно 98,892 и 1,108 %. Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 10, 11, 14, 15, период полураспада которых соответственно составляет 19,1 с, 1224 с, 5567 лет, 2,4 с.

Аллотропические модификации — графит и алмаз. Графит имеет гексагональную кубическую решетку, периоды которой при комнатной температуре: $a=0,2456$ нм, $c=0,6696$ нм. Алмаз имеет кубическую решетку с периодом $a=0,356679$ нм. Потенциалы ионизации атома углерода I (эВ): 11,264; 24,376; 47,86. Электроотрицательность 2,5. Работа выхода электронов $\phi=4,7$ эВ. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,0034 \cdot 10^{-28}$ м².

Плотность. При комнатной температуре рентгеновская плотность графита 2,666 Мг/м³, пикнометрическая плотность 2,253 Мг/м³; при тех же условиях рентгеновская плотность алмаза 3,515 Мг/м³, а пикнометрическая 3,514 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ графита в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots$	293	873	2773
$\sigma, \text{ МСм/м} \dots$	0,077	0,104	0,067

Удельная электрическая проводимость алмаза при 293 К составляет 1,0 пСм/м

Удельное электрическое сопротивление графита в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots$	293	873	2773
$\rho, \text{ мКОм} \cdot \text{м} \dots$	13,00	9,60	15,00

Температурный коэффициент электрического сопротивления графита при 273 К $\alpha=0,4 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. При тех же условиях этот коэффициент для алмаза $(0,2-0,8) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

В термопаре графит — платина при температуре горячего спая 373,16 К развивается т. э. д. с. $E=0,7$ мВ. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e=+11,06$ мкВ/К.

Максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии графита $\sigma_{\text{max}}=1,0$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,3 кэВ.

Постоянная Холла графита при комнатной температуре $R=-487 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл; при 365 К $R=-441 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Магнитная восприимчивость графита (активированного) при 293 К $\chi=-1,22 \cdot 10^{-9}$. Магнитная восприимчивость алмаза при 293 К $\chi=-0,492^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления графита $t_{\text{пл}}=(\sim 4000 \text{ }^\circ\text{C})$, температура кипения $t_{\text{кип}}=\sim 4200 \text{ }^\circ\text{C}$, характеристическая температура вдоль оси x $\theta_D=2280 \text{ К}$, а вдоль оси z $\theta_D=760 \text{ К}$.

Характеристическая температура алмаза $\theta_D = 1860$ К. Теплота сублимации графита $\Delta H_{\text{субл}} = 59700$ кДж/кг. Энергия атомизации графита при 0 К $H_{\text{ат}}^0 = 59$ МДж/кг, а при 298 К $H_{\text{ат}} = 59,6$ МДж/кг. Теплота атомизации двухатомной молекулы C_2 $\Delta H_{\text{ат}}^{298} = 50,255$ кДж/кг, трехатомной C_3 $\Delta H_{\text{ат}}^{298} = 111,908$ кДж/кг.

При увеличении давления температура плавления графита возрастает и при ~ 6 ГПа достигает 4620 ± 100 К; при $4,8$ ГПа теплота плавления графита $\Delta H_{\text{пл}} = 8710$ кДж/кг. Начальный наклон dT/dP кривой плавления составляет 250 К/ГПа. Тройная точка графит—алмаз—жидкость располагается при 3700°C и давлении 11 ГПа. Согласно диаграмме при температурах $1027\text{—}1227^\circ\text{C}$ и давлении $5\text{—}6$ ГПа возможен переход графита в алмаз, однако указанного прямого перехода практически не наблюдается. В промышленности осуществляется только каталитический синтез алмазов. Существование металлического алмаза при давлениях около 50 ГПа и температурах около 2227°C пока остается проблематичным.

Удельная теплоемкость графита в интервале $298\text{—}1000$ К $c_p = 710$ Дж/(кг·К), алмаза в интервале $273\text{—}1200$ К $c_p = 509$ Дж/(кг·К). Теплопроводность графита является свойством анизотропным. Теплопроводность графита λ в зависимости от температуры в направлении оси c :

$T, \text{ К}$	573	773	1273	1773	1873
$\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$. . .	1,56	1,41	1,255	1,215	1,255

Теплопроводность графита в зависимости от температуры в направлении, перпендикулярном оси c :

$T, \text{ К}$	573	773	1273	1773	1873
$\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$. . .	281,0	251,0	198,1	188,5	199,0

Теплопроводность алмаза в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	100	150	2500	293
$\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$	2910	1235	628	545

Температурный коэффициент линейного расширения графита также является анизотропной характеристикой. Для пиролитического графита величина α в направлении, параллельном оси c , в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
30	3,8	220	25,8	1273	28,9
50	8,7	270	27,2	1773	29,54
100	17,6	523	27,5	2273	30,5
140	21,5	773	28,0	2773	31,52
180	24,1	1023	28,42		

Величина α в направлении, перпендикулярном оси c :

$T, \text{ К}$	30	50	100	140	180	220	270
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$. . .	0,9	5,0	10,7	12,8	13,3	13,2	12,7

Величина α для алмаза в зависимости от температуры:

T, K	53—303	303—553	553—1103	1103—1703
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	0,64	2,25	3,73	5,67

Молярная энтропия углерода s° в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	5,73	11,72	24,53	33,78	40,9	46,63

Значения приведенного термодинамического потенциала углерода Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$	5,73	6,99	12,73	18,29	23,06	27,21

Изменение давления пара углерода p в зависимости от температуры:

T, K	$p, Па$	T, K	$p, Па$	T, K	$p, Па$
1700	$89,6 \cdot 10^{-10}$	2000	$35,71 \cdot 10^{-8}$	2600	$16,38 \cdot 10^{-1}$
1800	$19,52 \cdot 10^{-8}$	2200	$25,02 \cdot 10^{-4}$	2800	20,9
1900	$30,21 \cdot 10^{-7}$	2400	$83,48 \cdot 10^{-3}$	3000	185,4

Энергия дефекта упаковки графита $0,51$ мДж/м².

Параметры самодиффузии атомов углерода в поликристалле природного графита в интервале температур $2273—2473$ К $D_0 = (0,4—14,4) \cdot 10^{-4}$ м²/с. Энергия активации самодиффузии углерода $E = 680$ кДж/моль.

Параметры взаимной диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) элементов и углерода по объему зерна (во всех случаях образуется твердый раствор):

Основной элемент	Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, м^2/с$	$E, кДж/моль$
C	He	1510—2470	$7,0 \cdot 10^{-8}$	97,9
C	B	2213—2673	$3,02 \cdot 10^{-4}$	239,7
C оси c	B	1973—2673	$6,32 \cdot 10^{-1}$	657,1
C \perp оси c	B	1973—2673	$7,1 \cdot 10^{-4}$	640,2
C оси a	Ni	1073—1373	$1,02 \cdot 10^{-2}$	197,2
C оси c	Ni	1073—1373	$2,2 \cdot 10^{-4}$	222,5
C оси a	Ag	1053—1273	$9,28 \cdot 10^{-1}$	268,8
C оси a	Ra	1673—2473	1,18	415,6
C оси a	Th	1673—2473	$1,33 \cdot 10$	608
C оси c	Th	1673—2473	$2,48 \cdot 10^{-4}$	480
C оси a	U	1673—2473	$6,76 \cdot 10^{-1}$	482
C оси c	U	1673—2473	$3,85 \cdot 10^{-2}$	543

Излучательная способность углерода (графита) — коэффициенты излучения спектральный ϵ_λ (в таблице отмечен звездочкой) и интегральный ϵ_T :

λ , мкм	T , К	ϵ_T	
		гладкая поверхность	порошок
0,65	1573—2773	0,78*	0,9
—	298	0,081	—
—	773	0,079	—
—	1100—1800	0,85—0,86	0,65
0,65	1200—2200	0,77*	—
—	1200—2100	0,62—0,56	0,72—0,58

Отражательная способность углерода (коэффициент отражения n_D) (графита):

λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %
Полированная поверхность		Монокристалл, поверхность чистая	
0,5	22	0,124	8
0,6	24	0,155	2
0,8	25	0,207	40
1,0	27	0,243	56
2,0	35	0,310	40
4,0	48	0,620	35
7,0	54	1,240	48
10,0	59	2,480	63

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	n	Примечание	λ , мкм	n	Примечание
0,243	1,2	Монокристалл графита	0,620	2,6	Графит
0,310	2,6		0,5893	2,417	Алмаз
0,412	2,4				

Показатель преломления у алмаза составляет для красного света (линия Фраунгофера) $n=2,407$, для синего света (линия H) $n=2,465$. Рассеяние света (дисперсия) также значительно и на этом основана известная игра красок — «огонь» бриллиантов.

Показатель поглощения χ для монокристалла графита в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	0,243	0,310	0,412	0,620
χ	2,4	1,6	1,3	1,4

Механические свойства

Алмаз по твердости превосходит все другие вещества, поэтому его можно шлифовать и вообще обрабатывать только алмазным порошком. Несмотря на высокую твердость, алмаз очень хрупок.

Микротвердость алмаза по Кнуппу при 20 °С 88200 МПа. Микротвердость, определенная при помощи обычной пирамиды, 78500 МПа. Временное сопротивление при растяжении при комнатной температуре $\sigma_{\text{в}} = 1760 \div 1780$ МПа; модуль нормальной упругости при растяжении $E = 1141,1$ ГПа, в направлении $[111]$ $E = 1202$ ГПа, а в направлении $[100]$ $E = 1052$ ГПа (данные относятся к комнатной температуре).

Графит в отличие от алмаза обладает незначительной твердостью. По шкале Мооса твердость алмаза равна 10, а твердость графита 1. Временное сопротивление при растяжении пористого графита $\sigma_{\text{в}} = 0,34 \div 0,69$ МПа, а электродного графита $\sigma_{\text{в}} = 3,43 \div 17,2$ МПа (вдоль электрода). В поперечном направлении $\sigma_{\text{в}} = 6,18 \div 8,93$ МПа. На нитях из графита можно получить $\sigma_{\text{в}} = 26 \div 28$ МПа; на «усах» из графита достигнута прочность 480—500 МПа (данные относятся к комнатной температуре). Графит сравнительно хорошо сопротивляется сжимающим нагрузкам. Так, $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$ реакторного графита при 20 °С составляет 20,6—34,3 МПа. В уплотненном графите эта характеристика может быть доведена до 70 МПа. Сжимаемость графита $\kappa = 3,24 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, сжимаемость алмаза $\kappa = 0,23 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляет степени окисления —4, +2 и +4.

Углерод, независимо от модификации, обладает малой химической активностью. Он не растворяется в обычных растворителях, но хорошо растворяется в расплавленных металлах, особенно в металлах IVA—VIIIA подгрупп Периодической системы. При охлаждении расплавов углерод выпадает или в виде свободного графита, или в виде соединений металла с углеродом. Алмаз отличается очень высокой химической стойкостью. На него не действуют ни кислоты, ни основания. При нагреве в кислороде выше 800 °С алмаз сгорает до CO₂. Если алмаз нагревать без доступа воздуха, то он превращается в графит.

Графит легче поддается химическому воздействию, чем алмаз; при нагреве в чистом кислороде он воспламеняется уже при 637—642 °С. Графит, смоченный концентрированной азотной кислотой, при нагреве до красного каления вспучивается. При обработке концентрированной серной кислотой в присутствии окислителей графит разбухает и становится темно-синим. Некоторые сорта черного углерода воспламеняются в атмосфере кислорода уже при незначительном нагреве. Со фтором черный углерод уже взаимодействует при обычной температуре. При нагреве углерод соединится со многими элементами: водородом, серой, кремнием, бором и др. В природе наблюдается большое разнообразие соединений углерода с водородом.

При взаимодействии с кислородом углерод образует два простых оксида. Продуктом полного сгорания углерода является диоксид CO₂, при неполном сгорании образуется оксид CO. Теплота образования CO₂ при окислении графита $\Delta H_{\text{обр}} = 395,2$ кДж/моль, а CO $\Delta H_{\text{обр}} = 111,5$ кДж/моль, т. е. значительно ниже. CO₂ — бесцветный, негорючий газ со слабым сладковатым запахом. Он тяжелее воздуха в 1,529 раза, легко сжижается при 20 °С и давлении 5,54 МПа, образуя бесцветную жидкость. Критическая температура CO₂ 31,4 °С, критическое давление 7,151 МПа. При нормальном давлении CO₂ сублимируется при

—78,32 °С. СО образуется в процессе сжигания угля при недостаточном притоке воздуха, представляет собой ядовитый газ, не имеющий ни запаха, ни цвета; он не поддерживает горения, но сам является горючим; в 0,967 раза легче воздуха. При атмосферном давлении СО сжижается при —191,34 °С и затвердевает при —203,84 °С.

Углерод взаимодействует с серой. При пропускании ее паров над раскаленным древесным углем образуется двусернистый углерод CS₂ (сероуглерод). Низшие сульфиды углерода неустойчивы. Сероуглерод представляет бесцветную жидкость удушливого запаха. Температура кипения CS₂ 46,2 °С, затвердевания —110,6 °С. Давление пара CS₂ при 293 К равно 0,0385 МПа. Сероуглерод — эндотермическое соединение, при его распаде освобождается около 64,5 кДж/моль. CS₂ взрывоопасно, однако взрывная реакция широко не распространяется. Из других соединений углерода с серой следует отметить COS, представляющее собой бесцветный газ, не имеющий запаха; COS легко воспламеняется. Образуется COS при совместном пропускании смеси паров серы и оксида углерода через раскаленную трубку. COS сжижается при —49,9 °С, а затвердевает при —137,8 °С.

Углерод вступает в реакции с азотом. При прокаливании без доступа воздуха различных органических продуктов (кожи, шерсти и др.) образуются соединения, содержащие одновалентный радикал CN. Простейшую кислоту HCN, являющуюся производной циана, называют синильной, а ее соли цианидами. Синильная кислота — бесцветная жидкость, кипящая при 26,66 °С; в большом разведении имеет запах, сходный с запахом горького миндаля. Затвердевает HCN при —14,85 °С, чрезвычайно ядовита. Цианиды калия и натрия широко применяются при производстве золота, а также в гальванотехнике благородных металлов.

Имеются соединения углерода с галогенами. Фторид углерода CF₄ — бесцветный газ с температурой кипения —128 °С, температурой плавления —183,44 °С. Получают CF₄ или при непосредственном взаимодействии фтора и углерода или при воздействии AgF на CCl₄ при 300 °С. Четыреххлористый углерод CCl₄ — бесцветная, негорючая жидкость со слабым характерным запахом. CCl₄ кипит при 76,86 °С и затвердевает при —22,77 °С. При обычной температуре CCl₄ химически инертен, не реагирует ни с основаниями, ни с кислотами. CCl₄ очень хорошо растворяет органические вещества; его часто используют в качестве растворителя жиров, масел, смол и др.

Соединения углерода с металлами, а также с бором и кремнием называют карбидами. Карбиды подразделяют на два основных класса: разлагаемые водой и не подвергающиеся действию воды. Карбиды, разлагаемые водой, можно рассматривать как соли ацетилен; в соответствии с этим состав отвечает общим формулам Me₂C₂, Me''C₂ и Me'''(C₂)₃. Водой или разбавленными кислотами ацетилиты расщепляются с образованием ацетилена. Теплота образования некоторых карбидов, разлагаемых водой или разбавленными кислотами:

Карбиды	$\Delta H_{\text{обр}}$ кДж/моль	Карбиды	$\Delta H_{\text{обр}}$ кДж/моль	Карбиды	$\Delta H_{\text{обр}}$ кДж/моль
Li ₂ C ₂	57,96	CaC ₂	60,67	ThC ₂	192,5
Na ₂ C ₂	17,15	BaC ₂	20,8	UC ₂	87,77
MgC ₂	88,39	Al ₄ C ₃	167,23	MnC ₂	14,93
Mg ₂ C ₂	79,75	Ag ₂ C ₂	350,02	Co ₃ C	37,75
				Ni ₃ C	41,01

К группе карбидов, устойчивых к действию воды или разбавленных кислот, относятся соединения углерода с переходными металлами, а также SiC. Кристаллическая структура карбидов, за исключением SiC, кубическая, типа NaCl. Такие карбиды иногда называют металлоподобными соединениями, так как они обладают высокой электро- и теплопроводностью, имеют металлический блеск. Соединение кремния с углеродом SiC — карборунд. Он обладает очень высокой твердостью, а по своей кристаллической структуре подобен алмазу. Теплота образования SiC $\Delta H_{\text{обр}} = 117,43$ кДж/моль. К числу карбидов, стойких к воздействию воды и неразбавленных кислот, относятся также B_4C , Cr_4C , Cr_3C_2 и некоторые другие.

Области применения

Наиболее широкое применение углерод получил в металлургической промышленности, прежде всего в доменном производстве, где используется его способность восстанавливать железо из руд. Углерод в доменном производстве применяют в виде кокса, который получают путем нагрева каменного угля без доступа воздуха. Металлургический кокс содержит до 90 % C, 1 % H, 3 % O, 0,5—1 % N и 5 % золы, т. е. негоряемых составных частей. Кокс горит синеватым пламенем без копоти, а его теплотворная способность составляет 30—32 МДж/кг. В качестве огнеупорного материала для плавильных тиглей, стойкого к быстрой смене температур, применяют графит. Его также используют для изготовления карандашей, смазки, огнеупорной краски и др.

Графит, обладающий высокой электрической проводимостью, находит разнообразное применение в электротехнике и гальванопластике (электроды, микрофонные угли, некоторые сорта графита для ламп накаливания и др.). Он является также одним из конструктивных материалов для ядерных реакторов. Производство графита в нашей стране регламентируется ГОСТ 17022—81, который распространяется на основные виды естественного графита. Согласно этому ГОСТу производится три марки графита смазочного ГС-1 до 3, две марки графита тигельного ГТ, две марки графита литейного ГЛ, три марки графита аккумуляторного ГАК, четыре марки графита электроугольного ГЭУ, три марки графита элементарного ГЭ (служит для производства гальванических элементов), две марки графита карандашного ГК, две марки графита алмазного ГАЛ (для производства алмазов и других изделий, где требуются высокие инертность, чистота, электрическая проводимость). Содержание золы в низших сортах смазочного, электродного и литейного графита 13—18 %, а в отдельных случаях до 25 % по массе (например, ГЛ-2).

В атомной энергетике применяют искусственный графит, способ получения которого был разработан еще в конце прошлого века.

4.2. КРЕМНИЙ [1—35, 156—162]

Общие сведения и методы получения

Кремний (Si) — элемент темно-серого цвета с синеватым оттенком. Открыт в 1811 г. Ж. Гей-Люссаком и Л. Тернармом. Полупроводниковые свойства кремния выявлены и использовались еще до второй мировой войны. Однако со времени создания германиевого транзистора (1948 г.) применение кремния временно сократилось, так как германий высокой чистоты получить в чистейшем виде оказалось проще, чем кремний. Производство высокочистого кремния для полупроводниковых приборов

начало развиваться с конца 50-х годов, когда был разработан и освоен процесс бестигельной зонной очистки этого элемента (1958 г.). Преимущество кремниевых полупроводников по сравнению с германиевыми — более высокие рабочие температуры (до 473 К против 333—353 К).

Кремний — один из самых распространенных элементов, занимающий второе место после кислорода. В земной коре содержится 27,6 % (по массе) кремния.

Основным источником получения технического кремния служит кремнезем SiO_2 . С этой целью кремнезем восстанавливают углеродом (коксом) в шахтных электропечах при 1500—2750 °С. Кремний получают также в виде сплава с железом (ферросилиций). Для этого в шихту добавляют железную руду. Для получения высокочистого кремния используют его соединения: галогениды, силаны, галогеносиланы и т. д.

Способы получения кремния:

— восстановление тетрахлорида кремния (SiCl_4) водородом;

— восстановление трихлорсилана (SiHCl_3) водородом;

— термическое разложение моносилана на нагретых до 500—700 °С кремниевых стержнях.

Недостаток последнего способа — возможность возгорания и взрывоопасность.

Дальнейшая очистка кремния осуществляется вертикальной бестигельной зонной плавкой (метод плавающей зоны).

Выращивание легированных монокристаллов кремния с заданным типом проводимости осуществляется вытягиванием из расплава по методу Чохральского. Для наращивания эпитаксиальных пленок используют перечисленные выше процессы получения кремния из его соединений, а также обратимую реакцию образования и разложения тетраиодида.

Кристаллический кремний, получаемый восстановительной плавкой кварца или кварцита и предназначенный для изготовления кремнийсодержащих сплавов, выпускается по ГОСТ 2169—69 следующего состава:

Марка кремния	Si, %*, не менее	Примеси, %, не более			
		Fe	Al	Ca	сумма определяемых примесей
Кр00	99,0	0,4	0,4	0,4	1,0
Кр0	99,8	0,5	0,4	0,4	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
Кр3	96,0	1,5	1,5	1,5	4,0

* Содержание кремния устанавливается как разность между 100 % и суммой определяемых примесей.

Кристаллический кремний транспортируют без упаковки в крытых железнодорожных вагонах и контейнерах, хранится в закрытых сухих помещениях.

Кремний монокристаллический, получаемый по методу Чохральского и предназначенный для производства эпитаксиальных структур, выпускается по ГОСТ 19658—81 следующих марок: ЭКДБ (группы 1—6), ЭКЭС (группы 7—8), ЭКЭФ (группы 9—14). Монокристаллический кремний марки ЭКДБ легирован бором, ЭКЭС — сурьмой, ЭКЭФ — фосфором. Содержание кислорода в монокристаллах кремния диамет-

ром до 40 мм составляет не более $5 \cdot 10^{17}$ атомов в 1 см^3 , а в монокристаллах больших размеров — не более $7 \cdot 10^{17}$ атомов в 1 см^3 . Кристаллографическая ориентировка монокристаллов — [111] или [100].

Характеристики кремния монокристаллического, полученного методом Чохральского:

Тип проводимости	Электронный или дырочный
Среда выращивания	Вакуум, гелий
Легирующий элемент	Фосфор (<i>n</i> -тип), бор (<i>p</i> -тип)
Диаметр слитка, мм	40—60
Интервал удельного сопротивления, Ом·м	$(0,05—250) \cdot 10^{-2}$
Разброс удельного сопротивления по торцу слитка, %	15—20
Плотность дислокаций, см^{-2}	$\leq 5 \cdot 10^4$
Диффузионная длина, мм	$\geq 0,1$

Характеристики кремния монокристаллического, полученного методом бестигельной зонной плавки:

Тип проводимости	Электронный или дырочный
Среда выращивания	Вакуум, водород
Легирующий элемент	Фосфор (<i>n</i> -тип), бор (<i>p</i> -тип)
Диаметр слитка, мм	28—32
Разброс удельного электрического сопротивления по объему слитка, %	7—35
Плотность дислокаций, см^{-2}	$\leq 5 \cdot 10^4$
Интервал удельного сопротивления, Ом·м	$(0,008—2000) \cdot 10^{-2}$

Каждый монокристалл кремния пакуют отдельно, помещая в полиэтиленовый пакет, который герметично заваривают. Заваренные пакеты помещают в картонные или пластмассовые коробки с мягкой прокладкой. Кремний хранится в упаковке предприятия-изготовителя при относительной влажности воздуха не более 80 %. При хранении монокристаллы кремния должны быть защищены от возможных механических повреждений, действия влаги и активных химических реагентов.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 14, атомная масса 28,08 а.е.м., атомный объем $12,04 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, атомный радиус 0,134 нм, радиус иона Si^{4+} 0,039 нм. Электронная конфигурация внешней электронной оболочки $3s^2p^6$. Потенциалы ионизации I (эВ): 8,149; 16,34; 33,46. Электроотрицательность 1,9. Кристаллическая решетка кремния — кубическая типа алмаза с восемью атомами в элементарной ячейке; период решетки $a = 0,357 \text{ нм}$. Энергия кристаллической решетки 370 мкДж/кмоль. Координационное число 4. Под воздействием высокого давления кремний переходит в тетрагональную сингонию при 300 К. Переход сопровождается изменением объема $\Delta V/V = -29 \%$.

Изотопный состав кремния:

Массовое число	Содержание в естественном элементе	Период полураспада	Форма	Энергия излучения, МэВ
25	—	0,22 с	β^+	—
26	—	2,1 с	β^+	—
27	—	4,0 с	β^+	3,76
28	92,27	—	—	—
29	4,68	—	—	—
30	3,05	—	—	—
31	—	2,6 года	β^-	1,471
32	—	650 лет	β^-	—

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,16 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Работа выхода электронов, определенная методом контактной разности потенциалов для *p*-кремния, $\phi=4,2 \text{ эВ}$, для *n*-кремния $\phi=4,8 \text{ эВ}$.

Плотность. Плотность кремния $\rho=2,33 \text{ Мг/м}^3$, при высоком давлении $\rho=2,55 \text{ Мг/м}^3$; в жидкой фазе при различных температурах:

<i>T</i> , К	1723	1753	1773	1813	1833	1873	1903
ρ , Мг/м ³	2,51	2,50	2,49	2,48	2,467	2,463	2,445

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление высокочистого кремния при 300 К $\rho=23 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Изменение удельного электросопротивления кремния при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв}=0,034$.

Удельная электрическая проводимость кремния в жидкой фазе при различных температурах, определенная методом вращающегося магнитного поля:

<i>T</i> , К	1723	1753	1773	1813	1833	1873
$\sigma \cdot 10^{-2}$, См/м	12 860	1265	11 810	11 150	11 880	11 570

Температурный коэффициент электросопротивления при 273 К $\alpha = [(-1,8) - (+1,7)] \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e=600 \div 800 \text{ мкВ/К}$. Т. э. д. с. кремния по отношению к платине при 173,16 К $E=37170 \text{ мкВ}$ и при 373,16 К $E=-41560 \text{ мкВ}$.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние пленки кремния при 12—13 ГПа $T_c=7,1 \text{ К}$.

Постоянная Холла $R=-10^2 \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Ширина запрещенной зоны кремния при абсолютном нуле 1,21 эВ; с повышением температуры уменьшается: $\Delta E=(1,21 \div 3,6) \cdot 10^{-4} T \text{ эВ}$. При 300 К $\Delta E=(1,09 \div 1,1) \text{ эВ}$.

Эффективная масса электрона $m_n^*=0,97m_0$.

» дырок $m_p^*=0,49m_0$.

Подвижность электронов $\mu_n=0,1350 \div 0,1450 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Подвижность дырок $\mu_p=0,0480 \div 0,0500 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Концентрация электронов $n_n=6,8 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$.

Концентрация дырок $n_p=6,8 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$.

Собственная концентрация электронов $n_i=3,85 \cdot 10^{16} T^{3/2} e^{-1,21/2kT}$,

Диэлектрическая постоянная $\epsilon_s=11,7 \pm 2,0 (f=10 \text{ МГц})$.

Критическое давление, необходимое для перехода кремния в металлическое состояние, 1569,6 ГПа.

Магнитная восприимчивость при 293 К $\chi = -0,112 \cdot 10^{-9}$; в жидкой фазе:

$T, \text{ К}$	1693	1723	1773	1813	1833
$\chi \cdot 10^9$	-0,082	-0,084	-0,088	-0,089	-0,089

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 1415^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 3249^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 645, 690, 670 \text{ К}$; удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 1773 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 13709 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 16115,38 \text{ кДж/кг}$. Молярная энтропия s° при различных температурах:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	18,95	30,33	47,70	58,82
$T, \text{ К}$	2000	2500	3000	
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	94,81	101,38	106,74	

Давление пара p :

$T, \text{ К}$	1000	1200	1400	1600	1800
$p, \text{ Па}$	$1,81 \cdot 10^{-12}$	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
$T, \text{ К}$	2000	2200	2400	2600	2800
$p, \text{ Па}$	1,4	$13,1 \cdot 10$	$8,4 \cdot 10$	$4,02 \cdot 10^2$	$15,3 \cdot 10^3$

Теплопроводность λ монокристалла кремния p -типа высокой чистоты:

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
2	3,3	60	2060	300	152
5	300,0	100	920	500	80,0
10	125,0	140	480	800	44,0
30	3200	200	280		

Теплопроводность кремния чистотой 99,99 % при 1180 К $\lambda = 30,15 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, при 1400 К $\lambda = 26,2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Удельная теплоемкость при 298,15 К $c_p = 714 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Температурный коэффициент линейного расширения α монокристаллического кремния ($\rho = 20 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) при различных температурах:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$
20	0,005	150	0,52	400	3,20
30	0,053	200	1,41	600	3,86
100	0,34	300	2,5	850	4,08

Температурный коэффициент линейного расширения поликристаллического кремния в интервале 293—1273 К $\alpha = 3,82 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Параметры самодиффузии монокристаллического кремния:

Интервал температур, К	1498—1673	1373—1573
Предэкспоненциальный множитель D_0	0,18	0,9
Энергия активации E , кДж/моль	460	496

Кинематическая вязкость ν жидкого кремния:

T , К	$\nu \cdot 10^6$, м ² /с	T , К	$\nu \cdot 10^6$, м ² /с	T , К	$\nu \cdot 10^6$, м ² /с
1693	0,348	1723	0,295	1833	0,245
1703	0,328	1753	0,275	1873	0,233
1713	0,315	1773	0,262		

Параметры взаимной диффузии — предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E (образующая фаза — твердый раствор):

Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	D_0 , м ² /с	E , кДж/моль
H	1365—1473	$9,4 \cdot 10^{-7}$	46,05
He	1240—1480	$0,11 \cdot 10^{-4}$	121,42
Li	633—1133	$9,4 \cdot 10^{-7}$	75,78
B	1373—1673	$17,1 \cdot 10^{-4}$	355,04
C	1323—1673	$1,9 \cdot 10^{-4}$	12,98
O	—	$0,27 \cdot 10^{-4}$	240,74
P	1223—1548	$10,5 \cdot 10^{-4}$	365,88
Al	1368—1548	$8,0 \cdot 10^{-4}$	334,87
Fe	1373—1623	$6,2 \cdot 10^{-7}$	83,44
Cu	1073—1373	$4 \cdot 10^{-6}$	93,30
Zn	1273—1543	$0,1 \cdot 10^{-4}$	134,81
Ga	1378—1633	$3,6 \cdot 10^{-4}$	339,13
As	1363—1353	$6,52 \cdot 10^{-4}$	344,32
Ag	1373—1623	$2 \cdot 10^{-7}$	154,07
In, Tl	1378—1633	$16,5 \cdot 10^{-4}$	376,8
Sb	1368—1633	$5,6 \cdot 10^{-4}$	381,01
Au	1078—1523	$1,1 \cdot 10^{-7}$	108,02
Bi	1293—1653	$1,04 \cdot 10^{-7}$	448,0

Поверхностное натяжение кремния при 1723 К $\sigma = 860$ мН/м.

Энергия дефекта упаковки кубической сингонии (типа алмаза) 50—60 мДж/м².

Поверхностная энергия для грани (111) $\nu = 1240$ мДж/м².

Оптические. Излучательная способность (интегральный коэффициент излучения ϵ_T):

T, K	ϵ_T	T, K	ϵ_T	T, K	ϵ_T
1173	0,61	1573	0,67	1873	0,191
1273	0,62	1673	0,72	1973	0,194
1373	0,62	1773	0,190	2073	0,196
1473	0,64				

Примечание. Гладкая поверхность.

Отражательная способность* (коэффициент отражения n_D):

$\lambda, \text{ мкм}$	0,5	0,6	0,8	1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0
$n_D, \%$	34	32	29	28

* Полированные образцы.

Показатель преломления монокристалла кремния: $n=3,5$ при $\lambda=2,5 \div 4,0$ и $n=3,42$ при $\lambda=70 \div 330$.

Коэффициент поглощения α монокристалла кремния p -типа:

$\lambda, \text{ мкм}$	2,5	5,0	10,0	30
$\alpha, \text{ м}^{-1}$	2	1,6	0,018	0,0075

Механические свойства

Твердость полнокристаллического кремния при 293 К HRC 106

Микротвердость H_μ монокристалла кремния с ориентацией [111]:

$t, ^\circ\text{C}$	127	527	927
H_μ	10 800	10 000	600

Микротвердость монокристалла кремния с ориентацией [110] $H_\mu = 11500$ МПа, с ориентацией [112] $H_\mu = 13300$ МПа ($T=293$ К).

Временное сопротивление при сжатии $\sigma_B^{сж}$ литого поликристаллического кремния чистотой 99,4 % в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	500	1000
$\sigma_B^{сж}, \text{ МПа}$	687	471	214

Временное сопротивление разрыву поликристаллического кремния при 20 °С $\sigma_B = 16,7$ МПа.

Модуль нормальной упругости E поли- и монокристаллического кремния при 20 °С, ГПа:

Поликристалл	162,7
Монокристалл [111]	199
Монокристалл [110]	175
Монокристалл [100]	131

Коэффициент упругости монокристалла кремния при 20 °С: $c_{11} = 165,7$ ГПа; $c_{12} = 63,9$ ГПа; $c_{44} = 79,6$ ГПа.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +4, значительно реже +2

В кислотах, в том числе в плавиковой, кремний нерастворим. Хорошо растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот, менее интенсивно в азотной кислоте с добавками пероксида водорода и брома. Щелочи (разбавленные и концентрированные) легко растворяют кремний. Присутствие пероксида водорода ускоряет процесс растворения кремния в щелочах.

Кремний проявляет большое сродство к кислороду и фтору. С кислородом кремний образует два соединения: SiO_2 и SiO . Образование SiO_2 сопровождается выделением большого количества тепла $\Delta H_{\text{обр}} = -913,42$ кДж/моль. Известны многочисленные модификации SiO_2 , например кварц, тридимит, кристобалит. Описаны волокнистая форма диоксида кремния и очень плотный кремнезем с плотностью $3,01 \text{ Мг/м}^3$, безводный аморфный кремнезем. Равновесная температура плавления SiO_2 1723°C . Быстрым нагреванием можно расплавить кварц при 1210°C , тридимит при 1680°C . Жидкий диоксид кремния кипит при 2590°C , заметное испарение в вакууме начинается при 1300°C . При охлаждении расплавленного SiO_2 получается прозрачное (в том числе для ультрафиолетовых лучей) кварцевое стекло. В отличие от кристаллов SiO_2 структура кварцевого стекла состоит из неупорядоченных кремнекислородных тетраэдров. Структуру кварцевого стекла имеют пленки, образующиеся при окислении.

Оксид (II) кремния SiO_2 в природе не встречается. Может быть получен восстановлением диоксида при 1623 К , а также восстановлением SiO_2 углеродом. SiO — порошок темно-желтого цвета плотностью $\rho = 2,16 \text{ Мг/м}^3$. В твердом кремнии вблизи температуры плавления растворяется $5,6 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.), а в жидком $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.) O_2 .

Галогениды кремния могут быть получены прямым синтезом элементов.

При этом фтор реагирует с кремнием уже при комнатной температуре, а остальные галогены — при нагревании. Хлор кремния SiCl_4 может быть получен действием хлора на нагретую смесь кремнезема и угля. Представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, сильно дымящую на воздухе; плавится при -72°C и кипит при $57,2^\circ\text{C}$. Бромид кремния SiBr_4 — бесцветная жидкость, дымящая на воздухе; температура кипения 154°C . Иодид кремния SiI_4 — бесцветные кристаллы; температура плавления 120°C , кипения 290°C .

С азотом кремний образует одно устойчивое соединение — нитрид кремния Si_3N_4 — с выделением большого количества тепла $\Delta H_{\text{обр}} = (-753,14 \text{ кДж/моль})$. Реакция протекает выше 1300°C . Возможны также соединения Si_3N_2 , Si_2N_3 . Вблизи температуры плавления растворимость азота в твердом кремнии составляет $9 \cdot 10^{-6}\%$ (ат.), в жидком $7 \cdot 10^{-2}\%$ (ат.).

Водород непосредственно не взаимодействует с кремнием. Водородные соединения кремния — кремневодороды, или силаны, можно получить действием соляной кислоты на силицид магния. Силаны малоустойчивы, легко окисляются на воздухе, имеют специфический запах и сильно ядовиты. Окисляемость силанов возрастает с увеличением их молекулярной массы. Моносилан SiH_4 — бесцветный газ, образующий с воздухом взрывчатую смесь. Температура затвердевания 185°C , кипения $111,9^\circ\text{C}$, гидролизуетея водой. По сравнению с другими кремневодородами характеризуется максимальной термической устойчивостью. Выше 400°C разлагается на кремний и водород. Как и углеводороды, силаны взаимодействуют с галогенами, которые замещают атомы водорода. Практическое значение имеет трихлорсилан SiHCl_3 , из которого путем

восстановления получают чистый кремний. Трихлорсилан — прозрачная, легкоподвижная и горючая жидкость с плотностью $1,35 \text{ Мг/м}^3$, очень летучая (температура кипения 32°C , сильно дымит на воздухе в результате гидролиза).

Основное соединение кремния с углеродом — карбид кремния SiC . При атмосферном давлении карбид кремния не плавится, а возгоняется. Температура начала возгонки около 2000°C ; интенсивная возгонка происходит выше 2500°C . Карбид кремния существует в двух модификациях: β и α . Кристаллы β - SiC имеют кубическую структуру сфалерита, α - SiC — гексагональную с многочисленными политипными формами (около 20 политипных форм). Температура монотропного перехода низкотемпературной β -модификации SiC в α -модификацию 2100°C . Модификация α может неограниченно долго существовать и при низких температурах.

Химически чистый карбид кремния бесцветен. Примеси могут окрашивать его от зеленого до сине-черного цвета. Зеленые кристаллы содержат донорные примеси (Fe , Bi , Sb , As , P , N) и обладают проводимостью n -типа. Кристаллы с голубой окраской имеют акцепторные примеси (металлы II и III групп Периодической системы) и характеризуются проводимостью p -типа.

Вблизи температуры плавления кремния растворимость углерода в твердой фазе $6,5 \cdot 10^{-4} \%$ (ат.), в жидкой фазе $9 \cdot 10^{-3} \%$ (ат.).

При непосредственном взаимодействии кремния с фосфором выше 500°C могут быть получены игольчатые кристаллы монофосфида кремния SiP .

Известны соединения кремния с мышьяком: SiAs и SiAs_2 .

Растворимость геллия в кремнии может быть описана уравнением $\lg C = -5,9 - 2400/T$ (в области $970 - 1200^\circ\text{C}$).

Большинство систем кремний — металл относится к эвтектическому типу.

Эвтектическая температура, разность между температурой плавления и эвтектической температурой и состав эвтектики в системах кремний — металл приведены ниже

Элемент	$t_e, ^\circ\text{C}$	ΔT	χ_e	Элемент	$t_e, ^\circ\text{C}$	ΔT	χ_e
Al	517	82	0,120	Sb	600	1,1	0,003
Ga	30	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	Bi	271	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$
In	157	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-10}$	Cu	802	281	0,32
Tl	304	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-9}$	Ag	830	131	0,125
Sn	505	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Au	370	693	0,31
Pb	600	$5 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-10}$	Zn	420	0,2	$4 \cdot 10^{-4}$
As	1345	-259	0,595				

При взаимодействии с металлами, особенно переходными (металлы IIIA—VIII групп), наблюдается образование силицидов. Большая часть силицидов металлов характеризуется преимущественно металлической связью, однако некоторые проявляют полупроводниковые свойства. Системы кремний — металл характеризуются ограниченной взаимной растворимостью (твердые растворы замещения). При этом растворимость кремния в металле больше, чем растворимость соответствующего металла в кремнии. Непрерывный ряд твердых растворов наблюдается в

системе кремний — германий. Большинство систем кремний — металл характеризуется наличием ретроградного солидуса (со стороны кремния).

Растворимость металлов в кремнии:

Металл	Растворимость, ат · см ⁻³		Металл	Растворимость, ат · см ⁻³	
	950 °С	1250 °С		950 °С	1250 °С
Al	$5,10 \cdot 10^{20}$	$3,2 \cdot 10^{20}$	Au	$6,0 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{17}$
Ga	$2,1 \cdot 10^{19}$	$4,0 \cdot 10^{19}$	Zn	$2,2 \cdot 10^{15}$	$4,3 \cdot 10^{16}$
Sn	$3,8 \cdot 10^{19}$	$6,2 \cdot 10^{19}$	Fe	$3,8 \cdot 10^{15}$	$2,5 \cdot 10^{16}$
As	—	$1,8 \cdot 10^{21}$	Co	—	$1,5 \cdot 10^{16}$
Sb	$3,0 \cdot 10^{19}$	$6,2 \cdot 10^{19}$	Cr	—	$1,0 \cdot 10^{15}$
Cu	$1,8 \cdot 10^{17}$	—			

Технологические свойства

Чистый кремний характеризуется значительной хрупкостью. Пластическая деформация возможна только при температурах, близких к температуре плавления, и в условиях всестороннего неравномерного сжатия. Детали заданной конфигурации из кремния изготовляют резкой алмазными пилами. Монокристаллы кремния могут быть получены вытягиванием из расплава через диафрагму по методу Степанова.

Области применения

Кремневые приборы, применяемые в радиоэлектронике, вычислительной технике, оптике и т. д., отличаются повышенной надежностью, компактностью, высокими значениями к. п. д., способностью работать при повышенных температурах 120—150 °С.

Монокристаллический кремний используют в электронике — для схем на кремневых диодах и транзисторах, не требующих мощных батарей питания и безотказно работающих в условиях больших ускорений и повышенных температур.

Кремневые солнечные батареи применяют для зарядки аккумуляторов питания электронной аппаратуры спутников и космических кораблей.

Кремневые приборы используют в кибернетических машинах и счетно-решающих устройствах.

Эпитаксиальные пленки кремния перспективны в микроэлектронике; их применяют при изготовлении герметизированных сопротивлений, тонкопленочных конденсаторов, биполярных и униполярных транзисторов, интегральных схем бытового и специального назначения.

Приборы, изготовленные на кремневых кристаллах, нашли применение в ядерной физике, инфракрасной оптике и других областях техники.

Силовые кремневые вентили, характеризующиеся высоким коэффициентом полезного действия, стабильностью работы в интервале температур от —60 до +200 °С, простотой в эксплуатации, применяются в выпрямляющих устройствах, используемых на электрофицированных железных дорогах.

Исключительно важное практическое значение имеют и некоторые соединения кремния.

Карбид кремния служит для изготовления полупроводниковых дио-

дов и транзисторов, термисторов, предназначенных для работы при высоких температурах, а также детекторов ядерных частиц.

Светодиоды из карбида кремния обладают достаточной интенсивностью свечения при незначительном потреблении энергии и дают широкий спектр свечения, характеризуются также радиационной стойкостью.

Это соединение входит также в состав высокотемпературных термопар карбид кремния — карбид бора, развивающих при 2000 °С т. э. д. с. до 600 мкВ/град.

Кварцевое стекло (SiO_2) — незаменимый материал для получения высокочистых полупроводниковых веществ. Это стекло имеет ничтожно малый температурный коэффициент линейного расширения, отличается высокой огнеупорностью, кислотостойкостью. Пленки, получающиеся при окислении кремния, также представляют собой кварцевое стекло. Они служат основным маскирующим и изолирующим средством при создании интегральных схем, а в МОП (металл — оксид — полупроводниковая структура)-структурах также выполняет роль активных элементов твердой схемы. SiO_2 является основным сырьевым материалом в производстве технического кремния.

Некоторые соединения кремния с переходными металлами используются при создании сверхпроводящих материалов.

Кремний входит в состав многих сплавов железа и цветных металлов, придавая им коррозионную стойкость, высокие литейные и механические свойства.

4.3. ГЕРМАНИЙ [1—35, 156—158, 162—167]

Общие сведения и методы получения

Германий (Ge) — элемент серовато-белого цвета в компактном состоянии и серого в диспергированном. Существование и свойства этого элемента предсказаны в 1871 г. Д. И. Менделеевым, который назвал его экасилицием. Новый элемент был открыт А. Винклером в 1886 г. во Фрайберге (Германия) в минерале аргиродите $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ и назван германием в честь родного ученого. Практический интерес к этому элементу возник в период второй мировой войны в связи с развитием полупроводниковой электроники. Начало промышленного производства германия относится к 1945—1950 гг.

Содержание германия в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Основное количество элемента находится в рассеянном состоянии в силикатах, сульфидах и минералах, представляющих собой сульфосоли. Известно несколько минералов типа сульфосолей с высоким содержанием германия, которые не имеют промышленного значения: аргиродит — Ag_8GeS_6 (5—7 %), германит $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Ca}, \text{Zn})(\text{As}, \text{S})_4$ (6—10 %), реннерит $(\text{Cu}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Sn})(\text{S}, \text{As})_4$ (6,37—7,8 %). Источниками получения германия являются сульфидные руды, а также малометаморфизированные угли и некоторые железные руды (до 0,01 % Ge).

В зависимости от состава исходного сырья применяют различные способы его первичной обработки:

- выщелачивание серной кислотой с последующим выделением германия из растворов;
- сульфатизирующий обжиг материалов;
- возгонка сульфида GeS или монооксида GeO в восстановительной среде;
- сульфатизирующий обжиг материала;
- восстановительная плавка в присутствии меди или железа;
- экстракция;

— ионообменная сорбция.

Германиевые концентраты могут быть выделены из растворов следующими способами:

— осаждение в виде малорастворимых соединений;

— соосаждение с гидратами железа, цинка, с сульфидами цинка, меди и т. д.;

— осаждение из сернистых растворов на цинковой пыли (цементация).

С целью получения четыреххлористого германия германиевые концентраты обрабатывают концентрированной соляной кислотой в токе хлора. Образующийся тетрахлорид германия (GeCl_4) отгоняют от хлоридов металлов, имеющих более высокие температуры кипения. В результате гидролиза очищенного четыреххлористого германия получают диоксид германия GeO_2 . Элементарный германий получают восстановлением очищенного и просушенного диоксида чистым водородом. Восстановленный германий подвергают дальнейшей очистке от примесей фракционной кристаллизацией. Из высокочистого германия методом зонной плавки или по способу Чохральского выращивают монокристаллы с заданными электрофизическими свойствами. Промышленность выпускает поли- и монокристаллический германий. Поликристаллический (зонноочищенный) германий изготавливают трех марок: ГПЗ-1, ГПЗ-2 и ГПЗ-3 по ГОСТ 16154—80.

Германий марки ГПЗ-1 предназначен для получения монокристаллического нелегированного и легированного германия, а также специальных целей, марки ГПЗ-2 — для получения монокристаллического легированного германия и других целей, марки ГПЗ-3 — для получения сплавов и заготовок для оптических деталей. Германий поставляется в виде слитков в форме сегмента, каждый из которых упаковывают в полиэтиленовый пакет. Слиток в полиэтиленовой упаковке помещают в картонную или пластмассовую тару и уплотняют мягкой прокладкой, обеспечивающей сохранность его при транспортировке и хранении. Доставка осуществляется любым видом крытого транспорта.

Германий монокристаллический выпускается по ГОСТ 16153—70. Монокристаллы германия выпускают электронного типа проводимости, легированные сурьмой, и дырочного типа проводимости, легированные галлием. Ориентация слитков [111].

Условия поставки и хранения монокристаллов германия такие же, как и для зонноочищенного поликристаллического германия.

Физические свойства

Атомные характеристики Атомный номер 32, атомная масса 72,59 а.е.м., атомный объем $13,64 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,139 нм, ионный радиус Ge^{2+} 0,065 нм, Ge^{4+} 0,044 нм. Электронное строение свободного атома германия $4s^2p^2$. Потенциалы ионизации I (эВ): 7,88; 15,93; 34,21. Электроотрицательность 2,0. Кристаллическая решетка германия — кубическая типа алмаза с периодом $a=0,5657$ нм. Энергия кристаллической решетки 328,5 мкДж/кмоль. Координационное число 4. Каждый атом германия окружен четырьмя соседними, расположенными на одинаковых расстояниях в вершинах тетраэдра. Связи между атомами осуществляются спаренными валентными электронами. При высоких давлениях (13,0 ГПа) германий может перейти в тетрагональную сингонию с параметрами: $a=0,593$ нм, $c=0,698$ нм, $c/a=1,18$.

Изотопный состав германия:

Массовое число	70	72	73	74	76
Распространенность в природе, %	20,55	27,37	7,67	36,74	7,67

Радиоактивные изотопы германия:

Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения, МэВ
65	90 с	β^+ —
66	8,7 с	β^+ —
67	1200 с	β^+ , 3, 4
68	250 сут	K -з*
69	40 лет	K -з; β^+
71	11,4 сут	K -з
75	82 мин	β^-
77	11 лет	β^- , 2,7; 2,9; γ 0,159; 0,214
78	1,5 года	β^- , 0,9

* K -з — K -захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $2,8 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Работа выхода электронов монокристаллического германия: $\phi = 4,75 \div 4,95 \text{ эВ}$ (111) (образец n -типа), $\phi = 4,80 \text{ эВ}$ (111) (образец p -типа).

Плотность. Плотность германия, определенная рентгеновским методом, $\rho = 5,324 \text{ Мг/м}^3$, пикнометрическим $\rho = 5,3234 \text{ Мг/м}^3$ (298 К). Уменьшение объема при плавлении 5,5 %.

Плотность ρ германия в жидкой фазе:

$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ Мг/м}^3$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ Мг/м}^3$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ Мг/м}^3$
1218	5,51	1283	5,46	1573	5,31
1251	5,49	1403	5,41	1673	5,26
				1873	5,17

Электрические и магнитные свойства. Удельное электрическое сопротивление монокристаллического высокочистого германия при 298 К $\rho = 0,48 \div 0,60 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ поликристаллического германия при различных температурах:

$T, \text{ К} \dots$	293	593	1273
$\rho, \text{ Ом} \cdot \text{м} \dots$	0,65	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$\sigma, \text{ См/м} \dots$	1,54	$1,47 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^4$

Температурный коэффициент электрического сопротивления при 273 К $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Относительное изменение электрического сопротивления германия высокой чистоты в зависимости от давлении P :

P, МПа	$\Delta \rho/\rho$		P, МПа	$\Delta \rho/\rho$	
	303 К	348 К		303 К	348 К
196	+0,0261	+0,0287	785	+0,1297	+0,1434
392	+0,0566	+0,0610	981	+0,1761	+0,1966
587	+0,0911	+0,0981	1177	+0,2283	+0,2609

Удельная электрическая проводимость германия σ в жидкой фазе:

T, К	1218	1233	1251	1268	1363	1403	1573
σ , МСм/м	1,52	1,51	1,66	1,6	1,51	1,33	1,12

Абсолютный коэффициент т.э.д.с. $e = +600 \div 800$ мкВ/К при 298 К. Т.э.д.с. по отношению к платине при температуре горячего спая 173,16 К $E = -26620$ мкВ, при 373,16 К $E = +33900$ мкВ (температура холодного спая 273 К).

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. германия e в жидкой фазе:

T, К	1233	1243	1251	1268	1283	1363
e , мкВ/К	-3,8	-0,5	-1,7	-2,7	-5,7	-1,1

Постоянная Холла R:

T, К	293	500	1000	1213—1283
R, м ³ /Кл	+10 ⁻¹	+10 ⁻⁴	-0,3 · 10 ⁻⁷	-0,36 · 10 ⁻¹⁰

Ширина запрещенной зоны: при $T=0$ К $\Delta E_0 = 0,785$ эВ; при $T=300$ К $\Delta E = 0,66$ эВ, в зависимости от температуры $dE/dT = -4,4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, в зависимости от давления $dE/dP = -0,51 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па.

Эффективная масса электронов $m_n^* = 1,58m_0$, эффективная масса дырок $m_p^* = 0,379m_0$.

Подвижность электронов $\mu_n = 0,38 \div 0,39$ м²/(В·с), подвижность дырок $\mu_p = 0,18 \div 0,19$ м²/(В·с).

Концентрация носителей тока электронов и дырок 10^{18} м⁻³.

Собственная концентрация носителей электронов $1,76 \cdot 10^{16}$ Т^{3/2} e^{-0,78/2kT}.

Диэлектрическая постоянная статическая (низкочастотная) $\epsilon_s = 15,8 \div 16$.

Критическое давление, необходимое для перевода германия в металлическое состояние, 11,772 ГПа.

Магнитная восприимчивость в твердой фазе $\chi = (1,434 \pm 0,004) \cdot 10^{-9}$.

Магнитная восприимчивость в жидкой фазе:

T, К	$\chi \cdot 10^9$	T, К	$\chi \cdot 10^9$	T, К	$\chi \cdot 10^9$
1218	-0,088	1268	-0,092	1403	-0,092
1233	-0,090	1283	-0,092	1458	-0,092
1243	-0,091	1363	-0,092		

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл}=937^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип}=2847^\circ\text{C}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}=443$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп}=4700$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл}=5223$ кДж/кг. Характеристическая температура $\theta_D=406$ К.

Молярная энтропия s° при различных температурах:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	15 000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	31,09	43,81	62,55	100,59
$T, \text{ К}$	2000	2500	3000	
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	109,03	115,56	120,92	

Давление пара p в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	1092	1230	1422
$p, \text{ Па}$	$12,95 \cdot 10^{-7}$	$12,95 \cdot 10^{-5}$	$12,95 \cdot 10^{-3}$

Продолжение

$T, \text{ К}$	1687	2075
$p, \text{ Па}$	$12,95 \cdot 10^{-3}$	$12,95 \cdot 10$

Удельная теплоемкость при 298 К $c_p=322,66$ кДж/(кг·К).

Теплопроводность λ (кристалл n -типа):

$T, \text{ К}$	273	370	750	900	1210	1350	1500
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	60,7	50,25	33,7	26,0	25,0	26,7	28,0

Теплопроводность λ (кристалл p -типа):

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
0,6	0,01	80	320	300	57
7	135	120	180	500	33,0
10	170	160	120	800	18,0
40	760	200	100		

Температурный коэффициент линейного расширения при 298 К $\alpha=5,75 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, в интервале 73—273 К $\alpha=4,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, в интервале 273—533 К $\alpha=5,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Коэффициент самодиффузии (преэкспоненциальный множитель) германия $D_0=(10,8 \pm 2,4) \cdot 10^{-4} e^{-3,02/kT} \text{ м}^2/\text{с}$, монокристаллического германия в интервале 1053—1203 К $D_0=7,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Энергия активации $E=286,8$ кДж/моль.

Параметры взаимной диффузии — преэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E (образующаяся фаза — твердый раствор):

Диффундирующий элемент	T, К	D_0 , м ² /с	E, кДж/моль
H	—	$2,72 \cdot 10^{-7}$	36,43
Li	973—1173	$1,3 \cdot 10^{-6}$	44,80
Be	993—1197	$0,5 \cdot 10^{-4}$	238,65
B	973—1173	$1,6 \cdot 10^5$	439,65
O	—	$0,17 \cdot 10^{-4}$	123,6
P	973—1173	$2,5 \cdot 10^{-4}$	238,65
Ti	1073—1203	0,17	327,4
Ti	373—488	$2,9 \cdot 10^{-7}$	69,92
Fe	1042—1203	$0,13 \cdot 10^{-4}$	104,67
Co	973—1173	$0,16 \cdot 10^{-4}$	108,02
Ni	973—1173	$0,8 \cdot 10^{-4}$	86,67
Cu	973—1173	$1,9 \cdot 10^{-8}$	17,58
Zn	973—1173	$5,7 \cdot 10^{-6}$	240,74
Ga	973—1173	$40 \cdot 10^{-4}$	72,2
As	973—1173	$6,3 \cdot 10^{-4}$	232,79
Ag	1003—1233	$4,4 \cdot 10^{-6}$	96,3
In	973—1173	$3 \cdot 10^{-6}$	232,37
Sn	973—1173	$1,7 \cdot 10^{-6}$	182,96
Sb	973—1173	$4,0 \cdot 10^{-4}$	232,8
Te	1043—1173	$6,0 \cdot 10^{-4}$	234,46
Ta	1023—1173	$2,5 \cdot 10^{-10}$	111,79
Au	—	$2,25 \cdot 10^{-2}$	240,74

Кинематическая вязкость ν жидкого германия:

T, К	$\nu \cdot 10^6$, м ² /с	T, К	$\nu \cdot 10^6$, м ² /с	T, К	$\nu \cdot 10^6$, м ² /с
1218	0,135	1251	0,122	1363	0,106
1233	0,131	1268	0,119	1403	0,101
1243	0,124	1283	0,116	1458	0,098

Поверхностное натяжение при 1233 К $\sigma = 600$ мН/м.

Энергия дефекта упаковки кубической сингонии (алмаз) 90 мДж/м².

Оптические свойства. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D):

λ , мкм	n_D , %	Угол падения	λ , мкм	n_D , %	Угол падения
0,062	5	20	0,155	52	20
0,082	32	20	0,365	50	0
0,124	48	20	0,365	100	90

Примечание. Отражательную способность определяли на пленочных образцах.

Показатель преломления n монокристалла в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	0,412	0,495	0,620	2,0—10,0	70—330
n	3,7	4,0	5,2	4,1—4,0	4,0

Показатель преломления германия n , определенный на пленочных образцах:

λ , мкм	0,012—0,041	0,240	0,620	1,2	2,0	4,0	7,0
n	0,9	1,2	4,8	4,7	4,3	4,2	4,0

Показатель поглощения χ , определенный на пленочных образцах:

λ , мкм	0,012—0,031	0,248	0,495	0,620
χ	0,4	4,3	2,6	1,5

Показатель χ поглощения монокристалла германия:

λ , мкм	0,412	0,435	0,546	0,620
χ	2,3	2,7	1,75	1,2

Коэффициент α поглощения монокристалла германия:

λ , мкм	1,3	1,5	2,0	2,5—6,0
$\alpha \cdot 10^{-6}$, м ⁻¹	0,6	0,15	0,08	0,02

Механические свойства

Твердость (по Кнуппу) при различных температурах:

t , °C	H_K , МПа	t , °C	H_K , МПа	t , °C	H_K , МПа
600	1727	800	491	930	294
650	1472	850	363	940	285
700	814	900	314	950	235
750	785	910	265		

Временное сопротивление $\sigma_B^{сж}$ и укорочение ϵ при сжатии:

t , °C	$\sigma_B^{сж}$, МПа	Характер разрушения
20	67,7	Хрупкий
400	59,8	»
700	65,7	»
800	63,8	»
900	121,6 ($\epsilon=12,5\%$)	Не разрушился*
940	191,1 ($\epsilon=23\%$)	То же

* Доведен до появления первой трещины.

Механические свойства монокристаллического германия [111] при растяжении:

$t, ^\circ\text{C}$	550—600	700
σ_n МПа	—	102
$\delta, \%$	1—2	35

Примечание Чистота монокристалла характеризуется удельным электросопротивлением от $2 \cdot 10^{-2}$ до 0,2 Ом·м.

Коэффициенты упругости монокристаллов:

$t, ^\circ\text{C}$	Коэффициент упругости, ГПа			$t, ^\circ\text{C}$	Коэффициент упругости, ГПа		
	c_{11}	c_{12}	c_{44}		c_{11}	c_{12}	c_{44}
—200	131,5	49,5	684	200	126,5	47,6	65,8
0	129,3	48,5	67,2	300	125,1	47,2	65,1

Химические свойства

В соединениях германий проявляет степень окисления +2 и +4, реже +1 и +3. Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Ge} - 2e \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+}$ $\varphi_0 = -0,45$ В.

В атмосфере сухого воздуха германий покрывается тонким слоем оксидов толщиной около 2 нм, но не изменяет при этом своего цвета. Во влажном воздухе германий, особенно поликристаллический, постепенно тускнеет. Заметное окисление начинается при 500 °С.

В ряду напряжений германий располагается после водорода — между медью и серебром. Германий не взаимодействует с водой и не растворяется в разбавленной и концентрированной соляной кислоте. Растворяется в горячей концентрированной серной кислоте с образованием $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ и выделением SO_2 . При взаимодействии с азотной кислотой образует осадок диоксида германия $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Хорошо растворяется в царской водке и смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Лучшим растворителем для германия является щелочной раствор пероксида водорода. Быстро растворяют германий расплавленные едкие щелочи. При этом образуются германаты щелочных металлов, гидролизующиеся водой.

Диоксид GeO_2 может быть получен прокаливанием германия на воздухе, прокаливанием сульфидов, растворением элементарного германия в 3 %-ном пероксиде водорода в платиновом тигле с последующим выпариванием раствора и прокаливанием остатка. GeO_2 существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной α с тетрагональной решеткой (1123 °С) и высокотемпературной β с гексагональной решеткой (выше 1123 °С). Температура плавления GeO_2 1725 °С. При плавлении образуется прозрачный расплав. Диоксид германия растворяется в воде с образованием германиевой кислоты H_2GeO_3 , легко переводится в раствор щелочами с образованием солей германиевой кислоты — германатов. При действии пероксида водорода на концентрированные растворы германатов получают соли надгерманиевых кислот, образующие кристаллогидраты, например $\text{Na}_2\text{GeO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Оксид GeO образуется при прокаливании германия с ограниченным доступом воздуха или как промежуточный продукт при восстановлении диоксида. GeO метастабилен и легко возгоняется выше 700 °С. Растворимость кислорода в германии описывается уравнением: $\lg C_{\text{max}} = 2,70 - 6050/t$ (580—800 °С). Растворенный и расположенный в междоузлиях

монокристаллического германия кислород является электронейтральным и вызывает инфракрасную абсорбцию при 11,7 мкм. Методом инфракрасной абсорбции установлено образование пар кислорода с углеродом в монокристаллах германия.

Имеется несколько соединений германия с водородом. Установлено существование GeH — темного, легко взрывающегося порошка. Известны также соединения типа германов Ge_nH_{2n+2} (например, Ge_2H_4 , Ge_2H_6), которые при малых значениях n являются летучими. Моногерман GeH_4 — бесцветный газ с температурой кипения 88,9 °С. Дигерман и тригерман при комнатной температуре и обычном давлении существуют в жидкой фазе. Растворимость водорода в германии при 800 °С не превышает $1,5 \cdot 10^{-7} \%$ (ат.).

Углерод практически нерастворим в германии. В жидком германии вблизи температуры плавления растворимость углерода оценивается в 0,23 % (ат.). По данным различных авторов определена концентрация углерода в монокристаллическом германии от $7 \cdot 10^{-4}$ до $5,2 \cdot 10^{-3} \%$.

При нагреве германия до 700—750 °С в азоте или NH_3 образуются Ge_3N_4 и Ge_3N_2 . Нитрид германия Ge_3N_2 представляет собой темно-коричневые кристаллы, легко подвергающиеся гидролизу. Термический распад на элементы начинается при 500 °С. Более стабилен нитрид Ge_2N_4 , который разлагается выше 1000 °С.

Непосредственное взаимодействие германия с галогенами начинается около 250 °С. Наибольшее практическое значение имеет тетрахлорид $GeCl_4$ — основной промежуточный продукт при получении полупроводникового германия. С иодом германий образует иодид GeI_4 — вещество желтого цвета с температурой плавления 146 °С и температурой кипения 375 °С. GeI_4 используется для получения высокочистого германия методом транспортных реакций. Галогениды неустойчивы к воде.

Из соединений с серой известен дисульфид GeS_2 , который выделяется из сильноокислых растворов солей четырехвалентного германия при пропускании интенсивного тока сероводорода. Кристаллический GeS_2 представляет собой белые чешуйки с перламутровым блеском, расплав застывает в янтарно-желтую прозрачную массу и обнаруживает полупроводниковые свойства. Температура плавления GeS_2 — 825 °С. Моносульфид германия GeS существует в аморфном и монокристаллическом состояниях. Кристаллический GeS темно-серого цвета, плавится при 615 °С. Все халькогениды германия (сульфиды, селениды и теллуриды) обнаруживают полупроводниковые свойства. С фосфором германий дает соединение GeP .

Большинство систем германий — металл относится к эвтектическому типу. Ниже приведены эвтектические температуры, разности между температурами плавления и эвтектической температурой, а также состав эвтектик в системах германий — металл:

Элемент	$T_{пл}, ^\circ C$	ΔT	X_e	Элемент	$T_{пл}$	ΔT	X_e
Al	697	236	0,28	Sb	590	40	0,18
Ga	30	0,007	$5 \cdot 10^{-5}$	Bi	571	0,05	$2 \cdot 10^{-4}$
In	157	0,2	$5 \cdot 10^{-4}$	Cu	644	434	0,26
Tl	304	0,3	$4 \cdot 10^{-4}$	Ag	654	310	0,25
Sn	232	0,9	0,003	Au	356	707	0,27
Pb	327	0,1	$2 \cdot 10^{-4}$	Zn	398	22	0,044
As	726	78	0,58	Cd	324	1,0	0,002

Растворимость различных металлов в германии при некоторых температурах:

Металл	Растворимость, ат·см ⁻³ , при температурах, °С		Металл	Растворимость ат·см ⁻³ , при температурах, °С	
	450	850		450	850
Al	5,0·10 ²⁰	4,0·10 ²⁰	Cu	—	3,2·10 ¹⁶
Ga	5,1·10 ²⁰	4,2·10 ²⁰	Au	—	7,0·10 ¹⁵
Sn	3,6·10 ²⁰	2,0·10 ²⁰	Zn	1,2·10 ¹⁸	2,3·10 ¹⁸
As	—	6,8·10 ¹⁹	Fe	—	1,5·10 ¹⁵
Sb	4,1·10 ¹⁸	1,4·10 ¹⁸			

При взаимодействии с металлами, особенно переходными (железо, никель, кобальт, марганец), наблюдается образование соединений — германидов. Большинство германидов характеризуется преимущественной металлической связью.

Системы германий — металл характеризуются ограниченной взаимной растворимостью (твердые растворы замещения). При этом растворимость германия в металле больше, чем растворимость соответствующего металла в германии. Единственный элемент, с которым германий образует непрерывный ряд твердых растворов, — кремний. Большинство систем германий — металл характеризуется наличием ретроградного солидуса (со стороны германия).

Технологические свойства

Германий характеризуется сравнительно высокой твердостью, большой хрупкостью и потому не может быть подвергнут холодной обработке давлением. Деформирование возможно при температурах, близких к температуре плавления, и в условиях всестороннего неравномерного сжатия.

С помощью алмазной пилы слиток германия может быть распилен на тонкие пластинки. Поверхность пластин шлифуется тонким корундовым порошком на стекле и полируется на сукне с суспензией из окиси алюминия.

Области применения

Германий играет исключительную роль в радиоэлектронике. Его применяют для изготовления кристаллических выпрямителей (диодов) и кристаллических усилителей (триодов), которые используются в вычислительной технике, телемеханике, радарных установках и т. д.

На основе германия созданы также мощные выпрямители с высоким к. п. д. для выпрямления переменного тока обычной частоты, рассчитанные на силу тока до 10000 А и выше.

Германиевые триоды широко используются для усиления, генерирования или преобразования электрических колебаний.

В радиотехнике получили распространение пленочные сопротивления от 1000 Ом до нескольких мегаом.

Благодаря значительному изменению проводимости под действием излучения германий используется в различных фотодиодах и фотосопротивлениях.

Германий находит применение для изготовления термисторов (при этом используется сильная температурная зависимость электросопротивления германия).

В ядерной технике применяются германиевые детекторы γ -излучения.

Германиевые линзы, легированные золотом, являются неотъемлемой частью приборов инфракрасной техники. Из диоксида германия изготовляют специальные оптические стекла с большим коэффициентом преломления. Германий вводят также в состав сплавов для высокотемпературных термопар.

Значительно увеличивается потребление германия в качестве катализатора в производстве искусственного волокна.

Ряд соединений германия с переходными металлами имеет высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, в частности материалы на основе соединения Nb_3Ge ($T_K \geq 22$ К).

Предполагают, что некоторые органические соединения германия биологически активны: задерживают развитие злокачественных образований, понижают кровяное давление, оказывают обезболивающее действие.

4.4. ОЛОВО [1—35, 50, 162, 167, 169, 170]

Общие сведения и методы получения

Олово (Sn) — серебристо-белый блестящий металл с голубоватым оттенком. Известно с глубокой древности, начало промышленного применения относится к XIV в.

Содержание олова в земной коре $4 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). Всего известно 16 оловосодержащих минералов, представленных оксидами, сульфидами, силикатами, тиостаннатами, боратами, танталитами. Промышленное значение имеют касситерит (оловянный камень) SnO_2 и станнин (оловянный колчедан) $CuS \cdot FeS \cdot SnS_2$.

Олово получают из руд, содержащих касситерит; руды, содержащие олово в виде станнина, в промышленном масштабе не разрабатываются. Руду обогащают методами гравитационного разделения, флотации и магнитной сепарации. Концентрат подвергают предварительной очистке от примесей обжигом (для удаления серы и мышьяка), выщелачиванием соляной кислотой (для удаления железа, висмута, сурьмы, мышьяка) с последующим отделением магнетита и вольфрамита. Очищенный концентрат, содержащий 40—70 % Sn, плавят в смеси с углем и флюсами, получая черновой металл.

Восстановительную плавку ведут в условиях, при которых оксид олова (SnO_2) восстанавливается до металла, а оксид железа (III) — до оксида (II), переходящего в шлак. Из бедных концентратов олово извлекают хлорированием, основанным на летучести хлоридов олова.

Для получения из чернового олова металла стандартных сортовых марок его подвергают рафинированию. Наиболее распространенные методы рафинирования — пирометаллургическое (огневое), вакуумное, электролитическое.

Огневое рафинирование состоит из ряда последовательных операций, в каждой из которых удаляется одна-две примеси. От железа черное олово очищают медленным охлаждением расплава и отфильтрованием выпадающих в осадок интерметаллидов, от меди — добавлением в расплав серы и отделением всплывающих ее сульфидов, от мышьяка и сурьмы — введением в расплав алюминия и удалением всплывающих интерметаллидов $AlSb$ и $AlAs$, от свинца — присадкой хлористого олова, которое взаимодействует со свинцом, образуя удаляемый хлористый

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, %, ОЛОВА (ПО ГОСТ 860—75)

Примеси, не более

Марка	Sn, не менее	Примеси, не более										сумма определя емых примесей
		As	Fe	Cu	Pb	Bi	Sb	S	Zn	Al		

Высшая категория качества

ОВЧ-000	99,999	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
O1пч	99,915	0,01	0,009	0,01	0,025	0,01	0,015	0,008	0,002	0,002	0,085
O1	99,900	0,01	0,009	0,01	0,04	0,015	0,015	0,008	0,002	0,002	0,1
O2	99,565	0,015	0,02	0,03	0,25	0,05	0,05	0,016	0,002	0,002	0,435

Первая категория качества

O1пч	99,915	0,01	0,009	0,01	0,025	0,01	0,015	0,01	—	—	0,085
O1	99,900	0,01	0,009	0,01	0,04	0,015	0,015	0,01	—	—	0,1
O2	9,565	0,015	0,02	0,03	0,25	0,05	0,05	0,02	—	—	0,435
O3	98,49	0,03	0,02	0,10	1,0	0,06	0,02	0,02	—	—	1,51
O4	96,43	0,05	0,02	0,10	3,0	0,10	0,3	0,02	—	—	3,51

Примечания. 1 По требованию потребителя массовая доля висмута в олове марки O1 должна быть не более 0,01 %
2. По согласованию потребителя с изготовителем в олове марок O1 и O2 первой категории допускается массовая доля свинца до 3 %.

3 В олове марки ОВЧ, помимо указанных примесей, содержатся также $5 \cdot 10^{-5}$ % Ga; $5 \cdot 10^{-6}$ % Ag; $1 \cdot 10^{-5}$ % Au; $1 \cdot 10^{-5}$ % Co; $1 \cdot 10^{-5}$ % Ni; $1 \cdot 10^{-5}$ % In.

свинца. Огневым рафинированием получают металл марки О1, повторением цикла рафинирования — металл марки О1пч.

Вакуумная дистилляция позволяет наиболее эффективно удалять свинец, висмут, а также заметное количество алюминия, кальция, индия.

При электролитическом рафинировании достигается высокое прямое извлечение олова в катодный металл, основная масса примесей концентрируется при этом в одном продукте — шламе. Олово высокой чистоты (99,999 %) получают зонной плавкой в кварцевых или графитовых кюветах.

Химический состав выпускаемых промышленностью марок олова по ГОСТ 860—75 — см. табл. на с. 224

Олово всех марок изготавливают в виде чушек, олово марки ОВЧ-000 — также в слитках, в виде прутков, а марок О1пч и О1 — в виде блоков, пригодных для механизированной транспортировки. Олово следует хранить в закрытом помещении при температуре не ниже 12 °С. В случае обнаружения на олове признаков «оловянной чумы» все слитки направляют на переплавку.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 50, атомная масса 118,69 а. е. м, атомный объем $16,29 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,158 нм, ионный радиус Sn²⁺ 0,093 нм, Sn⁴⁺ 0,071 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома олова 5s² 5p². Электроотрицательность 1,8. Природное олово состоит из десяти изотопов: ¹¹²Sn (0,95 %), ¹¹⁴Sn (0,65 %), ¹¹⁵Sn (0,34 %), ¹¹⁶Sn (14,24 %), ¹¹⁷Sn (7,57 %), ¹¹⁸Sn (24,01 %), ¹¹⁹Sn (8,58 %), ¹²⁰Sn (32,97 %), ¹²²Sn (4,71 %), ¹²⁴Sn (5,98 %). Последний изотоп слабо радиоактивен. Известно более десяти искусственных радиоактивных изотопов олова.

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
102	0,167 сут	117 <i>m</i> *	14 сут	124	136 сут
109	1080 с	119 <i>m</i>	250 сут	125 <i>m</i>	570 сут
110	0,171 с	121 <i>m</i>	400 сут	125	9,9 сут
111	2100 с	121	1,05 сут	126	3000 с
113	118 сут	123	2370 с	127	5400 с

* *m* — метастабильное состояние ядра.

Потенциалы ионизации атомов *I* (эВ): 7,332; 14,63; 30,7 эВ.

Сродство атома олова к электрону составляет 1,8 эВ, работа выхода электрона $\phi = 4,38$ эВ. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $6,25 \cdot 10^{-29}$ м².

Олово полиморфно, ниже температуры 13,2 °С существует α -модификация (серое олово) с кубической решеткой типа алмаза и периодом решетки $a = 0,65043$ нм, выше температуры 13,2 °С устойчива β -модификация (белое олово) с тетрагональной решеткой, имеющей периоды $a = 0,58312$ нм, $c = 0,31814$ нм, $c/a = 0,546$. Энергия кристаллической решетки 302 мкДж/кмоль. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается резким уменьшением плотности, в результате чего значительно (на 25,6 %) увеличивается удельный объем металла и он рассыпается в серый порошок. Это превращение имеет наибольшую скорость при -33 °С, резко

ускоряясь в присутствии «зародышей» α -Sn, поэтому его и называли «оловянной чумой».

Плотность ρ белого олова при комнатной температуре $7,295 \text{ Мг/м}^3$, серого $5,846 \text{ Мг/м}^3$.

Плотность олова при повышенных температурах:

$T, \text{ К}$	682	796	847	977
$\rho, \text{ Мг/м}^3$	6,834	6,761	6,729	6,640

При 499 К плотность твердого олова $\rho=7,184 \text{ Мг/м}^3$, жидкого $\rho=6,980 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление монокристаллического белого олова при 273 К составляет $\rho_{\parallel c}=0,0909 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$, $\rho_{\perp c}=0,1308 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. У поликристаллического олова высокой чистоты $\rho=0,115 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$, обычной чистоты $0,128 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$.

Удельное электрическое сопротивление ρ :

$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$
89	0,034	364,5	0,182	1023	0,6122
195	0,088	473	0,203	1273	0,636
273	0,101	498	0,220	1773	0,805
293	0,128	508 (ж)	0,476		

Удельная электрическая проводимость:

$T, \text{ К}$	113	293	773	1273	1773
$\sigma, \text{ МСм/м}$	28,6	8,85	1,83	1,47	1,24

Изменение удельного электросопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв}=2,11$.

Температурный коэффициент электрического сопротивления олова при 273—373 К $\alpha=4,5\cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, при 273 К $4,26\cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, а для жидкого $0,565\cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ (505—1273 К). При 3,722 К олово переходит в сверхпроводящее состояние. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. олова в твердой фазе при 273 К $e=+0,1 \text{ мкВ/К}$, в жидкой $e=-1,2 \text{ мкВ/К}$, для монокристалла $e=-0,7 \text{ мкВ/К}$ (Sn||оси c) и $e=-1,5 \text{ мкВ/К}$ (Sn \perp c). Постоянная Холла при комнатной температуре $R=-0,048\cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$, при 523—573 К $R=-0,47\cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}}=1,43$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,6 кэВ.

Олово парамагнитно. Удельная магнитная восприимчивость χ в зависимости от температуры:

— для β -Sn

$T, \text{ К}$	293	473	523	653	748
$\chi \cdot 10^9$	0,026	0,0270	0,0361	0,0362	0,0362

— α -Sn

$T, \text{ К}$	100	150	200	250	280
$\chi \cdot 10^9$	-0,267	-0,273	-0,289	-0,303	-0,312

— для монокристалла β -Sn при 293 К $\chi_{\parallel c}=0,0241\cdot 10^{-9}$, $\chi_{\perp c}=0,0270\cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления олова $t_{пл} = 232^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип} = 2270^\circ\text{C}$, характеристическая температура белого олова $\theta_D = 200\text{ K}$, серого 212 K. Удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 59,56\text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 2446,7\text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации при 298 K $\Delta H_{субл} = 2546\text{ кДж/кг}$, теплота фазового перехода при 291 K $2,5\text{ кДж/моль}$.

Молярная энтропия олова s° в зависимости от температуры:

$T, \text{ K}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	51,46	66,44	101,82	114,22

Продолжение

$T, \text{ K}$	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	123,00	129,83	23,40

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

$T, \text{ K}$	298	500	1000	1500
$\Phi_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	51,46	54,72	73,48	85,16

Продолжение

$T, \text{ K}$	2000	2500	3000
$\Phi_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	93,57	100,19	107,39

Удельная теплоемкость белого олова $c_p = 222\text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$, серого $217\text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ (при 298,15 K и давлении 0,1013 МПа), при том же давлении и температурах 1 K, 6 K и 10 K она равна 0,071; 5,32; 33,9 Дж/(кг·K) соответственно.

При других температурах удельная теплоемкость олова c_p изменяется следующим образом:

$T, \text{ K}$	$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$		$T, \text{ K}$	$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	
	$\beta\text{-Sn}$	$\alpha\text{-Sn}$		$\beta\text{ Sn}$	$\alpha\text{-Sn}$
20	—	32,43	250	219,98	214,0
40	107,84	76,50	400	244,67	244,67
80	172,71	143,48	600	257,3	257,3
150	206,25	191,76	1000	257,3	257,3

Температурный коэффициент линейного расширения α :

$T, \text{ K}$	273	273—373	273—473
$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$	21	26,2	31,6

Температурный коэффициент объемного расширения β жидкого олова при давлении 0,1013 МПа в зависимости от температуры:

$T, \text{ K}$	505—673	673—973	505—1873
$\beta \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	0,106	0,105	0,10

Теплопроводность λ олова в зависимости от температуры:

$T, \text{ K}$	113	173	293	373	505	573	673	773
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	80,4	74	65	60	34,3	33,8	33,1	32,5

Температуропроводность a олова в зависимости от температуры:

T, K	700	1000	1300
$a \cdot 10^6, m^2/c$	17,0	16,8	16,6

Давление паров p олова в зависимости от температуры:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
855	$1,33 \cdot 10^{-8}$	1179	$1,33 \cdot 10^{-3}$	1890	$1,33 \cdot 10^2$
905	$1,33 \cdot 10^{-7}$	1275	$1,33 \cdot 10^{-2}$	2155	$1,33 \cdot 10^3$
961	$1,33 \cdot 10^{-6}$	1387	$1,33 \cdot 10^{-1}$	2518	$1,33 \cdot 10^4$
1024	$1,33 \cdot 10^{-5}$	1521	1,33	2995	$10,3 \cdot 10^4$
1096	$1,33 \cdot 10^{-4}$	1685	13,3		

Давление пара при температуре плавления $57,72 \cdot 10^{-22}$ Па.

Поверхностное натяжение жидкого олова при 505 К $\sigma = 554$ мН/м, поверхностная энергия $\nu = 704$ мДж/м².

Динамическая вязкость η в зависимости от температуры:

T, K	$\eta, mPa \cdot c$	T, K	$\eta, mPa \cdot c$	T, K	$\eta, mPa \cdot c$
505	1,81	873	1,04	1173	0,84
573	1,54	973	0,95	1273	0,80
673	1,30	1073	0,89	1473	0,76
773	1,14	1123	0,86	1573	0,74

Параметры диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E):

Направление диффузии

Поликристалл, по объему

\perp оси c

\parallel оси c

T, K

403—528

433—500

433—500

$D_0 \cdot 10^4, m^2/c$

0,78

10,7

7,7

$E, kДж/моль$

93,5

105

107,2

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) полированного олова в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \mu m$	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0	12,0
n_D	54	61	72	81	84	85

Показатель преломления n поликристаллического олова в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \mu m$	0,257	0,298	0,398	0,502	1,62
n	1,117	1,037	0,176	0,780	1,243

Показатель поглощения χ поликристаллического олова в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \mu m$	0,257	0,298	0,398	0,505	0,62
χ	3,333	2,762	1,906	3,575	4,789

Полная излучательная способность (интегральный коэффициент излучения) олова ϵ_T 0,043 (при 300 К) и 0,05 (при 375 К).

Механические свойства

Модуль нормальной упругости E олова в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	-180	0	100	300
$E, \text{ГПа}$	65,0	55,0	48,0	36,0

Модуль сдвига $G=16,8\div 18,1$ ГПа, предел упругости $\sigma_y=1,5$ МПа, предел текучести литого олова $\sigma_{0,2}=12$ МПа, временное сопротивление при растяжении литого олова $\sigma_B=19\div 21$ МПа, отожженного 17 МПа, сопротивление срезу (литого) $\tau_{ср}=20$ МПа, относительное удлинение литого олова $\delta=45\div 60$ %, отожженного 80—90 %. Временное сопротивление при сжатии $\sigma_B^{сж}=13,7$ МПа. Твердость по Бринеллю литого олова $HV=49\div 51$ МПа; деформированного $HV=75$ МПа (при 20 °С), а отожженного при 50 °С в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	50	177	210
$HV, \text{МПа}$	60	41	18	14

По данным ряда работ, выше 170 °С олово становится хрупким.

Свойства олова чистотой 99,8 % в зависимости от температуры испытания:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$HV, \text{МПа}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$HV, \text{МПа}$
20	27,5	40	74	76	150	6,5	41	97	25
50	17,5	45	72	60	180	4,5	10	12	18
100	10,5	45	84	41	207	2,5	0	0	14

Высокотемпературная хрупкость олова вблизи температуры плавления обусловлена примесями.

Механические свойства олова высокой чистоты (марки ОВ4000) в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	100	160	220
$\sigma_B, \text{МПа}$	14,7	11,4	7,3	1,9
$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	6,0	6,0	4,0	1,0
$\delta, \%$	65	64	55	52

Механические свойства литого олова чистотой 99,74 % при низких температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	17	-196	-253
$\sigma_B, \text{МПа}$	36	71	73
$\delta, \%$	29	4	0,6
$\psi, \%$	91	4	0

Олово высокой чистоты сохраняет хорошую пластичность ($\delta=100$ %) даже при низких температурах.

Коэффициент Пуассона олова $\nu=0,330$. Сжимаемость $\kappa=1,94 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, скорость распространения звука в олове равна 2500 и 2270 м/с при 281 и 505 К соответственно.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +2 и +4. Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Sn} - 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ $\varphi_0 = -0,136$ В, окислительно-восстановительный потенциал +0,15. Электрохимический эквивалент олова составляет 0,61388 мг/Кл (степень окисления +2); 0,30833 мг/Кл (степень окисления +4).

В атмосферных условиях олово устойчиво, скорость коррозии в закрытом помещении 0,0004 г/(м²·сут), в промышленной атмосфере 0,0067 г/(м²·сут), в морской атмосфере 0,011 г/(см²·сут).

В мягкой пресной и дистиллированной воде олово не корродирует, в жесткой воде при pH=7,4 и 8,6 скорость коррозии соответственно равна 0,001 и 0,0045 г/(м²·сут). В минеральных и галогеноводородных кислотах олово в присутствии кислорода и при повышенной температуре корродирует быстро. Плавиковая и цианисто-водородная (синильная) кислоты действуют на олово медленно; в лимонной и уксусной кислотах при концентрации их ~0,75 % и комнатной температуре скорость коррозии 0,05—0,1 г/(м²·сут). В молочной и масляной кислотах концентрацией ~1 % при комнатной температуре коррозия незначительна. Олеиновая, стеариновая и щавелевая кислоты сильно действуют на олово при высоких температурах. Коррозия олова под воздействием фруктовых соков при комнатной температуре составляет 0,1—2,5 г/(м²·сут), при температуре кипения возрастает более чем в 10 раз. Смазочные масла, бензин, керосин на олово практически не влияют. Олово сильно корродирует в хлоре, бrome и иоде при комнатной температуре, а во фторе при температуре выше 100 °С.

Разбавленные соляная и серная кислоты слабо взаимодействуют с оловом. В концентрированных растворах этих кислот, особенно при нагреве, олово быстро растворяется.

При взаимодействии олова с соляной кислотой образуется хлорид олова (II), а с серной — сульфат олова (IV). С азотной кислотой олово взаимодействует тем интенсивнее, чем выше концентрация кислоты и температура; в случае разбавленной кислоты образуется нитрат олова (II) $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_2]$, а в случае концентрированной — соединения олова (IV), в основном нерастворимая β-оловянная кислота (H_2SnO_3).

Концентрированные щелочи также растворяют олово, при этом образуются станниты — соли оловянистой кислоты H_2SnO_2 .

На воздухе при комнатной температуре олово не окисляется, благодаря наличию поверхностной пленки SnO_2 . Выше 150 °С окисляемость увеличивается с образованием SnO и SnO_2 .

Оксид олова (II) SnO черного цвета, плотность 6,446 Мг/м³, температура плавления 1040 °С, температура кипения 1425 °С. При нагреве до 400—500 °С SnO легко переходит к оксид олова (IV) SnO_2 . Оксид олова (IV) представляет собой белый порошок плотностью 7,009 Мг/м³; температура плавления около 2000 °С.

Сера, сероводород и сернистый газ образуют с оловом сульфиды SnS , Sn_2S_3 ; SnS_2 .

Сульфид олова (II) SnS получают нагреванием олова с серой и углем примерно до 900 °С. SnS — твердое вещество синевато-черного цвета, плотность 5,080 Мг/м³, температура плавления 880 °С, температура кипения 1270 °С.

Сульфид олова (IV) SnS_2 получают в виде золотисто-желтых пластинок и нагреванием амальгамы олова с серным цветом и хлористым аммонием до ~300 °С, а аморфный — нагреванием в инертном газе аморфного SnS с серой при ~450 °С.

Сульфид олова Sn_2S_3 — синевато-черные кристаллы; выше 640 °С разлагаются на SnS и S.

Хлорид олова (II) SnCl_2 получают растворением олова в концентрированной соляной кислоте; из растворов оно кристаллизуется в виде белых кристаллов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Плотность SnCl_2 $3,950 \text{ Мг/м}^3$; температура плавления 247°C , температура кипения 652°C . Хлорид олова (IV) SnCl_4 — бесцветная жидкость, сильно дымящая на воздухе, температура кипения 114°C , температура плавления -33°C , плотность $2,230 \text{ Мг/м}^3$; хлорид олова (IV) получают действием сухого хлора на жидкое олово.

Другие галогениды Sn (II) и Sn (IV) по способам получения и свойствам во многом сходны с хлоридами.

Гидрид олова SnH_4 можно получить, воздействуя на кислые растворы солей Sn (II) цинком. Это бесцветный ядовитый газ; он сжигается при -52°C , а при комнатной температуре постепенно разлагается на олово и водород.

С азотом и аммиаком олово не реагирует, поэтому карбиды олова получают косвенным путем.

С фосфором олово образует белые кристаллические нерастворимые в воде фосфиды: SnP , SnP_3 , Sn_4P_3 плотностью $6,560$, $4,100$ и $5,181 \text{ Мг/м}^3$ соответственно.

С углеродом, бором, молибденом, осмием, рением и вольфрамом олово не взаимодействует. С алюминием, висмутом, кадмием, галлием, германием, индием, свинцом, кремнием, таллием и цинком образует простые эвтектические смеси. В твердом состоянии заметно растворяются в олове висмут, кадмий, индий, свинец, сурьма и цинк. Многие металлы в твердом олове практически не растворяются, но образуют металлические соединения.

Технологические свойства

Олово хорошо поддается выдавливанию на прутки и проволоку, а также прокатке и ковке. Волочение и вытяжка затруднены, так как олово не упрочняется при комнатной температуре, что приводит к обрывам в местах уменьшенного сечения. При изготовлении фольги для улучшения обрабатываемости давлением добавляют сурьму. Линейная усадка олова $2,7\%$, объемная усадка $2,8\%$, жидкотекучесть 80 см . Обрабатываемость резанием олова удовлетворительная, свариваемость хорошая, возможна пайка мягким припоем.

Рекристаллизация деформированного олова начинается при комнатной температуре; температура рекристаллизации олова при наличии примесей сурьмы, свинца, висмута, меди и алюминия повышается в порядке последовательности перечисления этих элементов.

Области применения

Олово применяют главным образом для производства белой жести, различных припоев, баббитов, предохранительных легкоплавких сплавов, бронз, латуней, для изготовления фольги и типографских сплавов. Олово высокой чистоты используют в полупроводниковой технике.

Олово имеет высокую химическую стойкость, соли его безвредны, поэтому этот металл широко применяют для лужения консервных банок и пищевой посуды. Оксид олова (IV) используют в производстве эмалей и глазурей, для полирования стекла. Оксид олова (II) применяют для получения рубинового стекла. Кристаллическое SnS_2 («сульфидное золото») входит в состав красок, имитирующих позолоту. Олово является основной легирующей добавкой к серебряным сплавам, применяемым в медицине.

Примерные области применения выпускаемых промышленностью марок олова.

- ОВЧ — 000 — для полупроводниковой техники;
- О1пч — для производства консервной жести;
- О1 — для производства жести, изготовления прутков, проволоки, ленты и других изделий, для электротехнических целей и изготовления сплавов и припоев;
- О2 — для изготовления баббитов, сплавов, припоев, оловянного порошка, труб, фольги, лужения кухонной утвари и котлов для варки пищи;
- О3 — для изготовления припоев и солей;
- О4 — для изготовления припоев, баббитов и сплавов, а также модифицирования серого чугуна.

4.5. СВИНЕЦ [1—35, 171—176]

Общие сведения и методы получения

Свинец (Pb) — тяжелый металл темно-серого цвета. Известен с глубокой древности, более 7 тыс. лет. Содержание свинца в земной коре 0,004 % (по массе).

Самородный свинец в природе не найден, также крайне редко встречаются монометаллические свинцовые руды. Наиболее распространены свинцово-цинковые руды, реже встречаются медно-свинцовые. Очень часто свинец входит в состав так называемых полиметаллических руд, которые содержат также цинк, медь, золото, серебро, кадмий и другие металлы. Из важнейших минералов свинца можно назвать галенит (свинцовый блеск) PbS (86,6 % Pb), буланжерит $3PbS \cdot Sb_2S_3$ (58,8 % Pb), буронит $2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ (42,4 % Pb), церусит (белая свинцовая руда) $PbCO_3$ (77,55 % Pb), фосгенит (роговая свинцовая руда) $PbCl_2 \cdot PbCO_3$ (76,0 % Pb). Руды, содержащие свинец, классифицируют на сернистые, или сульфидные, в которых свинец присутствует в форме сульфидов, и окисленные, содержащие оксиды металла. Наиболее распространены руды, в которых свинец находится в виде галенита (свинцового блеска PbS).

В окисленных рудах свинец находится обычно в виде церусита $PbCO_3$. Окисленные руды называют карбонатными. Современная свинцово-цинковая промышленность перерабатывает почти исключительно сульфидные руды, осуществляя переработку двумя способами — гидро- или пирометаллургическим. Предпочтение по ряду причин отдают пирометаллургическому способу. При этом способе свинец извлекают восстановительной или реакционной плавкой. При использовании метода реакционной плавки предъявляются очень жесткие требования к качеству свинцовых концентратов: содержание свинца в них не должно быть менее 70—75 %, а содержание отдельных примесей не должно превышать 1 % SiO_2 ; 1,5 % Cu; 2 % Sb; 2 % As. Метод восстановительной плавки применим для любых свинцовых руд и особенно для тех, которые вследствие содержания в них разных примесей не могут быть переработаны методом реакционной плавки.

Выплавленный тем или иным методом свинец загрязнен медью, сурьмой, мышьяком и серой. Кроме того, обычно он содержит заметное количество серебра. Очистка свинца от серебра имеет большое значение для получения серебра (см. 1.9 настоящего справочника). Для удаления остальных примесей проводят переплавку с доступом воздуха; мышьяк и сурьма окисляются с образованием арсената и антимоната свинца, которые всплывают на поверхность. Медь при этом образует со свин-

МАРКИ СВИНЦА В ЧУШКАХ СОГЛАСНО ГОСТ 3778—77

Марка	Pb % не менее	Содержание примесей %, не более										всего примесей
		Ag	Cu	Zn	Bi	As	Sn	Sb	Fe	Σ (Mg, Ca Na)		
CO	99,992	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,004	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,008	
C1C	99,99	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,01	
C1	99,985	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,015	
C2C	99,97	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,005	0,001	0,003	0,03	
C2	99,95	0,0015	0,001	0,001	0,03	0,002	0,072	0,075	0,002	0,015	0,05	
C3	99,9	0,0015	0,002	0,005	0,06	0,005	0,002	0,005	0,005	0,04	0,1	
C3C	99,5	0,01	0,09	0,07	0,15	0,05	0,10	0,20	0,01	—	0,5	

МАРКИ СВИНЦА СУРЬЯНИСТОГО (ГОСТ 1292—81)

Марка	Основныe компоненты, %*										Примеси, % не более				
	Sb	Cu	As Te, Sn	Sn	Cu	Zn	Bi	Fe	As						
ССУ1	4,0—6,0	—	—	0,01	0,05	0,002	0,05	0,005	0,01	0,01					
ССУ2	2,5—3,5	—	—	0,20	0,1	0,002	0,05	0,002	0,01	0,03					
ССУ3	До 6	—	—	He орг.	0,20	0,03	0,05	0,001	0,01	0,03					
ССУ8	6,0—8,0	—	—	0,01	0,002	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУ10	100—120	—	—	0,01	0,002	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУА	2,0—7,0	—	—	0,002	0,20	0,001	0,03	0,005	0,005	0,05					
УС	5,0—6,0	—	0,08—0,2 As	0,01	—	0,001	0,03	0,005	0,005	—					
ССУ	0,4—0,6	0,05—0,15	—	0,005	0,002	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУМ	0,4—0,6	—	—	0,005	—	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУМ1	0,15—0,3	0,02—0,05	—	0,005	—	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУМ2	0,4—0,8	0,02—0,05	—	0,005	—	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУМ3	0,8—0,95	0,02—0,05	—	0,005	—	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУМТ	0,3—0,45	0,02—0,05	0,03—0,05 Te	0,005	—	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					
ССУМО	0,15—0,25	0,02—0,05	$\leq 0,005$ Te; 0,35—0,45 Sn	—	—	0,005	0,05	0,005	0,005	0,005					

* Остальное свинец.

цом тугоплавкий сплав, который тоже отделяется от расплава; при этом из свинца удаляется вся сера. Рафинирование свинца, содержащего висмут, проводят, как правило, путем электролиза.

Содержание свинца в земной коре составляет 0,004 %.

В соответствии с ГОСТ 3778—77 производятся марки свинца, приведенные в табл. на с. 233. Свинец отливают в чушки массой 30—40 кг, которые транспортируют без упаковки; хранят свинец под навесом. Марки свинца сурьмянистого в соответствии с ГОСТ 1292—81 приведены в таблице на с. 233.

Допустимое содержание свинца в воздухе промышленных помещений $1 \cdot 10^{-8}$ кг/м³, а в воде $1 \cdot 10^{-4}$ кг/м³.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 82, атомная масса 207,19 а. е. м, атомный объем $18,27 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный (металлический) радиус свинца 0,174 нм, ионный радиус Pb²⁺ 0,132 нм, ковалентный радиус 0,154 нм. Конфигурация внешних валентных электронов $6s^2 6p^2$.

Значения потенциалов ионизации I (эВ): 7,415; 15,03; 31,93; 39,0. Электроотрицательность 1,9.

При атмосферном давлении свинец обладает г. ц. к. структурой с периодом $a = 0,49502$ нм при комнатной температуре. Энергия кристаллической решетки 194 мкДж/кмоль. При приложении высокого давления (до 13 ± 1 ГПа) при 25 °С в свинце протекает фазовое превращение, связанное с переходом г. ц. к. решетки (PbI) в г. п. у. решетку (Pb II). Периоды решетки PbII: $a = 0,3265$ нм, $c = 0,5387$ нм. Переход I → II сопровождается резким изменением объема $(0,868 \pm 0,289) \cdot 10^{-6}$ м³/кг. Работа выхода электрона $\phi = 4,0$ эВ; для грани монокристалла (111) $\phi = 3,85$ эВ, для (100) $\phi = 3,95$ эВ.

Свинец существует в виде четырех стабильных изотопов с массовыми числами 204, 206, 207, 208, процентное содержание которых соответственно следующее: 1,48; 23,6; 22,6; 52,3. Известны также радиоактивные изотопы свинца:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
197	2520 с	201	3,5 сут	210	2166 с
198	8280 с	202	$3 \cdot 10^5$ лет	211	0,441 сут
199	5400 с	203	2,166 сут	212	1608 с
200	916 сут	209	19 лет		

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,17 \times 10^{-28}$ м².

Плотность. Плотность свинца ρ , вычисленная по периоду г. ц. к. решетки, приведенному выше, составляет 11,340 Мг/м³. Этой же величине равна плотность ликнометрическая. При плавлении плотность свинца уменьшается на 3,44 %. Плотность жидкого свинца в зависимости от температуры:

T, K	600	623	723	823	923	1023	1123
$\rho, \text{Мг/м}^3$	10,686	10,658	10,536	10,418	10,302	10,168	10,078

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость свинца σ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	113	273	773	1273	1773
$\sigma, \text{ МСм/м}$	13,5	5,27	0,975	0,80	0,675

Удельное электрическое сопротивление ρ свинца в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	113	273	773	1273	1773
$\rho, \text{ МкОм} \cdot \text{ м}$	0,0743	0,190	1,028	1,25	1,48

Температурный коэффициент электросопротивления свинца при 273 К $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние при обычном давлении $T_c = 7,19 \text{ К}$. Увеличение давления приводит к снижению T_c ; при $P = 5 \text{ ГПа}$ $T_c = 5 \text{ К}$, а при $P = 13 \text{ ГПа}$ $T_c = 3,55 \text{ К}$. Фазовый переход $\text{PbI} \rightarrow \text{PbII}$ практически не оказывает влияния на T_c . Т. э. д. с. термопары свинец — платина в интервале 173—373 К меняет свой знак. При 173 К т. э. д. с. термопары $E = -0,130 \text{ мВ}$, а при 373 К $E = +0,440 \text{ мВ}$. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e = -4,4 \text{ мкВ/К}$. Коэффициент т. э. д. с. жидкого свинца при 623 К $e = -5$. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = +0,09 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. В интервале 603—823 К $R = (-0,44 \pm 0,03) \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$ (свинец чистотой 99,999 %).

Магнитная восприимчивость χ возрастает с ростом температуры:

$T, \text{ К}$	20,4	298	330
$\chi \cdot 10^9$	-0,132	-0,111	-0,075

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,1$ при значении ускоряющего напряжения первичных электронов 0,5 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 327,44 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 1745 \text{ }^\circ\text{С}$. При повышении давления температура плавления возрастает и при $P = 6 \text{ ГПа}$ свинец плавится при 989 К; при этом $dT/dP = 54 \text{ К/ГПа}$.

Характеристическая температура, определенная по упругим константам, $\theta_D = 105,3 \text{ К}$, а определенная по изменению теплоемкости $\theta_D = 106,7 \text{ К}$.

Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, отнесенная к 298 К, равна 23,4 кДж/кг. Удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{суб}}$, отнесенная к 298 К, равна 941,5 кДж/кг.

Изменение теплоты плавления в зависимости от температуры: $\Delta H_{\text{пл}} = (941 + 1,03 T - 1,01 \cdot 10^{-3} T^2) \cdot 20,2 \text{ кДж/кг}$.

Изменение теплоты сублимации свинца в зависимости от температуры: $\Delta H_{\text{субл}} = (47,14 - 0,00183 T) \cdot 20,2 \text{ кДж/кг}$.

Давление насыщенного пара p в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	400	600	800
$p, \text{ Па}$	$1,44 \cdot 10^{-17}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$5,38 \cdot 10^{-5}$
$T, \text{ К}$	1000	1200	1400
$p, \text{ Па}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$5,88 \cdot 10^{-1}$	8,1

Удельная теплоемкость:

Интервал температур, К	298 — $T_{\text{пл}}$	$T_{\text{пл}}$ — 1000
$c_p, \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$	127,6	129,5

Электронная теплоемкость свинца $c_p^{\text{эл}} = [3,13 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность свинца λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	223	273	293	373	473	573	700—1300
$\lambda, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$	36,2	35,5	35,0	34,2	32,8	31,5	15,9

Температурный коэффициент линейного расширения λ свинца в зависимости от температуры:

T, K	73	173	273	373	573
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	26,5	27,3	28,3	29,2	31,3

Молярная энтропия свинца s° Дж/(моль·К), в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	15,49	18,87	25,70	28,48	30,34

Поверхностное натяжение жидкого свинца при 700 К $\sigma = 480$ мН/м. Поверхностная энергия свинца вдоль грани (100) $\nu = 546$ мДж/м², а вдоль грани (111) $\nu = 348$ мДж/м². Энергия дефекта упаковки 50 мДж/м².

Динамическая вязкость η свинца в зависимости от температуры:

T, K	600	673	773	823	873	973	1073	1173
$\eta, мПа \cdot с$	2,56	2,17	1,81	1,68	1,56	1,38	1,28	1,23

Кинематическая вязкость ν свинца в зависимости от температуры:

T, K	533	553	583	648	723	823	883
$\nu \cdot 10^8, м^2/с$	0,245	0,232	0,220	0,205	0,19	0,17	0,155

Давление насыщенного пара свинца p в зависимости от температуры:

T, K	400	600	800	1000	1200	1400
$p, Па$	$1,44 \cdot 10^{-15}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$	1,45	58,86	$8,09 \cdot 10^2$

При температуре плавления $p = 42,08 \cdot 10^{-8}$ Па.

Параметры самодиффузии свинца поликристаллического в интервале температур 480—597 К: $D_0 = 7,56 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $E = 116,81$ кДж/моль; свинца монокристаллического в интервале температур 383—597 К: $D_0 = 6,66 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $E = 117,2$ кДж/моль.

Параметры взаимной (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) диффузии некоторых элементов в свинце (образующая фаза — твердый раствор):

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, м^2/с$	$E, кДж/моль$
Na	512—585	$6,3 \cdot 10^{-4}$	118,4
Mg	—	$0,40 \cdot 10^{-4}$	78,29
Ti	—	$0,58 \cdot 10^{-4}$	92,71
Cu	—	$7,9 \cdot 10^{-7}$	33,6
Cd	470—573	$0,41 \cdot 10^{-4}$	89,0
Ag	—	$4,6 \cdot 10^{-6}$	60,3
In	—	$6,3 \cdot 10^{-4}$	118,4
Sb	461—588	$0,29 \cdot 10^{-4}$	93
Au	367—598	$4,1 \cdot 10^{-7}$	39,15
Bi	—	$0,58 \cdot 10^{-4}$	92,11
Hg	—	$0,54 \cdot 10^{-4}$	81,54
Hg	473—573	$1,05 \cdot 10^{-4}$	95,2

Оптические. Интегральный коэффициент излучения неокисленного свинца при 373 К $\varepsilon_T=0,05$; этот же коэффициент при 473 К для окисленного свинца 0,63.

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) свинца при разных длинах волн:

λ , мкм	1,0	2,0	4,0—12,0
n_D , %	70	93	94

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,70	1,68	1,3	1,51	3,0	4,27
0,80	1,51	1,4	1,59	4,0	6,58
0,90	1,44	1,5	1,67	6,0	11,7
1,0	1,41	1,7	1,90	8,0	16,4
1,1	1,42	2,0	2,28	10,0	21,0
1,2	1,46	2,5	3,20	12,0	24,6

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	χ	λ , мкм	χ	λ , мкм	χ
0,7	3,67	2,0	11,1	7,0	30,9
0,8	4,24	3,0	16,4	8,0	33,6
0,9	4,85	4,0	20,8	9,0	35,8
1,0	5,40	5,0	24,8	10,0	37,4
1,5	8,24	6,0	28,1	11,0	39,2
				12,0	40,5

Механические свойства

Механические характеристики свинца чистотой 99,998 % при комнатной температуре: $\sigma_B=13,7$ МПа; $\sigma_R=4,1$ МПа (10^7 циклов); $E=15,7$ ГПа; $\delta=24$ %; $\psi=100$ %; $HV=38 \div 42$ МПа; $H_{\mu}=31,4$ МПа.

Механические свойства в зависимости от температуры:

t , °С	σ_B , МПа	δ , %	HV , МПа	t , °С	σ_B , МПа	δ , %	HV , МПа
—196	49	36	—	150	4,9	33	14,4
—183	43,2	40	—	195	3,9	20	12,0
80	7,8	24	30	265	2,0	20	7,0

Примечание. Поперечное сужение при всех температурах, кроме —183 °С, равно 100 %, для этой температуры нет данных.

Сжимаемость свинца $\kappa=2,23 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Pb-2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$ при 25 °С, $\varphi_0=-0,126$ В. В электрохимическом ряду напряжений свинец распола-

гаетса перед водородом, однако в разбавленных кислотах он практически не растворяется. Это связано отчасти с тем, что на чистом свинце водород выделяется только при значительном перенапряжении. Величина перенапряжения водорода на свинцовом электроде составляет 0,78 В.

В соединениях, например солях, свинец проявляет степень окисления +2, реже +4, однако эти соединения свинца малоустойчивы.

В некоторых случаях на свинце образуется нерастворимый слой, защищающий его от дальнейшего воздействия кислоты. Так, при взаимодействии свинца с серной кислотой образуется сульфат свинца, при взаимодействии с плавиковой — фторид свинца. Хорошая стойкость свинца в разбавленной серной кислоте имеет большое практическое значение в сернокислотном производстве. В разбавленной соляной кислоте свинец также практически не растворяется. В азотной кислоте он легко растворим благодаря своей сильной способности к окислению. На воздухе свинец медленно взаимодействует со всеми кислотами, в том числе с очень слабыми, и даже с водой, образуя гидроксид $2\text{Pb} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Pb}(\text{OH})_2$. В концентрированной серной кислоте, особенно при нагреве, свинец интенсивно растворяется с образованием растворимой кислой соли $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$. В щелочах свинец также растворяется, хотя с небольшой скоростью; более интенсивно реакция идет при нагреве и в случае разбавленных растворов.

При нагреве расплавленного свинца на воздухе до 475—675 °С образуется оксид свинца PbO , представляющий собой желтый порошок. При воздействии сильных окислителей на PbO образуется темно-бурый порошок диоксида свинца PbO_2 . Смешанный оксид Pb_3O_4 является результатом взаимодействия PbO и PbO_2 или нагрева мелкодисперсного оксида PbO на воздухе до 475—575 °С. Соединение Pb_3O_4 имеет ярко-красный цвет и его широко применяют при изготовлении масляных красок. Все соединения $\text{Pb}(\text{IV})$ — очень сильные окислители. При действии на растворы солей свинца соляной кислоты получается хлорид свинца PbCl_2 в виде белого осадка, малорастворимый в холодной воде.

Сульфид свинца образуется в виде черного осадка при действии сероводорода на его соли. Эта реакция используется при определении содержания сероводорода в атмосфере.

Карбонат свинца PbCO_3 , встречающийся в природе в виде церуссита, искусственно получают путем смешения водных растворов солей свинца (II) с карбонатами щелочных металлов; при нагревании выделяется основной карбонат свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ (бешла).

Известен гидрид свинца PbH_4 , представляющий собой очень летучее соединение. Свинец не взаимодействует с углеродом и азотом.

При взаимодействии свинца с более электроположительными металлами (Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, PЗМ, Ti, Zr, Hf) образуются интерметаллические соединения, называемые плюмбидами. Элементы IIIB, IVB, VA и VB, VIA, VIIA и отчасти VIIIA подгрупп со свинцом, как правило, не взаимодействуют. Известны соединения свинца с ураном UPb и UPb_2 , радием, палладием и платиной. Из элементов IB подгруппы интерметаллические соединения со свинцом образует только золото (Au_2Pb , AuPb_2 , AuPb_3), а IIB подгруппы — ртуть (HgPb_2). Известны селенид PbSe и теллурид PbTe свинца.

Элементы VIIIB подгруппы с двухвалентным свинцом образуют галлоидные соли.

Технологические свойства

Свинец — очень пластичный металл, легко поддается пластической деформации любого вида при комнатной температуре. Свинцовая стружка легко спрессовывается в монолитное изделие заданной формы при давлении ~200 МПа.

Области применения

Низкая механическая прочность и высокая ползучесть свинца ограничивают области его применения как конструкционного материала.

Свинец широко применяется при изготовлении пластин аккумуляторов, при производстве кабелей для покрытия их химически устойчивой и достаточно эластичной оболочкой. В химической промышленности и цветной металлургии свинец широко используется для защитных покрытий химической и электрохимической аппаратуры, в частности внутренних поверхностей башен при производстве серной кислоты, травильных и электролитических ванн и др. Значительное количество оксида свинца используется в народном хозяйстве при производстве красок и хрусталя. Как хороший поглотитель различного вида излучений свинец находит широкое применение в атомной энергетике и рентгентехнике.

Помимо чистого свинца, широко применяются сплавы на его основе — антифрикционные, типографские и припой. К антифрикционным сплавам относятся свинцовые баббиты, обладающие значительной износостойкостью и в то же время пластичностью, гарантирующей хорошую прирабатываемость подшипников и вкладышей с сопряженными с ними поверхностями. В парах с участием баббита достигается коэффициент сухого трения, равный 0,12—0,2, а при смазке его удается снизить еще в 2—2,2 раза. Основные легирующие компоненты свинцовых баббитов — натрий и кальций. Первый из них обеспечивает пластичную, но достаточно прочную матрицу, содержащую мелкодисперсные выделения интерметаллида Pb_3Ca . Состав свинцовых баббитов регламентируется ГОСТ 1209—78.

Сплавы свинца, легированные сурьмой и оловом в пределах до 30 % (по массе), образуют группу так называемых типографских сплавов, применяемых в полиграфии. Сурьма повышает прочность этих сплавов, а олово снижает температуру их плавления и повышает жидкотекучесть. Эти сплавы обладают малой усадкой при затвердевании и мало изменяют состав при многократных переплавах. Характеристики типографских сплавов, выпускаемых в нашей стране согласно ГОСТ 5235—74:

Марка сплава	Содержание*, %		$t_{пл}$, °C		НВ, МПа
	Sb	Sn	начало	конец	
Ш1	19,5—20,5	6,7—7,3	300	310	265—275
Ш2	15,0—16,5	2,7—3,3	270	280	196—206
Ш3	14,0—15,0	3,7—4,3	255	265	206—216
П1	17,0—18,0	1,8—2,2	285	300	176—185
П2	12,0—14,0	—	250	260	156—166
Мн	14,0—15,5	5,7—6,3	255	265	245—255
Лн	11,0—12,0	4,2—4,8	240	245	196—206
ЛнГ	11,5—12,5	5,5—6,5	240	245	215—225
Ст1	15,5—16,5	6,5—7,5	265	275	255—265
Ст2	12,5—13,5	4,7—5,3	240	250	215—225
Гс	2,7—3,3	1,8—2,2	300	310	98—108
Нт	4,0—5,0	14,5—15,5	255	265	147—166
К1	24,5—25,5	4,5—5,5	340	350	255—274
К2	5,0—7,0	29,0—31,0	230	240	176—195

* Основа — свинец.

Сплавы марок Ш1, Ш2 и Ш3 идут на изготовление шрифтов ручного набора; сплавы марок П1 и П2 — пробельных материалов; сплав марки Мн предназначен для монотипного набора; сплавы марок Аи и Аи1 — для литья; Ст1 и Ст2 — для стереотипного; Гс — для гальваностереотипного; Нт — для потных пластин. Сплавами марок К1 и К2 корректируют состав сплавов по содержанию сурьмы и олова.

Имеется несколько марок припоев на основе свинца с добавками олова и сурьмы. Эти припои относятся к группе легкоплавких и служат главным образом для пайки радиотехнических изделий и аппаратов, которые при эксплуатации не подвергаются нагреву до высоких температур. Состав и свойства припоев на основе свинца:

Марка	Состав, %			T _{пл.} К
	Pb	Sb	Sn	
ПОС61	38—40	—	60—62	456—459
ПОС40	59—61	—	39—41	456—508
ПОССу18-2	80—81,5	1,5—2,0	17—18	456—550
ПОССу4-6	90—92	5—6	3—4	518—538

Кроме рассмотренных выше сплавов, свинцовосурьмянистые сплавы применяются при изготовлении деталей аккумуляторов, оболочек, кабелей, листов, труб, а также в качестве шихтовых материалов при производстве баббитов, припоев, дробил, типографских и других литейных сплавов.

В последние годы в нашей стране имеется тенденция использовать свинец только в тех областях, где он практически незаменим, например в атомной энергетике, а в остальных применять заменители (например, при производстве кабелей свинцовые оболочки заменяют алюминиевыми и полиэтиленовыми).

4.6. ТИТАН [1—35, 177—181]

Общие сведения и методы получения

Титан (Ti) впервые открыт в виде диоксида в 1791 г. англичанином Грегором в составе черного песка района Менаккан (провинция Корнуэлл, Англия). Белый оксид неизвестного металла был назван менакканум. В 1795 г. немецкий химик Клапорт, проанализировав красные пески в Венгрии, обнаружил в них металл, который назвал титаном. Впоследствии (в 1797 г.) Клапорт установил, что неизвестный металл из черных песков Англии, из красных песков Венгрии и коричневых минералов Испании представляет один и тот же новый химический элемент, получивший название титан.

Первые попытки получить титан из его оксида путем восстановления углеродом относятся к двадцатым годам XIX в. Впервые металлический титан с примесями был выделен Берцелиусом в 1825 г. путем восстановления натрием двойного фторида калия и титана.

Достаточно чистый титан впервые был получен Хунтером в 1910 г. путем нагрева смеси тетрахлорида титана и гидрида натрия.

Способ получения высокочистого компактного и ковкого металлического титана был предложен Ван Аркемом в 1924 г. Летучее соединение титана (тетраиодид титана) подвергают термической диссоциации на раскаленной нити в вакууме. Поскольку температура диссоциации сое-

динения значительно ниже температуры испарения металлического титана, последний кристаллизуется на раскаленной нити. Однако этот метод не получил достаточно широкого применения в связи с его дороговизной, хотя так называемый иодидный титан используется в лабораторной практике.

Титан входит в состав примерно восьмидесяти минералов. Наиболее распространенные минералы — ильменит, титаномагнетит и рутил. Руды, содержащие эти минералы, используют для производства диоксида титана и металлического титана.

В настоящее время промышленное распространение получил магниитермический метод, основанный на восстановлении тетрахлорида титана жидким магнием выше 600 °С. Восстановленный титан в виде губчатой массы (титановая губка) оседает на стенках реактора. Метод предложен Кролем в конце 30-х годов.

Согласно ГОСТ 17746—79 титан губчатый (ТГ) поставляют следующих марок, химический состав которых см. ниже:

Марка*	Содержание, %, не более						
	Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O
ТГ-90	0,06	0,01	0,05	0,02	0,08	0,02	0,04
ТГ-100	0,07	0,02	0,05	0,03	0,08	0,02	0,04
ТГ-110	0,09	0,03	0,05	0,03	0,08	0,02	0,05
ТГ-120	0,11	0,03	0,05	0,04	0,08	0,03	0,06
ТГ-130	0,13	0,04	0,05	0,04	0,10	0,03	0,08
ТГ-150	0,2	0,04	0,05	0,05	0,12	0,04	0,10

* Цифры в обозначении марки — твердость (НВ, кгс/мм²).

Губчатый титан упаковывают в герметичную тару емкостью от 250 до 500 л, изготовленную из алюминиевых сплавов или стали. Если металл предназначен для длительного хранения, то в качестве тары используют герметичные стальные бочки с эластичным мешком внутри (ГОСТ 15908—70). После упаковки и герметизации бочки вакуумируют и заполняют аргоном до избыточного давления.

Технически чистый титан в нашей стране выпускается двух марок ВТ1-00 и ВТ1-0; на практике его принято называть сплавом, хотя никаких специальных добавок, кроме примесей, он не содержит.

Химический состав титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 (ОСТ 1.90013—71), %:

Марка*	C	Fe	Si	O	N	H	Другие элементы
ВТ1-00	0,05	0,20	0,08	0,10	0,04	0,008	0,10
ВТ1-0	0,07	0,30	0,10	0,20	0,04	0,010	0,30

* Основа — титан.

Физические свойства

Атомные характеристики Атомный номер 22, атомная масса 47,90 а. е. м., атомный объем, определенный по пикнометрической плотности, $10,6 \times 10^{-6}$ м³/моль; а по рентгенографическим данным, $10,8 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус согласно рентгеновским данным 0,145 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $4s^23d^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 6,83; 13,57; 28,14. Электроотрицательность 1,5.

При нормальных условиях титан имеет гексагональную кристаллическую решетку (α -модификация) с периодами $a=0,2951$ нм, $c=0,4679$ нм; энергия кристаллической решетки 470 мкДж/кмоль.

При 882,5 °С протекает полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta$, связанное с образованием о.ц.к. модификации, период решетки которой при 900 °С $a=0,3306$ нм.

Титан существует в виде пяти стабильных изотопов; данные об их распространенности в природе и эффективном поперечном сечении захвата тепловых нейтронов приведены ниже:

Массовое число	46	47	48	49	50
Содержание в естественной смеси, %	7,95	7,75	73,45	5,51	5,34
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\times 10^{28}$, м ²	$0,6 \pm \pm 0,2$	$1,7 \pm \pm 0,3$	$8,3 \pm \pm 0,6$	$1,9 \pm \pm 0,5$	0,2

Наряду со стабильными изотопами существуют нестабильные с массовыми числами 43, 44, 45, 51; период полураспада их соответственно равен 0,58 с, 1000 лет, 21 сут, 6 мин.

Работа выхода электронов, измеренная на пленках методом автоэлектронной эмиссии, для α -титана $\phi=4,0$ эВ, а для β -титана 3,65 эВ.

Плотность. Плотность ρ чистого титана при 298 ± 2 К, вычисленная по данным измерений периодов решетки, равна $4,505$ Мг/м³. В качестве среднего значения в серии пикнометрических определений плотность родидного титана составляет $4,507 \pm 0,005$ Мг/м³. Плотность α -титана при 1143 К равна $4,35$ Мг/м³, плотность β -титана при 1173 К, рассчитанная на основании высокотемпературных измерений периодов решетки, $4,32$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ титана при различных температурах:

T , К	σ , МСм/м	T , К	σ , МСм/м	T , К	σ , МСм/м
100	5,55	500	1,05	1100	0,58
200	2,63	700	0,78	1300	0,64
300	1,73	900	0,65	1500	0,59

Удельное электрическое сопротивление титана ρ в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{мКОМ} \cdot \text{м}$	T, K	$\rho, \text{мКОМ} \cdot \text{м}$	T, K	$\rho, \text{мКОМ} \cdot \text{м}$
100	0,180	500	0,950	1100	1,740
200	0,380	700	1,280	1300	1,570
300	0,580	900	1,540	1500	1,670

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—293 К $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. При плавлении электросопротивление титана возрастает в 2,06 раза.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние для иодидного титана чистотой 99,99 % $T_c = 0,387 \text{ К}$. Эту температуру (T_c) можно повысить путем легирования титана β -стабилизирующими элементами.

В термопаре титан—платина титан проявляет положительную т. э. д. с. по отношению к платине; в термопаре титан—вольфрам имеет сначала положительную т. э. д. с., которая при 60 °С проходит через максимум, при 125 °С — через нуль, а при более высоких температурах принимает отрицательные значения, около 1400 °С т. э. д. с. этой термопары достигает 25 мВ.

Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 0,9$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,28 кэВ.

Постоянная Холла титана чистотой 99,99 % при комнатной температуре $R = -2,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$; при повышении температуры R возрастает и при ~670 К наблюдается переход от отрицательных значений к положительным.

Титан выше 73 К парамагнетик. Магнитная восприимчивость при комнатной температуре составляет $\chi = 3,2 \cdot 10^{-9}$ и с повышением температуры возрастает приблизительно линейно от 73 до 1073 К. Температурный коэффициент магнитной восприимчивости в этом интервале составляет около $0,0012 \cdot 10^{-9} \text{ К}^{-1}$. В области $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения наблюдается сильное возрастание восприимчивости. Магнитная восприимчивость β -титана слабо зависит от температуры.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 1668 \pm \pm 5 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 3169 \text{ }^\circ\text{С}$. Характеристическая температура $\theta_D = 430 \text{ К}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 358,3 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 9790 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплоемкость c_p возрастает значительно при повышении температуры от 0 до 200 К, а затем почти линейно в интервале от комнатной температуры до температуры $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения. При 298 К удельная теплоемкость титана $c_p = 521 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$. Электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [3,52 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ титана чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

T, K	$\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$	T, K	$\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$	T, K	$\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$
10	5,23	373—633	17,7	1215	25,25
70	36,0	873	19,0	1300	29,0
293	21,9	1135	23,5	1500	35,15

Ниже комнатной температуры на температурной зависимости теплопроводности титана наблюдается максимум. В интервале температур от комнатной до ~770 К теплопроводность понижается.

Температурный коэффициент линейного расширения:

T, K	0—153	153—1133	1133—1233
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	2,5	9,2	10,5

Так, для α -титана температурный коэффициент линейного расширения α , определенный вдоль оси a в интервале 301—428 К, равен $9,5 \times 10^{-6} K^{-1}$, а при тех же условиях вдоль оси c , $5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. В области температур полиморфного превращения титана (882,5 °С) значение коэффициента линейного расширения одинаково и для α -, и для β -титана. При $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении происходит уменьшения объема в пределах 0,15—0,3 %.

Тепловой эффект $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 87,4$ кДж/кг.

Тройная точка титана расположена примерно при $8 \pm 0,7$ ГПа и $640 \text{ °С} \pm 50$. При давлении более 9 ГПа и температуре выше 900 °С α -фаза переходит в гексагональную ω -фазу, периоды решетки которой $a = 0,4625$ нм, $c = 0,2813$ нм. Теплота $\alpha \rightarrow \omega$ -превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \omega} = 25,3$ кДж/кг. Фаза ω сохраняется после снятия давления при комнатной температуре, обратное превращение $\omega \rightarrow \alpha$ после снятия давления наблюдается лишь при температурах выше 600 °С. В процессе отжига при 110 °С $\omega \rightarrow \alpha$ -превращение завершается через 17 ч. Превращение $\alpha \rightleftharpoons \omega$ сопровождается изменением объема $\Delta V/V = 0,012$.

Молярная энтропия титана s° в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	30,68	44,37	64,8	81,4	99,25	106,7

Давление пара p титана в зависимости от температуры:

T, K	1600	1800	2000	2200	2400	2600
$p, \text{ Па}$	$111 \cdot 10^{-5}$	$506 \cdot 10^{-4}$	1,04	11,4	76,3	415

При температуре плавления давление паров титана составляет 0,515 Па. Поверхностная энергия титана $\nu = 1444$ мДж/м², поверхностное натяжение при 2040 К $\sigma = 1390$ мН/м. Энергия дефекта упаковки α -титана 10 мДж/м².

Параметры самодиффузии — предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E (поликристалл):

Фазы	T, K	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж}/\text{моль}$
α	923—1123	$6,4 \cdot 10^{-12}$	122,67
β	1173—1813	$3,58 \cdot 10^{-8}$	130,6

Параметры взаимной диффузии элементов в титане (по объему зерен):

Элемент— основа	Диффунди- рующий элемент	T, К	D_0 , м ² /с	E_a , кДж/моль
α -Ti	H	—	$4,8 \cdot 10^{-7}$	45,22
β -Ti	H	—	$5,7 \cdot 10^{-7}$	36,43
Ti	He	888—993	$1,1 \cdot 10^{-13}$	67,41
Ti	Be	1188—1573	$0,80 \cdot 10^{-4}$	182,2
β -Ti	B	1373—1773* ¹	$8,90 \cdot 10^{-9}$	128,12
β -Ti	C	1273—1973	$3,10 \cdot 10^{-7}$	79,97
β -Ti	C	1173—1573* ²	$2,08 \cdot 10^{-7}$	138,16
β -Ti	N	1173—1843	$3,5 \cdot 10^{-6}$	141,51
α -Ti	N	1173—1673	$1,2 \cdot 10^{-6}$	189,45
β -Ti	O	1193—1473	$3,14 \cdot 10^{-8}$	287,63
α -Ti	O	963—1173	$5,08 \cdot 10^{-7}$	140,26
Ti	Si	1173—1473* ³	$8,1 \cdot 10^{-6}$	166,22
Ti	Sc	1273—1473	$1 \cdot 10^{-4}$	108,44
Ti	V	1173—1823	$3,1 \cdot 10^{-8}$	134,8
Ti	Cr	973—1473	$8 \cdot 10^{-6}$	284,7
Ti	Fe	1073—1473	$8,2 \cdot 10^{-6}$	104,67
Ti	Co	1183—1273	$1,6 \cdot 10^{-6}$	119,74
Ti	W	973—1473	$0,3 \cdot 10^{-4}$	206,15
Ti	U	1223—1348	$4,6 \cdot 10^{-8}$	126,5

Примечание. Во всех случаях, кроме отмеченных звездочками, образуется твердый раствор.

*¹ Образующаяся фаза TiB₂. *² TiC *³ TiSi₂

Оптические. Излучательная способность (спектральный ϵ_λ) жидкого титана 0,65 (длина волны 0,65 мкм)

Излучательная способность (интегральный ϵ , коэффициент излучения) в зависимости от температуры (гладкая поверхность):

T, К	440*	609	833	1235	1200—1700**
ϵ_T ,	0,116	0,182	0,322	0,504	0,221—0,264

* Окисленный ** Неокисленный.

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	2,0 ¹	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
n_D , %	66	72	77	84	86	90	92

* Полированный кристалл.

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,40	1,71	0,81	2,98	4,0	3,31
0,50	2,10	0,92	3,30	6,0	3,80
0,61	2,62	1,2	3,30	8,0	5,81
0,70	2,67	2,0	4,03		

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	χ	λ , мкм	χ	λ , мкм	χ
0,40	2,23	0,81	3,40	4,0	7,33
0,50	2,82	0,92	3,54	6,0	10,9
0,61	3,04	1,2	3,70	8,0	14,9
0,70	3,20	2,0	4,47	10,0	18,6

Механические свойства

Механические свойства титана высокой чистоты — электролитического, переплавленного и прокатанного: $\sigma_B = 225 \div 230$ МПа; $\sigma_{0,2} = 103 \div 105$ МПа; $\delta = 23 \div 25$ %; $\psi = 55 \div 60$ %; $HV = 790 \div 800$ МПа.

Механические свойства титана марок ВТ1-00, ВТ1-0 (отожженное состояние):

Марка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{ПЦ}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, кДж/м ²
ВТ1-00	294—441	245	147	25	60	1180
ВТ1-0	392—539	343	196	20	55	980

Временное сопротивление титана марок ВТ1-00 (числитель) и ВТ1-0 (знаменатель) в зависимости от температуры:

t , °С	—253	—196	20	200—250
σ_B , МПа	$\frac{1180}{1180}$	$\frac{834}{951}$	$\frac{294}{392}$	$\frac{206}{294}$

Предел текучести титана марок ВТ1-00 (числитель) и ВТ1-0 (знаменатель) в зависимости от температуры:

t , °С	—253	—196	20	200—250
$\sigma_{0,2}$, МПа	$\frac{834}{1079}$	$\frac{490}{735}$	$\frac{245}{343}$	$\frac{98,1}{206}$

Модуль нормальной упругости E , сдвига G и коэффициент Пуассона ν :

Марка	E , ГПа	G , ГПа	ν
ВТ1-00	103,000	39,200	0,35—0,38
ВТ1-0	103,000	39,200	0,35—0,38

Микротвердость магнетермического титана плавленого и отожденного 1540—1600 МПа при 293 К; иодидного титана при той же температуре и нагрузке 0,59 Н составляет 1570—2090 МПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Ti-2e \rightleftharpoons Ti^{2+}$ $\varphi_0 = -1,75$ В, а реакции $Ti-3e \rightleftharpoons Ti^{3+}$ $\varphi_0 = -1,21$ В.

В соединениях проявляет степени окисления +2, +3, +4.

Титан хорошо поглощает водород. 1 моль титана способен сорбировать до 2 молей водорода, причем наиболее интенсивно процесс этот протекает выше 400—500 °С. При малом содержании сорбированного водорода внешний вид поверхности металла почти не меняется. Поглощение водорода металлом и образование твердого раствора — экзотермический процесс. Водород образует с титаном два гидрида TiH (γ -фаза) с г. ц. к. решеткой ($a = 0,446$ нм) при 62,4 % (ат.) H и TiH_{2-x} при большем содержании водорода TiH_{2-x} -фаза переменного состава, которая по мере увеличения количества водорода претерпевает тетрагональное искажение.

При взаимодействии титана с кислородом на его поверхности образуется пленка оксидов. При комнатной температуре толщина этой пленки колеблется в пределах 0,17—25 нм в зависимости от длительности взаимодействия, соответствующего 2 и 4 годам. При нагреве до 400—500 °С начинается заметное окисление титана, приводящее к образованию диоксида титана TiO_2 , при этом часть кислорода растворяется в металле (до 20 %), а остальные 80 % идут на формирование окарины. До ~800 °С окисленный слой состоит исключительно из TiO_2 со структурой рутила, а металл на границе с оксидом обогащен кислородом. Выше ~800 °С дополнительно образуются фазы TiO и Ti_2O_3 . Цвет оксидного слоя зависит от температуры и длительности окисления. При низких температурах вначале наблюдаются желтый, голубой или фиолетовый цвета побежалости. В интервале 500—700 °С оксидный слой, еще прочно сцепленный с основным металлом, имеет темно-серый цвет. При более высокой температуре образуется слой серого цвета, который легко отслаивается.

Соединяясь при высоких температурах с углеродом, титан образует карбид типа TiC ($\Delta H = 191,7$ кДж/моль). TiC по внешнему виду и свойствам весьма сходен с металлическим титаном, однако с большим трудом, чем последний, поддается действию кислот. TiC обладает кристаллической структурой типа NaCl и плавится при $\sim 3425 \pm 25$ °С. При нагреве TiC реагирует с галогенидами, кислородом, азотом.

С азотом титан взаимодействует при высоких температурах, образуя нитрид TiN — вещество желтого цвета. Кристаллическая структура — типа NaCl, температура плавления $t_{пл} = 2925 \pm 25$ °С, теплота образования $\Delta H_{обр} = 334,26$ кДж/моль. Нитрид титана обладает высокой электропроводностью.

С кремнием титан образует ряд интерметаллических соединений: Ti_3Si , Ti_5Si_3 , $TiSi$, $TiSi_2$. Наиболее тугоплавкое из них Ti_5Si_3 , имеющее температуру плавления $t_{пл} = 2125 \pm 20$ °С.

Известны галогениды четырехвалентного титана: TiF_4 , $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 ; их свойства:

Галогенид	$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	Цвет	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
TiF_4	1642	Бесцветный	—	282
$TiCl_4$	802,43	»	-23	137
$TiBr_4$	681,34	Желтый	38	232
TiI_4	511,06	Темно-красный	150	377

При взаимодействии титана с его ближайшими аналогами — цирконием и гафнием — возникают непрерывные ряды α - и β -твердых растворов, с элементами VA группы — ванадием, ниобием и танталом — непрерывные β - и ограниченные α -твердые растворы. По мере увеличения различия в металлохимических свойствах титана и взаимодействующих с ним элементов возрастает тенденция к образованию химических соединений и снижению взаимной растворимости. Титан не образует соединений с более электроположительными металлами, чем он сам.

Тип структуры, периоды решетки и электронная концентрация соединений титана с металлами и неметаллами:

Соединение	Тип структуры	Электронная концентрация c/a	Периоды решетки, нм		
			a	b	c
TiCu	B11	2,5	0,3108	—	0,5887
TiBe ₂	C15	2,66	0,645	—	—
TiZn ₂	C14	2,7	0,5064	—	0,821
TiH ₂	C1	3,0	0,444	—	—
TiAl ₃	DO ₂₂	3,25	0,5436	—	0,8596
Ti ₃ Au	A15	3,25	0,5094	—	—
TiGa ₃	DO ₂₂	3,25	0,5558	—	0,8109
TiB ₂	C32	3,3	0,303	—	0,3227
TiB	B27	3,5	0,612	0,306	0,455
Ti ₃ Ga	DO ₁₉	3,75	0,576	—	0,464
TiC	B1	4,0	0,4329	—	—
Ti ₅ Ge ₃	D8 ₃	4,0	0,7552	—	0,5234
TiGe ₂	C54	4,0	0,8594	0,5030	0,8864
Ti ₅ Si ₃	D8 ₃	4,0	0,7475	—	0,5162
TiSi ₂	C54	4,0	0,8252	0,4783	0,854
Ti ₃ Sn	DO ₁₉	4,0	0,5916	—	0,4764
Ti ₃ Sb	A15	4,25	0,5277	—	—
TiN	B1	4,5	0,424	—	—
TiO	B1	5,0	0,416	—	—
Ti ₃ Ir	A15	5,25	0,5009	—	—
TiCr ₂	C15	5,33	0,6943	—	—
TiU ₂	C32	5,33	0,482	—	0,284
Ti ₃ Pt	A15	5,5	0,5032	—	—
Ti ₂ Co	E9 ₃	5,66	1,13	—	—
TiFe	A2	6,0	0,2973	—	—
TiOs	B2	6,0	0,3077	—	—
TiRu	B2	6,0	0,3067	—	—
TiCo	A2	6,5	0,299	—	—
TiRe ₅	A12	6,5	0,9587	—	—
TiNi	A2	7,0	0,302	—	—

Титан отличается высокой коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред, особенно в окислительных и хлорсодержащих. Так, титан стоек в азотной кислоте во всем интервале ее концентраций начиная с красной дымящейся при температурах до 100 °С. В условиях более высоких температур в чистой азотной кислоте развивается интенсивная коррозия. Присутствие ионов хлора в окислительном растворе, например в случае FeCl₃ или CuCl₂, обуславливает возникновение при температуре кипения наряду с равномерной коррозией также и точечной. В средах,

содержащих ионы хлора, при комнатной температуре в присутствии окислителей титан не корродирует. Это относится, например, к растворам солей, в том числе к физиологическим растворам с NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 , а также к морской воде. В кипящей морской воде титан также не разрушается. Титан стоек в водных растворах, содержащих гипохлорат натрия, диоксид хлора или хлор. Он стоек также в среде влажного хлора или брома, однако при содержании влаги менее 0,01 % титан может прореагировать с хлором или бромом со вспышкой. Со слабыми растворами щелочей титан не реагирует ни при низких, ни при повышенных температурах. Щелочи более высокой концентрации при нагреве, например 40 %-ный раствор NaOH , разрушают металл. Титан неустойчив в ряде бескислородных минеральных кислот (плавиковой, соляной, фосфорной) при повышенных концентрациях и повышенных температурах. Титан заметно взаимодействует с некоторыми органическими кислотами — щавелевой, муравьиной, уксусной. Холодная деформация практически не влияет на коррозионную стойкость титана.

Технологические свойства

Титан — высокопластичный конструкционный материал. Он хорошо деформируется в гексагональной модификации при комнатной температуре и в кубической модификации при высоких температурах. Степень деформации титана высокой чистоты при комнатной температуре может достигать более 90 %. Сопротивление деформации α -титана при комнатной температуре возрастает с повышенным содержанием примесей, особенно кислорода. Критическое напряжение сдвига резко снижается с повышением температуры, поэтому при нагреве деформации существенно облегчается.

Высокая технологическая пластичность титана позволяет изготавливать из него методами обработки давлением различные полуфабрикаты и изделия: плиты, листы, полосы, поковки, прутки, проволоку, ленту, трубы и т. д. Габаритные размеры и свойства всех видов полуфабрикатов регламентированы соответствующими ОСТами, ТУ и СТУ.

Ковку и штамповку титана и его сплавов производят в горячем состоянии методом свободной ковки и штамповки в закрытых штампах. Используемое оборудование — гидравлические и кривошипные прессы. Оптимальное обжатие за один нагрев в случае ковки или штамповки 40—50 % в области α -фазы и 70 % в области β -фазы. Для титана марки ВТ1-00 температура начала деформации 947 °С, окончания 702 °С. Титан марок ВТ1-00 и ВТ10 в отожженном состоянии обладает большим запасом пластичности и хорошо штампуется в холодном состоянии. Различные изделия из титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 можно получать гибкой на холоду. Гибка в горячем состоянии допускает применение радиуса загиба меньшей величины. Особенности сварки и пайки титана определяются его высокой химической активностью при повышенных температурах.

Недостатком титановых сплавов является их плохая обрабатываемость резанием. Низкая теплопроводность титана затрудняет отвод тепла из зоны резания, металл налипает на инструмент, и он быстро выходит из строя. При механической обработке титановых сплавов рекомендуется работать с малыми скоростями резания и обильной подачей охлаждающей жидкости.

Области применения

Титановые сплавы применяют в основном в химическом, тяжелом, энергетическом и транспортном машиностроении, в машиностроении для легкой, пищевой промышленности, а также при изготовлении бытовых приборов.

К стандартному оборудованию, изготовляемому из титана и его сплавов и серийно выпускаемому заводами, относятся запорная, емкостная и перекачивающая аппаратура, включая насосы различных типов, теплообменная аппаратура, сепараторы, центрифуги различных типов, гидролизные аппараты и др.

Использование в народном хозяйстве оборудования, изготовленного из титана и его сплавов, дает большой экономический эффект, так как снижается материалоемкость, увеличиваются сроки эксплуатации, снижаются расходы на текущий и капитальный ремонты, повышается качество готовой продукции.

4.7. ЦИРКОНИЙ [1—35, 40, 51, 182—191]

Общие сведения и методы получения

Цирконий Zr — металл светло-серого цвета в компактном состоянии и темно-серого в порошкообразном.

Открыт в 1789 г. немецким химиком Клапротом в минерале цирконе. Металлический цирконий впервые получен в 1824 г. шведским химиком Берцелиусом путем восстановления фторцирконата калия натрием. Чистый пластичный цирконий был получен лишь в 1925 г. термической диссоциацией иодида циркония по методу, предложенному голландскими учеными Ван Аркелем и Де Буром. Начало промышленного производства ковкого циркония относится к 50-м годам нашего столетия. Свое название цирконий получил по минералу циркону.

Содержание циркония в земной коре 0,02 % (по массе). Известно около 20 минералов, содержащих цирконий. Из них наиболее важными являются циркон, бадделейт и эвдиалит.

Способы получения циркония подразделяются на две группы.

1. Металлотермическое восстановление:

а) восстановление фторцирконата калия K_2ZrF_6 натрием (калием) и фторида циркония кальцием;

б) восстановление четыреххлористого циркония магнием и натрием;

в) восстановление диоксида циркония кальцием или гидратом кальция.

2. Электролиз расплавленных сред.

Ковкий цирконий получают восстановлением четыреххлористого циркония магнием и путем электролиза.

Цирконий, используемый в виде порошка, получают восстановлением фторцирконата калия натрием и восстановлением ZrO_2 кальцием или его гидридом.

Цирконий высокой чистоты может быть получен термической диссоциацией паров иодида циркония.

подавляющую часть циркония для превращения его в пластичный компактный металл плавят в вакуумных дуговых печах с расходуемым электродом. При плавке происходят дегазация металла, в частности удаление водорода, и испарение некоторых элементов. Для повышения однородности состава проводят дуговой переплав.

Цирконий повышенной чистоты получают электронно-лучевой плавкой. Относительно небольшие количества циркония и сплавов на его основе превращают в компактный металл методом порошковой металлургии. Исходный порошок циркония высокой чистоты получают электролизом, а также измельчением циркониевой губки в атмосфере аргона.

Цирконий кальциетермический производят в виде порошка, который имеет серовато-черный цвет и предназначен в основном для электровакуумной промышленности. Содержание циркония (общ.) — не менее 98,0 %, циркония (активн.) — не менее 92 %; содержание примесей, %,

не более: 0,05 Fe; 0,05 Ca; 0,003 Si. Влажность порошка $\geq 15\%$. Поставляется порошок в полиэтиленовых мешках массой до 3 кг, которые помещаются в металлические банки.

Цирконий натриетермический — металлический порошок, получаемый восстановлением фторцирконата калия натрием. Общее содержание циркония 92—94 %, примесей, %, не более: 0,3 Fe, 0,15 Ca, 0,15 Mg. Влажность порошка $\geq 14\%$. Поставляется в полиэтиленовых мешках или банках массой не более 3 кг, которые помещают в железные коробки.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 40, атомная масса 91,22 а. е. м., атомный объем $13,97 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, атомный радиус 0,159 нм, ионный радиус 0,082 нм. Первый потенциал ионизации 6,84 эВ. Электроотрицательность 1,4.

Цирконий существует в двух аллотропических модификациях: до 860 °С α -цирконий с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, имеющей периоды: $a=0,3223 \text{ нм}$; $c=0,5147 \text{ нм}$; координационное число 6; 6; выше 862 °С — β -цирконий с о. ц. к. решеткой, имеющей период $a=0,361 \text{ нм}$. Строение внешних электронных оболочек $4p^2 4d^2$.

Энергия кристаллической решетки 584 мкДж/кмоль. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,18 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Известно пять природных изотопов циркония:

Массовое число . . .	90	91	92	94	96
Содержание, % . . .	51,5	11,2	17,1	17,4	2,8
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\times 10^{28}, \text{ м}^2$. . .	$0,1 \pm \pm 0,07$	$1,5 \pm \pm 0,12$	$0,25 \pm \pm 0,08$	$0,08 \pm \pm 0,04$	$0,1 \pm \pm 0,1$

Из искусственных радиоактивных изотопов наиболее важным является ^{95}Zr с периодом полураспада 65 сут. Его используют в качестве изотопного индикатора. Работа выхода электронов $\varphi=3,9 \div 4,1 \text{ эВ}$. Электроотрицательность 1,4.

Плотность. Плотность α -Zr при 293 К, по разным данным, $\rho=6,49 \div \div 6,53 \text{ Мг/м}^3$, β -Zr $\rho=6,40 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные свойства. Удельное электрическое сопротивление при 298 К $\rho=0,388 \div 0,46 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, при 1073 К $\rho=1,43 \text{ мкОм} \times \times \text{м}$.

Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ для циркония чистотой 99,9 %:

T, К	$\rho, \text{ мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{ МСм/м}$	T, К	$\rho, \text{ мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{ МСм/м}$
100	0,13	7,2	900	1,23	0,81
200	0,29	3,45	1100	1,34	0,75
300	0,46	2,18	1300	1,16	0,86
500	0,79	1,27	1500	1,27	0,79
700	1,05	0,95	1700	1,39	0,72

Температурный коэффициент электросопротивления при 273—473 К $\alpha=4,35 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, а при 273—1073 К $\alpha=2,93 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Абсолютный

коэффициент т. э. д. с. при 298 К $e = +9,5$ мкВ/К. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,1$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,35 кэВ. Температура перехода в состояние сверхпроводимости $T_c = 0,75$ К. Постоянная Холла $R = +2,15 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Цирконий парамагнитен. Магнитная восприимчивость увеличивается линейно с повышением температуры до температуры перехода. Магнитная восприимчивость при 90 К $\chi = +1,30 \cdot 10^{-9}$, а при 293 К $\chi = +1,34 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 1852 \pm \pm 10$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 3600-3700$ °С (по другим данным 4330 °С). Характеристическая температура $\theta_D = 237; 290; 310$ К (по различным данным). Удельная теплота плавления при 298 К $\Delta H_{\text{пл}} = 220$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 6586$ кДж/кг. Удельная теплоемкость жидкого циркония (2123 К) 367 Дж/(кг·К), удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [2,78 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	20	40	80	150	250	298	273—773
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	12,8	66	174	243	271	289	473

Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
3	6,70	400	26,74	1200	27,4*
11	30,20	600	24,6	1600	34,4*
36	48,60	900	25,61	1800	37,9*
273	29,5				

* Для циркония чистотой 99,99 %.

Температуропроводность a в зависимости от температуры (иодидный цирконий):

$T, \text{ К}$	900	1000	1135	1400	1600	1800	2000
$a \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	10,0	9,8	11,25	14,1	14,7	14,8	14,25

Температурный коэффициент линейного расширения α :

$T, \text{ К}$	0—593	593—1093	1173—1593
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	5,9	8,0	95

Объемный коэффициент линейного расширения $\beta = 17,68 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Температурный коэффициент линейного расширения α монокристалла циркония в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	293	373	473	573	773	973	1123
$\alpha_{\parallel a} \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	4,82	5,1	5,51	5,79	6,12	6,13	5,71
$\alpha_{\parallel c} \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	7,05	7,76	8,62	9,92	12,65	14,69	15,67

Коэффициент линейного расширения иодидного циркония (99,8 %) в зависимости от температуры

$T, \text{ К}$	373	473	573	673	773	873	973
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	4,9	5,53	5,76	5,85	5,92	5,97	6,00

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$s^\circ, Дж/(моль \times K)$	38,77	52,59	73,35	89,68	98,89	114,25	120,37

Поверхностная энергия β -циркония $\nu = 1498$ мДж/м²; для грани (110) 1298 мДж/м².

Энергия дефекта упаковки для г. п. у. рсшетки по данным рентгенографических исследований 220 мДж/м².

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	1700	1900	2100	2300	2500
$p, МПа$	$65,66 \cdot 10^{-5}$	$53,12 \cdot 10^{-3}$	$18,62 \cdot 10^{-1}$	32,73	359,7

Давление пара при температуре плавления 1,676 МПа.

Поверхностное натяжение жидкого циркония при 1850 °С $\sigma = 1400$ мН/м.

Динамическая вязкость жидкого циркония при температуре плавления 8,0 МПа·с.

Параметры самодиффузии полнокристалла (по объему зерна):

T, K	923—1093	1193—1423
$D_0, м^2/с$	$3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-9}$
$E, кДж/моль$	92,11	108,86

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) циркония в β -фазе:

T, K	$D_0, м^2/с$	$E, кДж/моль$	T, K	$D_0, м^2/с$	$E, кДж/моль$
1273—1523	$4 \cdot 10^{-9}$	108,86	1173—1513	$4,2 \cdot 10^{-9}$	100,48
1443—1773	$2,4 \cdot 10^{-8}$	126,02	1173—1473	$1 \cdot 10^{-8}$	113,04
1173—1773	$2,4 \cdot 10^{-8}$	159,10	1173—1473	$1 \cdot 10^{-8}$	113,04

Параметры взаимной диффузии (по объему зерен):

Основной элемент	Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	Образующая фаза	$D_0, м^2/с$	$E, кДж/моль$	Метод*
α -Zr	H	723—973	Твердый раствор	$4,15 \cdot 10^{-7}$	39,65	4
β -Zr	H	1073—1373	То же	$7,37 \cdot 10^{-7}$	35,76	4
Zr	B	1188—1673	»	$8,33 \cdot 10^{-6}$	126	1
Zr	B	1373—1773	ZrB ₂	$1,26 \cdot 10^{-8}$	144,44	3

Основной элемент	Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	Образующая фаза	D_0 , м ² /с	E , кДж/моль	Метод*
Zr	C	1173—1573	ZrC	$3,44 \cdot 10^{-2}$	171,66	3
β -Zr	C	1373—1873	Твердый раствор	$3,57 \cdot 10^{-6}$	143,5	1
α -Zr	N	673—1098	То же	—	164,12	2
β -Zr	N	1193—1913	»	$1,5 \cdot 10^{-6}$	128,53	2
α -Zr	O	<973	»	$9,13 \cdot 10^{-9}$	124,77	2
β -Zr	O	>973	»	$69,2 \cdot 10^{-4}$	236,3	2
α -Zr	Si	1273—1473	ZrSi ₂	$1,1 \cdot 10$	234,4	3
α -Zr	V	873—1673	Твердый раствор	$1,12 \cdot 10^{-12}$	122,2	1
α -Zr	Cr	973—1123	То же	$1,193 \cdot 10^{-12}$	75,4	1
β -Zr	Cr	1153—1373	Твердый раствор	$3,85 \cdot 10^{-6}$	171,2	1
α -Zr	Mo	873—1123	То же	$6,22 \cdot 10^{-12}$	103,7	1
β -Zr	Mo	1153—1873	»	$2,63 \cdot 10^{-4}$	286,5	1
α -Zr	Sn	1193—1523	»	$5 \cdot 10^{-12}$	163,29	1
β -Zr	Sn	923—1093	»	$2 \cdot 10^{-12}$	92,11	1
α -Zr	Ce	873—1123	»	$3,54 \cdot 10^{-11}$	105,9	1
β -Zr	Ce	1153—1873	»	$3,16 \cdot 10^{-6}$	173,2	1
Zr	Nb	1273—1473	»	2,2	138,16	1
α -Zr	Mn	<1136	»	$2,4 \cdot 10^{-7}$	126,2	1
β -Zr	Mn	>1136	»	$5,6 \cdot 10^{-7}$	138	1
α -Zr	Fe	1023—1133	»	$2,5 \cdot 10^{-2}$	200,2	1
β -Zr	Fe	1133—1373	»	$4,1 \cdot 10^{-6}$	125,6	1
Zr	U	1173—1323	»	$5,7 \cdot 10^{-2}$	318,2	1

* 1 — радиоактивный метод; 2 — химический; 3 — металлографический; 4 — метод испарения в вакууме.

Оптические Спектральный (ϵ_λ) и интегральный (ϵ_T) показатель излучения:

Состояние	ϵ_λ ($\lambda = 0,65$ нм)	ϵ_T
Неокисленное твердое .	0,32	0,212—0,275 (1200—1700 К); 0,221—0,255 (1400—2000 К)
Неокисленное жидкое .	0,30	—
Окисленное твердое . .	0,4	0,142—0,684 (351—1224 К)

Показатели преломления n и поглощения χ поликристаллического циркония в зависимости от длины волны:

λ , мкм	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,5
n	1,0	1,5	2,2	2,5	3,0	3,0
χ	2,4	3,2	3,8	4,0	4,1	4,3

Механические свойства

Временное сопротивление литого циркония (99,7 % Zr) при 20 °С $\sigma_B = 575$ МПа, а деформированного (катаного) 245 МПа.

Механические свойства иодидного циркония:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
20	220	80	45	300	120	45	55
200	140	50	55	400	110	40	60

Механические свойства иодидного циркония (отожженный при 800 °С, 7 ч) в зависимости от температуры испытания:

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
20	275	118	15	43
200	196	88	—	63
400	157	54	—	80
700	78,5	44*	—	95
800	29,5	—	—	93
850	24,5	—	—	—
900	29,4	—	40	92
1000	9,8	—	—	96

* $t_{\text{исп}} = 600$ °С.

Анизотропии механических свойств иодидного циркония:

Обработка	$\sigma_B, \text{МПа}$		$\sigma_{\text{пц}}, \text{МПа}$		$\delta, \%$	
	ВП*	ПП*	ВП	ПП	ВП	ПП
Холодная прокатка (80 % обжатия)	900	940	480	400	5,5	2
Рекристаллизация (800 °С, 1 ч)	230	210	80	130	30	18

* ВП — вдоль направления прокатки; ПП — поперек направления прокатки.

Свойства иодидного циркония при 20 °С в зависимости от режима облучения:

Обработка после исходной холодной деформации (обжатие 50,4 %)	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Исходная деформация	597	577	11	26
Облучение потоком $5,7 \cdot 10^{23}$ нейтр/м ² при 50—60 °С	657	634	8	21
Облучение потоком $1,5 \cdot 10^{24}$ нейтр/м ²	613	646	8	23
То же + отжиг при 523 °С, 100 ч	—	584	—	—
Облучение потоком $2,4 \cdot 10^{24}$ нейтр/м ²	—	652	7	19
То же + отжиг при 300 °С, 100 ч	574	530	14	24

Твердость в зависимости от состояния:

По Бринеллю, МПа:

Иодидный пруток	638—687
То же, кованный	670
Магнетермический, переплавленный	981
То же, после холодной деформации (обжатие 33 %)	1840
То же, переплавленный в вакууме в графитовом тигле	1070—1220
Кальциетермический, спеченный в вакууме	1880

По Виккерсу, МПа

Деформированный	320
Магнетермический, плавный; прокатан при 850 °С, отожжен	1800
Плавный в дуговой печи	1800
Иодидный, плавный в дуговой печи; прокован и прокатан при 790 °С и на холоду, отожжен при 705 °С	1040
То же; прокатан на холоду, отожжен при 750 °С	730

По Роквеллу (HRB):

Иодидный, пруток	25—30
Магнетермический, переплавленный	68—76
Литой закаленный	89
Литой отожженный	85

Твердость (по Виккерсу) иодидного циркония (99,99 % Zr) в зависимости от температуры:

t , °С	20	200	600	950	970	980	1020
HV , МПа	903	540	235	98	59	39	24,5

Твердость (по Роквеллу, шкала В) циркония, нагретого в кислороде в зависимости от температуры:

t , °С	500	600	800	900
HRB , МПа	90	85	89	92

Твердость циркония, нагретого в азоте в течение 1 ч при 700 °С, *HRB* 86, а в течение 24 ч, *HRB* 92 МПа.

Микротвердость H_{μ} при 20 °С:

Отожженный цирконий	952
Иодидный (при нагрузке 0,2 Н)	1290
Магнитоермический отожженный (при нагрузке 2,94 Н)	1000—1800

Микротвердость H_{μ} в зависимости от среды и температуры:

Нагрев в кислороде

$t, ^\circ\text{C}$	500	600	700	800	900
$H_{\mu}, \text{МПа}$	2790	2790	3230	6680	8820

Нагрев в азоте

$t, ^\circ\text{C}$	700	800	900	1000	1100	1120
$H_{\mu}, \text{МПа}$	2460	3790	6980	5020	4860	7360

Влияние вакуума и температуры на микротвердость H_{μ} , МПа:

$t, ^\circ\text{C}$	Воздух	Вакуум, Па		
		13,3	1,33	$1,33 \cdot 10^{-2}$
900	2400	2200	2000	1500
1000	2900	2650	2500	1800
1100	3250	3000	2750	2100
1200	4000	3250	3250	2400

Ударная вязкость в зависимости от состояния циркония и температуры испытания:

$t, ^\circ\text{C}$	$KCU, \text{кДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$KCU, \text{кДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$KCU, \text{кДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$KCU, \text{кДж/м}^2$
20	33,7	0	2,26*	-93	170**	371	184**
218	36,9	400	2,75*	93	373**	593	149**
593	59,1	600	3,92*	204	118**		

* После прокатки при 600 °С. ** Иодидный, переплавленный.

Модуль нормальной упругости $E = 96,00 \div 99,0$ ГПа.

Предел выносливости при переменном изгибе иодидного, плавленого в дуговой печи циркония равен 55 МПа при 20 °С (образец с надрезом) и 45 МПа при 400 °С.

Ползучесть иодидного, плавленого в дуговой печи циркония при 260 °С:

$\sigma, \text{МПа}$	75,7	96,4	116,7
$\varepsilon, \%/с$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

σ , МПа	69,0	96,4	109,9
ϵ , %/с	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$

Сжимаемость $\kappa = 1,12 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. Коэффициент Пуассона $\nu = 0,33—0,35$.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Zr - 4e \rightleftharpoons Zr^{4+}$ $\varphi_0 = -1,5$ В. В соединениях проявляет степень окисления +4.

При комнатной температуре цирконий обладает высокой коррозионной стойкостью на воздухе и во многих агрессивных средах.

Компактный цирконий при нагреве до 400—600 °С покрывается пленкой оксида. Цирконий в виде порошка при обычной температуре может воспламеняться на воздухе.

Электрохимический эквивалент 0,2363 мг/Кл.

При температуре выше 600—700 °С цирконий активно взаимодействует с кислородом и азотом, образуя ZrO_2 и ZrN , характеризующиеся тугоплавкостью и высокой твердостью. При 300—1000 °С цирконий быстро адсорбирует водород, при этом он становится хрупким, более твердым; магнитная восприимчивость при насыщении водородом снижается. При 1200—1300 °С в условиях высокого вакуума водород может быть удален. При реакции с углекислым газом образуются оксиды и карбиды циркония, при реакции с парами воды при температуре около 300 °С — оксиды и гидриды.

Цирконий обладает высокой коррозионной стойкостью в серной, соляной и азотной кислотах до 100 °С, а также в растворах щелочей (едкого натра, едкого кали) и аммиака; хорошо растворяется в плавиковой и кипящей серной кислотах. При 200—400 °С цирконий взаимодействует с галогенидами, образуя тетрагалогениды, при этом активность галогенов по отношению к цирконию уменьшается с возрастанием атомного номера галогена. Со фтором цирконий реагирует при комнатной температуре, при этом образуется фторид циркония (ZrF_4); взаимодействие с хлором начинается при 200—400 °С, в результате чего образуется хлорид циркония ($ZrCl_4$).

Изоморфные металлы, как правило, образуют с обеими модификациями циркония непрерывные или ограниченные ряды твердых растворов. Непрерывные ряды твердых растворов с обеими модификациями образуются в системах $Zr—Ti$, $Zr—Hf$, $Zr—Se$ и др., с высокотемпературной β -модификацией — в системах $Zr—Ta$, $Zr—Nb$. При взаимодействии циркония со многими переходными металлами — ванадием, хромом, молибденом, вольфрамом, рением, никелем, железом — образуются ограниченные твердые растворы и химические соединения. В соответствующих системах наблюдаются эвтектические и эвтектоидные превращения.

Растворимость бериллия, алюминия, индия в α -Zr при комнатной температуре не превышает десятых долей процента.

Технологические свойства

Цирконий поддается горячей и холодной обработке всех видов. Примеси особенно кислород и азот, ухудшают способность к деформации. Поэтому обработку давлением ведут в защитной атмосфере, которая предохраняет от возможного окисления и азотирования. Максимальные обжатия при холодной обработке 70—80 %. Температура прокатки иковки — до 850 °С.

Влияние среды на величину обжатия при прокатке циркониевых об-разцов:

Среда	Обжатие, %, при $t_{исп}$, °С			
	900	1000	1100	1200
Воздух	50	25	15	10
Гелий	>90	75	30	25
Вакуум 1,33 Па	>90	70	40	20
То же, $1,33 \cdot 10^{-2}$, Па	>90	>90	>90	>90

Механическая обработка производится твердосплавным инструмен-том. При грубой обработке скорость резания 36,5 м/мин, подача за один оборот 0,25 мм. Во избежание воспламенения стружки при перегреве следует пользоваться острым, хорошо отполированным инструментом, применяя обильное охлаждение.

Температура начала рекристаллизации циркония, очищенного зоной плавкой, составляет 270 °С.

Сварку циркония осуществляют в инертной атмосфере (аргон, гелий) способом аргоно-дуговой сварки. Возможна стыковая сварка, а в ряде случаев сварка давлением. Крупные детали, а также детали сложной формы после сварки отжигают при 800 °С.

Пайку производят твердыми припоями в атмосфере инертных газов.

Области применения

Цирконий и его сплавы применяют в атомной энергетике, металлургии, машиностроении, электронике, производстве огнеупоров и т. д.

В атомной энергетике цирконий благодаря высоким коррозионным свойствам, малому поперечному сечению захвата тепловых нейтронов, хорошим механическим свойствам и высокой жаропрочности используют для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ).

В металлургии этот элемент используют для раскисления стали, модифицирования чугуна. Его вводят в качестве легирующей добавки в специальные стали (нержавеющие, жаропрочные) в виде ферросилико-циркония (40—45 % Zr; 20—24 % Si, остальное железо). Кроме того, цирконий входит в состав цветных сплавов на основе магния, титана, меди, никеля, свинца и др., куда его добавляют для повышения механических и других специальных свойств.

В машиностроении перспективно использование циркония для изготовления центрифуг, насосов, конденсаторов, испарителей, поршней, ша-тунов, тяг, лопастей турбин и др.

В электронике цирконий применяют для производства электровакуум-ных приборов в целях поддержания высокого вакуума (этот элемент хорошо поглощает газы). В медицинской промышленности цирконий служ-жит для изготовления зажимов, штифтов и др.

Благодаря низкой температуре воспламенения и высокой скорости сгорания цирконий используют в пиротехнике, а также для фотовспы-шек.

Циркон, не содержащий железа, применяют в производстве огнеупо-ров, используемых для футеровки металлургических и стекловаренных печей, а также в производстве стронтовой керамики, эмалей, глазурей, абразивов, специальных стекол, хрусталя.

Диоксид и диборид циркония используют в качестве керамических покрытий (керметы, обладающие высокой твердостью и стойкостью в ряде агрессивных сред и выдерживающие кратковременный нагрев до 2750 °С). Соединения циркония применяют в качестве защитных покрытий сплавов, работающих при высоких температурах, для обработки тканей с целью придания им водоотталкивающих и огнезащитных свойств, в производстве красителей, а также в фармацевтической и парфюмерной отраслях промышленности. Сверхпроводящие сплавы с цирконием — перспективные материалы для магнитов в магнитогидродинамических генераторах и термоядерных установках.

4.8. ГАФНИЙ [1—35, 192—194]

Общие сведения и методы получения

Гафний (Hf) — ближайший аналог циркония. Открыт в 1922 г. Костером и де Хевиши — сотрудниками Института теоретической физики (Копенгаген) при изучении ими ряда цирконисвых руд. В природных минералах гафний всегда сопутствует цирконию и разделение указанных элементов сопряжено с большими трудностями. Этим можно объяснить тот факт, что гафний был открыт более чем на 130 лет позже циркония, причем методом рентгеноспектрального анализа. Положение новых спектральных линий было предсказано на основе электронной теории Бора и Томсона. Распространенность гафния в земной коре $3,3 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Следовательно, этот элемент относится к группе редких. Среднее отношение содержания гафния и циркония в минералах 0,01—0,02. Известно более 20 минералов, содержащих цирконий и гафний; из них наибольшее промышленное значение имеют циркон и баделит. Содержание диоксида гафния HfO_2 в указанных минералах 0,5—2,0 и 1,0—3,0 % (по массе) соответственно. Пластичный гафний был получен одновременно с пластичным цирконием иодидным способом. Промышленное получение гафния в основном осуществляют магнетермическим методом путем восстановления четыреххлористого гафния магнием. Перспективным является также электролиз фторгафната калия в хлоридно-фторидном электролите с получением металлического порошка.

Металлургическое производство гафния получило значительное развитие в последние 25—30 лет в связи с созданием атомной энергетики. В частности, разработаны методы очистки циркониевого сырья от гафния, так как последний является сильнейшим поглотителем тепловых нейтронов. При этом было обнаружено, что гафний — превосходный материал для регулирующих стержней атомных реакторов на тепловых нейтронах, а кроме того, обладает высокой коррозионной стойкостью в горячей воде и хорошими механическими свойствами. В настоящее время в связи с расширением промышленного производства гафния его начали применять в качестве легирующих добавок к некоторым сплавам специального назначения.

В нашей стране согласно ГОСТ 22517—77 выпускают иодидный гафний двух марок ГФИ1 и ГФИ2.

Химический состав гафния ГФИ1, %: $\geq 99,8 \Sigma (\text{Hf} + \text{Zr})$; 1,0 Zr; 0,005 N; 0,04 Fe; 0,005 Si; 0,05 Ni; 0,005 Ti; 0,005 Al; 0,01 Ca; 0,004 Mg; 0,0005 Mn; 0,01 C; 0,003 Cr.

Химический состав гафния ГФИ2, %: $\geq 99,5 \Sigma (\text{Hf} + \text{Zr})$; 1,0 Zr; 0,01 N; 0,1 Fe; 0,01 Si; 0,05 Ni; 0,01 Ti; 0,005 Al; 0,01 Ca; 0,004 Mg; 0,0005 Mn; 0,01 C; 0,003 Cr.

Осаждение гафния производят на нагретую молибденовую проволоку. Массовая доля молибдена в гафнии за счет проволоки не должна превышать 0,1—0,2 %.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 72, атомная масса 178,49 а. е. м., атомный объем $13,42 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный (металлический) радиус 0,159 нм, ионный радиус Hf^{4+} 0,082 нм, ковалентный радиус 0,1442 нм. Конфигурация внешних валентных электронных оболочек атома гафния $6s^2 5d^2$. Значения потенциалов ионизации I (эВ). $7,5 \pm 0,5$; 15 ± 12 ; $23,3 \pm 0,1$; $33,3 \pm 0,1$. Электроотрицательность 1,3. При обычных условиях гафний имеет гексагональную кристаллическую решетку (α -модификация) с периодами: $a = 0,3197$ нм, $c = 0,5057$ нм, $c/a = 1,582$. При 1740 ± 5 °С происходит полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta$. Высокотемпературная β -модификация имеет о. ц. к. решетку с периодом $a = 0,3615$ нм. Экстраполяция значения периода β -гафния на комнатную температуру дает значение периода $a = 0,35$ нм. Гафний существует в виде шести стабильных изотопов:

Массовое число	Содержание изотопа в естественной смеси, %	Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\times 10^{28}$, м ²	Массовое число	Содержание изотопа в естественной смеси, %	Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\times 10^{28}$, м ²
174	0,18	1500 ± 1000	178	27,08	75 ± 10
176	5,15	15 ± 15	179	13,78	65 ± 15
177	18,39	380 ± 30	180	35,44	14 ± 5

Наряду со стабильными изотопами существуют нестабильные изотопы гафния:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
170	1,87 ч	173	23,6 ч	180	5,5 ч
171	16 ч	175	70 дней	181	46 дней
172	5 лет	179	19 с	183	64 мин

Изотопы с массовыми числами 179, 180 относятся к изомерическим состояниям, из которых образуются стабильные изотопы гафния той же массы. Работа выхода электронов для α -модификации 3,20 эВ, для β -модификации 3,53 эВ.

Плотность. Плотность гафния ρ в значительной степени зависит от содержания в нем циркония. Принято считать, что изменение содержания циркония в гафнии на 1 % (по массе) изменяет плотность на 1 %. Наиболее достоверным является значение плотности гафния при $298 \pm \pm 2$ К, равное $13,09 \pm 0,01$ Мг/м³ при содержании 0,72 % (по массе) Zr.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ в зависимости от температуры:

T, K	$\sigma, \text{MCM/m}$	T, K	$\sigma, \text{MCM/m}$	T, K	$\sigma, \text{MCM/m}$
100	7,15	500	1,43	1100	0,71
200	3,58	700	1,03	1300	0,63
300	2,44	900	0,82	1500	0,59
				1800	0,54

Удельное электрическое сопротивление ρ в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	T, K	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	T, K	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$
100	0,14	500	0,70	1100	1,42
200	0,28	700	0,97	1300	1,58
300	0,41	900	1,22	1500	1,71
				1800	1,84

Температурный коэффициент электросопротивления в интервале температур 273—373 К $\alpha = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 0,128 \text{ K}$. В термопаре гафний—платина гафний проявляет положительную т. э. д. с. по отношению к платине. При 723 К э. д. с. указанной термопары достигает 6 мВ. Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,16$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,7 кэВ.

Постоянная Холла R гафния чистотой 99,4 % в зависимости от температуры:

T, K	0	56	100	200	273
$R \cdot 10^{10}, \text{м}^3/\text{Кл}$	-0,22	0	+0,12	+0,33	+0,43

Магнитная восприимчивость χ возрастает с ростом температуры. При комнатной температуре она составляет $0,42 \cdot 10^{-9}$, а при 1673 К равна $+0,58 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 2230 \pm \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 5225 \text{ }^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 219 \text{ K}$, определена при 20 К. С повышением температуры θ_D снижается и достигает минимума, равного 178 К при 120 К. Удельная теплота плавления гафния $\Delta H_{\text{пл}}$, отнесенная к 298 К, равна 122 кДж/кг. Удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$, отнесенная к 298 К, равна 3470 кДж/кг. Удельная теплоемкость гафния c_p по мере повышения температуры непрерывно возрастает и при 298 К составляет 143 Дж/(кг·К). Изменение c_p в зависимости от температуры:

T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
300	143	1000	163	1700	182,6
400	146	1100	165	1800	185,4
500	148,4	1200	168,6	1900	188,2
600	151	1300	171,4	2000	191
700	154	1400	175	2100	193,8
800	157,4	1500	177	2200	196,6
900	160,2	1600	179,8	2300—3000	198,8

Электроинная теплоемкость $c_p^{эл} = [2,6 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] T$.

Теплопроводность λ гафния с 1,5% Zr в зависимости от температуры

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
373	22,2	1200	22,5	1800	27,2
525	21,2	1400	24,0	2000	28,8
825	20,5	1600	25,6		

Температурный коэффициент линейного расширения α как средняя величина между данной и комнатной температурой для α -гафния:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
300	6,59	873	7,85	1473	9,15
473	6,98	1073	8,29	1673	9,57
673	7,42	1273	8,72	1873	9,98

При $1740 \pm 15^\circ \text{C}$ гафний претерпевает полиморфное превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$, тепловой эффект этого превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 37,52 \text{ кДж}/\text{кг}$.

Молярная энтропия гафния s° в зависимости от температуры изменяется следующим образом:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	45,66	59,1	78,2	90,5	99,9	117,2

Поверхностное натяжение σ жидкого гафния при 2500 К $\sigma = 1460 \text{ мН}/\text{м}$. Поверхностная энергия β -гафния вдоль грани $\{110\}$ $\nu = 1345 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Гафний по сравнению с другими тугоплавкими металлами имеет низкое значение давления пара p как в твердом, так и в жидком состоянии. Ниже приведены данные об изменении давления пара в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
1800	$1,54 \cdot 10^{-6}$	2200	$2,52 \cdot 10^{-3}$	2600	$3,95 \cdot 10^{-1}$
2000	$9,02 \cdot 10^{-5}$	2400	$4,03 \cdot 10^{-2}$	2800	2,70

При температуре плавления давление пара гафния $p = 9,23 \cdot 10^{-8} \text{ МПа}$. В общем виде изменение давления пара над твердым гафнием можно описать уравнениями:

$$\lg p_{\text{Hf}}^{\text{ТВ}} = - \frac{31800 \pm 150}{T} + 6,855 \pm 0,072 (1940 - 2464\text{К});$$

$$\lg p_{\text{Hf}}^{\text{Ж}} = - \frac{30440 \pm 240}{T} + 6,304 \pm 0,085 (2500 - 2550\text{К}).$$

Параметры самодиффузии для β -гафния в интервале 2058—2431 К имеют следующие значения: $D_0 = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, энергия активации $E = 183 \text{ кДж/моль}$. Энергия активации диффузии азота в гафнии при образовании твердых растворов в интервале 1149—1307 К равна $E = 238 \text{ кДж/моль}$. Параметры диффузии кислорода при образовании твердых растворов в интервале 773—1893 К $D_0 = (0,4—1,4) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, $E = 233 \text{ кДж/моль}$.

Оптические. Излучательная способность гафния (спектральный ϵ_λ и интегральный ϵ_T коэффициенты излучения):

$T, \text{ К}$	Состояние	$\epsilon_\lambda, \epsilon_T$, гладкая поверхность	$\lambda, \text{ нм}$
1300	Неокисленный	0,465*	0,65
1500—2100	—	0,445*	0,65
1100—1900	Неокисленный	0,266—0,324	—
2000—2100	—	0,322—0,307	—
2150	—	0,314	—
1300—1700	Нсокисленный	0,315—0,330	—
1300—2100	—	0,3—0,333	—
1700—2000	—	0,330	—

* ϵ_λ ; в остальных случаях ϵ_T .

Механические свойства

Твердость гафния при 20 °С $HV = 1800 \div 2000 \text{ МПа}$. Механические свойства в зависимости от температуры.

$t, \text{ °С}$	$\sigma_B, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
20	420	228	33	38
150	362	195	40	45
270	285	152	50	56
370	228	107	53	58

Ударная вязкость КСУ гафния, полученная на нестандартных образцах, отожженных при 975 °С в течение 15 мин, равна 230—300 кДж/м². При повышении температуры КСУ возрастает, достигая при 307 °С 620 кДж/м². Модуль нормальной упругости $E = 140 \text{ ГПа}$, модуль сдвига $G = 31,0 \text{ ГПа}$, коэффициент Пуассона $\nu = 0,33 \div 0,37$, сжимаемость при 30 °С и давлении $p = 1170 \text{ МПа}$ отвечает уравнению: $\Delta V/V = 8,83 \cdot 10^{-8} p - 2,32 \cdot 10^{-13} p^2$.

При 75 °С это уравнение имеет вид: $\Delta V/V = 8,64 \cdot 10^{-8} p - 2,37 \cdot 10^{-13} p^2$. Сжимаемость гафния при 27 °С $\kappa = 0,864 \cdot 10^{-13} \text{ Па}^{-1}$.

Предел выносливости иодидного гафния, определенный на полированных образцах, при комнатной температуре $\sigma_R = 124 \div 133 \text{ МПа}$ на базе $2 \cdot 10^4$ циклов; при 371 °С $\sigma_R = 81 \text{ МПа}$ на базе $(3—5) \cdot 10^4$ циклов.

Скорость установившейся ползучести ϵ нодидного гафния при 400 °С в зависимости от приложенного напряжения:

σ , МПа	152	166	173	186	200
ϵ %/с	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Микротвердость нодидного гафния при комнатной температуре $H_{\mu} = 2000$ МПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Hf} + \text{H}_2\text{O} - 4e \rightleftharpoons \text{HfO}^{2+} + 2\text{H}^+$, $\varphi_0 = -1,7$ В.

В соединениях, например солях, гафний проявляет степень окисления +4 и гораздо реже +3 или +2; две последние степени окисления для него нехарактерны.

При обычных условиях гафний стоек по отношению к горячей воде, паро-воздушной смеси, щелочам, азотной кислоте, разбавленной соляной кислоте, жидкому натрию и в значительной степени растворяется только в плавиковой кислоте и царской водке. Скорость коррозии гафния при обычных условиях: в 10 %-ной H_2SO_4 , 10 %-ной HNO_3 и 10 %-ной HCl равна $(8,9 \div 9) \cdot 10^{-3}$ мм/год, в 37 %-ной HCl — $3,3 \times 10^{-2}$ мм/год; в 50 %-ной NaOH — $4,6 \cdot 10^{-4}$ мм/год; в 20 %-ной NaCl — $2,2 \cdot 10^{-3}$ мм/год.

Взаимодействие гафния с водяным паром начинается выше 375 °С; при этом образуются диоксид и гидрид гафния. При этих же температурах в результате сорбции водорода образуется гидрид HfH_2 (δ -фаза). Гидрид гафния — фаза переменного состава и, как правило, содержание водорода в ней всегда ниже отвечающего стехиометрическому составу. Гидрид гафния устойчив при содержании в нем 34,5—57 % (ат.) Hf . Растворимость водорода в α - Hf при 1052 К достигает 8,67 % (ат.). С кислородом гафний образует диоксид HfO_2 — очень тугоплавкое соединение, устойчивое по отношению к химическому воздействию. Температура плавления HfO_2 $t_{\text{пл}} = 2905$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 5400$ °С. Моноклинная модификация этого соединения устойчива до 1600 °С. Удельная теплота образования HfO_2 из элементов при 298,15 К $\Delta H_{\text{обр}} = -958,78$ кДж/моль.

При высоких температурах гафний взаимодействует с углеродом, образуя карбид HfC , имеющий кристаллическую решетку типа NaCl , и плавящийся при 3890 °С. Карбид гафния хорошо проводит электрический ток, при нагреве взаимодействует с кислородом, азотом и галогенидами. Теплота образования HfC $\Delta H_{\text{обр}} = -187,06$ кДж/моль.

Образование нитрида гафния HfN связано со значительным выделением тепла. Это соединение имеет кристаллическую структуру типа NaCl , хорошо проводит электрический ток, обладает высокой твердостью и химически инертно при обычных условиях, температура его плавления 2975 °С. Теплота образования HfN при 298,15 К $\Delta H_{\text{обр}} = -369$ кДж/моль.

Из галогенидов гафния известны следующие: HfF_4 , HfCl_4 , HfBr_4 . Для этих соединений характерен непосредственный переход при нагревании из твердого в парообразное состояние при нормальном давлении; температуры их возгонки ниже температур плавления, которые можно установить лишь при давлении газовой фазы, превышающем атмосферное:

Соединение	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/кг	$\Delta H_{\text{субл}}$, кДж/кг	$t_{\text{пл}}$, °С	$t_{\text{субл}}$, °С
HfF ₄	—1824	296	740	927	—
HfCl ₄	—1066,6	137	313	427	317
HfBr ₄	—941,4	84	201	422	322
HfI ₄	—734,1	67	170	482	427

Гафний является полиморфным металлом и образует с рядом элементов твердые растворы. Непрерывные ряды твердых растворов он дает с металлами, имеющими структуру, изоморфную одной из его полиморфных модификаций или двум модификациям. Так, при взаимодействии гафния с титаном и цирконием (аналоги гафния) образуются непрерывные α - и β -твердые растворы, с ниобием и танталом — непрерывные β -твердые растворы и ограниченные α -растворы. Это объясняется тем, что кристаллическая структура последних двух элементов изоморфна структуре β -гафния, кроме того, по своей кристаллохимической природе эти элементы близки к гафнию. С элементами, в значительной степени отличающимися от гафния по своим металлохимическим свойствам, он образует интерметаллические соединения, при этом наблюдается ограниченная растворимость элементов в полиморфных модификациях гафния. Гафний не образует интерметаллических соединений с металлами более электроположительными, чем он сам. Некоторые сведения о соединениях гафния с металлами:

Соединение	Тип структуры	Периоды решетки, им			$t_{\text{пл}}$, °С
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
HfB	NaCl (B1)	0,462	—	—	—
HfB ₂	Г. п. у., ZrB ₂	0,314	0,347	—	3250±100
HfCr ₂	MgNi ₂	0,5047	1,6325	$c/a = 3,234$	1480
Hf ₂ Co	Ti ₂ Ni	1,21	—	—	—
HfCo	CsCl	0,316	—	—	—
HfCo ₂	MgCu ₂	0,691	—	—	—
HfGe ₂	Орторомб.	0,381	1,50	0,377	—
HfFe	—	1,20	—	—	1542
HfFe ₃	—	—	—	—	2117
HfMn ₂	MgNi ₂	0,500	1,633	$c/a = 3,263$	1585
HfMn	Ti ₂ Ni	0,118	—	—	—
HfNi ₅	AuBe ₅	0,668	—	—	—
HfRu	CsCl	0,322	—	—	—
Hf ₂ Rh	Ti ₂ Ni	1,232	—	—	—
Hf ₂ Rh ₃	Cu ₂ Au	0,391	—	—	—
HfPd ₃	TiNi ₃	0,559	0,919	$c/a = 1,643$	—
HfRe ₂	MgZn ₂	0,524	0,859	$c/a = 1,637$	—
HfOs	CsCl	0,323	—	—	—
HfOs ₂	MgZn ₂	0,519	0,849	$c/a = 1,635$	—
HfIr	Ti ₂ Ni	1,235	—	—	—
HfIr ₃	Cu ₃ Au	0,393	—	—	—
Hf ₂ Pt	Ti ₂ Ni	1,246	—	—	—
HfPt ₃	TiNi ₃	0,563	0,928	$c/a = 1,634$	—
HfSi	Гекс.	0,686	1,26	$c/a = 1,84$	—

Соединение	Тип структуры	Периоды и решетки, нм			$t_{пл}$, °C
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
HfSi ₂	Орторомб.	0,367	1,45	$c = 0,304$	—
Hf ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	0,841	0,582	—	—
HfV ₂	MgCu ₂	0,737	—	—	1500
HfW ₂	MgCu ₂	—	—	—	—

Технологические свойства и области применения

Гафний — тугоплавкий металл, однако сравнительно легко подвергается горячей пластической деформации, включая ковку, протяжку, вытяжку. При нагреве он энергично взаимодействует с кислородом и азотом воздуха, поэтому нежелателен нагрев в газовых или пламенных печах, работающих на жидком топливе. Целесообразнее нагревать металл в расплавленных солевых ваннах; обычно используют хлоридные солевые ванны, состав которых зависит от требуемой температуры нагрева. Рекомендуется одноразовый нагрев металла для осуществления технологической операции во избежание сильного загрязнения газовыми примесями. Пластическую деформацию гафния проводят в области температур устойчивого состояния α -фазы. Рекомендуемые температуры нагрева прутков дляковки 1080—1090 °C; прокатку осуществляют после нагрева заготовки до 1000 °C. При горячей прокатке удается получить степень обжатия 15—20 % при каждом проходе, после чего необходим 15-мин подогрев металла. Скорость прокатки в среднем 0,5—0,8 м/с. Гафний хорошо поддается холодной прокатке, при этом не снижаются его коррозионные характеристики.

Гафний удовлетворительно сваривается методами дуговой сварки в атмосфере гелия с использованием вольфрамового электрода. Учитывая широкое использование гафния в атомной энергетике, разработана технология его сварки с циркалоем-2. Ударная вязкость сварных образцов при комнатной температуре обычно выше, чем исходных материалов, а при испытании на разрыв сварные образцы равнопрочны составляющим этот образец материалам. Основная область применения гафния — атомная энергетика. Гафний — превосходный материал для регулирующих стержней благодаря способности поглощать тепловые нейтроны, кроме того, он обладает высокой коррозионной стойкостью в горячей воде, достаточно пластичен и прочен. За последние годы гафний начали использовать при создании жаропрочных сплавов на основе ниобия, молибдена, тантала. В настоящее время известно более 20 составов таких сплавов, содержащих гафний. Определенное количество гафния расходуется в электротехнической промышленности для изготовления нитей ламп накаливания и электродов для газонаполненных разрядных трубок.

4.9. КУРЧАТОВИЙ [1—35]

Общие сведения и методы получения

Курчатовий (Ku) — радиоактивный элемент, полученный искусственно; первый трансурановый элемент, следующий за актиноидами. Открыт в 1964 г. советскими физиками в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) и назван в честь выдающегося физика И. В. Курчатова. Синтез осуществлялся в результате слияния ядер плутония и неона с последующим распадом ядра $^{264}_{104}$ на изотоп $^{260}_{104}$ и четыре нейтрона: $^{242}_{94}\text{Pu} + ^{22}_{10}\text{Ne} \rightarrow ^{260}_{104}\text{Ku} + 4^1_0n$.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 104. Получены изотопы с массовыми числами 257, 259, 260 и 261. Наиболее долгоживущим является изотоп ^{261}Ku (период полураспада 70 с). Электронная структура внешних оболочек атома $6d^{27}s^2$.

Химические свойства

Курчатовий по химическим свойствам является аналогом гафния. Известны хлориды курчатовия и гафния, которые при 400°C находятся в газообразном состоянии, а при снижении температуры до 50°C переходят в адсорбированное состояние.

5. ЭЛЕМЕНТЫ ПЯТОЙ ГРУППЫ

5.1. АЗОТ [1—35, 195, 196]

Общие сведения и методы получения

Азот (N) — при обычных условиях бесцветный газ, не имеющий запаха. Основная составляющая атмосферного воздуха (78,2 % по объему), открыт во второй половине XVIII в., по предложению Лавуазье назван азотом.

Азот — неотъемлемая часть живых организмов. Неорганических соединений, содержащих азот, в природе встречается мало, за исключением так называемой чилийской селитры NaNO_3 . Общее содержание азота в земной коре, атмосфере и гидросфере составляет 0,04 %.

Чистый азот в лабораторных условиях обычно получают или термическим разложением его соединений, например нитрата аммония, или пропуская воздух в замкнутом пространстве над раскаленной медью. При этом медь, окисляясь, поглощает весь кислород. Наряду с азотом в газовой фазе остается около 1 % аргона.

Для технических целей азот получают сжижением и фракционированной перегонкой жидкого воздуха, которая основана на разнице температур кипения кислорода ($-182,972^\circ\text{C}$) и азота ($-195,812^\circ\text{C}$). При перегонке из жидкого воздуха преимущественно испаряется азот, а оставшийся воздух становится все более насыщенным кислородом. Жидкий азот поставляют потребителю в сосудах Дюара, газообразный — в баллонах.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 7, атомная масса 14,0067 а. е. м., атомный объем $13,70 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. Атомный радиус азота (ковалентный) 0,062 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $2s^2 2p^3$. Азот состоит из двух стабильных изотопов ^{14}N и ^{15}N , процентное содержание которых соответственно 99,635 и 0,365 %. Кроме того, известны четыре искусственных радиоактивных изотопа ^{12}N , ^{13}N , ^{16}N , ^{17}N , период полураспада которых 0,0125; 606; 7,4; 4,14 с соответственно.

При атмосферном давлении и температуре ниже $-237,4^\circ\text{C}$ стабильна α -фаза N_2 , имеющая кубическую решетку; при 21 К период решетки $a = 0,5667$ нм. При $-237,4^\circ\text{C}$ происходит полиморфное превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ с $\Delta H = 8,2$ кДж/кг. Фаза β обладает гексагональной кристаллической решеткой; при 50 К периоды решетки $a = 0,4036$ нм, $c = 0,6630$ нм.

Потенциалы ионизации атома азота I (эВ): 14,54; 29,60; 47,426. Электроотрицательность 3,0.

Плотность. Плотность азота рентгеновская при 50 К составляет 1,002 Мг/м³. При плавлении плотность азота снижается на 7,2 %.

Электрические и магнитные. Магнитная восприимчивость газообразного азота при 293 К $\chi = -0,43 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = -210,012$ °С, температура кипения $t_{кип} = -195,812$ °С. Удельная теплота плавления, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{пл} = 25,71$ кДж/кг. Изменение объема при плавлении $\Delta V = 36 \cdot 10^{-9}$ м³/кг, или $\Delta V/V_0 = 0,072$. Теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{субл} = 200,3$ кДж/кг. Теплота атомизации азота $\Delta H_{ат}^{298} = 33,781$ кДж/кг; теплота атомизации двухатомных молекул $\Delta H_{ат}^{298} = 33,781$ кДж/кг; теплота атомизации трехатомных молекул $\Delta H_{ат} = 22,126$ кДж/кг.

Удельная теплоемкость азота в интервале 273—2500 К $c_p = 1040$ Дж/(кг·К).

Теплопроводность азота λ в зависимости от температуры при нормальном давлении:

T , К	63	123	273	573	973	1273
λ , Вт/(м·К)	0,0921	0,0813	0,244	0,455	0,640	0,7215

Молярная энтропия s° азота (N_2) в зависимости от температуры:

T , К	298	500	1000	1500	2000	2500
s° , Дж/(моль·К)	191,6	206,7	228,2	241,9	252,1	260,2

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T азота (N_2) в зависимости от температуры:

T , К	298	500	1000	1500	2000	2500
Φ_T , Дж/(моль·К)	191,6	194,9	206,7	216,3	224,0	230,5

Давление паров азота (N_2) при 63,5 К равно 12,95 кПа, а при 77,36 К — 98,1 кПа. Динамическая вязкость η сжиженного азота (N_2) при разных температурах:

T , К	77,4	90,1	104,1	105,3	111,2
η , мПа·с	15,8	11,6	8,5	8,4	7,55

Показатель преломления света n в газообразном азоте при длине волны $\lambda = 0,5893$ мкм равен 1,000298.

Химические свойства

Высшая степень окисления азота +5, низшая —3. Известна степень окисления азота, равная +2, +4.

В нормальных условиях азот очень инертен, так как состоит из двухатомных молекул N_2 , между атомами которых существует тройная электронная связь; межатомное расстояние 0,10945 нм. Тройная связь обеспечивает большую устойчивость молекулы азота. Даже при нагреве газа до 2700—3000 °С диссоциация молекул весьма незначительна. Заметное расщепление молекулы азота на атомы происходит под воздействием тлеющего электрического разряда. Атомарный азот химически очень активен. Так, при комнатной температуре он взаимодействует со ртутью, а также с серой и фосфором. Молекулярный азот практи-

чески не взаимодействует ни с металлами, ни с металлоидами. Исключение составляет только литий. Образование соединения Li_3N медленно протекает в атмосфере азота уже при комнатной температуре.

Имеется несколько соединений азота с водородом. Одно из наиболее практически важных — аммиак. В настоящее время аммиак синтезируют непосредственным переводом свободного азота воздуха в связанное состояние по реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Большую роль в процессе синтеза аммиака играют катализаторы — чистое железо, оксид алюминия, оксид калия. Аммиак представляет собой бесцветный газ с очень характерным запахом, хорошо растворимый в воде. При 0°C в одном объеме воды растворяется до 1200 объемов газа.

Из других соединений азота с водородом следует отметить гидразин N_2H_4 — бесцветную жидкость с температурой кипения $113,34^\circ\text{C}$. Гидразин является хорошим восстановителем. При его горении в атмосфере воздуха или кислорода выделяется большое количество тепла. Гидразин и все его производные сильно ядовиты.

Азидоводород, или азидоводородная кислота, HN_3 — бесцветная жидкость с температурой кипения 36°C . Азидоводород и его соли — азиды — взрывоопасны.

С кислородом азот образует ряд оксидов. Оксид с участием одновалентного азота N_2O представляет собой бесцветный газ со слабым запахом, малорастворимый в воде, не реагирующий ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами.

Оксид NO с участием двухвалентного азота представляет собой бесцветный газ с температурой кипения $-151,72^\circ\text{C}$ и затвердевания $-163,62^\circ\text{C}$.

Диоксид NO_2 — бурый ядовитый газ, легко сгущается в красноватую жидкость с температурой кипения $20,8^\circ\text{C}$ и затвердевания -11°C . NO_2 является очень энергичным окислителем, многие вещества могут гореть в атмосфере NO_2 . Оксид, образованный трехвалентным азотом, N_2O_3 , иначе азотистый ангидрид, представляет собой темно-синюю жидкость, уже при низких температурах разлагающуюся на смесь NO и NO_2 .

Оксид, образованный пятивалентным азотом, N_2O_5 , называемый азотным ангидридом, в обычных условиях представляет собой белые кристаллы, постепенно разлагающиеся на NO_2 и O_2 . Это очень сильный окислитель, при взаимодействии с которым воспламеняются многие органические вещества. Раствор N_2O_5 в воде дает азотиую кислоту HNO_3 , принадлежащую к числу наиболее сильных кислот; в разбавленных растворах она полностью распадается на ионы H^+ и NO_3^- .

Соединения азота с электроположительными элементами, главным образом металлами, называются нитридами. Те нитриды, которые по составу можно рассматривать как продукты замещения водорода в аммиаке, например Li_3N , Zn_3N_2 и др., в большинстве случаев разлагаются при воздействии воды с выделением аммиака. Переходные металлы IV—VIA подгрупп образуют с азотом тугоплавкие нитриды, очень стойкие к термическому и другим видам воздействия, находящие широкое применение в технике.

Области применения

Азот, добываемый в промышленности, широко используется в сельском хозяйстве в виде азотсодержащих удобрений, в химической промышленности для синтеза соединений с широким спектром физико-химических свойств.

Чистый азот используют также в качестве нейтральной атмосферы при обработке металлов, а также для упрочнения поверхности изделий

из стали, сплавов титана и т. д. путем диффузионного насыщения, в результате которого образуются нитридные фазы (азотирование). Соединения азота широко применяются в технике в качестве различных травителей на базе азотной кислоты, а также горючих смесей на базе различных азотводородных соединений. Аммиак является исходным сырьем для производства различных видов азотсодержащих удобрений, азотной кислоты, карбанида и других веществ.

Ряд соединений азота — нитридов тугоплавких металлов — находят применение в технике при создании твердых и упрочнении жаропрочных сплавов.

Азот широко используется в сельском хозяйстве.

5.2. ФОСФОР [1—35, 197]

Общие сведения и методы получения

Фосфор (P) — неметалл. Открыт в 1669 г. Брандом (Германия), получившим светящееся в темноте вещество. Первоначальное название «холодный огонь», более позднее — фосфор, от греческого «phosphóros» — светоносный.

Лавуазье установил элементарную природу фосфора. В 1771 г. Шееле предложил метод получения фосфора из костной золы путем прокалывания ее с углем.

Во второй половине XIX в. было организовано промышленное производство фосфора из фосфоритов в ретортных печах; в начале XX в. на смену им пришли электрические печи.

Содержание фосфора в земной коре $8,0 \cdot 10^{-2} \%$ (по массе). Вследствие высокой реакционной способности фосфор в свободном состоянии в природе не встречается. Все фосфорсодержащие минералы (около 190) представляют собой ортофосфаты.

Важнейшими из минералов, содержащих фосфор, являются апатиты и фосфориты. Содержание фосфора (в пересчете на P_2O_5) в апатитах составляет от 20 до 41 %.

Фосфориты — минералы осадочного происхождения, главная составляющая которых — фосфаты кальция; кроме того, в них присутствуют многочисленные включения кварца, кальцита, глауконита и др., а также органические вещества. Содержание фосфора (в пересчете на P_2O_5) в фосфоритах 5—36 %.

В настоящее время фосфор получают, прокаливая фосфориты или апатиты в электрических печах с песком (SiO_2) и углем (C) без доступа воздуха. Выделяющиеся пары фосфора конденсируются в приемнике под водой.

Условия поставки определяются модификацией фосфора. Фосфор желтый технический¹ согласно ГОСТ 8986—82 поставляют в специальных герметичных стальных бочках, цистернах, предварительно наполненных незамерзающим раствором хлоридов кальция и натрия. Над желтым фосфором после заполнения бочки должен быть слой незамерзающего раствора или воды не менее 50 мм и свободное пространство не менее 5 % от общего объема. В цистернах слой жидкости не должен быть менее 300 мм и свободное пространство не менее 10 % от объема цистерны. Желтый фосфор хранят в закрытых складских помещениях; срок хранения не ограничен.

Фосфор красный технический согласно ГОСТ 8655—82 поставляют в стальных герметичных барабанах вместимостью 10 л или в металлических банках.

¹ В состоянии высокой чистоты — белый фосфор.

Красный фосфор хранят в сухих неоттапливаемых закрытых складских помещениях из негорящего материала. Срок хранения не ограничен. Не допускается хранение красного фосфора с другими горючими материалами.

Желтый фосфор — сильно ядовитое вещество, предельно допустимая концентрация паров его в воздухе рабочей зоны производственных помещений $0,03 \text{ мг/м}^3$. Смертельная доза для человека $0,05\text{—}0,15 \text{ г}$. Горящий фосфор тушат оксидом углерода CO_2 , раствором CuSO_4 или песком. Воспламенившуюся от желтого фосфора одежду заливают водой и снимают под током воды, так как фосфор может проникнуть через ткань и продолжать гореть на коже. При ожогах кожи — промыть большим количеством воды и обработать обожженные участки 1% -ным раствором медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или раствором бикарбоната натрия NaHCO_3 .

При попадании желтого фосфора в глаза — промыть 2% -ным раствором бикарбоната натрия. Противоядием при отравлении фосфором служит 2% -ный раствор марганцевоокислого калия KMnO_4 или 1% -ный раствор медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Красный фосфор токсичен, так как в его составе имеется примесь желтого фосфора, легко воспламеняется от трения, ударов, при $210\text{—}240^\circ\text{C}$ возможно самовоспламенение и самовозгорание при контакте с окислителями.

Первая помощь при поражении красным фосфором аналогична оказываемой в случае желтого фосфора.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 15, атомная масса 30,973 а. е. м., атомный объем $13,93 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Атомный радиус 0,134 нм, ионные радиусы P^{5+} , P^{3+} , P^{3-} 0,035; 0,044; 0,186 нм соответственно. Электроотрицательность 2,1. Конфигурация внешних электронных оболочек $3s^2 3p^3$. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 10,55; 19,65; 30,16.

Фосфор имеет один стабильный изотоп с массовым числом 31. Получены шесть искусственных радиоактивных изотопов:

Массовое число	28	29	30	32	33	34
Период полураспада	0,28 с	4,45 с	153 с	14,3 с	24,4 с	12,4 с

Наиболее важным является изотоп ^{32}P , широко применяемый как меченый атом в химических и биологических исследованиях.

Известно 11 модификаций фосфора, важнейшие из них: белый, красный и черный. При температурах, близких к 25°C , и давлении 101,3 кПа термодинамически наиболее стабилен черный фосфор. Однако вследствие малой скорости фазового перехода в этих условиях белый и красный фосфор могут длительно существовать как метастабильные формы.

Белый фосфор — белая воскообразная масса, образующаяся при конденсации паров фосфора и затвердевании жидкости. Существуют α - и β -формы белого фосфора. Высокотемпературная α -модификация имеет кубическую решетку с параметром $a=1,851 \text{ нм}$. При температуре $-76,9^\circ\text{C}$ и давлении 0,1 МПа стабильна β -модификация; с повышением давления до 12 ГПа переход происходит при $64,5^\circ\text{C}$. β -модификация имеет кубическую решетку с параметром $a=0,2377 \text{ нм}$ (при давлении 12 ГПа). В присутствии примесей белый фосфор приобретает желтый цвет, поэтому технический фосфор называют желтым.

Красный фосфор — аморфное вещество; цвет — от коричневого до фиолетового; образуется при нагревании белого фосфора без доступа воздуха до 250—300 °С в течение нескольких часов. При длительном нагревании красного фосфора выше 450 °С существуют его различные кристаллические формы: триклинная, кубическая, тетрагональная и др.

Черный фосфор образуется при нагревании белого фосфора до 200—220 °С и давлении 1,2—1,7 ГПа. Указанное превращение в присутствии ртути и небольшого количества кристаллов черного фосфора осуществляется при нормальном давлении и температуре 370 °С в течение 8 сут.

Существуют аморфная и кристаллическая формы черного фосфора. Кристаллы черного фосфора имеют ромбическую решетку с параметрами: $a=0,331$ нм, $b=0,438$ нм, $c=1,050$ нм. В элементарной ячейке — 8 атомов.

Энергия кристаллической решетки 315 мкДж/кмоль. Средство атомов к электрону 0,8—0,9 эВ; энергия диссоциации молекул 5,0 эВ. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $19 \cdot 10^{-30}$ м².

Плотность. Белый фосфор: α -модификация имеет плотность $\rho=1,828$ Мг/м³, β -модификация 1,880 Мг/м³. Плотность желтого 2,223 Мг/м³, кристаллического черного 2,702 Мг/м³, аморфного черного 2,250 Мг/м³, красного от 2,000 до 2,400 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Белый фосфор. По электрическим свойствам α -белый фосфор близок к диэлектрикам. Удельная электрическая проводимость при 293 К $\sigma=10^{-15}$ См/м, удельное электрическое сопротивление $\rho=1540$ МОм·м.

Термический коэффициент электрического сопротивления при 273 К $\alpha=45,6 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Ширина запрещенной зоны $\Delta E \approx 2,1$ эВ; диамагнетен, магнитная восприимчивость $\chi=-0,86 \cdot 10^{-9}$.

Красный фосфор. Практически не проводит электрического тока. Удельное электрическое сопротивление $\rho=10^7-10^{12}$ Ом·м. Ширина запрещенной зоны $\Delta E=1,55$ эВ; магнитная восприимчивость $\chi=-0,67 \cdot 10^{-9}$; диэлектрическая проницаемость $\epsilon=4,1$.

Черный фосфор — полупроводник; при 298 К ширина запрещенной зоны $\Delta E=0,33$ эВ; удельное электрическое сопротивление $\rho=0,015$ Ом·м; температурный коэффициент электрического сопротивления $\alpha=7,7 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹; диамагнетен, удельная магнитная восприимчивость $\chi=-0,27 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Белый фосфор. Температура плавления в зависимости от давления:

P , МПа	0,098	22,736	50,764	93,688	140,238	183,456
$t_{пл}$, °С	44,1	50,01	59,85	70,18	81,79	92,01

Температура кипения $t_{кип}=280,5$ °С при атмосферном давлении.

Температура кипения в зависимости от давления:

P , МПа . .	15,96	23,01	27,79	35,38	45,09	52,27	101,32
$t_{кип}$, °С . .	165	170	180	200	209	229	287,3

Удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}=81,046$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп}=1892$ кДж/кг, удельная теплоемкость при 298 К $c_p=769,13$ Дж/(кг·К), а теплопроводность $\lambda=0,56$ Вт/(м·К). Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha=3,76 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при 273—317 К. Молярная энтропия при 298 К $s^\circ=41,03$ Дж/(моль·К).

Теплота образования белого кристаллического фосфора 17,5 кДж/моль.

Параметры самодиффузии белого α -фосфора в поликристаллическом состоянии (273—313 К): $D_0=1,07 \cdot 10^{-7}$ м²/с, энергия активации $E=$

$\beta \rightarrow \alpha$ 2,08 кДж/моль. При плавлении белого фосфора образуется жидкость, состоящая из молекул P_4 и склонная к переохлаждению. Давление пара P_4 при температуре плавления 20,77 Па. Критические параметры: температура 968 К, давление 8,065 МПа. Зависимость динамической вязкости η жидкого фосфора от температуры:

T, K	316,2	321,1	326,65	333,2	342,7	352,9
$\eta, \text{МПа} \cdot \text{с}$	1,73	1,64	1,55	1,45	1,32	1,21

Кинематическая вязкость жидкого фосфора при 873 К $\nu = 0,22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Температурный коэффициент объемного расширения жидкого фосфора при давлении 0,1013 МПа и температуре 323—333 К $\beta = 0,52 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Поверхностное натяжение при температуре плавления $\sigma = 52,3 \text{ мН/м}$.

Красный фосфор. Температура плавления $t_{\text{пл}}$ — от 585 до 610 °С при давлении несколько десятков атмосфер. При обычном давлении красный фосфор расплавить нельзя, так как при сильном нагревании он, не плавясь, испаряется. Температура возгонки колеблется от 416 до 423 °С.

Давление паров красного фосфора в зависимости от температуры:

T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$
581,5	$6,86 \cdot 10^3$	788	$1,029 \cdot 10^6$	862,5	$4,224 \cdot 10^6$
652,5	$3,43 \cdot 10^4$	826	$2,107 \cdot 10^6$	866	$4,332 \cdot 10^6$
759,5	$5,351 \cdot 10^5$	840	$2,793 \cdot 10^6$	907	$5,743 \cdot 10^6$
				968	$8,056 \cdot 10^6$

Удельная теплоемкость c_p красного фосфора в зависимости от температуры:

T, K	295—573	295—623	295—673	295—723	295—773
$c_p, \text{Дж}/$ $/(\text{кг} \cdot \text{К})$	812,24	841,55	866,67	895,98	921,09

При 298 К для газообразного красного фосфора P_2 $c_p = 1033,25 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, для P_4 $c_p = 2169 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, для твердого состояния при 298; 400; 600 К она соответственно равна 673,23; 851,15; 956,40 Дж/(кг·К).

Удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 4123,34 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 655,4 \text{ кДж/кг}$. Молярная энтропия при 298 К для твердого состояния $s^\circ = 22,85 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, для газообразного (P_2) 218,1 Дж/(моль·К).

Черный фосфор. Температура плавления около 1000 °С при давлении 1764 МПа. Давление паров p в зависимости от температуры:

T, K	788	826	840
$p, \text{МПа}$	0,833	1,891	2,803

Теплота образования черного кристаллического фосфора 39,35 кДж/моль. При нагреве до 560—580 °С под давлением собственных паров черный фосфор превращается в красный.

Химические свойства

Фосфор проявляет степени окисления +5, +3, —3. Электрохимический эквивалент фосфора со степенью окисления +5 равен 0,06421 мг/Кл.

Различные модификации фосфора резко различаются по химической активности: белый, красный, черный (в порядке уменьшения активности).

Мелко измельченный белый фосфор самовоспламеняется на воздухе, в компактной форме возгорается при нагреве выше 50°C .

Красный фосфор при нормальной температуре и влажности с парами воды и кислородом реагирует медленно, однако большие количества его при хранении на воздухе воспламеняются.

Черный фосфор более устойчив: его можно безопасно обрабатывать на воздухе.

С водородом фосфор в обычных условиях не взаимодействует, поэтому соединения этих элементов получают косвенными путями, а именно: действием кислоты или воды на фосфиды металлов, кипячением белого фосфора с раствором едкого кали, термическим разложением низших кислот фосфора и др.

Известны следующие водородные соединения фосфора: фосфин PH_3 , дифосфин P_2H_4 и твердые низшие гидриды фосфора, отвечающие общей формуле P_{2n}H_n . Фосфин — сильный восстановитель.

Твердые низшие гидриды фосфора (P_{2n}H_n) являются полимерами и во многих отношениях напоминают органические пластмассы и фосфатные стекла.

Фосфор образует с кислородом ряд оксидов.

Оксид фосфора (V) P_2O_5 , или фосфорный ангидрид, — белый, гигроскопичный порошок, который возгоняется при 360°C и атмосферным давлением. Под действием света P_2O_5 светится зеленым светом.

Фосфорный ангидрид взаимодействует с металлами, образуя смесь фосфатов и фосфидов; с галогенидами, кроме фтора, не реагирует; дегидратирует многие органические вещества; реагирует со спиртами, фенолами, эфирами, алкилфосфатами и др.; при сплавлении с основными оксидами образует твердые фосфаты.

Оксид фосфора (III) P_2O_3 , или фосфористый ангидрид, представляет собой летучие белые кристаллы, ядовит, хорошо растворяется в органических растворителях, при продолжительном хранении самопроизвольно распадается. Обладает сильно выраженными восстановительными свойствами, реагирует с хлором и бромом, образуя оксигалогениды.

Оксид фосфора (IV), или тетраоксид фосфора $\text{PO}_2(\text{P}_2\text{O}_4)$, является полимером $(\text{PO}_2)_n$, представляет собой блестящие прозрачные кристаллы, которые возгоняются выше 780°C , на воздухе расплываются, поглощая влагу, хорошо растворяются в воде.

С фтором фосфор реагирует со взрывом; в атмосфере хлора и брома белый фосфор воспламеняется на холоду; с красным фосфором реакция протекает спокойно; с иодом белый фосфор взаимодействует при охлаждении, красный фосфор — при подогревании. Галогениды фосфора чрезвычайно реакционноспособны; химическая активность уменьшается от фторидов к иодидам, аналогично уменьшается прочность.

При сплавлении фосфора с серой ниже 100°C образуются твердые растворы; выше 100°C — кристаллические сульфиды P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} .

При смешении свежеперегнанного оксида фосфора (III) P_4O_6 с рассчитанным количеством серы в атмосфере азота образуются оксисульфиды фосфора: $\text{P}_2\text{O}_3\text{S}_2$, $\text{P}_2\text{O}_2\text{S}_3$, $\text{P}_4\text{O}_4\text{S}_3$, $\text{P}_6\text{O}_{10}\text{S}_5$. Известны и полимерные сульфиды, состав которых соответствует молярному отношению $0 < P/S < 0,4$.

С углеродом фосфор реагирует в парах при высоких температурах (выше 2000°C).

При взаимодействии хлорида фосфора (III) PCl_3 с ацетиленмагний-иодидом ($\text{C}_2\text{Mg}_2\text{I}_2$) образуется желтовато-белый аморфный осадок кар-

бида (PC_3), не растворяющийся в обычных растворителях и не разрушающийся кислотами и щелочами, но загорающийся при самом слабом нагревании с выделением углерода

Пары фосфора реагируют с азотом в электрическом разряде, образуя твердые нитриды. Чистые нитриды белого цвета, при комнатной температуре инертны, не взаимодействуют с водой, хлором, соляной кислотой и разбавленной серной кислотой. Полностью разлагаются кипящей концентрированной серной кислотой. Выше $500\text{--}700^\circ\text{C}$ нитриды фосфора диссоциируют с образованием азота и элементарного фосфора.

С металлами, а также с более электроположительными элементами (В, Si, As и др.) фосфор образует фосфиды, бурно реагирующие с водой и минеральными кислотами.

Фосфиды металлов подгруппы меди термически неустойчивы, не растворяются в азотной кислоте даже при кипячении, являются полупроводниками.

Фосфиды металлов подгруппы цинка легко разлагаются водой и кислотами, в токе кислорода легко сгорают, сухой водород на них не действует, фтор действует уже при комнатной температуре, а хлор, бром и йод — только при нагревании.

Фосфиды переходных металлов, а также лантаноидов и актиноидов по физическим свойствам близки либо к полупроводникам (VР, NbР, TaР, CrР, MoР, WР, MnР), либо к металлам (TiР, ZrР, NiР). В химическом отношении они относительно устойчивы, их химическая стойкость понижается с уменьшением содержания фосфора. Фосфиды неметаллов и так называемых полуметаллов — ковалентные соединения, представляющие собой либо диэлектрики, либо полупроводники. Фосфиды элементов подгруппы бора уменьшают химическую активность от ВР к InР, а TeР при обычных условиях вообще не образуется.

Фосфиды элементов IV группы (Si, Ge, Sn, Pb) и V группы Периодической системы (As, Sb) в химическом отношении нестойки.

С кремнием фосфор образует Si_2P и SiP , с германием GeP , с оловом Sn_4P_3 и SnP_4 , со свинцом Pb_3P_2 , с мышьяком AsP , с сурьмой SbP . Фосфиды висмута не образуются.

При нагревании фосфора в парах HCl образуется фосфин PH_3 , в продуктах взаимодействия фосфора с HBr выделен бромид фосфония PH_4Br , с HI — диодид фосфора P_2I_4 и иодид фосфония PH_4I .

При нагревании фосфора с водными растворами сильных щелочей образуется фосфин PH_3 .

С водой фосфор не взаимодействует, но при температурах $600\text{--}900^\circ\text{C}$ под давлением и в присутствии катализаторов (Pt, Ti, Zr, Cu) образуются фосфорная кислота H_3PO_4 и водород.

Белый фосфор легко окисляется водными растворами солей металлов, имеющих низкий окислительно-восстановительный потенциал (Cu, Ag, Au, Pb и др.); красный и черный фосфор не окисляются.

Фосфорорганические соединения по своей структуре можно условно разделить на фосфорсодержащие карбоновые кислоты и их производные (эфиры, амиды и т. д.), а также фосфины, их производные и родственные им вещества. Во всех этих соединениях имеется непосредственная связь между фосфором и углеродом.

Области применения

Элементарный фосфор применяется в военном деле, в спичечной промышленности, для производства термической фосфорной кислоты, полифосфатов, хлоридов, сульфидов, фосфидов и других соединений.

В металлургии фосфор используют для легирования сталей (автоматная сталь до $0,15\%$ P, нержавеющие стали до $0,3\%$ P и и т. д.),

чугуна (фосфористый чугун до 0,8 % P). Сплав медь — магний — фосфор (до 1,4 % P) обладает высокой электропроводностью и слабо разупрочняется при нагреве; промышленный сплав меди с фосфором (7 % P) отличается сверхпластичностью в области температур деформирования (400—600 °C); многие фосфорсодержащие сплавы применяют в качестве припоев; спеченные антифрикционные фосфорсодержащие сплавы (до 2 % P), обладающие высокой механической прочностью, износостойкостью, прирабатываемостью, используют взамен железного графита, бронзографита и бронзы; спеченные фрикционные сплавы (до 1 % P) применяют для создания магнитно-мягких материалов, магнитопроводов и других изделий; фосфорсодержащие сплавы наносят в виде покрытий для защиты материалов от изнашивания, коррозии; пленки из сплавов Co—P, Ni—P, Co—Fe—P, Co—W—P ферромагнитны, их применяют для создания элементов памяти в вычислительных машинах.

Фосфор вводят в состав некоторых бронз (фосфористая бронза — 0,5—1,2 % P), повышая их жидкотекучесть и стойкость против истирания.

Поверхностная обработка стальных изделий — фосфатирование — обеспечивает защиту их от коррозии.

Фосфор используют как раскислитель в производстве сплавов цветных металлов (до 1 % P), что увеличивает их жаропрочность (фехраль, хромаль и др.).

Применяют фосфор также для получения полупроводников — фосфидов галлия и индия, в состав других полупроводников его вводят в небольших количествах в качестве необходимой добавки.

Фосфорная кислота используется для изготовления концентрированных фосфорных удобрений (двойной суперфосфат, преципитат, нитрофоска, нитрофос и др.) реактивов.

Фосфаты аммония применяют для пропитки тканей, пластика, дерева для придания им огнестойких свойств; фосфаты Fe, Na, K, Ca — компоненты буровых жидкостей, зубных паст; фосфаты Ca и аммония используют для производства эмалей и в фармацевтической промышленности.

Мегафосфаты применяют в промышленности для умягчения воды и снижения ее коррозионной активности, для удаления накипи в паровых котлах, вводят в состав некоторых моющих средств.

Полифосфаты применяют в производстве синтетических моющих средств.

Фосфиды имеют следующие области применения: фосфид бора — для датчиков э. д. с Холла, полупроводниковых приборов, приемников ИК-излучения, рабочих тел квантовых генераторов; фосфид меди — для пайки латуни; фосфид никеля — для создания износостойких покрытий на деталях машин.

Оксид (V) фосфора P_2O_5 используется в качестве осушающего агента, для дегидратации при получении метилметакрилатных смол.

Широкое применение в промышленности нашли хлориды фосфора в производстве красителей, инсектицидов, лекарств, поверхностно-активных веществ и как эффективное хлорирующее средство

Области применения сульфидов фосфора — производство флотационных реагентов, антикоррозионных добавок к маслам и горючему, фосфорорганических инсектицидов (тиофос, карбофос и др.). Фосфорорганические соединения — термостойкие и огнестойкие лаки, клеи — для модификации полимеров, для получения неорганического каучука.

Атомная промышленность использует комплексные соединения фосфора для извлечения редких и трансураниевых элементов из руд.

Общие сведения и методы получения

Мышьяк (As) — элемент серого металлического цвета в компактном состоянии и серого в диспергированном. Известен с глубокой древности.

Содержание в земной коре $5 \cdot 10^{-4}$ % (по массе).

В природе находится в виде сульфидных руд, иногда в свободном состоянии. Основные минералы: орпимент As_2S_3 , реальгар As_2S_4 и арсениопирит $FeAsS$. Сульфиды мышьяка встречаются вместе с сульфидами других металлов (железа, никеля, кобальта).

Сырой (необработанный) элементарный мышьяк получают восстановлением его оксида углеродом или обжигом сульфидов до оксидов с последующим их восстановлением. Получение ультрачистого мышьяка связано главным образом с производством полупроводниковых арсенидов с большой подвижностью носителей. Принципиально ультрачистый мышьяк может быть получен следующими методами:

- вакуумная возгонка;
- возгонка в водороде при повышенных температурах;
- дистилляция из раствора в свинце;
- выращивание монокристаллов мышьяка методом Бриджмена;
- восстановление оксида (III) мышьяка;
- восстановление треххлористого мышьяка;
- термическое разложение арсина (мышьяковистого водорода);
- электроосаждение;
- парозонная очистка;
- зонная очистка арсенидов.

При определении содержания микропримесей в ультрачистом мышьяке используют нейтронный активационный анализ и эмиссионную спектроскопию.

Большинство перечисленных методов очистки мышьяка связано с удалением серы и селена, являющихся донорами в арсенидах индия и галлия. Неблагоприятный коэффициент распределения не позволяет удалить серу и селен зонной очисткой непосредственно из этих соединений. Из перечисленных выше методов наиболее эффективны для удаления серы, селена и теллура три: дистилляция мышьяка из его раствора в свинце, выращивание монокристаллов мышьяка по методу Бриджмена и термическое разложение чистого арсина.

Плавка и выращивание монокристаллов мышьяка из расплава проводится в толстостенных кварцевых ампулах, способных выдерживать внутреннее давление не менее 100 атм. При выращивании монокристаллов по методу Бриджмена запаянную под вакуумом трубу помещают в вертикальную печь с температурой 840°C . Мышьяк плавится, и труба опускается вниз со скоростью 1 см/ч.

Эффективность дистилляции мышьяка из раствора в свинце для удаления серы, селена и теллура:

Мышьяк	Примеси, % (ат.)		
	S	Se	Te
Исходный	$(1,1 \div 3,9) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \div 1,7) \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \div 2,4) \cdot 10^{-7}$
Дистиллированный из раствора в Pb:			
при 600°C			
» 700°C	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$

В чистом виде мышьяк не ядовит, но соединения его токсичны. Соединения со степенью окисления +3 мышьяка действуют значительно сильнее, чем соединения со степенью окисления +5. Мышьяковистый водород — сильный гемолитический яд, треххлористый мышьяк сильно раздражает слизистую оболочку. Еще более сильное раздражающее действие оказывают арсины. Некоторые из соединений мышьяка общедобиты. Одним из возможных путей отравления является вдыхание соединений мышьяка в виде пыли или капелек из растворов. Меры предосторожности: максимальная механизация и автоматизация работ, герметичность тары, уменьшение выделения пыли и непосредственного контакта с соединениями мышьяка, вентиляция производственных помещений, дегазация спецодежды, спецпитание, богатое белками и витаминами.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 33, атомная масса 74,9216 а. е. м., атомный объем $12,98 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус 0,148 нм, ионный радиус As⁵⁺—0,047 нм, As³⁺—0,069 нм, As³⁻—0,191 нм. Электронная конфигурация изолированного атома мышьяка: $4s^2 4p^3$.

Кристаллическая структура ромбоэдрическая с периодом: $a = 0,4131$ нм, $\alpha = 54^\circ 10'$; координационное число 3; 3. Расстояние между атомами внутри одного слоя 0,251 нм, в соседних слоях 0,315 нм (α -модификация). Энергия кристаллической решетки 254,2 мкДж/кмоль.

Известна ромбическая сингония мышьяка с периодами: $a = 0,963$ нм, $b = 0,445$ нм, $c = 1,096$ нм (β -модификация).

Потенциалы ионизации I (эВ): 9,81; 18,7; 28,3. Электроотрицательность 2,0.

В природе встречается один стабильный изотоп ⁷⁵As. Остальные изотопы радиоактивны и получены искусственным путем; их характеристики:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
68	420 с	72	1,08 сут	77	1,63 сут
69	900 с	73	76 сут	78	5460 с
70	3120 с	74	17,5 сут	79	540 с
71	2,58 сут	76	1,98 сут	80	15 с
				81	32 с
				85	0,43 с

Работа выхода $\phi = 5,11$ эВ; 5,17 эВ (серый мышьяк).

Плотность. Плотность мышьяка ромбоэдрической сингонии, определенная пикнометрическим методом, $\rho = 5,73$ Мг/м³, рентгенографическим методом, $\rho = 5,778$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление мышьяка при 293 К $\rho = 0,35$ мкОм·м, удельная электропроводимость $\sigma = 2,86$ МСм/м (273 К). Температурный коэффициент электросопротивления $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

Под давлением 14,0—22,0 ГПа мышьяк становится сверхпроводником, температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 0,31 \div 0,5$ К.

Постоянная Холла при 293 К $R = +450 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Ширина запрещенной зоны при 300 К $\Delta E = 1,2; 1,25$ эВ. Подвижность электронов

$\mu_n = 5 \cdot 10^{-3}$; $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Подвижность дырок $\mu_p = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Диэлектрическая постоянная статическая (низкочастотная) $\epsilon_s = 2,74$.

Магнитная восприимчивость $\chi = -0,073 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 817^\circ\text{C}$ (3,55 МПа), температура кипения $t_{\text{кип}} = 615^\circ\text{C}$, температура превращения $\beta \rightarrow \alpha = 270^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta = 285 \text{ К}$. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 290,9 \text{ кДж/кг}$ (3,5 МПа), удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 424,4 \text{ кДж/кг}$ (10^5 Па , 615°C).

В обычных условиях мышьяк возгоняется при 615°C , не плавясь. Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	35,15	48,37	141,67	149,25
$T, \text{ К}$	2000	2500	3000	
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	154,60	158,74	162,18	

Давление пара p мышьяка в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
300	$4,83 \cdot 10^{-14}$	500	$6,12 \cdot 10^{-3}$	700	$2,55 \cdot 10^2$
400	$4,56 \cdot 10^{-7}$	600	3,16	800	$8,48 \cdot 10^3$

Удельная теплоемкость при $298,15 \text{ К}$ $c_p = 329,5 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 3,86 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Для монокристаллического образца мышьяка характерна резко выраженная анизотропия температурного коэффициента линейного расширения: для монокристалла мышьяка в направлении, параллельном оси c , $\alpha_{\parallel c} = 44,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, в направлении, перпендикулярном оси c , $\alpha_{\perp c} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ($301-473 \text{ К}$).

Оптические свойства. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) мышьяка:

$\lambda, \text{ мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{ мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{ мкм}$	$n_D, \%$
0,310	47	0,953	70	2,070	35
0,411	46	1,240	65	2,480	25
0,620	53	1,550	52		

* Пленочные образцы. Показатель преломления $n = 1,001552$ при длине волны $\lambda = 0,05893$.

Механические свойства

Твердость по Бринеллю при 20°C $HV = 1440 \text{ МПа}$.

Временное сопротивление при сжатии (мышьяк технической чистоты) в зависимости от температуры:

скорость деформирования 10^{-2} с^{-1}

$T, \text{ К}$	20	100	200	300	400
$\sigma_{\text{В}}^{\text{сж}}, \text{ МПа}$	294	180	108	36,3	12,3

скорость деформирования 10^{-3} с^{-1}

$T, \text{ К}$	20	100	200	300	400
$\sigma_{\text{В}}^{\text{сж}}, \text{ МПа}$	337	141	65,7	18,6	5,2

Модуль нормальной упругости мышьяка при 20°С $E=7,75 \text{ ГПа}$.

Коэффициент упругости монокристаллического мышьяка (ГПа) при 293 К $c_{11}=123,6$; $c_{12}=19,7$; $c_{13}=62,3$; $c_{14}=4,16$; $c_{33}=59,1$; $c_{44}=22,6$; $c_{66}=51,9$.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{As} + 2\text{H}_2\text{O} - 3e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+$, $\varphi_0=0,25 \text{ В}$.

В соединениях проявляет степень окисления $+5$, $+3$, -3 . На воздухе при комнатной температуре мышьяк очень медленно окисляется с поверхности. В диспергированном состоянии быстро переходит в As_2O_3 .

При воздействии азотной кислоты и царской водки образуется мышьяковая кислота. Соляная кислота действует медленно и только в присутствии воздуха. Водные растворы щелочей с мышьяком не взаимодействуют.

С кислородом мышьяк образует оксиды As_2O_3 и As_2O_5 .

Гидриды мышьяка (твердые) получить очень трудно. Имеются сведения о получении $\text{AsH}_{0,52}$. Гидрид мышьяка AsH_3 выделяется при гидролизе AlAs .

Известно соединение AsN , которое может быть получено прямым взаимодействием мышьяка с активированным азотом.

Мышьяк активно взаимодействует с серой, селеном и теллуром, образуя соединения As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 (соединения типа $A^{\text{V}}B^{\text{VI}}$). As_2S_3 и As_2Se_3 при кристаллизации из расплавов склонны к стеклообразованию, что нехарактерно для As_2Te_3 . Ширина запрещенной зоны кристаллических образцов As_2S_3 и As_2Se_3 равна $2,5$ и $2,1 \text{ эВ}$ соответственно. У сульфида мышьяка возрастает фотопроводимость от длинноволновой границы в сторону коротких волн. As_2Te_3 — полупроводник n -типа с шириной запрещенной зоны 1 эВ .

В системе мышьяк—фосфор наблюдается широкая область твердых растворов [от 26 до 100% (ат.)]; в интервале концентраций от 13 до 26% (ат.) фосфора существует двухфазная область. Предполагается существование соединения AsP .

Существует небольшая взаимная растворимость мышьяка и кремния. Растворимость мышьяка в кремнии составляет при 1027°С $1,5 \cdot 10^{21}$ атом/ см^3 , т. е. 3% (ат.). Известны соединения SiAs и SiAs_2 .

При взаимодействии мышьяка с щелочными металлами образуются соединения типа $A_3^{\text{I}}B^{\text{V}}$ и $A^{\text{I}}B^{\text{V}}$. С литием мышьяк дает соединения Li_2As ($t_{\text{пл}}=1000^\circ\text{С}$) и LiAs ($t_{\text{пл}}=550^\circ\text{С}$).

С металлами II группы Периодической системы мышьяк образует несколько химических соединений. Соединения типа $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$ были первыми, у которых открыты полупроводниковые свойства задолго до их обнаружения у германия и кремния. Соединение Cd_3As_2 нашло практическое применение. Многим соединениям типа $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ свойственны превращения в твердом состоянии. В системах мышьяк — стронций и мышьяк — маг-

ний устайвлено существование соединений Sr_3As_2 и Mg_3As_2 . Предполагается существование в этих системах более богатых мышьяком соединений. Соединения типа $Al^IVB_2^V$ склонны к сильному переохлаждению, а диарсенид кадмия $CdAs_2$ можно легко получить в стеклообразном состоянии. Цинк и кадмий образуют с мышьяком по два соединения Zn_3As_2 , $ZnAs_2$ и соответственно Cd_3As_2 и $CdAs_2$. Все эти соединения в поли- и монокристаллическом состоянии являются полупроводниками с дырочной или электронной проводимостью с шириной запрещенной зоны от 1,14 до 0,25 эВ.

С алюминием, галлием и индием мышьяк образует арсениды $AlAs$, $GaAs$ и $InAs$, имеющие большое практическое значение как полупроводниковые материалы. С редкоземельными металлами мышьяк образует соединения с г. ц. к. решеткой типа $NaCl$.

В изученных системах мышьяка с другими переходными металлами наблюдается образование одного или нескольких соединений стехиометрического состава. Многие из них проявляют полупроводниковые свойства. В системах имеют место эвтектические превращения.

Технологические свойства

Данные о способах обработки мышьяка практически отсутствуют. Мышьяк характеризуется сравнительно высокой твердостью и хрупкостью при комнатной температуре. Резкое разупрочнение наблюдается при температурах выше 200 °С.

Области применения

Мышьяк давно используют в медицине и в сельском хозяйстве. Арсенид натрия Na_2HAsO_3 применяют для уничтожения сорных трав, для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в животноводстве для борьбы с паразитами.

Мышьяковистый ангидрид As_2O_5 применяют как неизбирательный гербицид, а также антисептик для пропитки древесины. Кроме того, он входит в состав ряда патентованных препаратов.

Двойная соль уксуснокислой и метамышьяковистой меди $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2Cu(AsO_2)_2$ (швейнфуртская или парижская зелень) является красителем, находит применение также для борьбы с вредителями сельского хозяйства, с личинками малярийного комара.

Арсенид магния используют в качестве люминофора при изготовлении люминесцентных ламп.

As_2O_3 применяют для обесцвечивания стекла, консервирования кож и мехов.

Мышьяк технической чистоты является легирующей добавкой для некоторых цветных сплавов, например для сплавов меди и свинца (при производстве дроби).

Ультрачистый мышьяк имеет исключительно важное значение в производстве полупроводниковых материалов.

Особое место среди этих материалов занимает арсенид галлия $GaAs$, обладающий уникальными электрофизическими свойствами: большой шириной запрещенной зоны, малой эффективной массой и большой подвижностью электронов. Арсенид галлия перспективен для изготовления туннельных и излучательных диодов, СВЧ-диодов и диодов Ганна, биполярных и полевых транзисторов, импульсных и переключающих приборов и инжекционных лазеров и т. д. Предполагается, что интегральные схемы на основе арсенида галлия будут иметь преимущество в оптоэлектронике и СВЧ-технике.

Арсенид индия также характеризуется малой эффективной массой и высокой подвижностью носителей тока. На арсениде индия были полу-

чены $p-n$ -переходы, которые дают значительные по величине фото-э. д. с. Постоянная времени фотоэлемента, изготовленного из арсенида индия, 7 мкс. Арсенид индия — один из наиболее перспективных материалов для изготовления сверхвысокочастотных транзисторов, предназначенных для работы при низких температурах, а также один из лучших материалов для термоэлектрогенераторов и инфракрасных детекторов.

Широко применяется в качестве полупроводниковых материалов Cd_3As_2 .

5.4. СУРЬМА [1—35, 205—209]

Общие сведения и методы получения

Сурьма (Sb) — металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. Известна человечеству с глубокой древности.

Латинское название *stibium* происходит от древнеегипетского «штем», «штим», греческого «стимми» или арбаского «стиби», в ряде стран Европы и США принято название *antimonium*.

В 1789 г. французский химик Лавуазье включил сурьму в список простых веществ и дал ей название «antimoine».

Русское название «сурьма» происходит от турецкого «сюрме», что переводится как «натирание» или «чернение бровей» (первоначальное применение сурьмы)

Содержание сурьмы в земной коре по данным разных исследователей $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ % (по массе).

Известно более 120 минералов сурьмы, в том числе самородная сурьма, интерметаллические соединения, антимоныды, сульфиды, простые и сложные оксиды и гидроксиды, хлориды, силикаты, арсенаты и др.

Промышленное значение имеют немногие сульфиды, сульфосоли и оксиды.

Антимонит (сурьмяный блеск, стибнит) Sb_2S_3 . Химический состав: 71,7 % Sb, 28,3 % S; иногда содержит примеси мышьяка, серебра и золота (последние два металла, по-видимому, в виде механических примесей). Антимонитовые (иногда комплексные) руды являются главнейшими источниками сурьмы; в нашей стране, например, на их долю приходится более 85 % всего производимого металла.

Тетраэдрит (блеклая руда) $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, или $3CuS \cdot Sb_2S_3$. Обычно образует изоморфные смеси с теннантитом $Cu_{12}As_4S_{13}$; содержит до 29,2 % Sb. В некоторых разновидностях медь частично замещается серебром, цинком, железом, ртутью, а сурьма мышьяком и висмутом.

Буланжерит $Pb_5Sb_4S_{11}$, или $5PbS \cdot 2Sb_2S_3$, содержит 55,4 % Pb, 25,7 % Sb и 18,9 % S, иногда примесь галенита PbS и меди.

Джемсонит $Pb_4FeSb_6S_{14}$, или $4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$, содержит 40—50 % Pb, до 10 % Fe, около 30 % Sb, около 20 % S, часто примеси меди, цинка и серебра.

Бурнонит $CuPbSbS_3$ содержит 13 % Cu, 42,5 % Pb, 24,7 % Sb, 19,8 % S и обычно примеси железа и серебра.

Ливингстонит $HgSb_4S_7$ содержит 22 % Hg, 53,4 % Sb, 24,6 % S.

Кермезит Sb_2S_2O , или $2Sb_2O_3 \cdot Sb_2S_3$, содержит 74,9—75,2 % Sb, 19,8 % S, 5,0 % O.

Валентинит Sb_2O_3 содержит 83,5 % Sb, 16,5 % O.

Сервантит Sb_2O_4 , или $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$, содержит 79,2 % Sb, 20,8 % O.

Стабиконит $(Ca, Sb)_2 \cdot Sb_2O_6(O \cdot OH)$ содержит 57,9—75,0 % Sb.

Гидроромент $Ca^{2-x}Sb_2(O, OH)_{6-7} \cdot H_2O$ содержит до 50,0 % Sb.

По степени окисленности сурьмяные руды подразделяют на три основные группы: сульфидные (с окисленностью до 20 %), смешанные окси-

сульфидные (до 60 % оксидов сурьмы) и окисленные (более 60 % оксидов сурьмы).

По вещественному составу сурьмяные руды классифицируют следующим образом:

I. Собственно сурьмяные руды, в которых рудные минералы представлены антимонитом и продуктами его окисления. Такие руды дают большую часть сурьмы.

II. Комплексные сурьмяные руды: ртутно-сурьмяные, свинцово-сурьмяные, золото-сурьмяные, сурьмяно-вольфрамовые и сурьмяно-никелевые.

В соответствии с требованиями металлургического передела сурьмяное сырье (концентраты) условно подразделяют по содержанию сурьмы на бедное (до 25 %), рядовое (25—45 %) и богатое (более 45 %).

Богатые руды предпочтительнее обрабатывать по гравитационным или комбинированным гравитационно-флотационным схемам, а рядовые и бедные — методом флотации.

Окисленные руды подвергают дистилляционному обжигу, который основан на выделении сурьмы в виде летучего оксида (III) Sb_2O_3 , улавливаемого из печных газов с целью последующего получения металла восстановительной плавкой возгонов.

В зависимости от состава сырья металлическую сурьму получают пиро- или гидрометаллургическими методами. К пирометаллургическим методам относятся: осадительная (осадительно-восстановительная) и восстановительная плавки. Осадительная плавка, для которой используют рядовое и богатое сульфидное и сульфидно-окисленное сырье, заключается в вытеснении сурьмы из ее сульфида железом, которое вводят в шихту в виде железной или чугуниной стружки. Восстановительная плавка, для которой используют рядовое и богатое окисленное сырье, сурьмяные пыли и возгоны, основана на восстановлении оксидов сурьмы (в основном Sb_2O_3) до металла твердым углеродом.

Кроме рассмотренных основных пирометаллургических способов переработки сульфидных сурьмяных концентратов, применяют также реакцию и окислительно-реакционную плавки, содовую плавку, плавку на штейн, плавку на возгон.

Гидрометаллургическим методом перерабатывают чисто сурьмяные и комплексные концентраты. Этот метод включает две стадии: выщелачивание сурьмы из сырья в растворителях и выделение металла из полученных растворов. Вторая стадия осуществляется либо цементацией цинком и алюминием, либо электролизом. Из электролитических способов выделения сурьмы наиболее широко применяется электролиз сульфидно-щелочных растворов.

Получаемый после пиро- и гидрометаллургической переработки сурьмяного сырья черновой металл доводится до требований стандартов методами огневого и электролитического рафинирования. Огневое рафинирование, основанное на окислении или сульфидировании содержащихся в сурьме примесей, ведут в отражательных печах. При сульфидировании используют элементарную серу, технический сульфид сурьмы (крудум) Sb_2S_3 или сульфидный сурьмяный концентрат. В процессе сульфидирования удаляются железо, свинец, медь и другие примеси. Затем с применением твердого каустика (92—98 % NaOH) удаляют мышьяк в виде арсената натрия и серу при продувке воздуха под содовым шлаком. При наличии благородных металлов применяют электролитическое рафинирование, позволяющее концентрировать эти металлы в шламе. Электролитом служит серноокислый раствор SbF_3 , катодами — медные листы.

Для получения сурьмы особой чистоты используют химические способы, многократную возгонку в вакууме, зонную плавку в среде инертного газа.

ГОСТ 1089—82 определены требования к сурьме, применяемой в

электронной, полупроводниковой технике, а также используемой для изготовления сплавов, эмалей и др.

Химический состав различных марок сурьмы см. ниже.

Сурьму марок Су00000, Су0000, Су000 поставляют в слитках в виде прутков массой от 0,5 до 2,0 кг. Сурьму марки Су000 изготавливают также в виде порошка, сурьму марок Су00, Су0, Су2 — в виде чушек массой 15—25 кг, сурьму марки Су1Э — в виде чешуйчатых пластинок размером до 70 мм и в виде чушек массой 15—25 кг. Слитки сурьмы марок Су00000, Су0000, Су000 должны иметь чистую, гладкую поверхность серебристого цвета. Поверхность сурьмы марки Су00 должна быть звездчатой. На поверхности чушек сурьмы марки Су0, Су1Э и Су2 допускаются пористость и инородные включения размером не более 4 мм.

Металлическая сурьма токсична. Основное ее количество попадает в организм в виде пыли через органы дыхания, поэтому эффективным средством защиты являются респираторы ПДК сурьмы 0,01 мг/м³. Сурьму следует хранить в закрытых помещениях, исключая потери металла, загрязнение и попадание влаги.

Кроме кристаллической сурьмы, существует аморфная (желтая, черная и взрывчатая). Желтую сурьму получают пропусканием кислорода через жидкий сурьмянистый водород при —90 °С; черную — быстрым охлаждением паров; взрывчатую — электролизом 17—33 %-ного раствора SbCl₃ в соляной кислоте. Получаемая на катоде аморфная сурьма при растирании легко взрывается, переходя в кристаллическую модификацию.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, %, РАЗЛИЧНЫХ МАРОК СУРЬМЫ
(ПО ГОСТ 1089—82)

Марка	Sb, не менее	Примеси, не более			
		Pb	As	Fe	S
Су00000	99,9999	1·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
Су0000	99,999	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵
Су000	99,99	6·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴
Су00	99,9	0,03	0,01	0,01	0,01
Су0	99,6	0,20	0,02	0,02	0,10
Су1Э	99,4	0,1	0,2	0,1	0,1
Су2	98,8	0,6	0,2	0,1	0,1

Продолжение табл.

Марка	Примеси, не более					
	Sn	Si	Zn	Bi	Au	Ni
Су00000	5·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶
Су0000	4·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵
Су000	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
Су00	0,02	—	0,005	0,005	2·10 ⁻⁴	0,008
Су0	0,02	—	0,005	0,005	2·10 ⁻⁴	0,016
Су1Э	0,1	—	—	—	—	—
Су2	0,1	—	0,01	0,01	—	—

Марка	Примеси, не более				Сумма нормируемых примесей
	Cu	Cd	Mn	Ag	
Su00000	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
Su0000	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Su000	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Su00	—	—	—	—	0,098
Su0	—	—	—	—	0,38
Su1Э	—	—	—	—	0,6
Su2	—	—	—	—	1,2

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 51, атомная масса 121,75 а. е. м., атомный объем $18,19 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,161 нм, ионный радиус Sb^{5+} 0,062 нм, Sb^{3+} 0,09 нм, Sb^{3-} 0,208 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $5s^25p^3$. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 8,64; 16,7; 24,8. Электроотрицательность 1,9.

Сурьма известна в четырех модификациях: обычной — кристаллической и трех аморфных — желтой, черной и взрывчатой. При обычных условиях устойчива лишь кристаллическая сурьма, имеющая ромбоэдрическую структуру, $a=0,45064$ нм, $\alpha=57,1^\circ$. Энергия кристаллической решетки 254,4 мкДж/кмоль. Природная сурьма состоит из двух стабильных изотопов: ^{121}Sb (57,25 %) и ^{123}Sb (42,75 %). Известно более 20 радиоактивных изотопов сурьмы с атомной массой от 112 до 135. Наиболее важны изотопы ^{122}Sb , ^{124}Sb и ^{125}Sb с периодами полураспада 2,8 дня, 60,9 дней, 2,71 года соответственно. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $5,7 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi=4,08$ эВ, энергия кристаллической решетки 254,4 мкДж/кмоль, сродство к электрону 2,0 эВ.

Плотность. Плотность кристаллической сурьмы $\rho=6,690$ Мг/м³ при 293 К; при плавлении плотность уменьшается на 1,4 % до 6,550 Мг/м³. Плотность черной сурьмы 5,300 Мг/м³, взрывчатой 5,640—5,970 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость сурьмы в зависимости от температуры:

T, K	78	273	450	650	850
$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$	0,08	0,39	0,46	1,08	1,44
$\sigma, \text{МСм/м}$	12,5	2,56	2,17	0,92	0,69

Температурный коэффициент электрического сопротивления при 273 К $\alpha=5,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а в интервале 273—373 К $4,73 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Удельное электрическое сопротивление монокристалла сурьмы при 273 К: $\rho_{IIc}=0,263$ мКОм·м, $\rho_c=0,360$ мКОм·м, $\rho_c/\rho_{IIc}=1,37$.

Изменение электрического сопротивления при плавлении сурьмы (904 К) $\rho_{тв}/\rho_{ж}=0,71$.

У твердой сурьмы э. д. с. положительна, плавление сопровождается изменением знака т. э. д. с. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. для поликристалла равен $e=+35$ мкВ/К, для монокристалла в направлении, параллельном оси c , $e=+20,6$ мкВ/К, перпендикулярном оси c , $e=+46,8$ мкВ/К при 273 К и $e_{IIc}=+24,2$ мкВ/К и $e_{\perp c}=+52,6$ мкВ/К при 373 К соответственно.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 2,6 \div 2,7$ К. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max} = 1,19$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,600 кэВ.

Постоянная Холла при комнатной температуре $R = +210 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл и $R = -0,44$ при 903—1253 К. Коэффициенты гальвано- и термомагнитных явлений в сурьме (99,916 %):

T, K	$B, Tл$	$R \cdot 10^{10},$ м ³ /Кл	$P^* \cdot 10^5,$ К · м ³ /(В · Кл)	$S^* \cdot 10^2,$ м ² /(В · с)	$Q^* \cdot 10^6,$ м ² /(К · с)
291	0,8	+219	+1,94	+2,01	+1,76
325	1,10	—	—	+2,62	—
291**	0,309—0,683	+213	—	—	—

* P — коэффициент Эттингсгаузена; S — коэффициент Риги — Ледюка; Q — коэффициент Эттингсгаузена — Нернста ** Мелкокристаллическая.

Сурьма диамагнитна, изменение магнитной восприимчивости χ поликристаллической сурьмы (99,96 %) в зависимости от температуры:

T, K	85	195	293	679
$\chi \cdot 10^9$	-1,1	-0,85	-0,81	-0,75

Магнитная восприимчивость аморфной сурьмы при 293 К: $\chi = 0,36 \times 10^{-9}$; монокристалла сурьмы $\chi_{\parallel c} = -1,42 \cdot 10^{-9}$, $\chi_{\perp c} = -0,50 \cdot 10^{-9}$ при 293 К и $-1,73 \cdot 10^{-9}$ и $-0,50 \cdot 10^{-9}$ при 90 К соответственно.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 630,5$ °С, температура кипения $t_{кип} = 1635$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 204$ К, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 1371,6$ кДж/кг, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 162,44$ кДж/кг, удельная теплота сублимации по различным источникам $\Delta H_{субл} = 1570 \div 1712$ кДж/кг. Удельная теплоемкость сурьмы при 298,15 К и давлении 0,1013 МПа $c_p = 206,98$ Дж/(кг · К) (Sb); 170,76 Дж/(кг · К) (Sb газ); 149,48 Дж/(кг · К) (Sb₂ газ) и 166,24 Дж/(кг · К) (Sb₄ газ).

Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры:

T, K	$c_p,$ Дж/(кг · К)	T, K	$c_p,$ Дж/(кг · К)	T, K	$c_p,$ Дж/(кг · К)
10	2,09	150	190,72	400	212,73
20	26,28	250	204,52	623	224,83
40	83,20	293	208,79	923—1223	274,65
80	152,27				

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [0,24 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$. Теплопроводность λ сурьмы (99,99 %) невысокая (примерно в 20 раз ниже, чем меди) и изменяется так:

T, K	173	273	373	473	673	873	973
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	22,7	18,84	17,0	15,95	18,06	23,23	21,0

Температурный коэффициент линейного расширения поликристаллической сурьмы в зависимости от температуры:

T, K	273	473	673	873
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	9,2	9,6	10,0	10,3

Для монокристалла сурьмы (в интервале 273—673 К) $\alpha_1 = 8,1 \times 10^{-6} K^{-1}$ (вдоль главной оси симметрии) и $\alpha_2 = 19,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (перпендикулярно к главной оси).

Температурный коэффициент объемного расширения β в зависимости от температуры:

T, K	2,5	5	10	20	30	65	85	283
$\beta \cdot 10^6, K^{-1}$	0,005	0,044	0,45	4,3	9,49	21,33	25,88	32,63

Молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T сурьмы в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	45,72	59,07	100,90	113,59
$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$	45,72	48,61	61,38	76,78

Продолжение

T, K	2000	2500	3000
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	162,82	167,01	170,44
$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$	87,96	103,37	114,29

Динамическая вязкость η жидкой сурьмы в зависимости от температуры

T, K	923	973	1023	1073	1123	1173	1275
$\eta, МПа \cdot с$	1,50	1,26	1,16	1,08	1,05	0,99	0,902

Поверхностное натяжение σ расплавленной сурьмы в зависимости от температуры.

T, K	903	1023	1073	1173	1273	1373
$\sigma, мН/м$	384	368	367	361	355	348

Давление пара p при температуре плавления сурьмы в зависимости от состава пара.

Состав пара	ΣSb	Sb	Sb_2	Sb_4
$p, Па$	24,89	$31,06 \cdot 10^{-6}$	$31,06 \cdot 10^{-2}$	24,5

Изменение давления пара (ΣSb) при более высоких температурах:

T, K	$p, Па$	T, K	$p, Па$	T, K	$p, Па$
900	23,1	1300	2074	1700	32 452
1000	104,1	1400	4442	1800	56 791
1100	331	1500	9017	1873	87 780
1200	869	1600	17 423	1908	101 300

Давление пара при температурах ниже температуры плавления:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
486	$1,33 \cdot 10^{-8}$	547	$1,33 \cdot 10^{-6}$	700	$1,33 \cdot 10^{-2}$
516	$1,33 \cdot 10^{-7}$	617	$1,33 \cdot 10^{-4}$	881	$1,33 \cdot 10^{-1}$

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E):

Сурьма	T, K	$D_0 \cdot 10^4, m^2/s$	$E, kJ/mol$
Поликристалл (по объему)	657—856	1,05	165
Монокристалл:			
$\parallel c$	733—903	5,6	201,2
$\perp c$	733—903	0,1	149,8

Параметры взаимной диффузии:

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, m^2/s$	$E, kJ/mol$
Cd	473—693	$2,14 \cdot 10^{-7}$	120,16
Zn	613—703	$0,95 \cdot 10^{-4}$	91,3

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) полированной сурьмы:

$\lambda, \mu m$	0,6	1,0	2,0	3,0	4,0	9,0
$n_D, \%$	53	55	60	65	68	72

Показатель преломления для пленки толщиной 0,04—0,1 мкм:

$\lambda, \mu m$	0,050	0,062	0,083	0,124
n	0,87	0,70	0,40	0,45

Показатель поглощения χ для пленки:

$\lambda, \mu m$	0,46	0,55	0,70
χ	1,2	1,4	1,7

Механические свойства

Твердость по Бринеллю технической сурьмы $HV = 320 \div 580$ МПа, а δ и ψ равны нулю, временное сопротивление при растяжении ($20^\circ C$) $\sigma_B = 5 + 10$ МПа, а при сжатии $\sigma_B^{сж} = 84,4$ МПа. С повышением чистоты металла его прочностные свойства снижаются. После зонного рафини-

рования твердость по Бринеллю равна 260 МПа, при этом пластичность увеличивается, особенно при высоких температурах (данные для Cu000):

$t, ^\circ\text{C}$. . .	380	390	550
$\delta, \%$. . .	0	60	60
$\psi, \%$. . .	9	95	98

Микротвердость сурьмы $H_\mu = 618$ МПа, модуль сдвига $G = 20$ ГПа, модуль нормальной упругости $E = 58,02$ ГПа (-187°C); $55,98$ ГПа (20°C); $47,01$ ГПа (400°C); $32,73$ ГПа (600°C). Сжимаемость $\kappa = 2,48 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Sb} + 4\text{OH}^- - 3e \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\varphi_0 = -0,67$ В.

В соединениях проявляет степени окисления +3, +5, —3.

В обычных условиях чистая сурьма устойчива, на воздухе не окисляется и сохраняет свою блестящую поверхность даже в присутствии влаги, при нагревании на воздухе окисляется легко.

Сурьма нерастворима в воде, устойчива в концентрированной плавиковой кислоте, разбавленных соляной и азотной кислотах. С концентрированными соляной и горячей ($90-95^\circ\text{C}$) серной кислотами сурьма образует соответственно треххлористую сурьму SbCl_3 и сульфит сурьмы $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$. В крепкой азотной кислоте сурьма также растворяется с образованием Sb_2O_3 или Sb_2O_5 , но при этом образующаяся на поверхности сурьмы пленка оксидов сдерживает ее дальнейшее растворение.

Царская водка и смесь азотной и винной кислот легко растворяют сурьму, а фосфорная и некоторые органические кислоты растворяют ее слабее.

Растворы аммиака и гидроксидов щелочных металлов на сурьму не действуют. Чистая сурьма устойчива также в расплавах углекислого натрия, однако сухие щелочи калия и натрия при красном калении образуют с сурьмой соответствующие антимоанаты (соли сурьмяной кислоты).

С кислородом сурьма образует ряд соединений, из которых практическое значение имеют Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 .

С азотом сурьма не реагирует и соединений не образует.

С водородом сурьма образует сурьмянистый водород (стибин) SbH_3 .

С серой сурьма соединяется при сплавлении. Известны два сульфида Sb_2S_3 и Sb_2S_5 .

С галогенами сурьма образует соединения типа Sbx_3 и Sbx_5 (пентабромидов и пентайодидов не образует). Практическое значение имеют главным образом галогениды трехвалентной сурьмы, в частности хлориды и фториды (треххлористая сурьма SbCl_3 и трехфтористая сурьма SbF_3).

Со многими металлами сурьма легко образует сплавы — антимоиды. Таким мягким металлам, как свинец и олово, она придает твердость, повышая их механические свойства; сплавам железа, наоборот, сообщает хрупкость.

В ряде случаев сурьма образует химические соединения, например Na_3Sb , NaSb , K_3Sb , KSb , Ca_3Sb_2 , AlSb , GaSb , InSb , FeSb_2 , Cu_3Sb , Cu_2Sb , Ni_2Sb_3 , NiSb , Ag_3Sb .

Со свинцом и оловом сурьма соединений не дает. С этими металлами в расплавленном состоянии сурьма смешивается в любых соотношениях. Эвтектическая смесь с 11,1% (по массе) Sb имеет температуру плавления 252°C .

Особое положение среди сплавов с сурьмой занимают антимониды индия, галлия, алюминия, кобальта, цинка, теллура, кадмия, кальция, ртути, хрома, железа, цезия, калия и натрия, обладающие полупроводниковыми свойствами. Наибольший интерес представляет антимонид индия, имеющий наибольшую величину подвижности носителей среди всех известных полупроводниковых материалов.

Электрохимический эквивалент трехвалентной сурьмы 0,48059 мг/Кл, пятивалентной 0,25235 мг/Кл.

Технологические свойства

Техническая сурьма хрупка в широком интервале температур. Для нее характерен резкий хрупко-вязкий переход, температура которого снижается по мере повышения степени чистоты и уменьшения скорости деформации. Сурьма чистотой 99,997 % имеет $t_x = 300 - 310^\circ\text{C}$, а высокочистые монокристаллы пластичны при 20°C и хрупки при -40°C .

Области применения

Преимущественные области применения:

Su00000, Su0000 — полупроводниковая и электронная техника.

Su000 — для производства сурьмы высших марок, применяемых в полупроводниковой технике.

Su00 — для изготовления специальных аккумуляторов, эмалей и сплавов.

Su0 — для изготовления специальных аккумуляторов, антифрикционных и типографских сплавов.

Su1Э — для изготовления специальных аккумуляторов, антифрикционных и типографских сплавов и эмалей

Su2 — для изготовления аккумуляторов, антифрикционных и типографских сплавов.

Известно более 200 различных сплавов промышленного значения, содержащих сурьму, легирование которой повышает их механические и литейные свойства. В основном это сплавы цветных металлов — свинца, олова, в которых присутствуют до 37 % Sb.

Основное количество (до 80 %) металлической сурьмы используется для получения твердого аккумуляторного свинца, содержащего 4—12 % Sb. Применение сурьмянистого сплава позволяет получать тонкие и достаточно прочные отливки аккумуляторных решеток высокого качества, что обеспечивает небольшие габариты аккумуляторных батарей. Кроме того, добавки сурьмы снижают влияние электрохимической коррозии.

Сплавы на свинцовой основе с добавками сурьмы характеризуются легкоплавкостью и обеспечивают высокое качество отливки шрифтов.

6—10 % первичной металлической сурьмы идет для приготовления подшипниковых сплавов (бabbitов) с содержанием 3—15 % Sb.

Сурьму вводят также в сплавы на основе свинца, используемые для изготовления оболочек электрических кабелей (0,7—1 % Sb).

Известное количество сурьмы расходуется для приготовления свинцовых сердечников пуль и артиллерийской шрапнели, а также охотничьей дроби.

В последнее время особо чистую сурьму начали использовать для получения интерметаллических соединений с индием, галлием и алюминием, применяемых в полупроводниковой технике. Чистую сурьму при-

меняют и как донорную добавку при производстве полупроводников из германия.

Широкое применение в промышленности имеют ее соединения и прежде всего оксид сурьмы (III), который используется как глушитель эмалей, а также для приготовления стекла с малым коэффициентом преломления. Большое количество Sb_2O_3 расходуется при производстве огнестойких тканей. Применение Sb_2O_3 для эмалирования ограничивается изделиями, не связанными с приготовлением пищи, так как возможно образование ядовитых соединений трехвалентной сурьмы. Оксид сурьмы (III) идет также на изготовление белил, обладающих высокой кроющей способностью.

Трехсернистая сурьма используется для изготовления зажигательных смесей, применяемых в пиротехнике и при производстве спичек.

Пятисернистая сурьма широко используется в резиновой промышленности как наполнитель, придающий эластичность красной медицинской резине.

Другие соединения сурьмы — соль Шлиппе $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, антимонил тартрат калия, или рвотный камень $K(SbO)C_4H_4H_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, шавелевокислая сурьма $Sb_2O(C_2O_4)_2$ и фтористые соединения $SbF_3(NH_4)_2SO_4$ и $4SbF_3$ — используются в текстильной промышленности при травлении и окраске тканей. Соль Шлиппе применяется также для очистки растворов при электролизе цинка.

Треххлористая сурьма служит исходным материалом для получения органических комплексов, используемых в медицине и других областях, а также для получения чистой Sb_2O_3 , применяемой в металлургии полупроводников.

Фториды сурьмы SbF_3 и SbF_5 применяются в качестве фторирующих средств (замещение хлора и брома) неорганических и органических соединений.

Имеется ряд сурьмаорганических соединений, которые обладают весьма ценными лекарственными свойствами и используются в медицине.

Радиоактивный изотоп ^{124}Sb применяется в источниках γ -излучения и источниках нейтронов.

5.5. ВИСМУТ [1—35, 46, 51, 210—214]

Общие сведения и методы получения

Висмут (Bi) — серебристо-белый металл с розоватым оттенком.

Достоверных данных об истории и происхождении названия «висмут» нет. Первые сведения о висмуте встречаются в трудах минералога и металлурга начала XVI в. Георга Огриколы. В 1739 г. немецкий химик Потт установил, что висмут является самостоятельным элементом, а не разновидностью сурьмы, свинца или олова, как это полагали ранее.

Символ элемента Bi впервые введен в химическую номенклатуру в 1819 г. шведским химиком Берцелиусом.

Содержание висмута в земной коре $2 \cdot 10^{-5}$ % (по массе). Висмут встречается в природе в самородном виде, в соединении с серой, селеном, теллуrom и некоторыми другими элементами. Обладая высокой степенью изоморфизма с мышьяком и сурьмой, висмут часто входит в состав арсенидов и антимонидов никеля, кобальта, железа. Кроме того, для этого элемента характерно образование сульфовисмутитов свинца, серебра и меди.

Собственно висмутовые месторождения встречаются крайне редко. Известно более 70 минералов висмута. Из них промышленный инте-

рес представляют висмутин, или висмутовый блеск Bi_2S_3 , самородный висмут Bi , бисмит, или висмутовая охра Bi_2O_3 , тетрадимит, или теллуристый висмут Bi_2TeS , и бисмутит, или висмутит $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

Извлечение висмута из висмутсодержащих руд — сложный много-стадийный процесс, осуществляемый различными методами химико-металлургической переработки в зависимости от минералогического состава исходного сырья. Обогащение висмутовых руд проводится флотацией, гравитацией, магнитной сепарацией и др.

Основное количество висмута получают в результате металлургической переработки полиметаллических медных руд и концентратов и при производстве свинца на стадии его рафинирования. Из концентратов висмут извлекают пиро- или гидрометаллургическим способом.

Из собственных руд висмут получают в малых масштабах. Сульфидные руды перерабатывают осадительной плавкой с железным скрапом. Из окисленных руд висмут восстанавливают углем под слоем легкоплавкого флюса. Полученный черновой продукт содержит примеси сурьмы, меди, мышьяка, свинца, цинка, селена, теллура и др. Далее черновой висмут подвергают рафинированию огневым и мокрым способами, а также электролизом из растворов или из расплавов солей. Первыми двумя способами получают висмут чистотой 99,95 %. Висмут более высокой чистоты получают гидрометаллургическим рафинированием (цементацией серебра металлическим висмутом), кристаллофизическими методами (вытягивание из расплава, зонная плавка), двухстадийной перегонкой, методом дистилляции.

ГОСТ 10928—75 предусматривает изготовление висмута шести марок: Bi00 , Bi0 , Bi1 , и Bi2 — в виде слитков массой не более 16 кг; Bi1 и Bi2 — в виде гранул размером поперечного сечения 1—5 мм и длиной до 10 мм; Bi0 — в виде гранул сферообразной формы размером до 5 мм; Bi0000 и Bi000 — в виде слитков массой 0,2—6,0 кг.

Химический состав висмута (по ГОСТ 10928—75):

Марка	Bi, не менее	Примеси, не более			
		Pb	Zn	Fe	Sb
Bi0000	99,9999	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Bi000	99,999	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Bi00	99,98	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Bi0	99,97	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Bi1	97,7	2,0	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Bi2	96,5	3,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Продолжение табл

Марка	Примеси, не более				
	Cu	Ag	As	Te	Co
Bi0000	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-6}$
Bi000	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$
Bi00	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-5}$
Bi0	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Bi1	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Bi2	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—

Марка	Примеси, не более			Содержание примесей, %, не более	
	Cd	Mn	Hg	Mo	Ni
Ви0000	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ви000	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ви00	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
Ви0	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
Ви1	—	—	—	—	—
Ви2	—	—	—	—	—

Продолжение табл.

Марка	Содержание примесей, %, не более				
	Sn	Cr	Au	In	сумма примесей, не более
Ви0000	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ви000	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ви00	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$
Ви0	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-2}$
Ви1	—	—	—	—	2,3
Ви2	—	—	—	—	3,5

Примечание. По соглашению потребителя и изготовителя в висмуте марки Ви1 допускается содержание $\leq 2,5\%$ Pb, $\leq 0,2\%$ Ag, в висмуте марки Ви2 — $\leq 0,45\%$ Ag.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 83, атомная масса 208,980 а.е.м., атомный объем $21,33 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,182 нм, ионные радиусы Bi^{3+} 0,120 нм, Bi^{3-} 0,213 нм, Bi^{5+} 0,074 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $6s^2 6p^3$. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 7,237; 19,3; 25,6. Электроотрицательность 1,9.

Висмут имеет ромбоэдрическую решетку с периодом $a = 0,47457$ нм и углом $\alpha = 57^\circ 14' 13''$. Энергия кристаллической решетки 208 мкДж/кмоль. При обычном давлении полиморфные превращения отсутствуют; аномалии в свойствах, имеющие место при 75—112 °С, связаны с процессами деформации и рекристаллизации. При давлениях 2,500 ГПа и выше обнаружены другие модификации висмута.

Природный висмут состоит из одного изотопа с массовым числом 209. Установлено свыше 20 искусственных изотопов с массовыми числами от 198 до 215 и периодами полураспада от 102 с до $2 \cdot 10^{17}$ лет. Из радиоактивных изотопов наиболее важен ^{210}Bi с периодом полураспада 5 сут. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $(0,034 + 0,002) \cdot 10^{-28}$ м², работа выхода электронов $\phi = 4,4$ эВ.

Плотность. Плотность висмута при комнатной температуре, определенная пикнометрическим методом, $\rho = 9,840$ Мг/м³, рентгеновским, 9,807 Мг/м³. Известна зависимость плотности висмута от чистоты металла и способа изготовления образца (при 293 К):

Состояние	Высоко-чистый	0,03 %Sb	Проволока	Монокристалл
ρ Мг/м ³	9,867	9,780	10,055	9880

С повышением температуры плотность висмута возрастает, достигая максимума при температуре плавления, а при дальнейшем росте температуры вновь уменьшается:

T, K	293	$T_{пл}$	673	773	873	973	1073	1173
$\rho, \text{Мг/м}^3$	9800	10,07	9,870	4,750	9,630	9,510	9,400	9,200

При затвердевании объем металла увеличивается на 3,3 %, что связано с наличием ковалентных связей в твердом висмуте и отсутствием их в расплавленном.

Электрические и магнитные. Отличительной особенностью висмута является более высокая удельная электрическая проводимость σ в жидком состоянии по сравнению с твердым; удельное электрическое сопротивление твердого висмута при 542 К $\rho = 2,67$ мкОм·м, а жидкого при 545 К $\rho = 1,27$ мкОм·м. Электросопротивление висмута при 278 К $\rho_{||c} = 1,27$ мкОм·м, а $\rho_{\perp c} = 0,99$ мкОм·м. Отношение удельного электросопротивления жидкого висмута к таковому для твердого составляет \parallel оси c $\rho_{ж}/\rho_{тв} = 0,35$, \perp осн c $\rho_{ж}/\rho_{тв} = 0,47$.

Изменение удельного электрического сопротивления ρ и удельной электрической проводимости σ висмута при других температурах:

T, K	$\sigma, \text{МСм/м}$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	T, K	$\sigma, \text{МСм/м}$	$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$
73	2,46	0,348	573	—	1,289
173	—	0,756	673	—	1,342
273	0,92	1,068	773	0,61	1,399
290,5	—	1,200	873	—	1,4525
373	0,625	1,565	1023	—	1,5355
473	—	2,145	1273	0,598	1,675

Интересной особенностью висмута является увеличение (на ~ 200 %) его электросопротивления под влиянием магнитного поля, что используется для измерения индукции сильных магнитных полей.

Температурный коэффициент электрического сопротивления висмута $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (273—373 К). Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 7$ К, а при давлении 2,47 ГПа $T_c = 4,2$ К.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. висмута при 273 К $e = -70$ мкВ/К, при этом параллельно оси c -100 мкВ/К, а перпендикулярно $e = -53$ мкВ/К.

Т. э. д. с. E по отношению к платине при температуре холодного спая 273 К и горячего 173,16 К и 373,16 К равна $+7540$ и -7340 мкВ соответственно.

Коэффициенты гальвано- и термомагнитных явлений в висмуте:

T, K	$B, \text{Тл}$	$R^* \cdot 10^7, \text{м}^3/\text{Кл}$	$P^* \cdot 10^5, \text{К}\cdot\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{Кл})$	$S^* \cdot 10^2, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$Q^* \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{К}\cdot\text{с}$
291	0,393	-6,33	+35,3	-2,05	+17,8
	0,629	-5,80	+51,6	-1,12	+23,4
	0,830	-5,28	+58,3	-0,55	+26,1
	1,057	-4,82	+62,7	-0,19	+27,5
325	1,04	—	—	—	+20
	1,09	—	—	-4,05	—

* R — коэффициент Холла; P — коэффициент Эттингсгаузена; S — коэффициент Риги — Ледюка; Q — коэффициент Эттингсгаузена — Нернста.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,15$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,550 кэВ.

Висмут — самый диамагнитный металл, его магнитная восприимчивость $\chi = -1,34 \cdot 10^{-9}$ при 293 К.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 271,0^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} \approx 1557^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 117$ К.

Температура плавления в зависимости от давления P :

P , МПа . . .	0,1013	101,3	2026	405,2	810,4	1013
$t_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$. .	271,0	267,5	263,5	256,6	238,0	228,8

Удельная теплота плавления висмута при 298 К $\Delta H_{\text{пл}} = 54,69$ кДж/кг. Удельная теплота сублимации при 1193 К в вакууме $\Delta H_{\text{субл}} = 789,63$ кДж/кг, при температуре кипения и обычном давлении 897,23 кДж/кг, при 298 К 947,6 кДж/кг, а при температуре плавления 1041,47 кДж/кг. Удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 857,49$ кДж/кг (при температуре кипения). Удельная теплоемкость c_p висмута при различных температурах:

T , К	c_p , Дж/(кг·К)	T , К	c_p , Дж/(кг·К)	T , К	c_p , Дж/(кг·К)
10	9,80	200	119,82	544 (ж)	142,35
25	47,085	293	128,95	673	148,21
50	84,93	373	136,07	773	156,16
100	110,20	473	150,72	873	157,42
150	116,56	544 (тв)	141,51	1073	166,21
				1273	175,42

Удельная электроинная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [0,021 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)] \cdot T$.

Висмут является одним из худших проводников тепла среди металлов, его теплопроводность при 273 К составляет около 2 % теплопроводности серебра.

Теплопроводность λ висмута в зависимости от температуры:

Поликристалл

T , К	70	293	540	870	1070
λ , Вт/(м·К)	12,6	8,41	7,29	16,4	15,1

Монокристалл

T , К	1,3	2,0	6,0
λ , Вт/(м·К) . . .	200	800	900

Теплопроводность висмута сильно анизотропна. При 291 К $\lambda_{\parallel c} = 6,65$ Вт/(м·К), а $\lambda_{\perp c} = 9,25$ Вт/(м·К).

Температурный коэффициент линейного расширения висмута при 273 К $\alpha = 13,37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, при 293 К $\alpha = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При давлении 101,3 МПа температурный коэффициент линейного расширения составляет $12,94 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293 К); $12,98 \cdot 10^{-6}$ (90—288 К); $14,6 \cdot 10^{-6}$ (273—540 К).

Средний температурный коэффициент линейного расширения монокристалла висмута в зависимости от температуры:

T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1} (\parallel c)$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1} (\perp c)$
288—349,7	17,1	286,9—343,8	11,4
368,3—410,7	17,2	370,9—413,7	12,0
509,1—526,1	15,0	456—531,5	11,4
528,1—539,5	6,6	521,7—534	4,1
539,8—543,6	16,0	530,9—537,6	19,0

Температурный коэффициент объемного расширения β висмута:

T, K	2	5	20	28	58	75	283
$\beta \cdot 10^6 K^{-1}$	0,0236	0,28	11,85	18,42	31,5	34,13	39,65

Молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T :

T, K	$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$	T, K	$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$
298	56,85	56,85	1500	125,56	93,66
500	71,13	59,91	2000	226,63	109,48
1000	112,83	80,68	2500	231,36	133,43
			3000	235,34	150,09

Поверхностное натяжение σ жидкого висмута в зависимости от температуры:

$t, ^\circ C$	270	300	500	780
$\sigma, мН/м$	390	376	363	344

Поверхностное натяжение висмута в вакууме 300 мН/м при 365 °С и 343 мН/м при 600 °С.

Динамическая η вязкость жидкого висмута по данным различных авторов:

T, K	$\eta, МПа \cdot с$	T, K	$\eta, МПа \cdot с$	T, K	$\eta, МПа \cdot с$
548,8	1,662	605	1,462	715	1,221
552,1	1,651	636	1,384	754	1,143
576	1,546	667	1,299	844	1,020
596	1,499	678	1,278	970	0,925

Кинематическая вязкость ν жидкого висмута по данным различных авторов:

T, K	$\nu \cdot 10^6, m^2/c$	T, K	$\nu \cdot 10^6, m^2/c$	T, K	$\nu \cdot 10^6, m^2/c$
548	0,195	723	0,13	873	0,1
593	0,165	763	0,125	973	0,097
653	0,15	823	0,115	1073	0,085

При температуре плавления давления пара p висмута равно $62,52 \times 10^{-5}$ Па. Начало значительного испарения висмута отмечается выше 1073 К. Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
848	$47,23 \cdot 10^{-3}$	954	$81,04 \cdot 10^{-2}$	1513	$79,98 \cdot 10^2$
870	$92,41 \cdot 10^{-3}$	1294	133,3	1592	$26,660 \cdot 10^3$
896	$17,93 \cdot 10^{-2}$	1450	$26,66 \cdot 10^2$	1643	$53,320 \cdot 10^3$
937	$56,35 \cdot 10^{-2}$	1490	$53,32 \cdot 10^2$	1693	$10,1308 \cdot 10^4$

Параметры взаимной диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E):

Диффундирующий элемент	T, K	Образующая фаза	$D_0, m^2/c$	$E, kДж/моль$
Ag	573—973	Твердый раствор	$6,2 \cdot 10^{-7}$	26,8
Cd	573—1173	Жидкость	$3,7 \cdot 10^{-7}$	25,8
Sp	573—1173	»	$4,8 \cdot 10^{-8}$	14,6

Оптические. Интегральный коэффициент излучения при 298 К $\epsilon_T = 0,048$, при 378 К $\epsilon_T = 0,061$. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) пленки толщиной 0,04—0,1 мкм:

$\lambda, \text{мкм}$	0,103—0,073	0,103—0,059
$n_D, \%$	15—0,2	65—70
Угол падения	20°	80°

Показатель преломления n для пленки той же толщины:

$\lambda, \text{мкм}$	0,052	0,4	0,45	0,50	0,55
n	1,2	1,10	1,46	1,53	1,58

Показатель преломления n для пленки толщиной 0,3 мкм:

$\lambda, \text{мкм}$	0,60	0,70	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
n	1,82	2,52	3,05	3,18	3,56	3,63	4,07

Показатель поглощения χ в зависимости от длины волны для пленки толщиной $\sim 0,1$ мкм:

λ , мкм	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
χ	2,78	3,34	3,92	4,99	5,36	5,71	5,92

Механические свойства

Модуль нормальной упругости висмута при растяжении, по различным данным, колеблется в интервале $E=32,0 \div 34,0$ ГПа. Для отожженного висмута модуль упругости в зависимости от температуры:

E , ГПа	36,8	34,1	25,5
t , °C	-187	19	230

Модуль сдвига $G \approx 12,4$ ГПа.

Механические свойства висмута чистотой 99,999 % в зависимости от температуры испытания:

$t_{\text{исп}}$, °C	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	$t_{\text{исп}}$, °C	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
0	14/15	—/0	1/0	160	14/16	45/65	88/99
50	24/26	26/4	33/2	210	—/12	—/52	—/96
100	17/19	67/16	95/11				

Примечание. В числителе — свойства при скорости испытания $2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, в знаменателе — при $2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Временное сопротивление висмута чистотой 99,999 % при более низких температурах и скорости испытания $2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$:

σ_B , МПа	13,7	9,8	3,9
$t_{\text{исп}}$, °C	-45	-100	-200

Ударная вязкость KCU в зависимости от температуры:

t , °C	18	66	93	149	204	232
KCU , кДж/м ²	2	3	5	9	7	7

Работа удара для образцов без надреза:

t , °C	18	66	93	198	204	232
KC , Дж	1,32	2,00	4,00	6,99	5,99	5,99

Твердость по Бринеллю отожженного висмута $HV=94,2$ МПа, микротвердость $H_{\mu}=177$ МПа.

Предел выносливости висмута при испытаниях на круговой изгиб в зависимости от условий испытания:

Скорость вращения образца, об/мин	Число циклов	$t, ^\circ\text{C}$	σ_R , МПа	Скорость вращения образца, об/мин	Число циклов	$t, ^\circ\text{C}$	σ_R , МПа	
2800	10^3	-197	7,8	60	10^5	20	14,7	
	10^4	-196	6,9		10^6	20	8,8	
	10^5	20	14,7		10^7	20	4,7	
	10^6	20	10,8		2	10^5	20	5,9
	10^7	20	7,1			10^6	20	2,9

Ползучесть при испытаниях на изгиб:

$t, ^\circ\text{C}$	66	121	177	204
Нагрузка σ , МПа	4,20	3,15	2,45	2,10
Скорость установившейся ползучести $\epsilon \cdot 10^5$ %/с	2,8	2,8	2,8	2,8

Коэффициент Пуассона $\nu=0,330$, сжимаемости $\kappa=2,86 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} - 3e \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + 2\text{H}^+$ $\varphi_0 = 0,32$ В.

В соединениях проявляет степени окисления -3, +1, +2, +3, +4, +5, причем чаще всего +3. Висмут почти не окисляется при обычной температуре в сухом воздухе, длительное время сохраняя серебристо-белый цвет, а во влажном воздухе покрывается тончайшим слоем оксида.

При нагревании на воздухе выше температуры плавления висмут легко окисляется, при температурах выше 1000 °С сгорает, образуя оксид висмута (III) Bi_2O_3 .

Оксид висмута (IV) Bi_2O_4 получается при окислении оксида висмута (III) ферроцианидом калия в концентрированном растворе едкого кали или персульфата аммония в разбавленном растворе едкого натра. Оксид висмута (V) Bi_2O_5 — ангидрид не выделенной в свободном состоянии висмутовой кислоты HBiO_3 . Соли висмута (III) легко гидролизуются, переходя в основные соли, малорастворимые в воде.

Соединение висмута с водородом — висмутии, или гидрид висмута BiH_3 , — очень нестойкий ядовитый газ, разлагающийся уже при комнатной температуре; получается при действии HCl на сплав висмута с магнием.

В соляной и разбавленной серной кислотах висмут не растворяется, легко переходит в раствор при действии азотной кислоты или царской водки, а также при нагревании с концентрированной серной кислотой. При растворении металлического висмута или его соединений в концентрированной серной кислоте и дальнейшем концентрировании раствора кристаллизуется кислый сульфат $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании до 350 °С переходит в средний сульфат $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, хорошо растворимый в кислотах.

Средний карбонат висмута неизвестен, основной карбонат образуется при обработке раствора соли висмута избытком карбоната щелоч-

ного металла; его состав колеблется в зависимости от концентрации раствора и температуры.

С азотом висмут дает нитраты. При нагревании кристаллогидрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до 30°C начинает выделяться азотная кислота, при $75,5^\circ\text{C}$ кристаллогидрат распадается на жидкую фазу и основную соль состава $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Водой гидролизуетея с образованием основных солей.

Основные нитраты висмута — продукты гидролиза азотнокислых растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ при разбавлении их водой или под действием NaHCO_3 и NaNO_3 , органических оснований. Состав основных нитратов зависит от температуры, концентрации и кислотности раствора.

Висмут легко образует галогениды. Однохлористый висмут BiCl — неустойчивое твердое вещество черного цвета, получается растворением металлического висмута в расплавленном BiCl_3 .

Двуххлористый висмут BiCl_2 получается при медленном действии хлора на висмут или при восстановлении треххлористого висмута в процессе нагревания с фосфором, серебром, цинком, ртутью, оловом. Треххлористый висмут BiCl_3 получают хлорированием металлического висмута или растворением Bi_2O_3 в соляной кислоте или висмута в царской водке.

Висмут легко образует галогениды. Однохлористый висмут BiCl — в закаленной трубке с металлическим висмутом.

Трехфтористый висмут BiF_3 получается осаждением из раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ концентрированным раствором KF или действием HF на $\text{Bi}(\text{OH})_3$ при нагревании.

Пятифтористый висмут BiF_5 образуется при возгонке во время нагревания BiF_3 в токе фтора.

Однобромистый висмут BiBr растворяется в воде и соляной кислоте с выделением висмута; двухбромистый висмут BiBr_2 образуется при сплавлении висмута с трехбромистым висмутом, хорошо растворяется в соляной кислоте; трехбромистый висмут BiBr_3 получается при нагреве висмута в парах брома или при растворении порошка висмута в в броме с последующей дистилляцией продукта.

Трехиодистый висмут BiI_3 получают нагреванием висмута в парах иода или смеси иода и висмута в углекислоте или водороде.

При воздействии сероводорода на оксид висмута образуется моносульфид висмута BiS — вещество, неустойчивое при нагревании на воздухе и в парах воды.

Сульфид висмута Bi_2S_3 получается в виде черно-бурого осадка при действии сероводорода на растворы солей висмута или при сплавлении висмута с серой. Это вещество незначительно возгоняется при высоких температурах в токе CO_2 ; при нагревании его в токе водорода образуется металлический висмут. BiS_3 легко растворяется в разбавленной азотной кислоте при комнатной температуре, в любой концентрации разлагается с выделением сероводорода, не растворяется в гидросульфидах щелочных металлов и окисляется в растворе FeCl_3 с выделением элементарной серы.

Известны полные и неполные висмуторганические соединения, а также гетероциклические соединения с атомом висмута в цикле.

Со многими металлами (Na , K , Ru , Cs , Ca и др.) висмут образует тугоплавкие интерметаллические соединения — висмутиды, с сурьмой — непрерывный ряд твердых растворов, с легкоплавкими тяжелыми металлами (Pb , Sn , Cd и др.) — эвтектики с температурой плавления от 33 до 156°C . Электрохимический эквивалент для висмута со степенью окисления $+5$ равен $0,43316$ мг/Кл, со степенью окисления $+3$ — $0,72193$ мг/Кл.

Технологические свойства

При комнатной температуре висмут представляет собой хрупкий металл, легко разрушающийся под воздействием внешней силы, вплоть до превращения в порошок. Поскольку при обычных температурах висмут хрупок, его отливкам сразу придают нужную форму. При повышенных температурах висмут приобретает пластические свойства, и его можно подвергать обработке давлением различными способами. Так, горячим выдавливанием через очко можно получить прутки, проволоку диаметром до 0,1 мм и пластинки толщиной до 0,2—0,3 мм. Оптимальная температура деформации 150—250 °С. С повышением чистоты пластичность висмута увеличивается.

Области применения

Висмут широко применяется в производстве легкоплавких сплавов. В системе Bi—Pb—Sn—Cd существуют композиции, например сплав Вуда, температура плавления которых около 55—70 °С. Имеются также двойные и тройные легкоплавкие сплавы висмута с указанными элементами, которые используются в производстве разного рода предохранителей, в противопожарных устройствах, в ваннах для термической обработки и отпуска металлических изделий при низких температурах, при изготовлении зубоорудных отливок, а также клише с деревянных матриц и т. д.

В черной и цветной металлургии применяют висмут в виде добавок к нержавеющей сталям, чугунам и цветным сплавам. Добавка 2—4 % Bi к нержавеющей хромоникелевым сталям улучшает их обрабатываемость резанием. Эффективна добавка висмута к чугуну в количестве 0,3—0,2 %, в результате чего образуется структура с графитом. Небольшие добавки висмута улучшают режущие свойства сталей, не оказывая влияния на прочность и коррозионную стойкость.

Висмут применяют при получении литой катодной меди с мелкозернистой структурой, а также вводят в некоторые бронзы, что способствует улучшению их литейных и коррозионных свойств.

Алюминиевые сплавы с добавками висмута хорошо обрабатываются на станках-автоматах и их используют для изготовления деталей в приборостроении и радиотехнике.

Висмут широко применяется в виде добавок к подшипниковым сплавам на алюминиевой основе.

Магнитные сплавы марганец — висмут используются для создания очень стойких к размагничиванию постоянных магнитов, которые имеют более высокую коэрцитивную силу по сравнению с магнитами из других сплавов.

Тонкая пленка из сплава марганец — висмут обладает способностью к магнитной записи, которую трудно нарушить случайными посторонними полями.

Широкой областью применения висмута является стекольная промышленность. Триоксид висмута употребляют также для изготовления цветных эмалей и глазурей.

Висмут, его соединения и сплавы применяют также в холодильной технике.

В последнее время висмут нашел применение в атомной технике, где его используют в сплаве с ураном в жидком состоянии в качестве теплоносителя.

Большое применение висмут имеет в фармакологии при изготовлении антисептических и дезинфицирующих препаратов.

Общие сведения и методы получения

Ванадий (V) — металл серо-стального цвета.

Открыт в 1801 г. мексиканским минералогом А. М. дель Рио в свинцовой руде Сампанского месторождения. Позднее в 1830 г. шведский химик Сефстрем, анализируя пробы железной руды месторождения Таборг, обнаружил в них новый элемент. Он и дал ему название — по имени легеидарной северной богини красоты Ванадис.

Металлический порошок ванадия серебристо-белого цвета путем восстановления VCl_2 водородом впервые получил английский химик Роско в 1869 г. Пластичный ковкий ванадий получен лишь в 1927 г. Мордемом и Ричем путем восстановления оксида ванадия (V) кальцием.

Промышленное значение металл приобрел лишь в начале XX в. Использование его в металлургическом производстве в нашей стране в виде феррованадия началось с 1936 г.

Содержание ванадия в земной коре $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ (по массе). Ванадиевые руды очень редки. Ванадий, как правило, находится в полиметаллических рудах других металлов, в частности свинцовых, свинцово-медных и свинцово-цинковых, а также в железных рудах, обычно представляющих собой титаномагнетиты. В некоторых магматических рудах концентрация ванадия достигает 1% V_2O_5 .

Известно более 65 минералов, содержащих ванадий, из которых промышленное значение имеют: патронит, карнотит, роскоэлит, моттрамит, дуклуазит, ванадинит.

Из ванадийсодержащих руд (или их концентратов) ванадий извлекают либо непосредственным выщелачиванием растворами кислот и щелочей, либо выщелачиванием продукта окислительного обжига (в смеси с поваренной солью) водой или разбавленными кислотами. Из растворов путем гидролиза выделяют оксид ванадия (V) V_2O_5 , который используют для выплавки феррованадия, а также производства металлического ванадия.

Ванадийсодержащие железные руды перерабатывают на сталь с получением ванадиевых шлаков. Шлаки подвергают обжигу в смеси с $NaCl$. Обожженный продукт выщелачивают водой, а затем слабыми серноокислыми растворами, после чего получают технический оксид ванадия (V).

Металлический ванадий получают либо непосредственным восстановлением оксида (V), либо в две стадии, т. е. сначала восстанавливают оксиды (V) до низшего оксида с использованием одного восстановителя, а затем низший оксид — до металла другим восстановителем.

Разработан ряд методов получения металлического ванадия: кальциотермический, при котором ковкий ванадий получают методом восстановления оксидов ванадия кальцием; алюминотермический, когда основным восстановителем металла является алюминий; метод вакуумного углетермического восстановления оксидов ванадия (использование углерода наиболее перспективно); хлоридный, при котором хлорид ванадия (VCl_3) восстанавливается жидким магнием.

Существует также иодидный метод, заключающийся в диссоциации иодида (VI_2) и обеспечивающий получение ванадия наиболее высокой чистоты, однако этот метод пока может быть использован лишь для получения небольших количеств высокочистого металла.

Каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки, поэтому выбор того или иного метода определяется задачами в отношении качества конечного продукта, а также экономическими соображениями и возможностями осуществления самого процесса.

Черновой металл рафинируют электролизом в солевой ванне, переплавкой в индукционных, дуговых и электронно-лучевых печах, зонной плавкой в высоком вакууме (до чистоты 99,8—99,9 %).

Ванадий металлический в кусках, получаемый алюминотермическим методом, должен содержать $\geq 95,0 + 0,5$ % V, $\leq 2,0$ % Al и $\leq 0,3$ % Fe.

Ванадий выпускают по ТУ 48-4-272—73 двух марок ВнМ-1 и ВнМ-2 в слитках цилиндрической формы длиной 200—800 мм и диаметром 80, 100, 120, 150 мм, массой от 8 до 80 кг. Химический состав и твердость ванадия марок ВнМ-1 и ВнМ-2:

Марка	Содержание примесей, %, не более							Твердость НВ, МПа, не более
	Fe	Al	Si	N ₂	H ₂	O ₂	C	
ВнМ-1	0,2	0,2	0,2	0,01	0,001	0,03	0,03	1100
ВнМ-2	0,3	0,3	0,3	0,02	0,001	0,05	0,04	1200

Порошкообразный ванадий, получаемый методом электролитического рафинирования алюминотермического ванадия, выпускается трех марок; их химический состав, %:

Марка	V, % не менее	Примеси, %, не более					
		Al	Fe	Si	Ni	S	C
Вэл-1	99,9	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Вэл-2	99,7	$6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Вэл-3	99,5	$1 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Технология обеспечивает получение ванадия с содержанием $\leq 8 \cdot 10^{-2}$ % N и $\leq 1 \cdot 10^{-1}$ % O.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 23, атомная масса 50,942 а. е. м., атомный объем $8,35 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный радиус 0,134 нм, ионный радиус V²⁺ 0,072 нм, V³⁺ 0,067 нм, V⁴⁺ 0,061 нм, V⁵⁺ 0,04 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 3d³4s². Электроотрицательность 1,6. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 6,74; 14,2; 29,7.

Ванадий имеет о. ц. к. решетку с параметром 0,30282 нм. Природный ванадий состоит из двух изотопов ⁵⁰V (0,25 %) и ⁵¹V (99,75 %). Известен ряд радиоактивных изотопов ванадия:

Массовое число . . .	46	47	48	49
Период полураспада .	0,40 с	1870 с	16,0 с	33 сут

Продолжение

Массовое число . . .	52	53	54
Период полураспада .	228 с	0,959 сут	55 с

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $4,98 \cdot 10^{-28}$ м². Средство к электрону 0,8 эВ, работа выхода электрона

$\varphi = 4,12$ эВ. Работа выхода электронов φ для различных граней (hkl) монокристалла:

(hkl)	. . .	(100)	(110)	(111)	(112)	(116)
φ , эВ	. . .	4,28	4,97	41,1	4,50	4,11

Энергия кристаллической решетки 503 мкДж/кмоль.

Плотность. Плотность ванадия при 298 К $\rho = 6,1$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ и удельное электрическое сопротивление ρ ванадия чистотой 99,9 %:

T, К	σ , МСм/м	ρ , мкОм·м	T, К	σ , МСм/м	ρ , мкОм·м
100	12,5	0,08	900	1,70	0,59
200	6,67	0,15	1100	1,45	0,69
300	4,55	0,22	1300	1,27	0,79
500	2,86	0,36	1500	1,14	0,88
700	2,08	0,48	1800	1,00	1,00

Температурный коэффициент электрического сопротивления $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при 273—473 К и $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при 273—373 К.

Т. э. д. с. E в паре с платиной при температуре холодного спая 273 К:

T, К	373	473	673	973	1173	1273
E, мВ	0,63	1,56	3,97	9,26	13,97	16,71

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. e в зависимости от температуры:

T, К	33	73	173	273	373	473	573
e , мкВ/К	0,0	+2,3	+1,7	+1,0	+0,7	+0,9	+1,3

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 5,31$ К.

Постоянная Холла R ванадия чистотой 99,63 % в зависимости от температуры:

T, К	301	293	20
$R \cdot 10^{10}$, м ³ /Кл	+0,82	+0,7	+0,62

Ванадий парамагнитен; его магнитная восприимчивость при 298 К $\chi = +5,0 \cdot 10^{-9}$, магнитная индукция при 301 К $B = 0,3—2,9$ Тл.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления ванадия $t_{пл} = 1917$ °С, температура кипения $t_{кип} = 3392$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 399$ К (по упругим постоянным) и 338 К (по теплоемкости). Удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 345,41$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 9001,62$ кДж/кг, теплота испарения 8974,9 кДж/кг (при температуре кипения). Удельная теплоемкость в ин-

тервале 273—373 К $c_p = 498,23$ Дж/(кг·К). Удельная теплоемкость в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	80	150	250	400
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	199,63	378,66	462,48	512,34

Продолжение

$T, \text{ К}$	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	539,82	598,72	718,46

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [9,82 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ ванадия чистотой 99,82 % в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	20	293	373	573	773
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	6,29	31,0	35,9	37,3	38,8

Продолжение

$T, \text{ К}$	1173	1573	1773	1870
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	41,7	44,6	46,0	50,0

Температуропроводность a ванадия чистотой 99,82 % в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	100—300	500	700	900
$a \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	11,6	11,3	10,7	9,5

Температуропроводность ванадия чистотой 99,72 % в зависимости от температуры: при температурах 1000, 1500, 1900 К соответственно $a = 12,32 \cdot 10^{-6}, 12,00 \cdot 10^{-6}, 11,75 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Температурный коэффициент линейного расширения α ванадия чистотой 99,82 % в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
773	10,61	1573	14,45	273—1173	10,57
973	11,58	273—373	8,74	273—1373	11,05
1173	12,54	273—573	9,30	273—1573	11,53
1373	13,5	273—973	10,10	273—1673	11,65

Молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$\Phi_T, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$\Phi_T, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
298	29,35	29,35	2000	87,25	52,20
500	42,66	32,19	2500	104,50	66,74
1000	62,34	42,83	3000	111,37	73,64
1500	75,82	51,71			

Энтальпия при 298 К $J=5,27$ кДж/моль.

Поверхностное натяжение ванадия при температуре плавления $\sigma=1750$ мН/м. Поверхностная энергия $\nu=1878$ мДж/м². Энергия дефекта упаковки 26 мДж/м² по плоскости (112). Давление паров p в зависимости от температуры:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
1400	$50,0 \cdot 10^{-8}$	1800	$79,96 \cdot 10^{-4}$	2200	$34,39 \cdot 10^{-1}$
1600	$11,66 \cdot 10^{-5}$	2000	$22,73 \cdot 10^{-2}$	2400	30,48
				2600	189,14

При температуре плавления давление паров ванадия равно $30,57 \times 10^{-1}$ Па.

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E):

Состояние	T, K	$D_0, m^2/c$	$E, kДж/моль$
Монокристалл	1873—2163	$58 \cdot 10^{-4}$	372,8
	1273—1673	$1,1 \cdot 10^{-6}$	255,2
Поликристалл	1153—1629	$0,36 \cdot 10^{-4}$	340,5
	1629—2106	$2,14 \cdot 10^{-4}$	394,0

Параметры взаимной диффузии (основной элемент ванадий, образующая фаза твердый раствор):

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, m^2/c$	$E, kДж/моль$
C	1118—1403	$4,9 \cdot 10^{-7}$	114,0
S	1320—1520	$3,1 \cdot 10^{-6}$	134,0
Fe	1115—1443	$0,6 \cdot 10^{-4}$	295,0

Оптические. Спектральный коэффициент излучения ванадия ϵ_λ для длины волны 0,65 нм в зависимости от состояния:

Твердый	0,35
Жидкий	0,32
Окисленный твердый	0,7
Нсоксисленный при 1100—1700 К	0,4—0,37

Интегральный коэффициент излучения для несоксисленного ванадия при 1100—1600 К $\epsilon_T=0,052+1,05 \cdot 10^{-4} T$, а при 1600—1700 К $\epsilon_T=0,113+0,67 \cdot 10^{-4} T$.

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) полированного поликристаллического ванадия:

λ , мкм	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0
n_D , %	83	88	92	93	94	95

Показатель преломления n поликристаллического ванадия в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
n	2,08	2,44	3,24	5,20	7,00

Поглощательная способность ванадия (показатель поглощения χ):

λ , мкм	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
χ	6,43	8,81	11,5	16,8	20,2

Коэффициент поглощения при длине волны 0,004 мкм (для пленки) $\alpha = 0,9 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$.

Механические свойства

Механические свойства нелегированного ванадия в зависимости от содержания в нем газовых примесей:

Содержание примесей, %				σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
С	О	Н	Н	МПа		%	
0,05	0,08	0,008	0,04	385	294	32	72
0,06	0,08	0,004	0,05	422	364	34	69
0,09	0,06	0,006	0,04	445	392	36	68
0,06	0,10	0,005	0,05	465	448	38	82
0,10	0,09	0,007	0,07	522	448	26	68

Увеличение суммарного содержания газовых примесей приводит к росту прочностных свойств и снижению пластичности.

При содержании кислорода, углерода, азота 0,18; 0,12; 0,1 % соответственно $\sigma_B = 580$ МПа, а δ и ψ становятся равными нулю.

Модуль нормальной упругости нелегированного ванадия $E = 126,5 \div 139,4$ ГПа, модуль сдвига $G = 47,3$ ГПа.

Механические свойства ванадия в зависимости от температуры испытания и размера зерна:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$
Отжиг при 1000 °С; 1350 зерен на 1 мм ²				Отжиг при 1600 °С; 60 зерен на 1 мм ²			
-195	1080	1084	3,4	-98	671	672	5,1
-98	633	653	12,6	27	382	414	11,2
27	375	424	14,2	227	291	366	6,2
227	269	352	5,7	427	253	394	9,7
427	245	464	12,6	627	131	167	17,7
627	126	176	36,9	727	79	104	33,5
727	76	122	32,8	827	52	74	13,3
827	66	85	17,9	1027	27	47	23,6
1027	34	54	37,2	1227	13	14	27,6
1227	14	34	48,1				

Механические свойства ванадия наиболее высокой чистоты (получасного иодидным методом), содержащего 0,012—0,015 % О, 0,005 % Н, 0,0007—0,0008 % N, после холодной прокатки со степенью деформации 90 % и последующего отжига в течение 1 ч при 800 °С: $E=141$ ГПа, $\sigma_{0,2}=118$ МПа, $\sigma_B=222$ МПа, $\delta=17$ %, $\psi=75$ %, угол загиба без разрушения $\alpha=180^\circ$.

Прочностные свойства металлического ванадия можно повысить холодной деформацией (ковкой, прокаткой и др.), однако при этом удлинение резко падает.

Механические свойства в зависимости от степени деформации:

Обработка перед испытанием	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$
Отжиг 1 ч при 845 °С	530	565	7
Холодная прокатка:			
обжатие 60 %	710	745	1—2,5
» 75 %	765	820	1—2,5
» 80 %	990	1090	1—2,5
Горячая ковка 1150—1450 °С	330	345	6

Примечание. Ванадий получен кальциетермическим методом.

Ползучесть ванадия ε при напряжении 78,5 МПа характеризуется следующими значениями:

$\varepsilon \cdot 10^8, \%$	1,1	2,0	2,8	5,6	1,4
$t, ^\circ\text{C}$	920	940	960	980	1000

Твердость по Бринеллю иодидного ванадия $HV=628$ МПа, микротвердость $H_\mu \approx 650$ МПа. Коэффициент Пуассона ванадия $\nu=0,35$, сжимаемость $\kappa=0,62 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $V-2e \rightleftharpoons V^{2+}$ $\varphi_0=-1,5$ В.

В соединениях проявляет степень окисления от +2 до +5, наиболее стойки и типичны соединения со степенью окисления +5.

Ванадий обладает высокой химической стойкостью в воде, водных растворах минеральных солей, разбавленной соляной кислоте и в растворах щелочей. На холоду на него действуют разбавленные азотная и серная кислоты. Плавиковая кислота, концентрированные азотная и серная кислоты, царская водка растворяют ванадий.

Ванадий достаточно устойчив на воздухе при температурах, не превышающих 300 °С. Взаимодействия его с азотом, кислородом и водородом усиливаются при 600—700 °С. Коррозионная стойкость ванадия:

Среда	Концентрация, % (по массе)	t, °С	Скорость коррозии (потеря массы)		Условия проведения испытаний
			м ² /((дм ² × ×сут)	мм/год	
HCl	10	70	36	0,214	Аэрация
	20	70	220—230	1,21—1,37	»
	20	70	275—720	1,64—4,28	Пропускание азота
	37	20	130—180	0,77—1,07	То же
H ₂ SO ₄	10	70	30—38	0,18—0,23	Аэрация
	10	70	18	0,11	Пропускание азота
	10	t _{кип}	150—180	0,89—1,07	—
HNO ₃	Разбавленная или концентрированная	20	Растворяется	—	—
		20	3600—3800	21,4—22,6	—
5 %-ная FeCl ₃ , 10 %-ная NaCl	—	20	3600—3800	21,4—22,6	—
NaCl	20	20	Не оказывает влияния		Опрыскивание
Промышленная атмосфера	—	20	Некоторое разъедание		

При нагревании в воздухе и кислороде ванадий сгорает с образованием V₂O₅, в атмосфере водорода он поглощает его, в атмосфере азота образует нитриды, а в атмосфере с избытком хлора сгорает, образуя VCl₄.

Растворимость кислорода в ванадии с повышением температуры увеличивается и достигает максимального значения 1 %.

Оксид ванадия (II) VO получают нагреванием хлороксида ванадия (III) VOCl в токе водорода или нагреванием стехиометрических количеств V₂O₃ и порошка ванадия. VO не растворяется в воде, в атмосфере хлора сгорает в VOCl₃, имеет основной характер, в разбавленных кислотах растворяется, образуя соли ванадия (II)

Оксид ванадия (III) V₂O₃ получают нагреванием V₂O₅ или метаванадата аммония в атмосфере H₂ при 900 °С. В отсутствие воздуха

устойчив, а на воздухе постепенно окисляется, переходя в кристаллы VO_2 , при нагревании на воздухе окисляется до V_2O_5 . Имеет основной характер, в воде, растворах щелочей, кислотах (за исключением азотной и плавиковой) не растворяется.

Оксид ванадия (IV) V_2O_4 получают при слабом нагревании V_2O_5 с углем, сплавлением V_2O_5 со щавелевой кислотой, медленным окислением на воздухе V_2O_3 . Оксид V_2O_4 амфотерен; при растворении V_2O_4 и его гидратов в неокисляющих кислотах образуются растворы солей ванадия, при растворении V_2O_4 в щелочах — растворы солей тетраванадистой кислоты.

Оксид ванадия (V) V_2O_5 получают нагреванием метаванадата аммония на воздухе, гидролизом VOCl_3 , нагреванием на воздухе или в кислороде порошкообразного ванадия, низших его оксидов и карбида. V_2O_5 имеет две модификации: аморфную и кристаллическую. Водные растворы V_2O_5 имеют кислую реакцию, реагируя со щелочами, дают соли.

С фтором ванадий образует фториды VF , VF_4 , VF_5 , $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Трифторид ванадия VF_3 получают взаимодействием HF с VCl_3 при температуре темно-красного каления. Если упаривать раствор V_2O_3 во фтористоводородной кислоте, выделяется $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Тетрафторид ванадия VF_4 получают взаимодействием сухого фтористого водорода с VCl_4 .

Известны хлориды ванадия: VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 , VOCl , VOCl_3 . Дихлорид VCl_2 получают путем пропускания паров VCl_4 и H_2 через стеклянную трубку, нагретую до темно-красного каления, или действием газообразного HCl на феррованадий. VCl_2 — сильный восстановитель, выделяет металлы из растворов солей золота, серебра, платины.

Трихлорид VCl_3 получают при нагревании VCl_4 ; фиолетово-красные кристаллы VCl_3 , хорошо растворимые в воде.

Тетрахлорид VCl_4 получают хлорированием феррованадия хлором при $150\text{--}200^\circ\text{C}$.

Оксихлорид ванадия VOCl — кристаллическое вещество, получаемое нагреванием VCl_4 в атмосфере CO_2 при $\sim 700^\circ\text{C}$ или восстановлением VOCl_3 водородом при температуре красного каления.

Окситрихлорид ванадия VOCl_3 получают нагреванием V_2O_5 в токе Cl_2 при $\sim 600^\circ\text{C}$.

Диодид ванадия VI_2 получают синтезом; он не растворяется в абсолютном спирте, бензоле, тетрахлориде углерода, сероуглероде; на воздухе частично окисляется.

Триодид ванадия VI_3 получают нагреванием смеси элементов при 300°C ; он растворяется в воде, в абсолютном спирте, не растворяется в бензоле, тетрахлориде углерода, сероуглероде.

Известны три сульфида ванадия. VS , V_2S_3 и V_2S_5 .

Сульфид ванадия VS получают нагреванием V_2S в среде водорода при $850\text{--}1100^\circ\text{C}$ или сплавлением V_2O_5 с серой при 400°C в атмосфере CO_2 . VS легко окисляется на воздухе, легко взаимодействует с HNO_3 .

Диванадийтрисульфид V_2S_3 получают, действуя CS_2 на V_2O_5 при 700°C , пентасульфид ванадия V_2S_5 — при нагревании на воздухе V_2S_3 с избытком серы при 400°C .

С азотом ванадий образует нитриды. VN_2 получается взаимодействием азота с порошком ванадия при $750\text{--}850^\circ\text{C}$, окисляется во влажном воздухе, реагирует с горячей HNO_3 . VN отличается высокой химической стойкостью; HCl и H_2SO_4 на него не действуют, HNO_3 его окисляет.

Ванадий растворяет водород, причем растворимость уменьшается с повышением температуры. Максимальное количество водорода, которое ванадий может удерживать при комнатной температуре $\sim 4\%$ (ат.).

Ванадий является перспективным металлом для создания сплавов, работающих при температурах, более высоких, чем никелевые и кобальтовые жаропрочные сплавы.

Наиболее распространенными легирующими добавками ванадиевых сплавов являются титан, ниобий, вольфрам, цирконий.

В системах ванадия с РЗМ наблюдаются широкие области расслоения в жидком и твердом состояниях, незначительная растворимость РЗМ в твердом ванадии.

Ванадий образует с β -титаном непрерывный ряд твердых растворов, а с α -титаном — ограниченные твердые растворы; в системах с цирконием и гафнием имеются соединения ZrV_2 и HfV_2 .

Ниобий и тантал, расположенные с ванадием в одной подгруппе неограниченно в нем растворимы в жидком и твердом состояниях. Однако для этих систем характерен распад твердых растворов при низких температурах.

Непрерывные ряды твердых растворов наблюдаются в системах ванадия с хромом, молибденом и вольфрамом.

Электрохимический эквивалент ванадия 0,10560 мг/Кл.

Технологические свойства

Нелегированный ванадий — мягкий металл, легко поддающийся пластической деформации. Предельное суммарное содержание примесей азота и кислорода в ванадии, при котором сохраняется пластичность, позволяющая проводить обработку давлением, по мнению ряда исследователей, составляет 0,2 %.

В процессе холодной пластической деформации наиболее значительное упрочнение ванадия достигается при обжатии до 15 %. При более высоких обжатиях интенсивность упрочнения снижается.

Температура начала рекристаллизации ванадия высокой степени чистоты 700—800 °С. При легировании ванадия тугоплавкими металлами (Nb, Hf, Ti и др.) температура рекристаллизации повышается до 980—1100 °С.

Температураковки и прессования слитков 1000—1450 °С.

Горячую обработку давлением производят с нагревом в атмосфере аргона и других инертных газов. Для защиты от окисления и охрупчивания ванадия газовыми примесями при нагреве используют также гальванические покрытия. Лучшие результаты получены при покрытии никелем. Применяют также кремниевые покрытия.

Предварительно деформированные заготовки ванадия обрабатывают давлением в холодном состоянии (прокатка, волочение или другие методы).

Из пластичного ванадия в холодном состоянии без промежуточных отжигов можно изготавливать листы, прутки, тонкостенные трубы, проволоку и т. п.

Добавки вольфрама и тантала снижают пластичность сплавов ванадия. Наиболее пластичны сплавы систем V—Ti и V—Zr.

Из сплавов ванадия, содержащих 5—20 % Ti, можно получать листы, прутки, трубы и другие изделия. Сплавы ванадия с содержанием до 40 % Ti и небольшими добавками других элементов наиболее перспективны. Добавка 0,5—1,0 % C к этим сплавам способствует измельчению структуры и улучшению способности к деформированию ковкой.

У сплавов системы V—Zr пластичность повышается при содержании до 3 % Zr, но заметно снижается при более высоком содержании этого элемента. Добавка иттрия также улучшает пластичность ванадия.

Пластичность сплава с 1 % Si такая же, как и чистого ванадия. Сплавы V—Nb обладают малым запасом пластичности даже при очень высоких температурах.

Сварку ванадия плавлением можно производить электрической дугой в инертных газах без присадочного материала, вольфрамовым электродом и электронным лучом в вакууме.

При сварке нелегированного ванадия образуются пластичные соединения, допускающие изгиб на 180° (при радиусе оправки, равном толщине свариваемых деталей); прочность сварных соединений, выполненных без присадочного металла, равна прочности исходного материала.

Таким образом ванадий можно соединять с титаном, ниобием, танталом, хромом и медными сплавами, а также со сталями, содержащими не более 7—8 % Ni.

Нелегированный ванадий легко обрабатывается резанием, как медь.

Для получения хорошей поверхности рекомендуется в качестве смазки применять керосин и высокую скорость резания с небольшой подачей. Высоколегированный ванадий обычно обрабатывается значительно труднее, чем нелегированный, и в случае затруднений с удалением твердого поверхностного слоя режущим инструментом он должен быть удален шлифовкой.

Области применения

Основная область применения ванадия — черная металлургия, где его широко используют в виде феррованадия для получения сталей специального назначения. При введении в сталь 0,15—0,25 % V резко повышаются ее прочность, вязкость, сопротивление усталости и износостойкость. Ванадий — сильный раскислитель стали и карбидообразующий элемент, способствующий измельчению структуры стали и чугуна, а также замедлению роста зерна при нагреве.

Ванадий используется также в производстве сплавов на основе титана и на основе других тугоплавких металлов, предназначенных для новой техники (авиационной, ракетной, ядерной энергетики). В частности, для реакторостроения ванадий представляет особый интерес, поскольку обладает малым эффективным поперечным сечением захвата нейтронов и одновременно обладает достаточно высокими свойствами при повышенных температурах.

Ванадий применяют как промежуточный материал (прослойка) при плакировании стали и тугоплавких металлов титановыми, циркониевыми сплавами, а также сплавами благородных металлов.

Благодаря высокой коррозионной стойкости в агрессивных химических средах ванадий является перспективным материалом для химического машиностроения и др.

Чистый металлический ванадий используют, кроме того, в производстве электронных приборов, отдельных деталей рентгеновской аппаратуры и т. д.

Ванадий служит основой сверхпроводящих сплавов и других сплавов со специальными свойствами.

Соединения ванадия находят применение во многих областях промышленности, в частности в химической — как катализаторы, в текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической, стекольной, в сельском хозяйстве, медицине и др.

5.7. НИОБИЙ [1—35, 40, 42, 45, 220—226]

Общие сведения и методы получения

Ниобий (Nb) — металл серо-стального цвета.

Открыт в 1801 г английским химиком Хатчетом в минерале, найденном в Колумбин, и получил вследствие этого название «колумбий».

В 1844 г. немецкий химик Розе «открыл» этот элемент вторично и, полагая, что он еще неизвестен, назвал «ниобием» в честь Ниобеи (дочери Тантала) — мифологической богини слез. Позднее было установлено, что ниобий и колумбий — один и тот же элемент.

Считают, что металлический ниобий впервые был получен в 1866 г. шведским ученым Бломстрадом путем восстановления хлорида ниобия водородом. Компактный пластичный ниобий получил (1907 г.) немецкий химик Болтон. В промышленных масштабах ниобий начали выпускать в конце тридцатых годов XX в.

Содержание ниобия в земной коре $1 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). Он входит в состав около 100 минералов, большей частью представляющих собой сложные комплексные соли ниобиевой и танталовой кислот. В минералах в различных количествах содержатся железо, марганец, щелочные и щелочноземельные металлы, а также редкоземельные элементы, титан, цирконий, торий, уран, олово, сурьма, висмут, вольфрам и др.

Наиболее важные минералы ниобия подразделяются на две группы:

1. Танталониобаты — соли ниобиевой и танталовой кислот. Основными минералами в этой группе являются танталит и колумбит; в танталите преобладает тантал, в колумбите — ниобий. Общее содержание ниобия и тантала в этих минералах, выраженное в виде суммы двух оксидов ($Nb_2O_5 + Ta_2O_5$), составляет 82—86 %.

2. Титано (тантало) ниобаты — сложные соли титановой, ниобиевой (танталовой) кислот. Почти все минералы этой группы содержат редкоземельные элементы. Соотношение между ниобием и танталом изменяется в широких пределах, но большей частью преобладает ниобий. Наиболее важные минералы этой группы — пирохлор, лопарит, коппит, бетафит.

Наиболее важные промышленные источники ниобия — колумбит (50—76 % Nb_2O_5) и пирохлор (40—70 % Nb_2O_5). Меньшее значение имеют фаргусонит (38—58 % Nb_2O_5), эвксенит (21—34 % Nb_2O_5) и лопарит (7—20 % Nb_2O_5).

Основным способом обогащения руд, содержащих колумбит и танталит, является гравитационное обогащение. В результате получают коллективный концентрат, содержащий, помимо колумбита и танталита, также касситерит, вольфрамит и некоторые другие минералы. Дальнейшее обогащение ведут, применяя флотацию и электромагнитные методы.

Пирохлоровые и лопаритовые руды обогащают в основном также гравитацией с последующим доведением до требуемых кондиций флотацией, электромагнитным и электростатическим методами.

Согласно техническим условиям, принятым в нашей стране, колумбитовые концентраты I сорта должны содержать не менее 60 % Nb_2O_5 , II сорта — не менее 50 % Nb_2O_5 .

В пирохлоровых концентратах, предназначенных главным образом для выплавки феррониобия, должно содержаться не менее 37 % $(Nb, Ta)_2O_5$, а в лопаритовом концентрате — не менее 8 % $(Nb, Ta)_2O_5$.

Кроме рудных концентратов, существенным источником ниобия являются шлаки оловянных заводов, в которых при выплавке олова из касситерита концентрируются оксиды ниобия. Шлаки содержат от 3 до 15 % $(Nb, Ta)_2O_5$.

Металлический ниобий получают из рудных концентратов в три стадии: 1) вскрытие концентрата; 2) разделение ниобия и тантала и получение их чистых химических соединений; 3) восстановление и рафинирование металлического ниобия.

Для вскрытия концентратов танталита — колумбита применяют сплавление с щелочами (NaOH, KOH) или разложение плавиковой кислотой. Для вскрытия лопаритовых концентратов используют способ хлорирования и серноокислый способ.

Разделение тантала и ниобия и очистку их соединений от примесей осуществляют дробной кристаллизацией комплексных фтористых солей, экстракцией органическими растворителями, разделением с помощью ионообменных смол, ректификацией хлоридов, избирательным восстановлением пятихлористого ниобия.

Основные промышленные методы получения металлического ниобия — алюминотермический, натриетермический, карботермический.

При использовании всех методов, кроме алюминотермического, ниобий получают в виде порошка; при алюмотермическом методе получают сплав ниобия с алюминием, который удаляют при вакуумной переплавке.

Компактный металл производят либо методами порошковой металлургии, спекая спрессованные из порошков ниобия штабики в вакууме при 2573 К, либо электронно-лучевой и вакуумно-дуговой плавками. Вакуумным спеканием получают ниобий чистотой более 99,6 % Nb, дуговой плавкой — чистотой 99,7—99,8 % Nb, электронно-лучевой плавкой — чистотой 99,88—99,9 % Nb.

Монокристаллы ниобия высокой чистоты получают бестигельной электронно-лучевой зонной плавкой.

Ниобий выпускают в виде штабиков (ГОСТ 16100—79) и в слитках (ГОСТ 16099—80), а также в виде порошка (РЭТУ 1186—64 и ЦМТУ 05-40—67 с изменением № 1).

Ниобий в штабиках, полученных спеканием в вакууме, в зависимости от химического состава выпускают трех марок: НбШ00, НбШ0 и НбШ1 (по ГОСТ 16100—79):

Марка ниобия	Содержание примесей %, не более*						
	N	O	C	Fe	Si	Ta	Ti
НбШ00	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,1	0,01
НбШ0	0,03	0,02	0,03	0,08	0,03	0,4	0,1
НбШ1	0,05	0,04	0,06	0,08	0,03	0,4	0,1

* Содержание водорода в ниобии всех марок не должно превышать 0,001 % и гарантируется технологией производства

Штабики не должны иметь вздутий, трещин; поверхность должна быть без масляных и жировых пятен.

Штабики, предназначенные для изготовления листов, лент, фольги и проволоки, должны удовлетворительно обрабатываться давлением.

Химический состав ниобия в слитках (по ГОСТ 16099—80):

Марка ниобия	Содержание примесей, %, не более							
	N	O	C	Si	Ta	Fe	Ti	W + Mo
Нб1	0,010	0,010	0,010	0,005	0,100	0,005	0,005	0,010
Нб2	0,010	0,010	0,010	0,010	0,150	—	—	0,020
Нб3	0,010	0,015	0,030	0,020	0,300	—	—	0,040

Примечание. Содержание железа и титана в ниобии марок Нб2 и Нб3 не более 0,010 % и водорода в ниобии всех марок не более 0,001 % гарантируется технологией изготовления.

Слитки обтачивают по боковой и торцовой поверхностям, чистота поверхности должна быть не ниже 3-го класса.

На торце каждого штабика и слитка указывают марку материала и номер партии. При хранении и транспортировании штабики и слитки должны быть защищены от механических повреждений, влаги и воздействия паров кислот и щелочей.

Ниобий в порошке (карботермический) поставляют по РЭТУ 1186—64. Содержание контролируемых примесей, %, не более: 0,10 N₂, 0,080 Fe, 0,50 O₂, 0,030 Si, 0,40 Ta, 0,03 Ti и 0,20 C. Порошок упаковывают в полиэтиленовые мешки, которые укладывают в крафт-мешки и деревянные ящики.

Ниобиевый порошок для электронной техники получают из плавного металла и поставляют по ЦМТУ 40—67. Содержание контролируемых примесей, %, не более: 0,01 W; 0,007 Fe; 0,005 Si; 0,01 Mo; 0,5 Ta; 0,005 Ti; 0,02 N₂; 0,3 O₂; 0,02 C.

Порошок ниобия по гранулометрическому составу выпускается трех классов. Размер зерен порошка 1-го класса 46—63 мкм, 2-го класса ~10—53 мкм, 3-го класса 0,40 мкм.

Порошок ниобия упаковывают в полиэтиленовые или пластиковые мешки, которые помещают в герметически запаенные железные банки или полиэтиленовые банки с навинчивающимися крышками.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 41, атомная масса 92,906 а. е. м., атомный объем $10,83 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,147 нм, ионный радиус Nb⁵⁺ 0,069 нм, Nb⁴⁺ 0,077 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 4d⁴5s¹. Природный ниобий состоит из одного устойчивого изотопа ⁹³Nb. Известны искусственные радиоактивные изотопы ниобия

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
88	14 мин	91 <i>m</i> *	64 сут	95 <i>m</i>	3,75 сут
89	6840 с	92	10 с	96	0,975 с
89 <i>m</i>	7200 с	93	3,65 года	97	72 мин
90	14,6 ч	94	2 · 10 ⁴ лет	97 <i>m</i>	60 с
90 <i>m</i>	24 с	94 <i>m</i>	6,29 мин	98	51 мин
91	10 ⁴ лет	95	35 сут	99	2,4 мин
				100	3 мин

* *m* — метастабильное состояние ядра.

Значения потенциалов ионизации атома ниобия *I* (эВ): 6,88; 13,90; 28,1. Электроотрицательность 1,6. Ниобий имеет о. ц. к. решетку с периодом $a = 0,330021$ нм. Энергия кристаллической решетки 773 мкДж/кмоль. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1,1 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi = 3,99$ эВ, положительная ионная эмиссия 5,52 эВ.

Плотность ниобия равна $\rho = 8,570$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ ниобия чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$	T, K	$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$
13	0,005	200	900	0,40	2,5
100	0,05	20	1100	0,46	2,15
200	0,10	10	1300	0,52	1,93
300	0,15	6,67	1500	0,57	1,76
500	0,24	5,0	1800	0,65	1,54
700	0,32	3,13			

Термический коэффициент электросопротивления ниобия $\alpha = 3,95 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (273—373 К) и $3,96 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (273—873 К). Электросопротивление ниобия в зависимости от содержания кислорода:

$\text{O}_2, \%$ (по массе)	0,03	0,161	0,315	0,410	0,565
$\rho, \text{мКОм}\cdot\text{м}$	0,1625	0,1879	0,2567	0,2659	0,3060

Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв} = 1,14$.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 9,25 \text{ K}$.
Постоянная Холла R в зависимости от температуры:

T, K	83	273	298	873
$R \cdot 10^{10}, \text{м}^3/\text{Кл}$	+0,92	+0,88	+0,72	+0,91

Ниобий парамагнитен. Магнитная восприимчивость в зависимости от температуры.

T, K	298	289	14
$\chi \cdot 10^9$	+2,20	+2,28	+2,34

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,2$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,375 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 2469 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 4842 \text{ }^\circ\text{C}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 296,59 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 7773 \text{ кДж/кг}$ и удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 7359,1 \text{ кДж/кг}$.

Характеристическая температура ниобия $\theta_D = 276,2 \text{ K}$ (по упругим постоянным), 238 К (по теплоемкости), 223 К (по электросопротивлению).

Давление паров p ниобия в зависимости от температуры:

T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$
2700	$67,33 \cdot 10^{-3}$	2900	$42,04 \cdot 10^{-2}$	3100	$20,87 \cdot 10^{-1}$
2800	$17,35 \cdot 10^{-4}$	3000	$96,24 \cdot 10^{-2}$	3150	$30,18 \cdot 10^{-1}$

Давление пара при температуре плавления $p=75,46 \cdot 10^{-3}$ Па.

Температурный коэффициент линейного расширения α ниобия чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

T, K	7,6	20	50	75	104,2	182,1	282,1
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	0,02	0,2	2,2	3,8	5,14	6,52	7,07

Температурный коэффициент линейного расширения α ниобия чистотой 99,97 % в зависимости от температуры:

T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
300	7,08	873	8,33	1473	9,78
373	7,12	1073	8,81	1673	10,25
473	7,34	1273	9,29	1873	10,73
673	7,83				

Теплопроводность λ ниобия, содержащего 0,3 % Ta; 0,01% С; 0,004 % O₂; 0,001 % N₂; 0,001 % H₂, в зависимости от температуры:

T, K	373	573	773	973	1173
$\lambda, Вт/(м \cdot К)$	53,2	55,5	57,8	60,1	62,4

Теплопроводность λ ниобия чистотой 99,7 %, содержащего 0,17 % Ta; 0,006 % Si; 0,025 % Ti и 0,03 % Fe, в зависимости от температуры:

T, K	1400	1800	2000	2400
$\lambda, Вт/(м \cdot К)$	62,8	68,0	70,6	75,6

Температуропроводность a ниобия, содержащего 0,013 % С; 0,054 % Fe; 0,014 % Ti; 0,014 % Si; 0,17 % W; 0,04 % Mo; 0,5 % Ta, в зависимости от температуры:

T, K	303—323	375	500	600	693	773	893	1053
$a \cdot 10^6, м^2/с$	22,6	22,5	21,1	22,2	22,0	22,9	22,6	23,0

Температуропроводность ниобия чистотой 99,9 % при 1100—1400 К $a=24,0 \cdot 10^{-6}$ м²/с, а при 1800 К $a=23,4 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Удельная теплоемкость c_p ниобия в зависимости от температуры:

T, K	273	773	1173	1573	1773	1873
$c_p, Дж/(кг \cdot К)$	269,21	288,36	306,31	328,75	339,88	346,12

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [7,80 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$. Поверхностная энергия ниобия $\nu=2225$ мДж/м², поверхностное натяжение при 2773 К $\sigma=2150$ мН/м. Энергия дефекта упаковки для плоскости (112) 21 мДж/м².

Параметры самодиффузии: энергия активации при 1973—2373 К $E=397,75$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $D_0=1,3 \times 10^{-4}$ м²/с.

Параметры взаимной диффузии некоторых элементов в ниобии:

Элемент	T , К	D_0 , м ² /с	E , кДж/моль
H	333—873	$2,15 \cdot 10^{-6}$	99,23
C	1373—1673	$9,32 \cdot 10^{-6}$	146,2
N	633—933	$9,8 \cdot 10^{-6}$	161,6
V	1273—1673	$2,21 \cdot 10^{-4}$	368
Co	1673—2603	$0,74 \cdot 10^{-4}$	295,17
Ni	1223—1363	$3,5 \cdot 10^{-6}$	270
Zr	1173—2273	$0,1 \cdot 10^{-4}$	376,81

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T , К	298	500	1000	1500
s° , Дж/(моль·К) . .	36,55	49,61	68,03	79,67

Продолжение

T , К	2000	2500	3000
s° , Дж/(моль·К) . .	88,46	95,79	111,60

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T , К	298	500	1000	1500
Φ_T , Дж/(моль·К)	36,55	39,39	49,57	58,07

Продолжение

T , К	2000	2500	3000
Φ_T , Дж/(моль·К)	64,39	70,00	75,57

Оптические. Излучательная способность ниобия в зависимости от температуры:

T , К	1600	2000	2200	2400	2800
Излучательность M , Вт/м ²	6,4	18,5	29,9	45,3	130,6

Интегральный коэффициент излучения при 1200—2100 К неокисленного твердого ниобия $\varepsilon_T = 0,372 \div 0,322$.

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D):

λ , мкм	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0	15,0
n_D , %	75	93	95	96	96	96	96	97

Показатель преломления n поликристалла:

λ , мкм	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	7,0	10,0
n	1,39	1,75	2,4	3,65	5,6	8,06	13,1	22,4

Показатель поглощения χ поликристалла:

λ , мкм	0,4	0,8	1,0	1,5	2,5	3,0	4,0
χ	2,99	3,85	4,94	8,24	14,4	17,3	22,2

Механические свойства

Модуль нормальной упругости при растяжении в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	400	2000
$E, \text{ГПа}$	110	88,4	34,3

Модуль сдвига $G=37,5$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu=0,38$.

Сжимаемость при 30°C $\kappa=0,57 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. Механические свойства ниобия зависят от чистоты, характера структуры и обработки.

Временное сопротивление σ_B при растяжении, МПа:

Деформированный	595
Отожженный	297
Лист толщиной 0,25 мм (отожженный)	352
То же, деформированный	700

Влияние температуры на свойства ниобия дуговой вакуумной плавки:

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta_p^*, \%$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
20	340	253	18,1	48,0	63,5
315	378	188	17,5	35,4	78,9
480	297	132	15,3	24,8	82,2
650	155	70	15,5	43,0	72,0
870	107	66	13,8	47,0	96,0
1095	70	57	8,8	34,0	100,0
1205	65	53	5,2	21,0	73,2
1315	39	28	17,2	70,0	81,8
1372	27	19	12,6	97,4	100,0

* Равномерное удлинение.

Примеси С, Н, О, N, изменяя прочность ниобия, сильно снижают его пластичность и повышают температуру перехода в хрупкое состояние.

Влияние кислорода на свойства ниобия:

О, %	0,03	0,161	0,208	0,279	0,315	0,371	0,410
$\sigma_B, \text{МПа}$	288	537	642	697	959	960	922
$\delta, \%$	29,3	16,9	17,7	20,7	20,5	10,4	9,8

Влияние углерода: при 0,05 % С $\sigma_B=600$ МПа; $\delta=25\%$; $\psi=39\%$; при 0,32 % С $\sigma_B=480$ МПа; $\delta=20\%$; $\psi=33\%$.

С понижением температуры происходит существенное упрочнение ниобия при одновременном снижении относительного сужения. Температура перехода из вязкого состояния в хрупкое $\sim -200^\circ\text{C}$.

Влияние примесей на температуру перехода в хрупкое состояние:

Состояние металла	Содержание примесей, %				$t_x, ^\circ\text{C}$
	Н	N	О	С	
Дуговой плавки, отжиг при 1200°C	0,1	65	31,7	9	-185
Электронно-лучевой плавки, отжиг при 1200°C	0,1	11	29	16	-200
То же, отжиг в вакууме	0,1	2	0,8	6	-272

Механические свойства технического ниобия в зависимости от температуры и содержания молибдена:

$t_{исп}, ^\circ C$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	КСУ, кДж/м ²	$t_{исп}, ^\circ C$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	КСУ, кДж/м ²
<0,5 % Мо						3,9 % Мо					
20	560	520	24	80	3700	20	640	610	31	84	3700
-70	590	560	23	67	2900	-70	670	620	30	70	2300
-196	980	950	15	31	1900	-196	1050	1030	10	29	80
2,9 % Мо						4,7 % Мо					
20	580	540	30	83	3700	20	710	660	28	80	310
-70	640	620	29	71	2600	-70	750	720	27	60	800
-196	1000	970	14	28	50	-196	1180	1150	8	15	20

Механические свойства ниобия при комнатной температуре в зависимости от облучения:

Состояние металла	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
Необлученный	470—510	397—420	19,0—21,5
Облученный	511—554	495—510	6,5—8,0

Скорость установившейся ползучести ϵ при 980 °С:

$\sigma^*, \text{МПа}$	$\epsilon, \%/с$	$\sigma^*, \text{МПа}$	$\epsilon, \%/с$	$\sigma^*, \text{МПа}$	$\epsilon, \%/с$
173	$1,3 \cdot 10^{-3}$	114	$2,2 \cdot 10^{-5}$	68,7	$1,1 \cdot 10^{-7}$
138	$1,1 \cdot 10^{-4}$	104	$2,8 \cdot 10^{-8}$	121	$9,0 \cdot 10^{-4}$
121	$9,0 \cdot 10^{-5}$			107	$5,6 \cdot 10^{-5}$

* Холоднокатаный лист. ** Рекристаллизованный лист.

Предел выносливости при испытании в аргоне (температура 1090 °С) на базе $2,6 \cdot 10^6$ циклов $\sigma_R = 137 \text{ МПа}$.

Твердость по Бринеллю при 20 °С отожженного листа $HV = 735 \text{ МПа}$, деформированного 1960—2450 МПа, литого материала 750 МПа.

Твердость по Виккерсу HV в зависимости от температуры испытания:

$t, ^\circ C$	200	425	650	870	1095	1205
$HV, \text{МПа}$	1320	1080	804	589	255	196

Обжатие %	HV, МПа		Обжатие, %	HV, МПа	
	ПП	НП		ПП	НП
0	823	823	40	1288	1245
10	1019	1019	50	1391	1259
20	1161	1107	60	1450	1293
30	1259	1166			

Примечание. ПП — перпендикулярно направлению прокатки; НП — в направлении прокатки.

Микротвердость отожженного ниобия $H_{\mu}=863$ МПа, деформированного на 80 % $HV=2060$ МПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Nb-3e \rightleftharpoons Nb^{3+}$ $\varphi_0 = -1,1$ В. В соединениях проявляет степень окисления +1, +2, +3, +4, +5. Электрохимический эквивалент 0,19256 мг/Кл.

При нормальной температуре компактный ниобий на воздухе устойчив. Окисление компактного металла начинается при 200—300 °С; порошкообразного при 150 °С; выше 500 °С происходит быстрое окисление с образованием оксида Nb_2O_5 .

Ниобий устойчив против действия соляной, серной, азотной, фосфорной и органических кислот любой концентрации на холоду и при 100—150 °С. По стойкости в горячих соляной и серной кислотах он уступает танталу. Ниобий растворяется в плавиковой кислоте и особенно интенсивно в смеси плавиковой и азотной кислот. Менее устойчив ниобий в щелочах. Горячие растворы едких щелочей заметно разъедают металл; в расплавленных щелочах и соде ниобий быстро окисляется с образованием натриевой соли ниобиевой кислоты.

Характерным свойством ниобия является способность поглощать газы: водород, азот, кислород. Небольшие примеси этих элементов оказывают существенное влияние на механические и электрические свойства ниобия.

Кислород образует с ниобием твердый раствор внедрения и ряд оксидов: NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 . Оксиды NbO и NbO_2 образуются при температуре ниже 400 °С, а Nb_2O_5 — при 400 °С и выше. Оксид ниобия (II) NbO имеет г. ц. к. решетку с периодом $a=0,4203$ нм, плотность 7,260 Мг/м³, температура плавления 1935 °С. Оксид ниобия (IV) NbO_2 — полупроводник, структура тетрагональная ($a=0,482$ нм, $c=0,299$ нм), температура плавления 2080 °С. Оксид ниобия (V) Nb_2O_5 существует в трех модификациях: *L* — ниже 900 °С, *M* — в интервале 900—1100 °С и *H* — выше 1100 °С. Низкотемпературная модификация имеет орторомбическую структуру, плотность 4,950 Мг/м³, температура плавления 1510 °С.

Водород — наиболее вредная примесь в ниобии, сильно снижающая его пластичность. Компактный ниобий начинает взаимодействовать с водородом при 250 °С и очень быстро при 360 °С, образуя вначале твердый раствор, а затем гидрид (NbH), имеющий две модификации. Поглощение водорода носит обратимый характер: при нагревании в ва-

кууме выше 600 °С газ удаляется и механические свойства металла восстанавливаются.

Ниобий поглощает азот уже при 600 °С, образуя раствор внедрения, при более высокой температуре образуется нитрид (NbN), температура плавления которого 2300 °С. Азот может быть удален из твердого раствора в ниобии нагреванием выше 1900 °С в вакууме или вакуумной плавкой.

Углерод и углеродсодержащие газы (СО, СН₄) взаимодействуют с ниобием при 1200—1400 °С с образованием твердого раствора и тугоплавких карбидов.

Ниобий с бором и кремнием образует тугоплавкие и твердые бориды (NbB, Nb₂B, Nb₃B, Nb₃B₄, NbB₂) и силициды (NbSi₄, Nb₅Si₃, NbSi₂).

Известны два фосфида (NbP и NbP₂) и два сульфида (NbS, NbS₂) ниобия с узкими областями гомогенности.

С галогенами ниобий образует ряд галогенидов, оксигалогенидов и комплексных солей. Фтор действует на ниобий при комнатной температуре, хлор — при температуре выше 200 °С, бром — выше 250 °С. Высшие хлориды и фториды ниобия (NbF₅ и NbCl₅) — легкоплавкие, легколетучие соединения, весьма гигроскопичны, в воде гидролизуются с образованием оксигалогенидов и гидратированных оксидов.

Ниобий взаимодействует с подавляющей частью элементов Периодической системы. По характеру этого взаимодействия все элементы классифицируются на четыре основные группы.

Первую группу составляют элементы, образующие с ниобием непрерывные твердые растворы: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Mo и W.

Во вторую группу входят элементы, образующие с ниобием ограниченные твердые растворы: Cu, Au, Zn, Cd, Be, Ga, In, Tl, B, Se, Y, La, Ac и лантаноиды: N, P, As, Sb, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt.

Третью группу составляют элементы VI и VII групп подгруппы В, образующие с ниобием соединения с ионным или ковалентным типом связи: S, Se, Te, Po, F, Cl, Br, Al.

Четвертую группу составляют элементы, не взаимодействующие с ниобием: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ca, Sr, и инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe.

Ниобий обладает высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах и, кроме того, отличается высокой стойкостью против воздействия расплавленных металлов, применяемых в качестве теплоносителей в реакторах.

Коррозионная стойкость ниобия в различных средах:

Среда	t, °С	Скорость коррозии, мм/год
HNO ₃ , концентрированная	25	0,0000
H ₂ SO ₄ , 20 %-ная	21	0,0000
H ₂ SO ₄ , 98 %-ная	21	0,0004
HCl, 20 %-ная	20	0,0000
HCl, концентрированная	20	0,0000
HCl, концентрированная	100	0,0234
HF, 40 %-ная	20—100	Растворяется
KOH, 40 %-ная	100	Быстро растворяется
NaOH, 40 %-ная	110	То же

Технологические свойства

Чистый ниобий легко поддается обработке давлением (ковке, прокатке, волочению) и хорошо деформируется в холодном состоянии, сравнительно медленно при этом нагартовываясь. Учитывая, что при нагреве ниобий поглощает водород, азот, кислород, которые оказывают отрицательное влияние на его пластичность, горячая деформация возможна только при применении специальной защиты (например, деформация в среде инертного газа). После обжатия с высокой степенью (70—95 %) листы (или другие изделия) перед дальнейшей холодной деформацией подвергают отжигу при 1100—1300 °С в среде инертного газа или в вакууме. Отжиг готовых изделий производят в основном для снятия напряжений, вызванных обработкой давлением (или резанием), при 900—1000 °С, в течение 1—5 ч, также в среде инертного газа или в вакууме.

Температура рекристаллизации ниобия повышается с увеличением содержания кислорода и других газов. Температура начала рекристаллизации чистого ниобия 930—940 °С, полная рекристаллизация происходит при 1200 °С.

Легирование ниобия вольфрамом, танталом, цирконием, молибденом повышает температуру рекристаллизации на 220—250 °С.

Зависимость температуры рекристаллизации ниобия чистотой 99,5 % от степени деформации:

Степень деформации, %	30	50	70	90
Температура начала рекристаллизации, °С	1350	1200	1100	1050

Ниобий хорошо сваривается с титаном, медью, цирконием и другими металлами. Сварку ведут в вакууме или нейтральной среде, применяя различные виды дуговой и электронно-лучевой сварки. При лайке на ниобий предварительно наносят электролитическим путем слой меди или никеля.

Обработку ниобия резанием можно производить обычными режущими инструментами, но в связи со склонностью к налипанию требуется применять специальные смазочно-охлаждающие жидкости.

Области применения

Наиболее важные области применения чистого ниобия — производство жаропрочных и других сплавов, атомная энергетика и химическое аппаратостроение. Металл используется для легирования медных, никелевых и других цветных сплавов с целью повышения их прочности и жаропрочности. В виде ферросплавов ниобий добавляют в различные стали для придания им необходимых физико-механических свойств. Малые добавки ниобия модифицируют структуру и способствуют повышению коррозионной стойкости алюминиевых сплавов. Будучи введен в титановые сплавы, ниобий повышает их прочность и коррозионную стойкость. Небольшие присадки ниобия применяются для создания сплавов с особыми физико-химическими свойствами (с повышенной электрической проводимостью и теплопроводностью, коррозионной стойкостью и др.).

Некоторые соединения ниобия (карбиды, бориды) используются при производстве сверхтвердых металлокерамических сплавов для повышения их стойкости против износа и выкрашивания при механической обработке сталей.

Благодаря отсутствию значительного взаимодействия с ураном, плутонием и жидкометаллическими теплоносителями, а также высокой устойчивости при облучении и сравнительно небольшому захвату тепловых нейтронов, ниобий и его сплавы представляют собой ценные конструкционные материалы для атомной энергетики и ракетостроения.

В последние годы большое значение в атомной технике приобрели сверхпроводящие ниобиевые сплавы; их используют при создании сверхмощных магнитов для новых атомных ускорителей, для отражателей горячей плазмы в термоядерных установках, а также при создании квантовых генераторов.

Ниобиевые жаропрочные сплавы используют в авиационных реактивных двигателях для изготовления турбинных дисков и неохлаждаемых турбинных лопаток взамен охлаждаемых. Кроме того, ниобий применяют для обшивки кромок крыльев и стабилизаторов в сверхзвуковых самолетах, а также для изготовления различных деталей и узлов, работающих при высоких температурах.

Ниобий — один из важных конструкционных материалов, применяемых в радиотехнической и электротехнической промышленности (электронные лампы радарных установок, катоды косвенного нагрева мощных генераторных ламп и др.).

Антикоррозионные свойства ниобия позволяют применять его в качестве химически стойкого материала в теплообменниках и конденсаторах, для облицовки цистерн, для изготовления фильтров, мешалок, трубопроводов и других деталей аппаратов химической промышленности. Соединения ниобия (в частности, Nb_2O_5) применяют в качестве катализаторов в химической промышленности, в производстве специальных стекол и т. д.

Применение ниобия и его сплавов в аппаратуре химического машиностроения позволяет резко увеличить срок его службы и в ряде случаев способствует интенсификации процессов химического производства.

5.8. ТАНТАЛ [1—35, 56, 227]

Общие сведения и методы получения

Тантал (Ta) — металл серо-стального цвета с синеватым оттенком.

Открыт в 1802 г. шведским химиком Экебергом в минералах, найденных в Финляндии и Швеции; назван по имени героя древнегреческой мифологии Тантала, осужденного на вечную жажду, что было связано с трудностями, возникшими при растворении оксида нового элемента в кислотах. В чистом виде пластичный тантал впервые получен в 1903 г. немецким химиком Болтоном. Промышленное производство тантала началось в 1922 г. в США.

Содержание тантала в земной коре $2 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Среди других элементов тантал занимает 54-е место, что характеризует его как редкий металл. В природе почти всегда встречается вместе с ниобием. Тантал (как и ниобий) входит в состав около 100 минералов, основными из которых являются танталит и колумбит (см. Ниобий).

Танталит и колумбит почти всегда содержат примеси титана, олова, вольфрама и ряда других элементов. Плотность минералов сильно зависит от соотношения содержания в них тантала и ниобия. Плотность танталита $8,200 \text{ Мг/м}^3$. Колумбит, не содержащий тантала, имеет плотность $5,000 \text{ Мг/м}^3$. По соотношению этих величин можно ориентировочно определить содержание в минерале тантала и ниобия.

Основным способом обогащения руд, содержащих танталит и колумбит, является гравитационное обогащение (мокрая отсадка, обогащение

на столах). В результате получают обычно коллективный концентрат, содержащий, кроме танталита и колумбита, касситерит, вольфрамит и некоторые другие минералы. Дальнейшее обогащение ведут, применяя флотацию и электромагнитное разделение.

Примерный состав танталитовых концентратов: 12—30 % Nb_2O_5 ; 18—59,6 % Ta_2O_5 ; 2,09—15,7 % Fe_2O_3 ; 2,95—17,2 % MnO ; 0,25—6,4 % Al_2O_3 ; 0,12—0,9 % SiO_2 .

По техническим условиям, принятым в нашей стране, танталитовые концентраты I сорта должны содержать 60—65 % Ta_2O_5 и не более 10 % Nb_2O_5 , II сорта — не менее 40 % Ta_2O_5 .

Кроме рудных концентратов, существенным источником тантала (и ниобия) служат шлаки оловянных заводов, получаемые при выплавке олова из касситеритовых концентратов. Шлаки содержат от 3 до 15 % $(Ta, Nb)_2O_5$.

Переработку концентратов обычно осуществляют в три стадии: 1) вскрытие или разложение; 2) разделение тантала и ниобия и получение их чистых химических соединений; 3) восстановление и рафинирование тантала.

Для вскрытия танталового концентрата применяют сплавление со щелочами ($NaOH$, KOH) или разложение плавиковой кислотой.

В первом способе в результате плавления концентрата при 750—800 °С с избытком щелочи образуются ортосоль (Na_3TaO_4) и оксиды железа, марганца. После обработки сплава водой образуются мало-растворимые политанталиты ($Na_3Ta_6O_{19} \cdot 25H_2O$), которые разлагают соляной кислотой, получая гидратированные оксиды тантала, которые затем перерабатывают на чистые соединения.

Разложение плавиковой кислотой в настоящее время является основным способом; в этом случае тонко измельченный танталитовый концентрат при нагревании разлагают концентрированной плавиковой кислотой.

Лопаритовые концентраты перерабатывают, используя два способа — хлорирование и серноокислотный. Сущность первого состоит во взаимодействии рудного концентрата с газообразным хлором при 749—850 °С в присутствии древесного угля или кокса. Различие в летучести хлоридов позволяет разделить основные ценные составляющие концентрата. Серноокислотный способ основан на разложении лопаритового концентрата серной кислотой и разделении ценных составляющих с использованием различий в растворимости двойных сульфатов титана, ниобия и тантала, редкоземельных элементов со щелочными металлами или аммонием.

Разделение тантала и ниобия из-за сходства свойств их химических соединений является сложной задачей.

Известны следующие способы разделения тантала и ниобия: дробная кристаллизация комплексных фтористых солей, экстракция органическими растворителями, разделение с помощью ионообменных смол, ректификация хлоридов, избирательное восстановление пятихлористого ниобия.

Способ дробной кристаллизации в настоящее время вытеснен более совершенным — экстракцией. Экстракционное разделение тантала и ниобия с одновременной их очисткой от примесей других элементов (Si , Ti , Fe , Mn и др.) большей частью ведут из растворов фтористых соединений тантала и ниобия, содержащих плавиковую и серную кислоты (растворы получают в результате разложения рудных концентратов).

Экстракционное разделение тантала и ниобия состоит из трех стадий: 1) совместной экстракции тантала и ниобия с целью отделения их от сопутствующих элементов (Fe , Mn , Ti , Sn , Si и др.); 2) избирательной рекстракции ниобия из экстракта водой; 3) рекстракции тантала

из растворителя водой или водными растворами солей, например фтористого аммония.

Разделение тантала и ниобия ректификацией целесообразно использовать в том случае, когда рудные концентраты перерабатывают хлорным методом, получая конденсат хлоридов тантала и ниобия (лонаритовые концентраты).

При разделении смеси хлоридов технологическая схема разделения состоит из следующих стадий: 1) предварительной ректификации для отделения хлоридов тантала и ниобия от сопутствующих примесей; 2) основной ректификации (получения чистого NbCl_5 и концентрата TaCl_5); 3) ректификации танталовой фракции (получение чистого TaCl_5).

Метод ректификации отличается высокой производительностью и эффективностью разделения.

Металлический тантал получают восстановлением его соединений высокой чистоты. Применяют восстановление тантала из Ta_2O_5 сажей в одну или две стадии (с предварительным получением TaC из смеси Ta_2O_5 с сажей в атмосфере CO или H_2 при $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$) — карботермический способ. Электрохимическое восстановление из расплава, содержащего фторотанталат калия K_2TaF_7 и оксид Ta_2O_5 — электролитический способ. Восстановление натрием K_2TaF_7 при нагревании — натриетермический способ. Возможны такие процессы термической диссоциации хлорида или восстановление из него тантала водородом. Обычно получают металл в виде танталового порошка чистотой $98\text{--}99\%$.

Получение металла в компактном виде осуществляют путем спекания предварительно спрессованных из порошка заготовок прямым пропуском тока при $2500\text{--}2700^\circ\text{C}$ или косвенным нагреванием при $2200\text{--}2500^\circ\text{C}$ в вакууме. При этом чистота металла повышается до $99,9\text{--}99,95\%$. Для получения больших слитков и для рафинирования применяют электровакуумную плавку в дуговых печах с расходуемым электродом и в электронно-лучевых печах. В процессе вакуумного переплава общее содержание кислорода, азота и углерода снижается от $0,1\text{--}0,5$ до $0,01\text{--}0,05\%$. Особо чистый компактный тантал (монокристаллы) получают бестигельной электронно-лучевой зонной плавкой.

Первичный танталовый порошок, получаемый в результате натриетермического восстановления и применяемый для изготовления твердых сплавов, должен иметь следующий химический состав, %: $\geq 99,0$ Σ ($\text{Ta} + \text{Nb}$), в том числе $\leq 0,5$ Nb; $\leq 0,08$ Fe; $\leq 0,06$ Si; $\leq 0,03$ Ti; $\leq 0,2$ C. Порошок комплектуют в партии массой до 100 кг и упаковывают в пластиковые мешки.

Для электронной техники поставляют танталовый порошок повышенной чистоты, имеющий следующее предельное содержание контролируемых примесей: $0,5\%$ Nb; $0,003\%$ Ti; $0,006\%$ Fe; $0,005\%$ Si; $0,02\%$ ($\text{W} + \text{Mo}$); $0,02\%$ C; $0,015\%$ N_2 ; $0,2\%$ O_2 ; $0,01\%$ H_2 ; $0,001\%$ Na; $0,003\%$ Mg; $0,003\%$ Al; $0,003\%$ Ca; $0,003\%$ Cr; $0,003\%$ Mn; $0,003\%$ Co; $0,001\%$ Ni; $0,005\%$ Cu; $0,001\%$ Zr; $0,001\%$ Sn.

Для электровакуумных приборов поставляется порошок с содержанием кислорода $\leq 0,01\%$.

Слитки тантала марки ТН-1, получаемые плавкой в вакууме, имеют следующий химический состав, %: $\geq 99,85$ Σ ($\text{Ta} + \text{Nb}$), в том числе $\leq 1,0$ Nb; $\leq 0,01$ Ti; $\leq 0,01$ Si; $\leq 0,01$ Fe; $\leq 0,04$ Σ ($\text{W} + \text{Mo}$); $\leq 0,05$ C.

Слитки имеют массу не более 50 кг и диаметр $70\text{--}160$ мм.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 73, атомная масса 180,948, атомный объем $10,88 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,146 нм, ионный радиус Ta⁵⁺ 0,066 нм, Ta⁴⁺ 0,077 нм, Ta²⁺ 0,088 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $5d^36s^2$. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 7,7; 16,2; 22. Электроотрицательность 1,5. Природный тантал состоит из стабильного изотопа ¹⁸¹Ta (99,9877 %) и радиоактивного ¹⁸⁰Ta (0,0123 %) с периодом полураспада 10^{12} лет. Известны 15 радиоактивных изотопов тантала:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
172	44 мин	177	56, 6 ч	182 <i>m</i> *	16,5 мин
173	3,7 ч	178	9,35 мин	183	5,0 дн.
174	1,2 ч	179	600 дн.	184	8,7 ч
175	10,5 ч	180 <i>m</i> *	8,15 ч	185	50 мин
176	8 ч	182	115 дн.	186	10,5 мин

* *m* — метастабильное состояние ядра.

Тантал имеет о.ц.к. решетку с периодом $a=0,33074$ нм, координационное число 8. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $21,3 \cdot 10^{-28}$ м², работа выхода электронов для поликристалла $\Phi=4,12$ эВ, для монокристалла [211] 4,352 эВ, положительная ионная эмиссия 10 эВ, энергия кристаллической решетки 775 мкДж/кмоль

Плотность при 298 К $\rho=16,500$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ тантала чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$	T, K	$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$
100	0,050	20	900	0,42	2,38
200	0,10	10	1100	0,49	2,04
300	0,15	6,67	1300	0,56	1,79
500	0,24	4,17	1500	0,62	1,62
700	0,33	3,03	1800	0,71	1,41

При 3223 К удельное электрическое сопротивление тантала чистотой 99,9 % составляет $\sim 1,08$ мкОм·м, а удельная электрическая проводимость 0,925 МСм/м.

Температурный коэффициент электросопротивления:

T, K	273	273—373	273—1273
$\alpha \cdot 10^3 K^{-1}$	3,47	3,17	3,0

Коэффициент чувствительности электросопротивления к давлению гидростатического сжатия P при 302 К $(1/\rho)(d\rho/dP)$:

$P, \text{ГПа}$	1,0	3,0
$(1/\rho)(d\rho/dP)10^{10}, \text{Па}^{-1}$	1,62	1,55

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c=4,47$ К, Абсолютный коэффициент т. э. д. с. при 298 К $e=-5,0$ мкВ/К.

Постоянная Холла $R=0,98 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Коэффициент вторичной эмиссии $\sigma_{\max}=1,35$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,5 кэВ. Тантал парамагнитен, его магнитная восприимчивость при 293 К $\chi=0,849 \cdot 10^{-9}$, а при 2143 К $\chi=0,685 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=2997$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=5287$ °С. Характеристическая температура θ_D , К:

По упругим постоянным	263,8
» теплоемкости	240
» электросопротивлению	216

Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=173,668$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}=4315$ кДж/кг.

Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$
1	0,0335	20	7,5159	1000	152,82
4	0,1716	80	95,386	1500	161,19
6	0,3307	273	142,35	2000	171,66
10	1,1723	500	146,54	3000	234,46

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [6,15 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ в зависимости от температуры (примеси 0,3 % Nb; 0,015 % С; 0,003 % O₂; 0,002 % N₂; 0,001 % H₂):

$T, \text{ К}$	273	373	673	873	1073	1273	1473
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	45,2	51,8	53,6	54,9	56,1	57,4	59,2

Температуропроводность a тантала в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	1173	1800	2000	2400	2800	3000	3150
$a \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	24,0	22,0	21,7	20,6	19,5	18,6	17,5

Температурный коэффициент линейного расширения α в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	373	473	673	1073	1473	1873	2273	3273
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	6,59	6,72	6,99	7,53	8,06	8,59	9,48	10,97

Молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	41,45	54,97	73,89	85,41
$\Phi_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	41,45	44,42	54,93	63,30

Продолжение

$T, \text{ К}$	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	93,83	100,57	106,22
$\Phi_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	69,92	75,40	80,09

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
1900	$44,88 \cdot 10^{-11}$	2200	$40,96 \cdot 10^{-8}$	2800	$42,73 \cdot 10^{-4}$
2000	$54,78 \cdot 10^{-10}$	2600	$31,36 \cdot 10^{-5}$	3000	$41,85 \cdot 10^{-3}$

Давление пара при температуре плавления $p=77,52 \cdot 10^{-2}$ Па.

Поверхностное натяжение жидкого тантала при 3273 К $\sigma=2,4$ мН/м. Поверхностная энергия $\nu=2388$ мДж/м². Энергия дефекта упаковки 110 мДж/м². Параметры самодиффузии поликристаллического тантала в интервале 1423—2473 К: предэкспоненциальный множитель $D_0=0,12 \cdot 10^{-4}$ м²/с, энергия активации $E=413,2$ кДж/моль; в интервале 2073—2773 К: $D_0=2,0 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $E=460,5$ кДж/моль. Параметры диффузии некоторых элементов:

Элемент	T, K	$D_0, m^2/c$	$E, kJ/mol$
H	273—433	$6,1 \cdot 10^{-8}$	14,6
C	873—1673	$2,78 \cdot 10^{-7}$	103,0
N	1073—1573	$0,24 \cdot 10^{-4}$	171,24
O	—	$3 \cdot 10^{-6}$	121,42
Nb	1193—2757	$0,23 \cdot 10^{-4}$	413,6
S	1970—2100	$100 \cdot 10^{-4}$	293

Оптические Спектральный коэффициент излучения неокисленного тантала $\epsilon_\lambda=0,448 \div 0,442$ (длина волны 0,65 нм, температура 1400—2000 К).

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) полированного тантала.

$\lambda, \mu m$	0,5	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0	7,0	12,0
$n_D, \%$	38	45	64	78	90	93	94	95

Показатели преломления n и поглощения χ :

$\lambda, \mu m$	0,05	0,1	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60
n	0,05	0,7	1,2	2,0	2,4	2,7	2,2
χ	0,2	1,5	1,9	2,0	2,1	2,0	2,0

Механические свойства

Механические свойства тантала зависят от его чистоты (содержания примесей, особенно кислорода) и температуры испытания. Примеси внедрения способствуют повышению твердости по Бринеллю, временно-го сопротивления, предела текучести, но снижают характеристики пластичности и усиливают хладноломкость.

Механические свойства тантала различной чистоты;

Примеси, %	Состояние материала	$t_{исп}$, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	
<i>Тантал электронно-лучевой плавки</i>						
0,0016 O, 0,001 N, 0,003 C	Холоднодеформированный на 95 % и отожженный при 750 °С, 15 мин, для снятия напряжений	27	425	345	3	
		150	340	316	6	
		245	330	309	4	
		310	349	337	5	
		365	384	335	5	
		490	325	317	5	
	Холоднодеформированный на 75 % и рекристаллизованный при 1200 °С, 1 ч	27	207	185	36	
		230	196	60	23	
		325	219	47	30	
		425	198	45	23	
		490	189	45	20	
	<i>Тантал спеченный</i>					
	0,0056 O, 0,013 N, 0,02 C	Отожженная полоса	-195	1041	1040	3,7
-73			515	510	23	
27			472	404	25	
205			394	249	13	
427			459	235	24	
538			421	184	16	
760			213	119	23	
928			152	87	33	
1093			118	57	43	
1204			104	53	48	
<i>Тантал электродуговой плавки</i>						
0,0035— 0,0059 O, 0,002— 0,003 N, 0,0015 C	Лист отожженный	27	310	220	25	
		1766	31	13,7	35	
		2057	19,5	10,9	47	
		2500	12,2	4,5	35	
		2767	4,9	2,5	26	

Механические свойства спеченного тантала технической чистоты после холодной прокатки и отжига при испытании в аргоне:

$t_{исп}$, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	$t_{исп}$, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
$v=0,076$ мм/мин				$v=152$ мм/мин			
1649	<u>28,3</u>	<u>26,6</u>	<u>19,0</u>	1649	<u>70,8</u>	<u>52,7</u>	<u>29,7</u>
	29,0	27,1	19,3		75,8	48,9	30,2
1927	<u>6,4</u>	<u>4,3</u>	—	2204	<u>26,0</u>	<u>12,4</u>	<u>43,5</u>
	12,7	5,6	—		27,7	11,3	46,0
2204	—	—	—	3033	<u>16,5</u>	<u>9,1</u>	<u>47,8</u>
	2,9	2,9	—		14,6	7,8	50,8

Примечание. В числителе — выдержка 10 с, в знаменателе — 90 с

Механические свойства при 20 °С в зависимости от содержания примесей:

Примесь, %	$\sigma_{В'}$ МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %	Примеси, %	$\sigma_{В'}$ МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %
—	204	183	36	0,0225 N	513	478	25
0,0560 O	420	351	26	0,0955 C	506	344	20

Твердость в зависимости от содержания примесей:

C, %	O, %	N, %	НВ, МПа	C, %	O, %	N, %	НВ, МПа
0,0033	0,077	0,027	900—1050	0,001	0,006	0,009	560—600
0,001	0,044	0,010	730—750	0,002	0,004	0,005	550—570
0,006	0,006	0,007	600—640	0,002	0,006	0,001	530—550

Электронно-лучевая плавка, позволяющая существенно снизить содержание в тантале примесей, повышает его пластичность и снижает температуру перехода в хрупкое состояние.

Механические свойства тантала в рекристаллизованном состоянии при —195 °С:

Способ получения	$\sigma_{В}$ МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %	ψ , %
Электронно-лучевая плавка .	391	721	19,0	99
Дуговая плавка	959	931	20	69

Температура перехода в хрупкое состояние тантала различной чистоты.

Способ получения	N, %	O, %	C, %	$t_{х}$, °С
Спекание	0,006	0,008	0,0014	—200
Электронно-лучевая плавка .	0,0008	0,003	0,003	—250

Очень чистый тантал сохраняет высокую пластичность при температурах, близких к абсолютному нулю.

Изменение механических свойств при комнатной температуре под воздействием облучения:

	$\sigma_{В}$, МПа	δ , %
Без облучения	457—506	19—23
После облучения	597—618	17

Модуль нормальной упругости E поликристаллического тантала в зависимости от температуры:

t , °С	—196	20	400	1200
E , ГПа	196	186	180	157

Модуль нормальной упругости E монокристалла (в числителе — при -253°C , в знаменателе — при 23°C):

$[hkl]$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
E , ГПа	227/224	202/199	148/156

Модуль сдвига тантала $G=70$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu=0,350$, сжимаемость $\kappa=0,53 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$.

Предел выносливости σ_R тантала на базе 10^7 циклов после отжига при 1400°C , 1 ч (в числителе — при -73°C , в знаменателе — при 23°C), МПа:

Лист толщиной 1 мм	276/240
Проволока диаметром 1 мм	451/373

Характеристика ползучести тантала, полученного электронно-лучевой плавкой (скорость установившейся ползучести ϵ).

t , $^\circ\text{C}$	σ , МПа	ϵ^* , %/с	t , $^\circ\text{C}$	σ , МПа	ϵ^* , %/с
750	110	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1200	24,5	$1,3 \cdot 10^{-4}$
750	82,4	$4,0 \cdot 10^{-6}$	1200	17,7	$2,8 \cdot 10^{-5}$
1000	75,5	$8,8 \cdot 10^{-4}$	1400	17,7	$7,2 \cdot 10^{-4}$
1000	61,8	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1400	10,8	$1,6 \cdot 10^{-4}$
1200	48,1	$2,4 \cdot 10^{-2}$			

* ϵ — скорость установившейся ползучести.

Твердость по Бринеллю, МПа, листового тантала в зависимости от состояния материала:

Отожженный	450—1250
Деформированный	1250—3500
То же, после поглощения газов при нагревании	До 6000

Твердость по Виккерсу в зависимости от температуры:

t , $^\circ\text{C}$	20	400	600	800	1000	1200
HV , МПа	890	820	730	370	290	210

Микротвердость электролитического тантала чистотой 99,96 % при 20°C $H_\mu = 2310$ МПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Ta}-5e \rightleftharpoons \text{Ta}^{5+}$ $\varphi_0 = -1,126\text{В}$.

В соединениях проявляет степени окисления -1 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$; наиболее типична $+5$. Электрохимический эквивалент $0,3749$ мг/Кл.

Тантал — самый коррозионностойкий из всех неблагородных металлов. Он стоек в соляной, серной, азотной, фосфорной и органических кислотах всех концентраций вплоть до $100-150^\circ\text{C}$. В горячих соляной и серной кислотах тантал отличается более высокой стойкостью, чем ниобий. Тантал растворяется в плавиковой кислоте и особенно интенсивно в смеси плавиковой и азотной кислот.

В щелочах тантал менее устойчив. Горячие растворы едких щелочей заметно разъедают металл; в расплавленных щелочах и соде тантал быстро окисляется с образованием натриевой соли танталовой кислоты.

При нормальной температуре тантал устойчив против окисления на воздухе. При нагревании до 200—300 °С на его поверхности образуется тонкая прочно сцепляющаяся с основным металлом пленка оксида. Химические реагенты действуют на металл только в тех случаях, когда они вступают в реакцию с этой пленкой или проникают сквозь нее. Ценным качеством является и то, что пленка оксида препятствует протеканию электрического тока от металла к электролиту, если тантал служит анодом. Выше 500 °С оксидная пленка становится пористой, расслаивается и склонна к отделению от основного металла.

Повышение сопротивления тантала окислению возможно либо путем модифицирования (изменения структуры образующегося на металле оксида), осуществляемого легированием соответствующими элементами, либо путем предотвращения или хотя бы замедления контакта кислорода с металлической поверхностью. В обоих последних случаях требуется применение защитных покрытий на основном металле или сплаве.

С кислородом тантал образует твердый раствор и оксид Ta_2O_5 . При увеличении содержания кислорода в тантале до 1,5 % (ат.) происходит пятикратное повышение прочностных свойств при сильном снижении пластичности и коррозионной стойкости. Растворенный кислород выделяется при нагреве выше ~2200 °С в вакууме. Оксид тантала (V) Ta_2O_5 существует в двух модификациях. Температура плавления Ta_2O_5 1620 °С (по другим данным, 1872 °С). Ta_2O_5 имеет кислотный характер.

Тантал слабо реагирует с водородом ниже 350 °С; выше этой температуры скорость реакции растет примерно до 450 °С; при этой температуре водород поглощается с максимальной скоростью и, кроме того, образуется химическое соединение — низкотемпературный гидрид тантала (TaH). Поглощенный водород придает металлу хрупкость, однако при нагревании в вакууме выше 800 °С водород удаляется и механические свойства восстанавливаются.

Тантал непосредственно реагирует с азотом с образованием трех фаз: твердого раствора азота в тантале и нитридов Ta_2N и TaN . Реакция начинается около 300 °С, причем скорость ее возрастает с повышением температуры до тех пор, пока при ~1100 °С не образуется TaN . Поглощенный танталом азот вновь выделяется в условиях высокого вакуума при температуре ~2000 °С. Присутствие азота, как и кислорода, увеличивает твердость и прочность тантала и снижает его пластичность.

Фтор действует на тантал при комнатной температуре. Тантал полностью инертен к действию влажных и сухих хлора, брома и иода до 150 °С. Воздействие хлора начинается около 250 °С, а при ~500 °С реакция протекает практически мгновенно. В присутствии паров воды коррозия, вызываемая хлором, резко замедляется. Бром действует на тантал при ~300 °С, иод — примерно при той же температуре; в результате образуются $TaBr_5$ и TaI_5 соответственно.

Углерод и углеродсодержащие газы (например, CH_4 , CO) при высокой температуре 1200—1400 °С взаимодействуют с танталом, образуя твердые и тугоплавкие карбиды TaC , которые плавятся при 3880 °С и весьма устойчивы по отношению к кислотам.

С бором тантал образует бориды TaB_2 , представляющие собой тугоплавкие и твердые соединения ($t_{пл} \approx 3000$ °С), устойчивые против воздействия соляной и азотной кислот, а также царской водки, но медленно разлагающиеся под действием горячих серной и фтористой кислот. Бориды тантала быстро диссоциируют в расплавленных щелочах, карбонатах, бисульфатах и пероксидных соединениях,

С кремнием тантал образует силициды, основной из них дисилицид $TaSi_2$. Это соединение имеет температуру плавления $\sim 2400^\circ C$, устойчиво против воздействия минеральных кислот, однако разлагается под действием фтористой кислоты.

Со многими металлами, имеющими изоморфную кристаллическую структуру, размер атомов, близкий к размеру атома тантала, а также близко расположенными к нему в ряду электроотрицательности, тантал образует непрерывные твердые растворы. К этим металлам, в частности, относятся ниобий, вольфрам, молибден, ванадий, β -титан и др. Ограниченные твердые растворы и металлические соединения тантал образует с алюминием, бериллием, золотом, кремнием, никелем, т. е. металлами, которые значительно отличаются по размерам атомов и электроотрицательности. С литием, калием, натрием, магнием и некоторыми другими элементами тантал практически не образует ни твердых растворов, ни соединений.

Технологические свойства

Тантал является пластичным тугоплавким металлом. Он хорошо поддается обработке давлением всеми существующими методами. Чистый тантал медленно нагартовывается в процессе пластической деформации ниже температуры рекристаллизации, что позволяет подвергать его холодной деформации с большими (до 95 %) обжатиями без промежуточных отжигов. Слитки тантала, подвергаемые холодной деформации для получения листов, прутков и проволоки, предварительно обдирают на токарном станке. В отличие от тугоплавких металлов VI группы тантал имеет достаточную пластичность при низкой температуре вплоть до $-196^\circ C$.

Пластичность тантала в зависимости от температуры:

$t, ^\circ C$	-240	-100	50	200	350
$\psi, \%$	72	82	84	83	81

Тантал сохраняет пластичность и при легировании для повышения прочности при высоких температурах.

Горячую обработку давлением тантала целесообразно осуществлять в вакууме, так как на воздухе в этом случае металл окисляется на значительную глубину, что приводит к большим его потерям при последующем удалении пораженного поверхностного слоя механической обработкой. Кроме того, пластичность металла при горячей деформации на воздухе снижается.

Температура рекристаллизации тантала и его сплавов в зависимости от степени деформации:

Степень деформации, %	2,5	10,0	50,0	90,0
$t_{\text{рекр}}^{\text{нач}}, ^\circ C$:					
тантала	1300	1275	1250	1200
сплава 90 % Ta—10 % W	—	—	1340	1370

При температурах отжига до $1600^\circ C$ величина зерна практически не изменяется. Значительный рост зерна в процессе отжига холоднодеформированного тантала наблюдается при $2400^\circ C$.

Основной вид термической обработки — отжиг. Нагрев для термической обработки рекомендуется производить только в вакууме, так как тантал поглощает из инертных газов примеси внедрения.

Обработку резанием литого тантала или тантала, деформированного в холодную из слитков, лучше всего производить при малых скоростях

инструментом из быстрорежущей стали, заточенным со значительным передним и задним углами, обеспечивающими высокую прочность режущей кромки.

Шлифования тантала следует по возможности избегать из-за его склонности засаливать шлифовальный круг, что приводит к задирам на металле.

Тантал характеризуется хорошей свариваемостью. Сварка плавлением технического тантала, выполненная в условиях тщательной защиты от атмосферных газов, позволяет получать пластичные швы, допускающие изгиб до 180°.

Пайку тантала осуществляют либо в среде инертных газов (аргон, гелий), либо в вакууме.

Пайку тантала серебряными припоями можно производить только по гальваническим покрытиям из меди, никеля или серебра.

Тантал наряду с вольфрамом, молибденом и ниобием относят к «большой четверке» металлов, наиболее перспективных для создания на их основе высокотемпературных конструкционных материалов для самолетов, ракет, космических кораблей и т. п. Обычно тантал легируют W, Mo, V, Nb, Ti, Zr, Hf, Re, Cr, Cu и другими элементами.

Области применения

Примерно 60—70 % тантала применяют в электровакуумной технике и электротехнике для изготовления радиотехнической, радиолокационной и рентгеновской аппаратуры.

Высокая способность тантала поглощать газы используется для поддержания глубокого вакуума в радиолампах и других электровакуумных приборах.

Из тантала изготавливают арматуру, подвергающуюся нагреву в процессе эксплуатации, — аноды, сетки, катоды косвенного накала и другие детали электронных ламп, особенно мощных генераторных ламп.

В последнее время тантал приобрел важное значение для изготовления электролитических конденсаторов как накопителей электрической энергии, а также выпрямителей тока. Миниатюрные танталовые конденсаторы широко используют в передаточных радиостанциях, радарных установках, электроно-счетных машинах и других устройствах.

В электротехнике танталовые листы используются для изготовления нагревателей высокотемпературных вакуумных печей.

Коррозионная стойкость тантала в кислотах и других средах в сочетании с высокой теплопроводностью и пластичностью делает его ценным конструкционным материалом для аппаратуры в химических и металлургических производствах. Тантал применяют для изготовления конденсаторов, подогревателей, облицовки аппаратов, мешалок и других деталей.

Карбиды тантала входят в состав некоторых марок спеченных твердых сплавов на основе карбида вольфрама, используемых для резания сталей.

Тантал получил признание как протезный материал для восстановительной хирургии.

Тантал и его сплавы широко применяют в атомной энергетике и космической технике. Его используют также для изготовления фильтров в производстве вискозы, танталовых тепловых экранов, контрольного инструмента, диафрагм и сложных механизмов, где особенно важна коррозионная стойкость. Тигли из тантала применяют при очистке редкоземельных элементов. Тантал с вольфрамом и молибденом использу-

ют также в качестве одного из элементов для измерения температур выше 2273 К.

В некоторых случаях тантал заменяет вольфрам и вольфрамовые сплавы для изготовления противовесов в управляющих механизмах самолетов и ракет.

5.9. ЭЛЕМЕНТ № 105 (НИЛЬСБОРИЙ) [1—35, 333]

Общие сведения и методы получения

Элемент № 105 синтезирован в 1970 г. советскими учеными—Г. Н. Флеровым с сотр. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) и американскими учеными—Гиорсо с сотр. в Беркли.

По предложению советских ученых назван нильсборием—химический символ Ns (лат. Nilsbohrium)—в честь датского физика Нильса Бора. Это название пока не является общепризнанным.

Искусственно полученный элемент радиоактивен.

Физические свойства

Атомные характеристики Атомный номер 105. Электронное строение изолированного атома $6s^2p^6d^37s^2$.

Известны два нестабильных изотопа с массовыми числами 260 и 261 и периодом полураспада 1,4 с. Распад происходит с выделением α -частиц.

6. ЭЛЕМЕНТЫ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

6.1. КИСЛОРОД [1—35, 195, 228—230]

Общие сведения и методы получения

Кислород (O)—бесцветный газ, не имеющий запаха. Открыт в 1772—1774 гг. Шееле при сильном прокаливании селитры, а затем при воздействии серной кислоты на пиролюзит (диоксид марганца). Независимо от Шееле в 1774 г. кислород получил Пристли, нагревая оксид ртути и сурик. Современное название элементу дал создатель теории горения Лавуазье, который считал, что кислород является составной частью кислот, и потому назвал этот газ «Охугене» (кислый).

Содержание кислорода в сухом воздухе 20,9 % (по объему), или 23 % (по массе). В земной коре в форме различных соединений содержится 47,3 % кислорода. Общее содержание кислорода в литосфере, гидросфере и атмосфере составляет ~50 % по отношению к содержанию всех остальных элементов.

В промышленности кислород получают путем фракционной перегонки жидкого воздуха или фракционным сжижением воздуха. Значительные количества кислорода получают электролизом воды. Кислород, полученный при сжижении воздуха, содержит до 3 % Ar, температура кипения которого близка к температуре кипения кислорода. В лабораторных условиях кислород можно получить при термическом разложении богатых этим элементом веществ. Кислород поставляют потребителям в случае его ограниченного расхода в стальных баллонах, давление газа в которых достигает 15 МПа. Технический кислород первого

сорта содержит не менее 99,7 % O₂, второго — не менее 99,5 % O₂, третьего — не менее 99,2 % O₂.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 8, атомная масса 15,9994 а.е.м., атомный объем $10,89 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. Атомный радиус кислорода (ковалентный) 0,066 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома кислорода 2s²2p⁴. Кислород состоит из трех стабильных изотопов ¹⁶O, ¹⁷O и ¹⁸O, процентное содержание которых соответственно равно 99,759; 0,037 и 0,204 %. Известны три искусственных радиоактивных изотопа ¹⁴O, ¹⁵O, ¹⁹O с периодами полураспада 72,1; 126 и 29,4 с соответственно. Ниже 23,85 К при атмосферном давлении стабильна ромбическая α-фаза с периодами $a=0,5403$ нм, $b=0,3429$ нм, $c=0,5086$ нм, $\beta=132,53^\circ$. В интервале $(-249,15) \div (-229,23)^\circ\text{C}$ стабильна β-фаза, имеющая ромбоэдрическую структуру с периодами $a=0,3307$ нм, $c=1,1256$ нм. Выше $-229,23^\circ\text{C}$ существует кубическая модификация γ с периодом $a=0,683$ нм. Потенциалы ионизации атома кислорода I (эВ): 18,614; 35,15; 54,93. Электроотрицательность 3,5.

Плотность Плотность кислорода рентгеновская при 50 К равна 1,469 Мг/м³. При плавлении плотность кислорода снижается на 7,5 %.

Электрические и магнитные. Магнитная восприимчивость α-O₂ в интервале температур 2,5—4,2 К $\chi = +50,7 [1 - 0,0172 \cdot (T - 2,905)] \cdot 10^{-9}$. Для той же модификации кислорода, но в интервале 14—20 К $\chi = +49,3 \cdot 1 + 0,00276 (T - 14,5)^2 \cdot 10^{-9}$. Для β-O₂ при 20—23,7 К $\chi = +54,9 \cdot 10^{-9}$. Для γ-O₂ при 43,7—54,3 К $\chi = +320 \cdot 10^{-9}$. Функциональная зависимость $\chi = f(T)$ характеризуется скачками при 23,7 и 43,7 К.

Магнитная восприимчивость χ жидкого кислорода в зависимости от температуры:

T, K	64,3	70,8	77,5	90,1
$\chi \cdot 10^9$	+284,9	+271,4	+259,6	+240,6

Магнитная восприимчивость газообразного O₂ при 293 К $\chi = +107,8 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = -218,799^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = -182,972^\circ\text{C}$. Удельная теплота плавления кислорода, отнесенная к 298 К, $\Delta H_{\text{пл}} = 13,9$ кДж/кг, изменение объема при плавлении $\Delta V/V = 0,075$. Теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 213$ кДж/кг.

Теплота атомизации кислорода $\Delta H_{\text{ат}}^{298} = 15,581$ кДж/кг; двухатомной молекулы O₂ $\Delta H_{\text{ат}}^{298} = 15,582$ кДж/кг, трехатомной молекулы O₃ $\Delta H_{\text{ат}}^{298} = 12,577$ кДж/кг.

Твердый кислород (при низких температурах) существует в трех аллотропических модификациях α, β и γ. Превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ протекает при $-249,15^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 2,93$ кДж/кг. Превращение $\beta \rightleftharpoons \gamma$ протекает при $-229,23^\circ\text{C}$, $\Delta H = 23,15$ кДж/кг. С повышением давления возрастают температуры аллотропических превращений кислорода и температура его плавления. При давлении 0,36 ГПа $t_{\text{пл}} = -185,5^\circ\text{C}$. Коэффициент dT/dP кривой плавления равен на начальном участке 90 К/ГПа. Температура β↔γ-превращения при 0,4 ГПа равна -206°C . Удельная теплоемкость кислорода в интервале 298—1500 К $c_p = 918$ Дж/(кг·К). Теплопроводность кислорода λ в зависимости от температуры:

T, K	73	273	573	973	1273
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	0,00695	0,0245	0,0476	0,0733	0,7215

Молярная энтропия s° кислорода (O_2) в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$.	205,2	220,7	243,6	258,1	268,8	279,3

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T кислорода (O_2) в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$	205,2	208,6	220,9	231,0	239,2	246,0

Давление пара p кислорода (O_2) в зависимости от температуры:

T, K	54	62,5	74,5	90,18
$p, Па$	129,4	129,4	$1294 \cdot 10^3$	$9,81 \cdot 10^4$

Динамическая вязкость η сжиженного кислорода (O_2) при разных температурах:

T, K	90,1	111,0	111,8	125,6	138,4	145,6	154,2
$\eta, МПа \cdot с$	19	12,5	12,4	10,8	10	9,65	9,15

Оптические. Показатель преломления света n в жидком кислороде при длине волны $\lambda = 0,5893$ мкм равен 1,221, а газообразного кислорода 1,000271. Молекула кислорода O_2 при обычных условиях является парамагнитной. Последнее обстоятельство указывает, что не все ее электроны образуют пары с противоположно направленными спинами.

Спектроскопические исследования показывают, что молекула O_2 содержит два неспаренных электрона. При обычной температуре диссоциация молекулы O_2 на атомы ничтожна, она становится заметной лишь выше 1700—1800 К.

Известно существование трехатомного кислорода (O_3) с молекулярной массой 48 (озон), который можно считать аллотропической модификацией обычного двухатомного. Озон представляет собой неустойчивую модификацию, которая может быть получена лишь при особых условиях, в частности при электроискровом разряде в кислороде или в воздухе, но быстро распадается, переходя в двухатомную. Температура кипения озона $t_{кип} = -111,34$ °С, температура плавления $t_{пл} = -251,24$ °С, магнитная восприимчивость при 92,16 К $\chi = +150 \cdot 10^{-9}$. В 100 объемах воды при 273 К растворяется 49 объемов озона и только 4,9 объема обычного кислорода.

Химические свойства

Во всех соединениях, за исключением соединения со фтором, степень окисления кислорода равна -2 . В соединении со фтором (OF_2) степень окисления кислорода положительна и равна $+2$.

Кислород — элемент очень активный в химическом отношении. Он вступает во взаимодействие практически со всеми элементами Периодической системы, за исключением инертных газов. При таком взаимодействии образуются химические соединения, которые принято называть оксидами. Оксиды получают двумя методами. непосредственным соединением элементов с кислородом или нагреванием гидроксидов или других кислородных соединений.

Непосредственное соединение элемента с кислородом гораздо более интенсивно происходит при нагреве, в процессе реакции выделяется большое количество тепла, которое может привести к самовозгоранию вещества.

Образующиеся оксиды, как правило, термически устойчивы, за исключением оксидов благородных металлов. Соединения большинства переходных металлов с кислородом устойчивы до 1250—1750 °С. Большой термической стабильностью и стойкостью к действию различных агрессивных сред отличаются оксид алюминия Al_2O_3 , оксид кремния SiO_2 , оксид циркония ZrO_2 и др.

Многие оксиды при нагреве с водородом или углем восстанавливаются, при этом получают чистые металлы.

Технологические свойства и области применения

Кислород играет определяющую роль в существовании жизни на Земле. С ним связано возникновение природы и последующее ее эволюционное развитие.

В технике и промышленности кислород применяется для интенсификации различных технологических процессов (доменное и сталеплавильное производство, получение серной и азотной кислот). Кислород обеспечивает получение высоких температур сгорания различных газов, что находит широкое применение в высокотемпературной технологии (газовая сварка, резка).

6.2. СЕРА [1—35, 231, 232]

Общие сведения и методы получения

Сера (S) — неметалл, представляющий собой хрупкие кристаллы желтого цвета.

Известна с древнейших времен (за 2000 лет до н. э.). Элементарную природу серы установил французский химик Лавуазье. В 1822 г. Мичерлих обнаружил аллотропию серы. Название элемента связано с его цветом — от латинского «*sulfur*» светло-желтый. Русское название «се-ра» происходит от санскритского «сира», что также означает светло-желтый; имеется и другое древнерусское название серы «жупель» — сера горячая.

Общее содержание серы в земной коре составляет ~0,1 % (по массе).

Сера встречается в природе как в свободном виде (самородная), так и в соединениях.

Известно более 200 минералов, содержащих серу. Наиболее распространены соединения серы с различными металлами — сульфиды: PbS — свинцовый блеск; ZnS — цинковая обманка; Cu_2S — медный блеск; FeS_2 — пирит; HgS — киноварь и др. Широко распространены в природе также сульфаты: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль; BaSO_4 — тяжелый шпат; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс и др. В виде сульфатов натрия, калия, магния и других элементов сера содержится в водах мирового океана (0,08—0,09 %), в углях, нефти, сланцах, природных газах.

Элементарную серу получают из самородных руд, используя ее способность легко плавиться. Полученную серу очищают перегонкой в рафинировочных печах, где она нагревается до кипения и конденсируется на стенках камеры в виде светло-желтого порошка или при температуре выше 120 °С в виде жидкости, которую выпускают из камеры в формы, где она застывает в виде палочек.

Серу получают также из сероводорода H_2S и восстановлением диоксида серы SO_2 .

Важными источниками получения серы являются пирит FeS_2 и полиметаллические руды, содержащие сернистые соединения меди, цинка

и других цветных металлов. Некоторое количество серы (газовая сера) получают из газов, образующихся при коксовании и газификации угля.

Согласно ГОСТ 127—76 в зависимости от применяемого сырья серу делят на природную (из серных руд) и газовую (из сероводорода и оксида серы) и выпускают следующих видов: комовую, молотую, гранулированную, чешуированную, литьевую и жидкую.

Физико-химические характеристики серы различных сортов:

Показатели*	Природная сера				Газовая сера		
	9995	9990	9950	9920	9998	9985	9900
1. S, %, не менее	99,95	99,90	99,50	99,20	99,98	99,85	99,00
2. Зола, в том числе Fe, Mn, Cu, %, не более	0,03	0,05	0,2	0,4	0,02	0,1	0,4
3. Кислоты в пере- счете на серниую кислоту, %, не бо- лее	0,002	0,004	0,01	0,02	0,003	0,005	0,02
4. Органические ве- щества, %, не бо- лее	0,03	0,06	0,3	0,5	Не нормируется		
5. As, %, не более	0,0000	0,0000	0,000	0,003	0,0000	0,01	0,05
6. Se, %, не более	0,000	0,000	0,000	0,04	Не нормируется		
7. Fe, %, не более	0,02	0,02	0,02	Не нормируется			
8. Mn, %, не более	0,001	0,001	0,001	»			
9. Cu, %, не более	0,001	0,001	0,001	»			
10. H ₂ O, %, не более	0,1	0,2	1,0	1,0	0,02	0,2	0,5

Примечания. 1. Нормы по показателям 1—9 даны в пересчете на сухое вещество. 2. Нормы по показателям 6—9 относятся к молотой сере. 3. Природная сера, предназначенная для целлюлозно-бумажной промышленности, не должна содержать селена. 4. В молотой природной сере сортов 9995 и 9990, предназначенной для резиновой и шинной промышленности, содержание влаги не должно превышать 0,05 %.

* Механические примеси (бумага, дерево, песок) не допускаются.

ГОСТ 127—76 содержит нормы по гранулометрическому составу комовой, гранулированной и молотой серы. По этому показателю гранулированная сера делится на два, а молотая на четыре класса.

Комовая, литьевая, гранулированная, чешуированная и молотая сера не токсичны, но горючи. Жидкая сера токсична, серная пыль взрывоопасна. Нижний предел взрываемости серной пыли 2,3 г/м³, температура самовоспламенения 575 °С. Попадание серной пыли в организм человека вызывает воспаление слизистых оболочек, раздражение кожного покрова и другие заболевания. Сероводород — яд, сильно действующий на центральную нервную систему; сернистый газ, образующийся при горении серы, вызывает раздражение слизистых оболочек. Помещения, в которых производятся работы с серой, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Металлические части устройств, аппаратов, емкостей должны быть заземлены в целях предотвращения возникновения электростатических зарядов. В помещениях запрещается применение открытого огня.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 16, атомная масса 32,064 а. е. м., атомный объем $15,38 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,104 нм, ионные радиусы S²⁻ 0,174 нм, S⁺ 0,037 нм, S⁶⁺ 0,034 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 3s²3p⁴. Значения потенциалов ионизации *I* (эВ): 10,357; 23,4; 34,8. Сродство к электрону 2,07—2,33 эВ. Электроотрицательность 2,6.

Существует ряд кристаллических и аморфных модификаций серы. До 95,6 °С устойчива ромбическая, или α-S, с параметрами *a*=1,04646 нм, *b*=1,28660 нм, *c*=2,44860 нм; в интервале 95,6—119,3 °С моноклинная, или β-S, с параметрами решетки *a*=0,090 нм, *b*=1,096 нм, *c*=1,102 нм; β=86°16'. Энергия кристаллической решетки серы 223,0 мкДж/кмоль. Выше 119,3 °С β-S переходит в жидкую λ-S. При быстром нагреве ромбическая α-S непосредственно превращается в подвижную жидкость соломенного цвета λ-S.

В жидкой сере наблюдается равновесие λ-S ⇌ β-S + π-S и при 160 °С в ней содержится 89,2 % λ-S; 4,1 % μ-S; 6,7 % π-S.

Аморфная темно-красная пластическая μ-S образуется при резком охлаждении жидкой серы; она нерастворима в сероуглероде и быстро переходит в ромбическую α-S.

Модификацию π-S можно отделить от μ-S, используя ее меньшую растворимость в сероуглероде. В процессе хранения π-S переходит в μ-S. При быстром охлаждении жидкой серы в бензоле образуется твердая нестабильная γ-S; существовать при комнатной температуре γ-S может только при отсутствии кристаллических зародышей. Модификации α, β, λ и γ состоят из восьмичленных циклов S₈, изолированных и не плоских; модификация μ состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей. В жидкой сере наряду с молекулами S₈ образуются по мере повышения температуры и частицы, молекулярная масса которых лежит в пределах S₄—S₈.

При обычных условиях наиболее устойчивой является ромбическая (α) сера. В парах серы с повышением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: S₈→S₆→S₄→S₂→S. При 800—1400 °С пары серы состоят главным образом из молекул S₂, а при 1700 °С — из атомов серы S. Энергия диссоциации молекул серы S₂⇌2S равна 4,3 эВ; межатомное расстояние 0,212 нм.

Природная сера состоит из четырех стабильных изотопов:

Массовое число	32	33	34	36
Содержание, %	95,018	0,75	4,215	0,017

Получены искусственные радиоактивные изотопы, в том числе ³¹S, ³⁵S, ³⁷S с периодами полураспада соответственно 2,66 с, 87,1 дня и 5,04 мин.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для естественной смеси изотопов серы составляет $(0,49 \pm 0,05) \cdot 10^{-28}$ м². Резонансный интеграл захвата серы по поглощению $0,6 \cdot 10^{-28}$ м².

Плотность. Плотность модификаций серы при 293 К: ромбической (α) ρ=2,085 Мг/м³; моноклинной (β) 1,96 Мг/м³; аморфной (μ) 1,92 Мг/м³. Плотность жидкой серы в зависимости от температуры:

T, К	386	398	413	423	633
ρ, Мг/м ³	1,81	1,7988	1,7865	1,7784	1,6565

Плотность пара при 717,6 К и давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па равна 3,64 кг/м³. Изменение плотности при плавлении составляет 6,0 %.

Электрические и магнитные. Электрическая проводимость серы при 293 К составляет $5 \cdot 10^{-22}$ См/м. Удельное электросопротивление в зависимости от температуры:

T, К	ρ , Ом·м	T, К	ρ , Ом·м	T, К	ρ , Ом·м
<i>Ромбическая</i>		<i>Моноклинная</i>		<i>Жидкая</i>	
293	$1,91 \cdot 10^{15}$	333	$3,39 \cdot 10^{13}$	388	$9,5 \cdot 10^9$
303	$3,90 \cdot 10^{14}$	383	$7,39 \cdot 10^0$	403	$2,0 \cdot 10^8$
				573	$2,8 \cdot 10^6$
				673	$7,7 \cdot 10^4$

Ширина запрещенной зоны при 0 К $\Delta E = 2,6$ эВ. Диэлектрическая проницаемость серы при 566 К $\epsilon = 3,6 \div 4,0$. Во всех состояниях твердая и жидкая сера диамагнитна; магнитная восприимчивость:

Фаза	α (293 К)	β (293 К)	Жидкая
χ	$-0,485 \cdot 10^{-9}$	$-0,464 \cdot 10^{-9}$	$-0,49 \cdot 10^{-9}$

Магнитная восприимчивость газообразной серы в зависимости от температуры:

T, К	828	923	1023	1123
$\chi \cdot 10^9$	22	15	14,5	13

Молекулы S_2 в парах парамагнитны.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления ромбической (α) серы $t_{пл} = 112,8^\circ C$, моноклинной (β) $t_{пл} = 119,3^\circ C$, температура кипения ромбической серы $t_{кип} = 444,6^\circ C$. Изменение объема в процессе плавления 5,1 %. Характеристическая температура $\theta_D = 180$ К. Критические параметры: температура 1313 К, давление 11,6 МПа, плотность 0,403 Мг/м³. Удельная теплота плавления α -S при 385,8 К равна 49,82 кДж/кг, а β -S при 392,3 К 38,52 кДж/кг. Удельная теплота испарения 717,6 К $\Delta H_{исп} = 287,21$ кДж/кг, а перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 11,249 кДж/кг при 368,6 К. Удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{субл} = 7431,1$ кДж/кг.

Удельная теплота испарения:

Сера	S_2	S_4	S_6	S_8
T, К	890	890	892	763
$\Delta H_{исп}$ кДж/кг . . .	1659,13	748,54	344,13	246,0

Удельная теплоемкость при 298 К и давлении 0,1013 МПа:

Сера	α -S	β -S	S(газ)	S_2 (газ)	S_8 (газ)
c_p , Дж/(кг·К) . . .	704,8	737,27	738,52	506,32	606,24

Удельная теплоемкость серы в зависимости от температуры (в числителе — α -S, в знаменателе — β -S):

T, К	20	40	80	150	250
c_p , Дж/(кг·К)	80,15	189,62	339,94	518,34	664,61
	79,22	189,62	342,44	528,94	690,49

Теплоемкость S_2 (газ) в зависимости от температуры:

T, K	500	600	700	800
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	532,98	540,15	545,45	549,35

Продолжение

T, K	900	1000	2000
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	553,25	555,9	573,52

Теплопроводность аморфной серы в интервале 283—288 К $\lambda = 0,2094$ Вт/(м·К), монокристаллической 0,46—0,477 Вт/(м·К).

Теплопроводность серы при 83 К $\lambda = 0,64$ Вт/(м·К), при других температурах:

T, K	293*1	333*1	368*1	373*2	423*3	47 *3
$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	0,2733	0,2442	0,2163	0,1558— 1,1663	0,1386	0,1546

*1 Ромбическая. *2 Моноклиная. *3 Жидкая.

Температурный коэффициент линейного расширения при 273 К ромбической серы $\alpha = 74,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, моноклиной $80,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Температурный коэффициент объемного расширения β жидкой серы при давлении 0,1013 МПа в зависимости от температуры:

T, K	388	425	451	48	551	630
$\beta \cdot 10^3, K^{-1}$	0,430	0,490	0,298	0,344	0,366	0,388

Молярная энтропия s° при 298 К:

Сера	α -S	β -S	S_2 (газ)	S_4 (газ)	S_8 (газ)
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	31,90	32,57	227,8	306,1	376,0

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	31,90	52,25	135,40	142,98

Продолжение

T, K	2000	2500	3000
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	148,38	152,65	156,08

Поверхностное натяжение σ от температуры:

T, K	393	423	718
$\sigma, мН/м$	60,83	57,67	39,4

Динамическая вязкость η жидкой серы в зависимости от температуры (до 433,3 К значения определены для очищенной, но недегазированной серы, остальные для дегазированной):

T, K	$\eta, мПа \cdot с$	T, K	$\eta, мПа \cdot с$	T, K	$\eta, мПа \cdot с$	T, K	$\eta, мПа \cdot с$
396	10,94	429,3	7,19	432,5	14,45	438	$0,5 \cdot 10^3$
408,5	8,66	432,2	9,48	433,3	77,32	463,5	$19,7 \cdot 10^3$
422,5	7,09					473	$21,5 \cdot 10^3$

Давление пара p серы при температуре плавления в зависимости от состава пара:

Состав пара	S	S ₂	S ₈	ΣS
p , Па	$26,46 \cdot 10^{-21}$	$21,36 \cdot 10^{-5}$	$42,72 \cdot 10^{-1}$	$42,72 \cdot 10^{-1}$

Давление пара p серы (ΣS) в зависимости от температуры:

T , К	300	390	400
p , Па	$37,14 \cdot 10^{-5}$	$14,7 \cdot 10^{-2}$	$61,74 \cdot 10^{-1}$

Продолжение

T , К	500	600	700
p , Па	677,2	$10,97 \cdot 10^3$	$76,05 \cdot 10^3$

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) серы по объему зерен (в числителе— $\perp c$, в знаменателе— $\parallel c$):

	D_0 , м ² /с	E , кДж/моль
Монокристаллическая, $T=582 \div 647$ К	$8,32 \cdot 10^{-16}$	12,9
	$1,78 \cdot 10^{32}$	326,57
Поликристаллическая, $T > 373$ К	$2,8 \cdot 10^9$	195,94

Оптические. В компактном состоянии и в порошке ромбическая сера имеет лимонно-желтый цвет. Показатель преломления ромбической серы $n=2,0377$, моноклинной 1,96, газообразной 1,001111 (при 273 К и давлении 0,1013 МПа). Показатель преломления n жидкой серы в зависимости от температуры:

T , К	398	413	453	463
n	1,9170	1,9095	1,9230	1,9255

Истинный угол оптических осей для ромбической серы $68^\circ 48'$, для моноклинной 58° .

Механические свойства

Модуль нормальной упругости при 20 °С $E=18,0$ ГПа; микротвердость (нагрузка при испытании 0,2 Н, 10 с) $H_\mu=290$ МПа; сжимаемость $\kappa=12,9 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $S^{2-}-2e \rightleftharpoons S$ $\varphi_0=-0,51$ В.

В соединениях сера проявляет степени окисления $-2, +2, +3, +4, +5, +6$.

Элементарная сера химически активна и взаимодействует при нагревании со многими металлами и неметаллами (за исключением золота, платины, азота, иода и инертных газов), с органическими и неорганическими соединениями. При комнатной температуре во влажном воздухе сера слабо окисляется, при 280 °С она горит в кислороде, а при 360 °С — на воздухе. Смесь паров серы и кислорода взрывается.

Электрохимический эквивалент серы:

Степень окисления	+6	+4	+2
Электрохимический эквивалент, мг/Кл	0,05537	0,83060	0,16611

При обычных условиях сера с кислородом не взаимодействует. При нагревании на воздухе или в кислороде сера образует оксиды: SO_2 — оксид серы (IV), или сернистый газ, представляющий собой бесцветный газ с резким удушливым запахом, легко конденсирующийся в бесцветную жидкость, кипящую при -10°C , хорошо растворяющуюся в воде с образованием сернистой кислоты H_2SO_3 ; SO_3 — оксид серы (VI), серный ангидрид, представляющий собой бесцветную легкоподвижную жидкость, кипящую при $44,7^\circ\text{C}$ и кристаллизующуюся при $16,9^\circ\text{C}$; при хранении в присутствии следов влаги превращается в длинные шелковистые кристаллы, хорошо растворяется в воде, образуя серную кислоту H_2SO_4 . Известны малоустойчивые оксиды серы: S_2O , SO , S_2O_3 , SO_4 , SO_7 , S_3O_{10} .

Существует ряд кислородсодержащих кислот: H_2SO_3 — сернистая кислота — непрочное соединение, существует только в водных растворах, окисляется кислородом воздуха, превращаясь в серную кислоту H_2SO_4 , хороший восстановитель, двухосновная кислота, образует два ряда солей: сульфиты и гидросульфиты.

H_2SO_4 — серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость без запаха, нелетучая, кристаллизующаяся при $10,3^\circ\text{C}$, тяжелая, активно поглощает пары воды, сильный окислитель, двухосновная кислота, образует два ряда солей: сульфаты и гидросульфаты, из которых практически нерастворимы только BaSO_4 , PbSO_4 и SrSO_4 .

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — пироксерная, или двусерная кислота. Растворением серного ангидрида SO_3 в серной кислоте получают олеум, состоящий главным образом из пироксерной кислоты. При охлаждении олеума кислота выделяется в виде бесцветных кристаллов. Пироксерная кислота образует соли — дисульфаты или пиросульфаты, которые при нагревании выше температуры плавления разлагаются, превращаясь в сульфаты.

H_2SO_2 — сульфоксиловная кислота; в свободном состоянии не выделена.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — пероксодвусерная, или надсерная, кислота, обладает сильными окислительными свойствами, образует соли персульфаты.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ — тиосернистая кислота, образуется как промежуточный продукт при различных реакциях.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — тиосерная кислота — неустойчива, уже при комнатной температуре распадается, образует соли — тиосульфаты, которые значительно устойчивее кислоты.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — дитионистая кислота, существует только в виде солей.

Существует группа политионовых кислот, отвечающих общей формуле $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, где x принимает значения от 2 до 6. К группе таких кислот принадлежат $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (тетратионовая кислота) и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (дитионовая кислота). Политионовые кислоты неустойчивы и известны лишь в водных растворах. Соли их — политионаты — более устойчивы, некоторые из них получены в виде кристаллов.

При обычных условиях сера с водородом не соединяется, при нагревании образует соединения, отвечающие общей формуле H_2S_x — сульфаны; H_2S — сероводород; H_2S_2 — двухсернистый водород; H_2S_3 — трехсернистый водород и т. д. Водные растворы сульфанов обладают свойствами слабых двухосновных кислот. Сероводород H_2S — бесцветный газ с характерным запахом, ядовитый, немного тяжелее воздуха, горючий, легко воспламеняется, сильный восстановитель, хорошо растворяется в воде, образуя сероводородную кислоту, соли которой — сульфиды.

Остальные сульфаны — малоустойчивые желтоватые маслянистые жидкости; растворимы в воде с образованием соответствующих кислот, соли которых — полисульфиды.

Сера взаимодействует почти со всеми металлами (кроме золота, иридия, платины), образуя сульфиды. При комнатной температуре сера

соединяется со щелочными и щелочноземельными металлами, а также с Cu, Ag, Hg; при нагревании — с Pb, Sn, Ni, Co, Zn, Mn, Cr, Al; в присутствии влаги — с Fe; тугоплавкие металлы и некоторые металлы платиновой группы взаимодействуют с серой при высокой температуре в мелкодробленном состоянии; некоторые — с парами серы под давлением.

Различают основные сульфиды (Na_2S , MgS), амфотерные (Al_2S_3 , Cr_2S_3) и кислотные (MoS , WS_3). Сульфиды могут соединяться друг с другом, образуя тиосоли (например, Na_2WS_4 — тиовольфрамат натрия).

Соединения серы с азотом получены косвенным путем. Известны N_4S_4 — азотистая сера — золотисто-желтые кристаллы с температурой плавления 178°C ; при ударе и нагревании выше температуры плавления разлагаются на элементы, в воде не растворяются; N_2S_4 — четырехсернистый азот — темно-красные кристаллы с температурой плавления 23°C , постепенно самопроизвольно разлагающиеся; при нагревании вспыхивают, в воде не растворяются; N_2S_5 — сернистый азот.

При $800\text{--}900^\circ\text{C}$ сера взаимодействует с углеродом, образуя сероуглерод CS_2 — бесцветную жидкость, которая кипит при 40°C , плохо растворяется в воде; сероуглерод хорошо растворяет жиры, масла, смолы, склонен к полимеризации. При взаимодействии углерода, кислорода и серы при высокой температуре образуется серооксид COS . Известны неустойчивые низшие сульфиды углерода: CS — белый налет, который уже при -180°C со взрывом превращается в коричневый продукт полимеризации $(\text{CS})_x$; несколько более устойчива C_3S_2 — слезоточивая жидкость, затвердевающая при 5°C и склонная к полимеризации.

При сплавлении фосфора с серой, взятых в соответствующих соотношениях, образуются тиоангидриды P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} , которые гидролизуются во влажном воздухе с выделением фосфина PH_3 .

Галогены, за исключением иода, непосредственно соединяются с серой. Уже на холоду сера энергично взаимодействует со фтором, образуя ряд соединений: SF_6 — бесцветный газ, термически и химически стойкий, не реагирующий с водой, соляной кислотой, едким натром, водородом и кислородом; SF_4 — бесцветный газ, энергично взаимодействующий с водой, термически устойчивый до 600°C , хороший фторирующий агент; S_2F_{10} и др.

При полном отсутствии влаги уже при комнатной температуре сера взаимодействует с хлором и бромом, образуя соединения: S_2Cl_6 — оранжево-желтую маслянистую жидкость с температурой кипения 137°C , хорошо растворяющую серу, дымящую во влажном воздухе; в воде подвергается гидролизу; SCl_2 — красную жидкость с удушливым запахом, гидролитически разлагающуюся водой; SCl_4 — белый порошок, устойчивый только в твердом состоянии при низкой температуре; S_2Br_2 — красную маслянистую жидкость, очень чувствительную к влаге воздуха; при температуре выше 90°C разлагается на элементы.

Соединения серы с иодом неустойчивы, легко разлагаются. Получены соединения S_xI_2 , где x — от 2 до 6.

Кроме того, известны галогенопроизводные сульфанов, имеющие общую формулу $\text{S}_x(\text{X})_2$, где X — галогены. Многообразны оксигалогениды серы общей формулы $\text{SO}(\text{X})_2$ и $\text{SO}_2(\text{X})_2$.

С водой и разбавленными кислотами сера не взаимодействует. Концентрированная азотная кислота окисляет серу до серной кислоты. Соляная кислота не действует на серу, но в присутствии окислителей переводит серу в серную кислоту. Царская водка также окисляет серу до серной кислоты. Концентрированная серная кислота на холоду на серу не действует, с расплавленной серой реагирует с образованием сернистого газа SO_2 и воды.

Со щелочами сера взаимодействует с образованием сульфидов и сульфитов (реакция обратимая). При нагревании в растворе аммиака NH_3 сера образует полисульфид и тиосульфат аммония.

Расплавленная сера реагирует с оксидами щелочных металлов с образованием сульфидов, сульфитов и сульфатов. С оксидами тяжелых металлов сера заметно взаимодействует при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ с выделением сернистого газа.

В воде сера практически не растворяется, хорошо растворяется в безводном аммиаке, сероуглероде и ряде органических растворителей (феноле, бензоле, дихлорэтано и др.).

Области применения

Основной потребитель серы — химическая промышленность: около 50 % добываемой серы идет на производство серной кислоты. Большое количество серы расходуется в резиновой и целлюлозно-бумажной промышленности, вискозном и спичечном производстве, в органическом синтезе (получение сернистых красителей, сероуглерода, искусственных волокон, фармацевтических препаратов, ускорителей вулканизации каучука). Серу применяют при получении различных цементов, замазок, асфальтов, дымного пороха, светящихся составов, бенгальских огней.

В сельском хозяйстве серу широко применяют в виде серного цвета, используя для уничтожения некоторых вредителей растений; серные удобрения повышают морозостойкость растений и злаков.

Добавки серы улучшают обрабатываемость автоматных сталей и антифрикционные свойства спеченных антифрикционных материалов.

В медицине используют как элементарную серу, так и ее соединения. Все сульфамидные препараты — это органические соединения серы.

Широко применяются соединения серы:

— FeS_2 (пирит) — для получения серной кислоты; сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2S , CaS и BaS) — в кожевенной промышленности; сульфиды цинка ZnS и кадмия CdS служат основой люминофоров; некоторые сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами и применяются в электронной технике; многие природные сульфиды используются в металлургии для выплавки цветных и редких металлов;

— оксид серы (IV) SO_2 — для получения серной кислоты; для отбеливания соломы, шерсти, шелка; как дезинфицирующее средство; для лечения домашних животных;

— сульфиты калия K_2SO_3 и натрия Na_2SO_3 для отбеливания некоторых материалов в текстильной промышленности при крашении тканей, в фотографии;

— гидросульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ — при переработке древесины в сульфитную целлюлозу, из которой затем получают бумагу;

— сульфат натрия Na_2SO_4 — при производстве стекла; глауберову соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в медицине; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, в строительстве, в хирургии; медный купорос $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — в сельском хозяйстве, для приготовления минеральных красок, для электролитического покрытия металлов медью; алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — для дубления кожи, в красильном деле;

— олеум $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — для очистки нефтепродуктов, для производства некоторых красителей и взрывчатых веществ;

— серная кислота H_2SO_4 — для получения минеральных удобрений, некоторых кислот (HCl , H_3PO_4 и др.), взрывчатых веществ, красок, при очистке керосина, нефтяных масел и продуктов коксохимического произ-

водства (бензола, толуола), при травлении черных металлов (сиятия окалины), в свинцовых аккумуляторах;

— персульфаты — как средства для отбеливания, в качестве окислителей в лабораторной практике и для некоторых технических целей;

— тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — в фотографии как закрепитель, в текстильной промышленности для удаления остатков хлора после отбеливания тканей, в медицине и ветеринарии;

— хлорид серы (I) S_2Cl_2 — для вулканизации каучука.

6.3. СЕЛЕН [1—35, 51, 53, 233—236]

Общие сведения и методы получения

Селен (Se) — элемент темно-серого цвета с коричневым оттенком. Впервые обнаружен Берцелиусом в 1817 г. в отходах сернокислотного производства. Новое вещество имело свойства, сходные со свойствами теллура, и названо селеном (греческое название Луны), так как он встречается вместе с теллуром, открытым ранее и названным в честь Земли.

Содержание селена в земной коре $6 \cdot 10^{-5} \%$ (по массе). В морской воде содержится 0,004 мг/л селена.

Чистые селеновые минералы чрезвычайно редки. Важнейшие минералы селена: берцелианит CuSe , тиemanит HgSe , науманнит Ag_2Se , клаусталит PbSe , онофрит $\text{Hg}(\text{Se}, \text{S})$, халькоменит $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Описан самородный селен. Практического значения селеновые минералы не имеют.

Будучи аналогом и постоянным спутником серы, селен содержится в небольших количествах в сульфидных минералах меди, цинка, свинца и в виде примесей в самородной сере.

Промышленное производство селена началось в начале XX в. Источниками промышленного получения селена служат шламы медеэлектролитных заводов, сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства. В шламах селен присутствует вместе с серой, теллуром, тяжелыми и благородными металлами. Для извлечения селена шламы фильтруют и подвергают либо окислительному обжигу (около 700°C), либо нагреванию с концентрированной серной кислотой. Образующийся летучий оксид селена SeO_2 улавливают в скрубберах и электрофильтрах. Из растворов технический селен восстанавливают оксидом серы (SO_2) до элементарного состояния. Применяют также окислительное спекание шлама с содой с последующим выщелачиванием селенита и селената натрия водой. Из полученного раствора при помощи оксида серы (SO_2) восстанавливают элементарный селен.

Технический селен содержит 97,5—99 % Se. Для получения селена высокой чистоты его подвергают дистилляции в вакууме, перекристаллизации, сульфитно-циклическому методу обработки и др.

Окислительно-восстановительный метод дает возможность получить селен чистотой 99,999 %. Зонной плавкой можно повысить содержание селена до 99,9999 %.

Наиболее чистый селен получают термической диссоциацией селеноводорода (H_2Se). Селен высокой чистоты содержит не более $1 \cdot 10^{-5} \%$ (по массе) примесей.

Технический селен, предназначенный для получения чистого селена, выпускают трех марок: СТ0, СТ1, СТ2.

Технический селен поставляют в виде порошка, слитков и гранул. Размеры слитков и гранул устанавливаются соглашением сторон.

Химический состав, %, технического селена по ГОСТ 10298—79:

Марка	Se, не менее	Примеси, не более						
		Fe	Cu	Pb	Hg	Te	As	S
СТ0	99,4	0,005	0,003	0,003	0,001	0,05	0,003	0,005
СТ1	99,0	0,015	0,005	0,005	0,005	0,1	0,005	0,02
СТ2	97,5	0,5	0,05	0,05	0,05	0,5	0,5	0,5

Технический селен следует хранить в сухом, пожаробезопасном закрытом помещении. Гарантийный срок его хранения в неотпливаемом складе — пять лет, в отапливаемом — восемь лет.

Селен высокой чистоты выпускают двух марок СВ4-1, СВ4-2 в виде гранул или слитков массой не более 5 кг. У селена марки СВ4-1 содержание селена должно составлять 99,997 %, а у селена марки СВ4-2 — 99,992 %.

Химический состав селена высокой чистоты по ГОСТ 6738—71:

Примесь	Содержание примесей, %, не более		Примесь	Содержание примесей, %, не более	
	СВ4-1	СВ4-2		СВ4-1	СВ4-2
Al	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	As	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Bi	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Ni	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Sn	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Si	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Hg	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Cd	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Co	$1 \cdot 10^{-4}$	—	Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mg	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Sb	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Te	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	S (сульфатная)	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Селен высокой чистоты следует хранить в сухом закрытом помещении, безопасном в пожарном отношении. При хранении сроком до восьми лет масса (нетто) его должна быть не более 10 кг.

Селен особой чистоты выпускают марки ОСЧ-А и поставляют в виде гранул диаметром до 6 мм, упакованных в полиэтиленовые пакеты массой от 100 до 500 г.

Химический состав селена особой чистоты ТУ 6-09-252—77:

Примесь	Содержание примеси, %, не более	Примесь	Содержание примеси, %, не более	Примесь	Содержание примеси, %, не более
Fe	$2 \cdot 10^{-5}$	Cr	$5 \cdot 10^{-5}$	Cd	$1 \cdot 10^{-5}$
Al	$2 \cdot 10^{-5}$	Bi	$5 \cdot 10^{-5}$	Te	$2 \cdot 10^{-5}$
Mg	$2 \cdot 10^{-5}$	Ti	$5 \cdot 10^{-5}$	Hg	$1 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	Sb	$6 \cdot 10^{-5}$	Si	$1 \cdot 10^{-4}$
Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	Sn	$5 \cdot 10^{-5}$	S (сульфатная)	$8 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	Mn	$1 \cdot 10^{-5}$	As	$1 \cdot 10^{-5}$
Ni	$5 \cdot 10^{-5}$	Co	$1 \cdot 10^{-5}$		

Селен особой чистоты следует хранить в крытых помещениях при температуре от -40 до $+40^{\circ}\text{C}$. Гарантийный срок хранения 12 мес со дня изготовления.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 34, атомная масса 78,96 а. е. м., атомный объем $16,42 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,16 нм, ионный радиус Se²⁻ 0,198 нм, Se⁴⁺ 0,069 нм, Se⁶⁺ 0,035 нм. Электронная конфигурация внешних оболочек $4s^2 4p^4$. Значения потенциалов ионизации J (эВ): 9,75, 21,5; 32,0. Электроотрицательность 2,4. Селен состоит из смеси шести устойчивых изотопов: ⁷⁴Se (0,87 %); ⁷⁶Se (9,02 %); ⁷⁷Se (7,58 %); ⁷⁸Se (23,52 %); ⁸⁰Se (49,82 %); ⁸²Se (9,19 %).

Известно 12 радиоактивных изотопов селена:

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада
70	2640 с	77 <i>m</i> *	17,5 с	81	1080 с
72	9,7 с	79 <i>m</i>	234 с	83 <i>m</i>	67 с
73	0,269 сут	79	$6,5 \cdot 10^4$ лет	83	1500 с
75	121 сут	81 <i>m</i>	3420 с	84	120 с

* *m* — метастабильное состояние ядра.

Селен существует в различных аллотропических модификациях: аморфный селен (порошкообразный, коллоидный и стекловидный) и кристаллический (моноклинный — α - и β -формы и гексагональный γ -форма).

Порошкообразный селен имеет красный цвет; плотность при 298 К равна 4,250 Мг/м³. Получают его при восстановлении из растворов селенистой кислоты H₂SeO₃ сильными восстановителями (оксидом серы (IV), гидразином или солянокислой солью гидроксиламина) в присутствии сильных кислот, быстрым охлаждением паров селена и другими способами. Красный порошок при выдержке становится черным и при нагревании превращается в гексагональную модификацию.

Коллоидный селен получают восстановлением разбавленных водных растворов растворимого селена оксидом серы (IV), гидразингидратом, декстрозой, трихлоридом титана или пропусканием электрического тока через раствор селенистой кислоты (анод — платиновый, катод — покрыт селеном), а также другими способами. Цвет коллоидного селена зависит от условий осаждения и изменяется от фиолетового до красного; плотность такая же, как и порошкообразного селена.

Стекловидный селен — хрупкая масса черного цвета, обладает стекляннм блеском и представляет собой переохлажденную жидкость. Плотность его при 298 К равна 4,280 Мг/м³. Получают стекловидный селен при нагревании любой модификации селена выше 493 К с последующим быстрым охлаждением. При хранении в теплом месте стекловидный селен постепенно кристаллизуется в гексагональный.

Селен с моноклинной решеткой — кристаллы темно-красного цвета. Получают его при низкотемпературном выпаривании сероуглерода, содержащего растворенный селен. Имеет две формы: α с параметрами $a = 0,9054$ нм, $b = 0,9083$ нм, $c = 1,601$ нм, $\angle \beta = 90^{\circ}42'$ и β с параметрами $a = 0,931$ нм, $b = 0,807$ нм, $c = 1,285$ нм, $\angle \beta = 93^{\circ}08'$. Плотность α -Se

$\rho = 4,480 \text{ Мг/м}^3$, $\beta\text{-Se } \rho = 4,400 \text{ Мг/м}^3$. При нагревании моноклинная решетка переходит в гексагональную. Энергия кристаллической решетки 202,5 мДж/кмоль.

Селен с гексагональной решеткой — кристаллы серого цвета плотностью 4,807 Мг/м³ при 293 К. Получают его из других форм селена путем нагрева до температуры плавления и последующего медленного охлаждения до 453—483 К с выдержкой при этой температуре. Представляет собой термодинамически стабильную при нормальных условиях модификацию. Периоды решетки: $a = 0,4363 \text{ нм}$, $c = 0,4959 \text{ нм}$, $c/a = 1,137$.

Работа выхода электронов равна $\phi = 4,72 \text{ эВ}$, эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $12,3 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Электрические и магнитные. Селен гексагональной модификации вплоть до температуры плавления — примесный полупроводник с дырочной проводимостью. Ширина запрещенной зоны для серого селена $\Delta E = 1,8 \text{ эВ}$, для аморфного (пленка) при 293 К $\Delta E = 2,2 \div 2,3 \text{ эВ}$. Чистый стекловидный селен близок к изоляторам, его удельное электрическое сопротивление при 293 К $\rho \approx 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Удельная электрическая проводимость σ селена сильно зависит от температуры, структуры и чистоты образцов. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ металлического селена в твердой фазе:

$T, \text{ К}$	78	273	291
$\sigma, \text{ См/м}$	11,1	12,5	8,3
$\rho \cdot 10^2, \text{ Ом м}$	9,0	8,0	12

Удельное электрическое сопротивление жидкого селена при 490 К $\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Температурный коэффициент электрического сопротивления селена при температуре 273 К $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Изменение удельного электропроводности при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв} \approx 1$. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. для селена в твердой фазе при 298 К $e = +914 \text{ мкВ/К}$. Наибольшее значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,4$, при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,400 кэВ. Селен диамагнетик, пары его парамагнитны. Магнитная восприимчивость χ

$T, \text{ К}$	293	900	>925(газ)
$\chi \cdot 10^9$	-0,469	-0,3	>0

Все модификации селена обладают фотоэлектрическими свойствами. Диэлектрические свойства селена различных модификаций ($\text{tg } \delta$ — угол диэлектрических потерь):

Частота, Гц	$T, \text{ К}$	$\text{tg } \delta$
-------------	----------------	---------------------

Кристаллический селен

10^5	123	1,1
10^5	153	2,6
10^5	173	3,0
10^5	193	2,6
10^5	233	2,0
10^5	291	2,1
$2 \cdot 10^5$	123	0,9
$2 \cdot 10^5$	193	3,1
$2 \cdot 10^5$	273	2,6
$2 \cdot 10^5$	291	2,8

Частота, Гц	T, К	lgδ
3·10 ⁸	298	0,251±0,006
3·10 ⁹	298	0,154±0,004
25·10 ¹⁰	298	1,101±0,027

Аморфный селен

10 ²	298	(18,01±0,88)·10 ⁻⁴
10 ³	298	(4,01±0,04)·10 ⁻⁴
10 ⁴	298	(3,02±0,03)·10 ⁻⁴
10 ⁵	298	(5,01±0,05)·10 ⁻⁴
10 ⁶	298	(3,01±0,03)·10 ⁻⁴
10 ⁷	298	(2,01±0,02)·10 ⁻⁴
10 ⁸	298	(2,01±0,02)·10 ⁻⁴
3·10 ⁸	298	(5,02±0,05)·10 ⁻⁴

Диэлектрическая проницаемость аморфного селена при 290 К $\epsilon = 6,24 \pm 0,04$. Так как селен имеет гексагональную кристаллическую решетку, то для него характерна анизотропия электрических свойств.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 217^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип} = 657^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 89\text{ К}$.

Удельная теплота плавления при 298 К $\Delta H_{пл} = 68,98\text{ кДж/кг}$, сублимации при той же температуре $\Delta H_{субл} = 2619,3\text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 885,51\text{ кДж/кг}$. Теплота полиморфного превращения при 423 К равна 0,75 кДж/моль.

Теплопроводность λ аморфного селена (чистотой 99,99999 %):

T, К	292	298	302	304	306	310	314
λ , Вт/(м·К) . . .	0,487	0,499	0,519	0,540	0,615	0,6575	0,702

Теплопроводность монокристаллического селена $\lambda_{||c}$ при 20, 100, 400 К равна 50, 10, 1,005 Вт/(м·К) соответственно; $\lambda_{\perp c}$ при 14, 100, 400 К равна 10,0; 2,7; 0,314 Вт/(м·К) соответственно. Для поликристаллического селена при 298 К теплопроводность равна 0,13 Вт/(м·К). Удельная теплоемкость селена (Se) при 298 К и давлении 0,1013 МПа $c_p = 321,17\text{ кДж/(кг·К)}$, газообразного (Se_2) при тех же условиях $c_p = 223,78\text{ Дж/(кг·К)}$.

Удельная теплоемкость селена c_p в зависимости от температуры:

T, К	20	40	80	150	250
c_p , Дж/(кг·К) . .	43,44	110,18	202,38	274,69	307,49

Удельная теплоемкость газообразного (Se_2) в зависимости от температуры:

T, К	400	600	1000	1500
c_p , Дж/(кг·К) . .	229,42	233,41	235,56	236,07

Температурный коэффициент линейного расширения α стеклообразного селена в зависимости от температуры:

T, К	153	193	233	275	293
$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹ . . .	-36,6	-37,8	-43,5	-47,7	-50,0

Коэффициент линейного расширения α поликристаллического селена в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	153	233	273	353	413
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	20,0	24,4	25,5	29,0	47,0

Молярная энтропия s° селена в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.	42,49	67,86	148,32	156,04

Продолжение:

$T, \text{ К}$	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.	161,61	166,04	169,69

Энергия кристаллической решетки 202,5 мкДж/кмоль. Поверхностное натяжение жидкого селена при 493 К $\sigma = 106 \text{ мН/м}^2$. В парах селена ниже 1173 К в равновесии находятся четыре полимерные формы $\text{Se}_8 \rightleftharpoons \text{Se}_6 \rightleftharpoons \text{Se}_4 \rightleftharpoons \text{Se}_2$; выше 1173 К доминирует Se_2 ; выше 1773 К становится заметной диссоциация на одноатомные молекулы.

Давление пара селена (ΣSe):

$T, \text{ К}$	340	377	417
$p, \text{ Па}$	$12,93 \cdot 10^{-8}$	$12,93 \cdot 10^{-6}$	$12,93 \cdot 10^{-4}$

$T, \text{ К}$	471	560	701
$p, \text{ Па}$	$12,93 \cdot 10^{-2}$	12,93	$12,93 \cdot 10^2$

Давление пара p при температуре плавления в зависимости от состава:

Состав пара	ΣSe	Se	Se_2	Se_6
$p, \text{ Па}$	$69,48 \cdot 10^{-2}$	$87,91 \cdot 10^{-12}$	$83,69 \cdot 10^{-3}$	$52,14 \cdot 10^{-2}$

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) поликристаллического селена:

Селен	$T, \text{ К}$	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж/моль}$
Кристаллический	308—413	$1,4 \cdot 10^{-8}$	49,4
Аморфный	308—329	$6,3 \cdot 10^{25}$	219,90

Параметры взаимной диффузии в интервале 313—473 К (основной элемент селен, образующаяся фаза твердый раствор):

Диффундирующий элемент	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж/моль}$
In	$5,15 \cdot 10^{-10}$	30,8
Se	$4,78 \cdot 10^{-12}$	37,5
Te	$6,0 \cdot 10^{-12}$	50,0

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) селена в зависимости от состояния поверхности и длины волны λ :
Пленка аморфная

λ , мкм	0,062	0,083	0,124	0,207	0,248	0,310	0,620
n_D , %	10	20	23	15	20	27	23
Угол падения	20	20	20	20	20	20	20

Моноклинный

λ , мкм	0,083	0,124	0,177	0,207	0,310	0,411	0,620
n_D , %	11	14	9	11	20	22	18
Угол падения	2	2	2	2	2	2	2

Показатель преломления n в зависимости от состояния поверхности и длины волны λ :

Пленка толщиной 0,3—0,6 мкм

λ , мкм	0,062	0,124	0,207	0,287	0,310	0,620
n	0,7	1,2	1,8	1,8	2,4	2,8

Монокристалл

λ , мкм	0,310	0,5893
n	2,5	1,000895

Показатель χ и коэффициент α поглощения в зависимости от состояния поверхности селена и длины волны.

Пленка толщиной 0,3—0,6 мкм

λ , мкм	0,062	0,083	0,124	0,207	0,248	0,310	0,411
χ , %	0,4	0,8	1,2	0,8	1,1	1,3	0,8

Монокристалл, пленка

λ , мкм	0,083	0,124	0,177	0,207	0,310	0,411	0,620
α , м ⁻¹	1·10 ⁸	6·10 ⁷	1·10 ⁷	2·10 ⁷	3·10 ⁷	2·10 ⁷	2·10 ⁶

Механические свойства

Твердость селена по минералогической шкале равна 2,0, по Бригеллю ~750 МПа.

При обычной температуре селен с гексагональной решеткой хрупкий, но выше 60 °С становится пластичным. Модуль нормальной упругости при растяжении при температуре 25 °С $E=10,2$ ГПа. Модуль сдвига $G=6,6$ ГПа. Временное сопротивление технически чистого селена при сжатии $\sigma_B^{сж}$ в зависимости от температуры и скорости деформации:

t , °С	20	50	100	150
$\sigma_B^{сж}$ ($\dot{\epsilon}=10^{-2}$ с ⁻¹)	39,2	28,4	18,6	8,8
$\sigma_B^{сж}$ ($\dot{\epsilon}=10^{-3}$ с ⁻¹)	24,5	16,3	9,8	4,4

Сжимаемость $\kappa=9,08 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹,

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Se} - 2e \rightleftharpoons \text{Se}^{2+}$ $\varphi_0 = -0,78 \text{ В}$.

В соединениях обычно проявляет степени окисления +4, +6, -2.

Электрохимический эквивалент селена со степенью окисления +6 равен 0,13637 мг/Кл.

По химическим свойствам селен близок к сере и теллуру, занимая промежуточное положение между ними. По химическому поведению — типичный неметалл.

Элементарный селен, особенно аморфный и мелкодисперсный, химически активен. При нагревании на воздухе или в кислороде горит голубым пламенем. При комнатной температуре реагирует с фтором, хлором, бромом, не взаимодействует с кислородом. При высокой температуре реагирует с водородом, с большинством металлов. Вода на селен почти не действует при комнатной температуре, но при нагревании идет в небольшой степени обратимый гидролиз. Сильные окислители окисляют селен до шестивалентного селена.

Соляная и разбавленная серная кислота на селен не действуют, азотная кислота окисляет его до селенистой кислоты H_2SeO_3 , концентрированная серная кислота растворяет металлический селен. Селен хорошо растворяется в царской водке, в концентрированных растворах щелочей, в цианистом калии, реагирует с растворами солей серебра и золота, растворяется в растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов. При взаимодействии с пероксидом водорода H_2O_2 , а также с озоном O_3 в присутствии влаги образуется селенистая кислота H_2SeO_3 , соли которой (селениты) нерастворимы в воде, кроме солей щелочных металлов. При действии сильных окислителей (перманганат калия и т. п.) селенистая кислота превращается в селеновую кислоту H_2SeO_4 , соли которой — селенаты — по свойствам сходны с сульфатами.

Все соединения селена ядовиты, поэтому при работе с ними следует применять правила техники безопасности.

С кислородом селен образует ряд оксидов SeO , SeO_2 , Se_2O_5 , SeO_3 . Оксид селена (II) SeO образуется при нагревании оксида SeO_2 до 1000°C . Устойчив только в парах при высокой температуре. Оксид селена (IV) SeO_2 — сильный окислитель — образуется при сгорании на воздухе или в кислороде, при растворении в воде дает селенистую кислоту.

Оксид селена (V) SeO_5 образуется при нагревании оксида селена (VI) SeO_3 до 513 К . При 260°C он разлагается до SeO_2 , расплывается на воздухе, в воде растворяется, образуя кислоту H_2SeO_4 ; сильный окислитель, бурно реагирует со многими органическими веществами.

Оксид селена (VI) SeO_3 образуется путем дегидратации селеновой кислоты H_2SeO_4 фосфорным ангидридом с последующей отгонкой SeO_3 в вакууме. Это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, химически активный, сильный окислитель.

Селен реагирует с водородом при температуре $\geq 200^\circ\text{C}$, образуя газ — селеноводород H_2Se . Содержание селеноводорода в газовой смеси в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	203	250	350	504	640
Содержание, % .	0	6,8	37,8	60,7	43,1

Селеноводород — это бесцветный газ с неприятным запахом, при нагреве разлагается, сильный восстановитель, растворяется в воде, образуя селеноводородную кислоту H_2Se . Соли этой кислоты — селениды.

С азотом селен образует тетраселентетранитрид, или азотистый селен, Se_4N_4 — вещество оранжево-красного цвета, легко разлагающееся со взрывом при нагревании до $200\text{—}230^\circ\text{C}$ или под действием легкого

удара с выделением красного селена, нерастворимое в холодной воде; при кипячении медленно разлагается.

С серой селен образует соединения Se_2S и SeS_2 . Растворимость серы в твердом селене $\sim 4\%$. При введении в селен до 5% S электропроводность его повышается.

С углеродом селен образует селеноуглерод CSe_2 . Он получается при взаимодействии HSe с CCl_4 при 500°C . Селеноуглерод — золотистожелтая жидкость плотностью $2,650 \text{ Мг/м}^3$, имеющая температуру кипения 125°C .

С фосфором селен сплавляется в любых отношениях, в результате чего получают стекла: Se_3P_2 , Se_3P_4 , Se_5P_2 . Кристаллическое строение имеет только Se_3P_4 .

С кремнием селен образует летучий силицид SiSe и нелетучий SiSe_2 . Эти силициды гидролизуются во влажном воздухе.

По составу галогениды селена очень разнообразны. Это гексафторид селена SeF_6 , тетрафторид селена SeF_4 , тетрахлорид селена SeCl_4 , диселендихлорид Se_2Cl_2 , тетрабромид селена SeBr_4 , диселендибромид Se_2Br_2 . В парах существуют дихлорид селена SeCl_2 и дибромид селена SeBr_2 .

С иодом селен не взаимодействует. Получены оксигалогениды селена: SeOF_2 , SeOCl_2 , SeOBr_2 .

При пропускании паров селена в смеси с водородом над бором при температуре $850\text{—}900^\circ\text{C}$ образуется селенид бора B_2Se_3 . Очень гигроскопичный, легко гидролизующийся порошок с температурой плавления 475°C .

Селен и теллур сплавляются в любых отношениях с образованием непрерывных твердых растворов.

Соединения селена с металлами носят название селенидов. Они могут быть получены как синтезом из элементов, так и косвенными методами.

Селениды, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами. В воде растворимы только селениды щелочных и щелочноземельных металлов. В последнее время большое значение благодаря полупроводниковым свойствам приобрели селениды подгруппы цинка (MeSe), подгруппы германия (MeSe), подгруппы мышьяка (Me_2Se_3). Все они химически стойки и растворяются только в концентрированных минеральных кислотах при нагревании или в царской водке.

Известны селениорганические соединения разных классов:

— алкилселениды — диэтилселенид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$;

— арилселениды — дифенилселенид $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$;

— диалкилселениды и диарилселениды типа $\text{RSe—SeR}'$;

— галогениселениды — фенолселенобромид $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$;

— селениолы (аналоги спиртов) — этанселениол $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeH}$;

— селениолаты (аналоги алкоголятов) — фенолселениолат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeNa}$;

— селенокетоны — диметилселенокетоны $\text{CH}_3\text{CSeCH}_3$;

— селеноальдегиды типа RCHSe ;

— селенокарбоновые кислоты типа RCOSeH .

Некоторые классы соединений содержат связанный с селениом кислород. Существуют разнообразные гетероциклические соединения, в состав цикла которых входит селен.

Технологические свойства

Технологические свойства селена зависят от его термической обработки, которая определяет микроструктуру поликристаллического селена, образующегося при превращении из черной (аморфной) формы.

Селен обладает значительной хрупкостью при комнатной температуре, однако при повышении температуры до 373 К пластичность увеличи-

и селен поддается прессованию. Прессованные прутки селена имеют преимущественную ориентацию зерен в направлении деформации.

Области применения

Важнейшие области применения селена — электротехника, металлургия, стекольная и резиновая промышленность.

Широкое использование селена в электротехнике основано на большой чувствительности его к незначительным колебаниям освещения: он изменяет электропроводность под действием падающего на него света (фотоэлементы с запирающим слоем для сигнальных установок, фотоэристоры для телевидения, ксерография, аппараты, работающие по принципу снятия электростатического заряда на освещенных местах сарабана, покрытого селеном, в электрорентгенографии).

Селен используют как полупроводниковый материал: из него изготавливают селеновые выпрямители, применяемые для зарядки аккумуляторов, для питания анодных и накальных цепей аппаратуры связи, а также в измерительных приборах.

В металлургии селен применяют как модификатор для создания мелкозернистой структуры стали. Присадка селена улучшает способность малоуглеродистых и некоторых нержавеющей сталей к механической обработке.

В стекольной промышленности селен используется для устранения зеленоватого оттенка стекла, вызываемого примесями соединений железа: при добавке 0,25 % Se стекло окрашивается в розовый и красный цвет, добавка 0,6 % Se придает стеклу черный цвет.

Особый интерес представляют не содержащие оксидов (сульфидные и арсенидные) стекла с добавкой селена и теллура, не пропускающие инфракрасных лучей в очень широком интервале длин волн. Селен входит в состав некоторых пигментов для керамики, глазурей и эмалей.

В резиновой промышленности селен используют для сокращения продолжительности процесса вулканизации, повышения временного сопротивления каучука, улучшения процесса его старения и повышения сопротивления истиранию (на 50 %). Добавка селена при вулканизации каучука придает ему огнестойкость.

В химической промышленности селен применяют как катализатор в процессах гидрогенизации — дегидрогенизации, в процессах окисления органических веществ, галогенирования и др.

Добавка селена увеличивает стойкость смазочных масел против окисления.

Селен входит в состав различных дезинфицирующих веществ, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, некоторых фармацевтических препаратов. Применяется для изготовления красителей, в фотографии.

Несмотря на токсичность, селен используют в небольших количествах в медицине: как добавку к мылу (сульсеновое мыло), для производства некоторых лекарств. Селен также идет для синтеза различных селенидов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Селен вводят в составы, применяемые для полирования медных гальванических покрытий. Применяют селен также в качестве огнестойкого средства для оболочек кабелей коммуникационных щитов.

Селеноводород H_2Se используют в химическом анализе в качестве реагента для осаждения германия, оксид селена (IV) применяют при органическом синтезе как окислитель и исходный продукт для получения различных органических соединений, добавляют к смазочным маслам как антиоксидант.

Некоторые селениды служат катализаторами; селенид кадмия $CdSe$

является основным красителем в производстве рубиновых стекол, в производстве керамики и эмалей.

Оксихлорид селена SeOCl_2 — один из самых сильных растворителей. Он растворяет резину, клей, синтетические фенольные смолы и другие органические вещества, а также применяется как реагент для отделения и очистки различных углеводов и активирования древесного угля.

6.4. ТЕЛЛУР [1—35, 157, 158, 164, 166, 235, 237—240, 242, 243]

Общие сведения и методы получения

Теллур (Te) — химический элемент серебристо-белого цвета с металлическим блеском.

Открыт в 1782 г. Рейхеиштейном.

Содержание теллура в земной коре $1 \cdot 10^{-6}\%$ (по массе); теллур постоянно сопутствует сере и селену.

Теллур имеет много собственных минералов, но технический теллур получают из отходов цветной металлургии и сернокислотного производства. Основным источником промышленного получения теллура — анодный шлам, выделяемый при электролитическом рафинировании меди и содержащий наряду с золотом, серебром и металлами платиновой группы также селен, теллур, мышьяк, сурьму, висмут и другие элементы. Кроме того, для получения теллура используется пыль каналов и пылевых камер, а также ил промывных башен сернокислотного производства. Полученный из промышленных источников технический теллур содержит 95—99 % основного вещества.

Для глубокой очистки теллура используют химические и физические методы. На стадиях химической очистки в основном осуществляют разделение селена и теллура. К физическим методам очистки относятся: дистилляция в токе инертного газа или в вакууме, дистилляция соединений теллура, зонная плавка и направленная кристаллизация.

Основной примесью теллура является селен; кроме того, в нем могут содержаться серебро, сера, углерод и другие примеси.

Состав химически чистого и технического (ГОСТ 17614—80) теллура различных марок:

Примеси, %, не более	Марка теллура			
	ТВЗ	ТА1	Т1	Т2
Теллур, не менее	99,996	99,93	99,0	96,0
Se	0,001	0,01	0,1	1,5
Pb	0,0001	0,001	0,2	1,0
Cu	0,0001	0,002	0,05	0,3
S	—	0,05	0,05	0,2
Na	0,001	0,01	0,05	0,3
Si	—	0,001	0,05	0,2
Al	0,0001	0,001	0,1	0,1
Fe	0,0001	0,001	0,15	0,15
Всего примесей	0,004	0,07	1,0	4,0

Примечание. Содержание теллура определяется по разности: 100 минус сумма определяемых примесей.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 52, атомная масса — 127,61 а. е. м., атомный объем $20,02 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,17 нм, ионные радиусы: Te⁶⁺ 0,056 нм, Te⁴⁺ 0,089 нм, Te²⁻ 0,211 нм.

Электронная конфигурация изолированного атома $5s^2 p^4$. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 9,01; 18,8; 31. Электроотрицательность 2,1.

Теллур может находиться в аморфном и кристаллическом состоянии. Кристаллический теллур имеет две модификации: α и β ; температура полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \beta$, установленная по изменению электропроводности, 354 °С.

Теллур кристаллизуется в гексагональной модификации с периодами $a=0,4457$ нм, $c=0,5929$ нм. Координационное число 2; 4. Энергия кристаллической решетки 199,5 мкДж/кмоль.

Изотопный состав естественного элемента:

Массовое число	Содержание, %	Массовое число	Содержание, %	Массовое число	Содержание, %
120	0,089	124	4,61	128	33,79
122	2,46	125	6,99	130	34,49
123	0,87	126	18,71		

Работа выхода электронов $\phi=4,73$ эВ.

Плотность. Плотность при комнатной температуре аморфного теллура 6 Мг/м³, кристаллического гексагональной модификации — рентгеновская $\rho=6,272$ Мг/м³, пикнометрическая $\rho=6,25$ Мг/м³. Изменение плотности при плавлении теллура 7,7 %.

Плотность теллура в жидком состоянии в зависимости от температуры:

T, K	$\rho, \text{Мг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{Мг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{Мг/м}^3$
758	5,77	943	5,62	1133	5,51
828	5,76	1003	5,59	1173	5,47
883	5,71	1063	5,57	1233	5,41

Электрические и магнитные. При комнатной температуре удельное электрическое сопротивление $\rho=1,6$ мОм·м, удельная электрическая проводимость $\sigma=0,625$ кСм/м. Удельное электрическое сопротивление спектрально чистого теллура (99,99 %) при 293 К $\rho=3,7$ мОм·м, а удельная электрическая проводимость $\sigma=0,270$ кСм/м, удельное электросопротивление теллура, содержащего менее 0,01 % примесей, при 293 К $\rho=4,36$ мОм·м.

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha=3,79 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Теллур отличается сильно выраженной анизотропией электрических свойств. Удельное электрическое сопротивление монокристаллического теллура: $\rho_{\parallel c}=3,07$ мОм·м; $\rho_{\perp c}=5,25$ мОм·м.

Удельная электрическая проводимость σ теллура в жидкой фазе в зависимости от температуры:

T, K	$\sigma, \text{См/м}$	T, K	$\sigma, \text{См/м}$	T, K	$\sigma, \text{См/м}$
743	20,20	828	23,30	1003	26,25
758	20,40	883	23,80	1063	25,20
773	20,85	943	25,00	1133	26,10

После плавления теллур в некотором температурном интервале сохраняет полупроводниковый ход проводимости (примерно до 973 К), а затем меняет его на металлический.

Электрофизические свойства теллура подтверждают его полупроводниковую природу. Ширина запрещенной зоны при 0 К $\Delta E = 0,32; 0,33$ эВ. Вследствие малой ширины запрещенной зоны чистый теллур уже при комнатной температуре обладает собственной проводимостью. Собственная проводимость теллура при 293 К в направлении оси c в два раза больше, чем в перпендикулярном направлении. Ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом температуры.

Температурная зависимость ширины запрещенной зоны $(dE/dT) = 1,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

В области примесной проводимости теллур — полупроводник p -типа. Легирование его не приводит к проводимости n -типа.

Давление уменьшает ширину запрещенной зоны теллура и увеличивает электрическую проводимость. Зависимость ширины запрещенной зоны от давления $(dE/dP) = -(10 \div 13) \cdot 10^{-11}$ эВ/Па. При давлении 3 ГПа теллур приобретает металлическое состояние.

Эффективная масса электронов m_n^* : $0,75 \pm 0,04 m_0$; $(0,106 + 0,003) \times m_0 (\perp c)$; $(0,256 \pm 0,006) m_0 (\parallel c)$.

Подвижность электронов $\mu_n = 0,189 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Подвижность дырок $\mu_p = 0,079 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Анизотропия т. э. д. с. не обнаружена.

Диэлектрическая постоянная статическая (низкочастотная) $\epsilon_s = 5,0 (\parallel c)$, $2,2 (\perp c)$.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. при 298 К $e = 300 \div 500$ мкВ/К, в жидкой фазе при 723 К $e = +22$ мкВ/К.

Теллур характеризуется инверсией эффекта Холла вследствие изменения отношения подвижностей электронов и дырок с ростом температуры. При достижении температуры начала собственной проводимости (температура, близкая к комнатной) знак постоянной Холла меняется с положительного на отрицательный. Это связано с большей подвижностью электронов по сравнению с подвижностью дырок. Выше 523 К постоянная Холла еще раз меняет знак, вновь становясь положительной. Содержание примесей оказывает влияние на первую точку и не оказывает на вторую. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,22$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,45 кэВ.

Сверхпроводимость. Под влиянием высокого давления теллур становится сверхпроводником:

$P, \text{ ГПа}$	4,3	7,0	8,4
$T_c, \text{ К}$	2,05	4,28	4,25

Теллур — диамагнетик. Магнитная восприимчивость при 273 К $\chi = (-0,031) \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 449,95^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип} = 1012^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 128,8$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 137,25$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 820,9$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 1300,24$ кДж/кг.

Молярная энтропия s при различных температурах:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	49,46	64,06	112,43	164,10

$T, \text{ К}$	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	169,50	173,64	177,07

Давление пара p в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	423	469	527
$p, \text{ Па}$	$12,94 \cdot 10^{-8}$	$12,94 \cdot 10^{-6}$	$12,94 \cdot 10^{-4}$

$T, \text{ К}$	602	705	905
$p, \text{ Па}$	$12,94 \cdot 10^{-2}$	12,94	$12,94 \cdot 10^2$

Состав пара: Te_2 .

Удельная теплоемкость при 293 К $c_p = 202$ Дж/(кг·К).

Теплопроводность λ поликристаллического теллура в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
350	1,8	700	1,34	800	3,79
500	1,34	726	1,80	900	4,48
600	1,172				

Теплопроводность монокристалла теллура:

$T, \text{ К}$	2,0	5,0	10	20	50	100
$\lambda_{\perp c}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	90	300	100	35	10	5
$T, \text{ К}$	2,5	5,0	10	20	50	100
$\lambda_{\parallel c}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	450	700	270	75	20	10

Температурный коэффициент линейного расширения поликристаллического теллура $\alpha = (0,16 \div 0,17) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, монокристаллического — см. ниже:

$T, \text{ К}$	$\alpha_{\parallel c} \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$\alpha_{\perp c} \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha_{\parallel c} \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$\alpha_{\perp c} \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
2	-0,026	0,027	80	-4,66	25,4
5	-0,274	0,340	100	-3,66	26,0
10	-1,81	2,48	200	-2,18	28,0
20	-7,04	11,34	300	-2,29	29,7
30	-9,08	19,2	450	-2,69	31,9
50	-7,12	23,6			

Кинематическая вязкость ν расплава теллура:

T, K	$\nu \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	T, K	$\nu \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$
733	0,357	773	0,282	943	0,171	1133	0,154
743	0,301	828	0,283	1003	0,16	1173	0,148
758	0,296	883	0,222	1063	0,159	1233	0,142

Поверхностная энергия β -теллура для грани (100) $\nu=520$ мДж/м², для грани (111) 334 мДж/м².

Параметры самодиффузии поликристаллического теллура в интервале 633—693 К: предэкспоненциальный множитель $D_0=3,5 \cdot 10^{-8}$ м²/с, энергия активации $E=97,13$ кДж/моль

Параметры взаимной диффузии (образующаяся фаза — твердый раствор):

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж/моль}$
S	573—703	$2,0 \cdot 10^{-9}$	67,73
Se	593—713	$2,6 \cdot 10^{-7}$	119,74
Ti	633—703	$3,2 \cdot 10^{-2}$	171,66
Te	633—703	$3,5 \cdot 10^{-15}$	306,06
Hg	543—713	$3,4 \cdot 10^{-10}$	78,29

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D):

$\lambda, \text{ мкм}$	$n_D, \%$	$\lambda, \text{ мкм}$	$n_D, \%$
<i>Поликристаллическая пленка толщиной 0,3—0,6 мкм*</i>		<i>Полированный образец</i>	
0,062	3		
0,083	15	0,6	49
0,124	30	0,8	48
0,207	34	1,0	50
0,248	35	2,0	52
0,310	52	4,0	57
	<i>Пленка*</i>	7,0	68
0,411	57		
0,620	52		
1,240	52		

* Угол падения 20°.

Показатель преломления n в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{ мкм}$	n	$\lambda, \text{ мкм}$	n	$\lambda, \text{ мкм}$	n
0,73	2,18	1,2	3,76	2,0	3,10
0,8	2,40	1,35	3,52	2,5	3,63
0,93	3,15	1,5	3,31	3,0	4,41
1,0	3,44	1,7	3,13		

Примечание. Величину n определяли на пленке толщиной 0,5—1,2 мкм.

Для монокристалла теллура $n_{\perp c} = 4,85$ ($\lambda = 8,0$ мкм) и $n_{\parallel c} = 4,97$ ($\lambda = 3,9$ мкм).

Показатель поглощения χ :

$\lambda, \text{мкм}$	0,062	0,082	0,124	0,207	0,248	0,310	0,412
χ	0,2	0,6	1,2	1,3	1,6	2,4	3,3

Механические свойства

Микротвердость теллура при 20°C $H_{\mu} = 550$ МПа; твердость по Бриеллю $HB = 180 \div 270$ МПа. Временное сопротивление разрыву при растяжении $\sigma_{\text{в}} = 10,8$ МПа (293 К).

Ориентационная зависимость $[hkl]$ модуля нормальной упругости E монокристалла теллура при 293 К:

$[hkl]$	[111]	$[10\bar{1}0]$	[0001]
$E, \text{ГПа}$	45,1	42,9	20,6

Коэффициенты упругости монокристалла теллура: $c_{11} = 32,65$ ГПа, $c_{44} = 31,21$ ГПа, $c_{12} = 9,15$ ГПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Te} - 4e \rightleftharpoons \text{Te}^{4+}$ $\varphi_0 = 0,56$ В.

В соединениях проявляет степень окисления +4, +6, -2 (реже).

При температурах, близких к комнатной, теллур устойчив против окисления в атмосферном воздухе и кислороде, однако при нагревании сгорает, образуя TeO_2 — белое негигроскопичное твердое вещество плотностью $5,75 \text{ Мг/м}^3$. При нагревании TeO_2 становится желтым и плавится около 733°C . Оксид (IV) теллура малорастворим в воде и растворим в концентрированных кислотах и щелочах. При растворении в щелочах образуются теллуриды — соли теллуристой кислоты H_2TeO_3 . С галогенами теллур реагирует непосредственно при обычной температуре или при нагревании. При действии воды или кислоты на халькогенид образуется халькогеноводород. Его можно получить и при непосредственном взаимодействии элементов.

Азотная кислота окисляет теллур до теллуристых кислот. Смесь азотной и хромовой кислот переводит теллур в теллуговую кислоту H_2TeO_4 ; эта кислота получается также при растворении теллура в перекиси водорода.

С металлами II группы теллур образует соединения $A^{IV}B^{VI}$ (ZnTe , CdTe , HgTe). Для этих систем характерно наличие одного эквивалентного соединения и вырожденной эвтектики. При переходе от сульфидов к селенидам и теллуридам увеличивается доля ковалентно-металлической связи за счет уменьшения ионной составляющей и уменьшается ширина запрещенной зоны. HgTe — уже полуметалл, а не полупроводник.

С германием, оловом и свинцом теллур образует соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ с важными для техники выпрямительными и фотоэлектрическими свойствами. В соответствующих системах образуются эквивалентные соединения $A^{IV} \text{Te}$ — моготеллуриды.

С металлами V группы — мышьяком, сурьмой и висмутом — теллур образует соединения $A_2^V B_3^{VI}$. As_2Te_3 — полупроводник n -типа с шириной запрещенной зоны 1 эВ. Sb_2Te_3 — полупроводник p -типа с вы-

сокой концентрацией носителей (10^{19} — 20^{20} см⁻³), шириной запрещенной зоны $\Delta E=0,19$ эВ, с абсолютным коэффициентом т.э.д.с., +100 мкВ/К и максимальной подвижностью дырок $-0,0360$ м²/(В·с). Bi_2Te_3 — полуметалл, обладающий в примесной области металлическим характером проводимости, а в собственной (выше 400 °С) — полупроводниковой.

В системах теллура с алюминием, галлием и индием наблюдается образование соединений типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ с кристаллическими решетками цинковой обманки или вюрцита, в которых 1/3 позиций для атомов A^{III} вакантна. Образующиеся стехиометрические вакансии рассматриваются как структурный компонент кристалла. Электрофизические характеристики соединений типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ устойчивы к воздействию ионизирующего излучения. Наряду с соединениями A_2B_3 теллур образует с металлами III группы полупроводниковые соединения эквивалентного состава $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Теллуриды редкоземельных металлов характеризуются высокими температурами плавления и низкой теплопроводностью.

Теллур взаимодействует с переходными металлами, образуя соединения с полупроводниковыми свойствами, например FeTe_2 , MnTe_2 , CrTe_2 .

Технологические свойства

Теллур характеризуется высокой хрупкостью при комнатной температуре. При температурах, близких к плавлению, поддается прессованию.

Области применения

Теллур применяется в качестве присадки к чугунам, сталям, в том числе нержавеющей, цветным металлам и сплавам (олово, свинец, медь). Микродобавки теллура значительно улучшают структуру, механические свойства и обрабатываемость чугуна и стали. Микродобавки теллура (0,05—0,1 %) повышают механические и антикоррозионные свойства свинца. Сплав свинца с теллуrom применяют для изготовления химической аппаратуры, используемой в производстве серной кислоты. Оловянистые сплавы (баббиты), содержащие теллур (0,1—1,0 %), характеризуются повышенной твердостью, прочностью и износостойкостью. Теллур улучшает технологические свойства меди и медных сплавов, а также повышает их теплостойкость.

Известно применение теллура в технике измерения температур. Термопары теллур — медь и теллур — платина служат для измерения низких температур (от -75 до 90 °С).

Теллур применяется в стекольной промышленности при производстве коричневого стекла и глазури.

Как полупроводник теллур самостоятельного значения не имеет, но его многочисленные соединения (теллуриды) широко используются в качестве полупроводниковых материалов.

Благодаря высокой чувствительности к различного рода излучениям соединения теллура с металлами применяются в счетчиках излучения, в дозиметрических приборах, телевизионных трубках и т. д.

Тугоплавкость и сравнительно низкая теплопроводность позволяют использовать теллуриды редкоземельных металлов как материалы термоэлектрических генераторов.

Теллуриды применяются в качестве фотоэлементов.

Общие сведения и методы получения

Полоний (Po) — радиоактивный металл серебристо-белого цвета.

Полоний-210 (^{210}Po) открыт в 1898 г. выдающимися физиками М. Склодовской-Кюри и П. Кюри. Название получил в честь Польши — родины М. Склодовской-Кюри. ^{210}Po — природный изотоп, образующийся в радиоактивном ряду урана. Период полураспада — 138,4 сут. Получают полоний из ураниовых руд.

Наиболее долгоживущий изотоп полония ^{209}Po получен искусственным путем. Его период полураспада 103 года. Содержание полония в земной коре $2 \cdot 10^{-14} \%$ (по массе).

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 84, атомная масса 210 а. е. м., атомный радиус 0,153 нм; ионный радиус полония Po^{6+} 0,056 нм, Po^{4+} 0,065 нм.

Электронная конфигурация изолированного атома полония: $5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^4$.

Потенциалы ионизации I (эВ): 8,20; 19,4; 27,3. Электроотрицательность 2,0.

Полоний существует в двух структурных модификациях α и β . α -Полоний имеет простую кубическую решетку, β полоний — ромбоэдрическую. Кубическая модификация полония имеет период $a = 0,3359$ нм при 283 ± 10 К, а ромбоэдрическая $a = 0,3368$ нм, $\alpha = 98^\circ 14'$ при 348 ± 15 К.

Изотопный состав (наиболее распространенные изотопы) полония (кроме того, существуют короткоживущие изотопы с массовыми числами 194—199 и периодом полураспада 0,6—300 с):

Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения ¹ , МэВ
200	660 с	К-з; α , 5,84
201	1080 с	К-з; α , 5,671
202	2520 с	К-з; α , 5,575
203	1980 с	К-з; α
204	3,6 года	К-з; α
205	1,8 года	К-з; α , 5,37
206	9 сут	К-з; α , 5,218, 5,064; γ , 0,8
207	5,7 года	К-з; α , 5,10, β^+
208	2,93 года	α , 5,109; 4,734; К-з
209	103 года	α , 4,877; К-з; γ , 0,87; 0,55; 0,2; 0,1
210	138,4 сут	α , 5,298; γ , 0,800
211	0,52 с	α , 7,434; 6,88; 5,56
212	$3,04 \cdot 10^{-7}$ с	α , 8,776; 10,536; 10,417; 9,489
213	$4,2 \cdot 10^{-6}$ с	α , 8,336
214	$1,64 \cdot 10^{-4}$ с	α , 7,680; 9,069
215	$1,83 \cdot 10^{-3}$ с	α , 7,365; 9,5; β^-
216	0,158 с	α , 6,774, β^-
217	10 с	α , 6,5
218	183 с	α , 5,998; β

* К-з — К-захват.

Работа выхода электронов по теоретической оценке составляет для полония $\varphi=4,8$ эВ.

Плотность. Плотность α -полония, определенная рентгеновским методом, $\rho=9,314$ Мг/м³, β -полония $\rho=9,523$ Мг/м³.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл}=246$ °С, температура кипения $t_{кип}=962$ °С, температура полиморфного $\alpha\rightleftharpoons\beta$ -превращения 75 °С, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}=59,7$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп}=480$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл}=680$ кДж/кг.

Молярная энтропия s° при различных температурах:

T, K	$s^\circ, Дж/$ $/(моль \cdot K)$	T, K	$s^\circ, Дж/$ $/(моль \cdot K)$	T, K	$s^\circ, Дж/$ $/(моль \cdot K)$
298	62,76	1500	223,22	2500	234,14
500	77,36	2000	229,29	3000	238,33
1000	122,97				

Давление пара p полония при различных температурах:

T, K	. . .	1035	1180	1375	1640	2040
$p, Па$. . .	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,3	$1,3 \cdot 10^2$

Удельная теплоемкость при 298 К $c_p=125$ Дж/(кг·К).

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 180—303 К $\alpha=20,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Po-3e\rightleftharpoons Po^{3+}$ $\varphi_0=0,56$ В.

В соединениях проявляет степени окисления +4, +6, -2.

С кислородом образует оксид PoO_2 . Сразу после образования оксида тетрагональная решетка переходит в г. ц. к. решетку типа CaF_2 .

Взаимодействие углерода с парами полония до 700 °С не обнаружено.

При исследовании взаимодействия полония с металлами I группы — медью, серебром и золотом — установлено существование твердых растворов; в системе полоний — золото твердые растворы наблюдаются в широком интервале концентраций. Промежуточных фаз не обнаружено. Характер взаимодействия полония с медью и серебром установить не удалось. Во всех случаях при исследовании взаимодействия металлы выдерживали в парах полония

При взаимодействии с металлами II группы стронцием и кальцием установлено образование соединений $SrPo$ и $CaPo$ с г. ц. к. решетками типа $NaCl$, а с магнием — соединения $MgPo$ с г. ц. к. решеткой типа $NiAs$. В системах кадмий — полоний, цинк — полоний и бериллий — полоний образуются соединения $CdPo$, $ZnPo$ и $BePo$ с г. ц. к. решетками типа ZnS . С ртутью полоний образует соединения $HgPo$ с г. ц. к. решеткой типа $NaCl$.

Тугоплавкие переходные металлы тантал, молибден, вольфрам не взаимодействуют с парами полония до 700 °С. Имеются данные о взаимодействии полония с никелем. В этой системе установлено существование двух соединений: $NiPo$ со структурой типа $NiAs$ и $NiPo_2$ со структурой типа $Cd(OH)_2$.

Полоний-210 используется как источник α -излучения. Сплав ^{210}Po с бериллием служит удобным источником нейтронов, применяемым при анализе химического состава различных материалов.

6.6. ХРОМ [1—35, 247—249]

Общие сведения и методы получения

Хром (Cr) — твердый блестящий металл. Как самостоятельный элемент был впервые выделен в 1797 г. Вокеленом из минерала крокоит, который открыл академик Паллас при изучении сибирских минералов в 1765 г. Свое название хром получил от греческого «chromos», что означает цвет, из-за различных цветов его соединений — от зеленого до красного.

Содержание в земной коре 0,035 % (по массе).

В свободном состоянии хром не встречается. Из многочисленных руд, содержащих хром, промышленное значение имеет только хромит $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, в котором содержится более 65 % Cr_2O_3 (по массе), остальное FeO . Хром входит в состав многих минералов, в частности в состав крокоита PbCrO_4 ; к другим минералам, содержащим хром, относятся финицит, менахлоит или феникохлоит $3\text{PbO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, березовит, трапакалит, магнохромит и др. Известна большая группа силикатных минералов, содержащих хром, который придает этим минералам характерную окраску. Хромит относится к классу изоморфных минералов кубической системы, известных под названием шпинелей, которые можно охарактеризовать общей формулой $\text{XO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, где X — ион двухвалентного металла, Y — ион трехвалентного металла. В промышленных хромовых рудах содержание Cr_2O_3 редко превышает 50 % (по массе). Феррохром с содержанием 65—70 % Cr, используемый в металлургии, получают прямым восстановлением хромовой руды с соотношением $\text{Cr} : \text{Fe} = 3 : 1$. Хромит восстанавливают углеродом, причем для получения феррохрома содержание оксида хрома в руде должно быть не менее 48 %. В процессе плавки протекает реакция: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$.

Хром технической чистоты получают алюминиотермическим, силикотермическим, электролитическим и другими методами из оксида хрома, который получают из хромистого железняка. Из методов производства технически чистого металла, пригодного для дальнейшего рафинирования, наиболее прост и экономически выгоден электролитический. Стоимость электролитического хрома несколько выше, чем хрома, получаемого другими методами, но примеси из него могут быть удалены наиболее легко. Из методов очистки электролитического хрома от примесей наиболее широкое применение получила обработка хрома в сухом очищенном водороде. В процессе рафинирования из металла удаляется главным образом кислород, несколько понижается содержание азота и других металлических и неметаллических примесей, особенно элементов, имеющих высокое давление паров. Рафинирование электролитического хрома проводится длительным нагревом при 1300—1500 °C в условиях непрерывного притока водорода. Глубокую очистку хрома можно осуществлять также вакуумной дистилляцией с конденсацией паров на холодной поверхности.

Наиболее чистый хром для лабораторных исследований получают иодидным методом. Этот процесс основан на образовании летучих

иодидов хрома (при 700—900 °С) и их диссоциации на нагретой поверхности (при 1000—1100 °С). Металлический хром после иодидного рафинирования пластичен в литом состоянии (удлинение при растяжении 9—18 %). Согласно ГОСТ 5905—79 производится пять марок хрома алюминотермическим способом, предназначенных для легирования специальных сталей и сплавов:

Марка	Примеси, не более							
	Cr, не менее	Si	Al	Fe	C	S	P	Cu
X99А	99,0	0,3	0,2	0,6	0,03	0,02	0,02	0,01
X99Б	99,0	0,3	0,5	0,6	0,03	0,02	0,02	0,01
X98,5	98,5	0,4	0,5	0,6	0,03	0,02	0,02	0,02
X98	98,0	0,5	0,7	0,8	0,04	0,03	0,03	0,04
X97	97,0	0,5	1,5	1,2	0,05	0,04	0,03	0,05

Продолжение табл.

Марка	Примеси, не более							
	As	Bi	Sb	Zn	Pb	Sn	Co	N
X99А	0,01	0,0005	0,008	0,006	0,0008	0,004	0,005	0,04
X99Б	0,01	0,0005	0,008	0,006	0,0008	0,004	—	0,05
X98,5	0,01	0,0005	0,008	0,01	0,001	0,004	—	—
X98	—	—	—	—	—	—	—	—
X97	—	—	—	—	—	—	—	—

Хром металлический упаковывают в стальные барабаны по ГОСТ 5044—79; барабаны должны быть окрашены в серый цвет.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер хрома 24, атомная масса 51,996 а. е. м., атомный объем $7,23 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Атомный (металлический) радиус хрома 0,128 нм, ковалентный 0,118 нм. Электронная конфигурация внешних оболочек $3d^5 4s^1$. Электроотрицательность 1,6. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 6,746; 16,49; 31. При атмосферном давлении хром обладает о. ц. к. решеткой, при комнатной температуре $a=0,2884$ нм. Энергия кристаллической решетки 337,5 мкДж/кмоль.

Хром существует в виде четырех стабильных изотопов с массовыми числами 50; 52; 53; 54, процентное содержание которых соответственно $4,31 \pm 0,04$; $83,76 \pm 0,14$; $9,55 \pm 0,09$; $2,38 \pm 0,02$. Известны также радиоактивные изотопы хрома с массовыми числами 46, 47, 48, 49, 51, 55, период полураспада которых соответственно равен 1,1 с, 0,4 с, 1 сут, 2520 с, 28 сут, 210 с соответственно. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $3,1 \cdot 10^{-28}$ м².

Плотность. Плотность хрома, вычисленная по периоду о. ц. к. решетки, приведенному выше, составляет $7,194 \text{ Мг/м}^3$. Плотность пикнометрическая несколько ниже: $7,16 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ и электрическое сопротивление ρ в зависимости от температуры.

$T, \text{ К}$	$\sigma, \text{ МСм/м}$	$\rho, \text{ мКОм} \cdot \text{ м}$	$T, \text{ К}$	$\sigma, \text{ МСм/м}$	$\rho, \text{ мКОм} \cdot \text{ м}$
200	9,1	0,110	1100	1,86	0,540
300	6,67	0,150	1300	1,54	0,650
500	4,17	0,240	1500	1,32	0,760
700	3,03	0,330	1800	1,07	0,940
900	2,33	0,430			

Температурный коэффициент электрического сопротивления хрома $\alpha \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$ в зависимости от температурного интервала:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$
233—323	6,21	293—873	3,57	293—1573	4,54
323—373	3,04	293—973	3,64	293—1673	4,69
293—373	3,01	293—1073	3,71	293—1773	4,82
293—473	3,15	293—1173	3,84	293—1873	4,92
293—573	3,19	293—1273	4,01	293—1973	5,04
293—673	3,34	293—1373	4,16	293—2073	5,24
293—773	3,47	293—1473	4,35		

До температуры $0,08 \text{ К}$ у хрома не обнаружена сверхпроводимость.

В термопаре хром — платина хром проявляет положительную т. э. д. с. по отношению к платине при температурах выше 293 К . Абсолютный коэффициент т. э. д. с. e претерпевает резкое изменение около 313 К . Т. э. д. с. пары хром — платина при 373 К достигает $2,5 \text{ мВ}$. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = +3,63 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Магнитная восприимчивость χ хрома возрастает с ростом температуры. При 273 К она составляет $+3,5 \cdot 10^{-9}$, а при 1713 К $+4,3 \cdot 10^{-9}$. Температура Нееля для хрома $T_N = 312 \text{ К}$; ниже этой температуры хром переходит из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Работа выхода электронов $\phi = 4,58 \text{ эВ}$ для поликристаллического материала. Работа выхода для грани монокристалла (111) равна $3,88 \text{ эВ}$, для грани (110) $\phi = 4,70 \text{ эВ}$, для грани (112) $\phi = 4,05 \text{ эВ}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 1877 \pm 15 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 2200 \text{ }^\circ\text{С}$ при давлении $0,1013 \text{ МПа}$; характеристическая температура хрома $\theta_D = 357 \text{ К}$. Удельная теплота плавления хрома $\Delta H_{\text{пл}}$, отнесенная к 298 К , равна $265,65 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплота испарения хрома $\Delta H_{\text{исп}} = 1798 \text{ кДж/кг}$.

Удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$, отнесенная к 298 К, равна 7631,4 кДж/кг. Удельная теплоемкость c_p хрома в зависимости от температуры:

T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot K)$
56,1	51	93,2	170	274,0	438	1173	627
59,5	60,5	96,1	180	281,5	441	1223	636
61,1	65,2	105,8	211	291,1	446	1273	653
63,5	68,5	123,1	243	293	474	1323	669
66,9	83,8	141,6	299	823	569	1373	694
68,0	87,5	162,9	336	873	577	1423	736
72,4	101	181,6	362	923	586	1473	820
74,2	109,2	200,1	387	973	594	1523	900
81,6	132,5	222,1	405	1023	602	1573	1067
84,8	142,9	244,1	422	1073	611	1623	1381
				1123	619	1673	1130

Электронная теплоемкость хрома $c_p^{\text{эл}} = [1,4 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot K^2)] \cdot T$. Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot K)$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot K)$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot K)$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot K)$
10	335,0	150	150,5	720	73,7	1400	60,0
20	586,0	293	88,6	1000	69,15	1600	52,7
50	326,1	470	83,8	1200	62,85		

Температурный коэффициент линейного расширения α хрома в значительной степени зависит от чистоты материала: чем ниже степень чистоты, тем больше α . В интервале 283—305,5 К среднее значение $\alpha = 4,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$; в интервале 305,5—333 К среднее значение $\alpha = 7,47 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. При ~ 311 К наблюдается аномалия в изменении α , значения которого достигают минимума, равного $3,36 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Молярная энтропия хрома s° Дж/(моль·К) в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	23,8	36,8	56,5	70,8	82,6	98,9

Поверхностное натяжение σ жидкого хрома при температуре, близкой к кристаллизации, $\sigma = 1590 \text{ мН}/\text{м}^2$. Поверхностная энергия хрома вдоль грани (110) $\nu = 1378 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Энергия дефекта упаковки $300 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Давление пара p хрома в зависимости от температуры:

T, K	1560	1600	1650	1700	1750	1800
$p, \text{Па}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$	$3,26 \cdot 10^{-1}$	$8,36 \cdot 10^{-1}$	2,03	4,68	10,3

При температуре плавления $p = 9,9 \cdot 10^2 \text{ Па}$.

Параметры самодиффузии хрома в интервале 1323—1673 К: предэкспоненциальный множитель $D_0 = 6,47 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; энергия активации $E = 247,86 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Параметры взаимной диффузии некоторых элементов в хроме:

Диффундирующий элемент	T, K	$D_0, m^2/c$	$E, кДж/моль$	Образующаяся фаза*
C	1073—1773	$8,3 \cdot 10^{-7}$	117,23	Тв. р.
N	773—1173	$14,8 \cdot 10^{-4}$	13,63	CrN
N	413—453	$1,6 \cdot 10^{-6}$	115	Тв. р.
Si	1173—1973	$3,92 \cdot 10^{-4}$	95,29	CrSi ₂
Ni	1143—1443	$3,5 \cdot 10^{-8}$	190,92	Тв. р.
Mo	1373—1673	$2,7 \cdot 10^{-7}$	242,83	Тв. р.

* Тв. р. — твердый раствор.

Оптические. Излучательная способность (интегральный коэффициент излучения ϵ_T):

ϵ_T^*	T, K	ϵ_T^*	T, K	ϵ_T^*	T, K
0,050**	363	0,076	573	0,293	944
0,052	390	0,093	677	0,396	1012
0,057	473	0,133	836	0,608	1220

* Гладкая поверхность. ** Неокисленный.

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны:

λ, nm	300	500	1000	4000
$n_D, \%$	67	70	63	88

Показатель преломления n :

λ, nm	n	λ, nm	n	λ, nm	n	λ, nm	n
253	0,74	500	2,45	800	3,7	2000	3,90
302	0,70	600	3,20	900	3,70	4000	3,40
400	1,40	700	3,40	1000	3,85	6000	4,80

Показатель поглощения χ :

λ, nm	χ	λ, nm	χ	λ, nm	χ	λ, nm	χ
253	2,70	700	5,10	4000	13,0	12 000	41,0
302	3,10	800	5,10	6000	19,2	14 000	47,2
400	4,15	900	5,20	8000	25,3	16 000	51,4
500	5,05	1000	5,30	10 000	34,0	18 000	57,2
600	5,05	2000	6,20				

Механические свойства

Механические свойства при комнатной температуре иодидного хрома после обработки давлением и рекристаллизационного отжига при 815 °С (содержание примесей внедрения 0,005 % О, 0,001 % N): $\sigma_B = 410$ МПа; $\sigma_{0,2} = 360$ МПа; $\delta = 44$ %; $\psi = 78$ %; $HV = 1060$ МПа.

При повышении температуры прочностные характеристики снижаются (хром технической чистоты) и составляют:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$HV, \text{МПа}$
300	193	141	3	31,4	—
400	224	—	51	89	687
500	278	—	30	75	—
600	242	187	42	81	667
700	203	—	33	85	—
800	179	167	47	92	—

Повышение временного сопротивления σ_B в интервале температур 400--600 °С можно объяснить деформационным старением, развивающимся под действием приложенного напряжения, и присутствием примесей внедрения.

Модуль нормальной упругости E иодидного хрома, определенный при растяжении, в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$...	20	200	400	600	800
$E, \text{ГПа}$..	288,1	288,1	276	268	247

На кривых температурной зависимости модуль нормальной упругости при 40 °С имеет ярко выраженный минимум.

Сжимаемость хрома при 30 °С $\kappa = 0,9 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. Скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$ при сжатии (напряжение 30,4 МПа, $t = 1000$ °С) составляет $1,25 \cdot 10^{-5}$ %/с, при растяжении (напряжение 46,4 МПа, $t = 950$ °С) 0,88 %/с.

Хром обладает достаточной стойкостью к термоциклированию. Так, клиновидные образцы чистого хрома выдерживают без разрушения 625 теплосмен в интервале 1100—70 °С; выдержка при каждой температуре цикла 30 с. Микротвердость алюминотермического хрома при 20 °С составляет $H_\mu = 1420$ МПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Cr} - 2e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ $\varphi_0 = -0,913$ В, а реакции $\text{Cr} - 3e \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ $\varphi_0 = -0,71$ В. В соединениях хром проявляет степени окисления +2, +3, +6, реже +4, +5, +1.

При нормальной температуре хром химически устойчив; почти не окисляется на воздухе, даже в присутствии влаги. При нагреве окисление протекает только на поверхности. Некоторые кислоты, например концентрированная азотная, фосфорная, хлорноватая, хлорная, образуют на хrome окисную пленку, приводя к его пассивации. В этом состоянии хром обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью и на него не действуют разбавленные минеральные кислоты. Хром является электроотрицательным по отношению к наиболее практически важным металлам и сплавам, и если он с ними образует гальванопару, то ускоряет их коррозию.

Скорость коррозии электроосажденного хрома в различных кислотах при 12 и 58 °С:

Кислота	Скорость коррозии, мм/год, при температуре, °С	
	12	58
Азотная, 10 %-ная	0,000	0,3048
Азотная, 100 %-ная дымящая	0,000	0,1270
Лимонная, 10 %-ная	0,000	0,1778
Плавиковая, 10 %-ная	25,400	—
Серная, 10 %-ная	0,2794	254,000
Уксусная, 10 %-ная	0,000	0,3810
Фосфорная, 10 %-ная	0,0254	0,8636
» 85 %-ная	0,000	0,0508
Хлорная, 10 %-ная	0,0254	1,0668
Щавелевая	0,000	0,0254

Электролитически осажденный хром содержит большое количество растворенного водорода — до ~5 % (ат.). В данной системе возможно образование CrH (1,9 % Н), CrH_2 (3,73 % Н) или CrH_3 (5,49 % Н), которые обладают низкой термической стабильностью и легко разлагаются при незначительном нагревании. Теплота растворения водорода в твердом хrome при 797—1097 °С составляет 105 кДж/моль H_2 , теплота образования CrH_2 $\Delta H_{\text{обр}} = 15,900$ кДж/моль. Растворимость кислорода в твердом хrome при 1347 °С составляет 0,03 % и снижается при понижении температуры. Наиболее распространенным оксидом хрома является Cr_2O_3 (31,6 % О), представляющий собой тугоплавкое вещество зеленого цвета (зеленый хром), применяемое для приготовления клеевой и масляной красок. Высший оксид хрома CrO_3 — темно-красные игольчатые кристаллы представляет собой хромовый ангидрид, хорошо растворим в воде.

С азотом хром образует прочные нитриды Cr_2N (11,87 % Н) и CrN (21,22 % Н). CrN весьма стоек в химическом отношении, не поддается действию воды на холоду и при нагреве, не растворяется в щелочах, практически не растворяется в кислотах, в том числе в царской водке.

Ценными свойствами обладают карбиды хрома. Карбид Cr_{23}C_6 имеет плотность 7 Мг/м³, г. ц. к. решетку с периодом $a = 1,0638$ нм; температура плавления 1520 °С. Теплота образования Cr_{23}C_6 в стандартных условиях $\Delta H_{\text{обр}} = 209,40$ кДж/моль.

Карбид Cr_7C_3 имеет гексагональную решетку ($a = 1,401$ нм, $c = 0,4532$ нм). Теплота образования карбида $\Delta H_{\text{обр}} = 177,96$ кДж/моль. Плотность 6,9 Мг/м³, температура плавления 1780 °С.

Карбид Cr_3C_2 кристаллизуется в орторомбической системе, $a = 0,2821$ нм, $b = 0,553$ нм, $c = 1,147$ нм; температура плавления 2168 К, плотность 6,7 Мг/м³. Теплота образования при нормальных условиях $\Delta H_{\text{обр}} = 87,95$ кДж/моль. Временное сопротивление σ_b при 900 °С и выдержке 10 ч равно 49,05 МПа, а при 1000 °С и выдержке 100 ч 16,6 МПа.

С серой хром образует сульфиды CrS (38,1 % S), Cr_2S_3 (47,9 % S) и Cr_3S_4 (45,1 % S). Сульфид CrS неустойчив при комнатной температуре и распадается с выделением чистого хрома.

Ближайшими аналогами хрома являются молибден и вольфрам, с которыми он образует непрерывные твердые растворы. По мере увели-

чения различия в физико-химических свойствах хрома и взаимодействующего с ним элемента растворимость уменьшается, а в пределе отсутствует. Элементы IA подгруппы — литий, натрий, калий, рубидий и цезий — при обычных условиях с хромом не взаимодействуют из-за большого различия в размерах атомных диаметров. Золото, медь и серебро крайне ограниченно растворимы в хrome. Бериллий образует с хромом ограниченные твердые растворы с переменной по температуре растворимостью, а также металлическое соединение CrBe_2 . Сведения о взаимодействии хрома с магнием, кальцием, стронцием и барием отсутствуют. Возможность образования твердых растворов этих элементов в хrome крайне ограничена из-за большого различия в величинах атомного диаметра хрома и указанных элементов.

Крайне слабо выражена также склонность хрома к взаимодействию с металлами IIB подгруппы — цинком, кадмием и ртутью. С элементами IIIA подгруппы — иттрием и лантаном — хром образует ограниченные твердые растворы и металлические соединения — бориды и алюминиды; некоторые из них, например CrB , представляют практический интерес при разработке сплавов с особыми свойствами. С элементами IVA подгруппы — титаном, цирконием и гафнием — хром образует ограниченные твердые растворы и металлические соединения типа AB_2 , относящиеся по своей кристаллохимической природе к фазам Лавеса. Эти фазы TiCr_2 , ZrCr_2 , HfCr_2 имеют при комнатной температуре структуру типа MgCu_2 , а при нагреве претерпевают полнморфное превращение $\text{MgCu}_2 \rightarrow \text{MgZn}_2$. С кремнием хром образует силициды: Cr_3Si , Cr_3Si_2 , Cr_5Si_3 , CrSi , CrSi_2 . В отличие от силицидов молибдена и вольфрама силициды хрома не образуют прочных и жаростойких пленок, предохраняющих сплав от газовой коррозии.

С элементами VA подгруппы хром взаимодействует по-разному. С ванадием хром образует непрерывные твердые растворы, а с ниобием и танталом — металлические соединения типа фаз Лавеса — NbCr_2 и TaCr_2 . С марганцем и рением взаимодействие хрома практически одинаково — образуются ограниченные твердые растворы большой протяженности со стороны хрома и промежуточные соединения типа σ -фазы. С элементами VIII группы хром образует ограниченные твердые растворы, а с некоторыми из них (кобальтом, железом, платиной, палладием, иридием и рутением), кроме того, металлические соединения. Металлические соединения хрома с платиной, иридием, рутением имеют кристаллическую решетку типа β -вольфрама. В системах хром — железо и хром — кобальт существует σ -фаза, способствующая повышению твердости и охрупчиванию сплавов.

Технологические свойства

Хром технической чистоты при комнатной температуре хрупок и приобретает пластичность лишь при нагреве выше $200\text{--}225^\circ\text{C}$. Хром относится к группе хладноломких металлов, пластичность которых резко падает при снижении температуры.

Области применения

Хром широко применяется в металлургии, главным образом в качестве легирующей добавки к сталям различного назначения. Добавка до 3% Cr к обычным углеродистым сталям значительно повышает их механические свойства. Стали с содержанием 5—6% Cr отличаются повышенным сопротивлением коррозии. При содержании хрома более 10% стали обладают высокой коррозионной стойкостью (нержавеющие). Хром в качестве легирующей добавки входит также в состав

жаропрочных сплавов на основе никеля и кобальта. Сплавов на основе хрома не существует. Большое количество чистого хрома используется в гальванотехнике; хромирование является надежным средством борьбы с коррозией. Хромовые покрытия, помимо высокой коррозионной стойкости, обладают также высоким сопротивлением истиранию.

Хром в виде соединений используется при производстве огнеупорных материалов и пигментов.

6.7. МОЛИБДЕН [1—35, 48, 162, 163, 165, 250—262]

Общие сведения и методы получения

Молибден (Mo) — металл серо-стального цвета в компактном состоянии и темно-серого в диспергированном. Название получил от греческого *molybdos* (свинец) из-за внешнего сходства минералов молибденита и свинцового блеска (галенита). В 1778 г. шведский химик Шееле выделил молибденовую кислоту, а в 1781 г. его соотечественник Гьельм получил чистый металл путем восстановления триоксида молибдена углеродом. Молибден более высокой чистоты получен Берцелиусом, использовавшим в качестве восстановителя водород. Промышленное производство молибдена относится к началу XX в., когда была разработана технология получения металла в компактном виде методами порошковой металлургии.

Молибден — мало распространенный элемент. Среднее содержание его в земной коре 0,0003 % (по массе). Известно около 20 минералов молибдена. Из них промышленное значение имеют четыре: молибденит MoS_2 , повеллит CaMoO_4 , молибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и вульфенит PbMoO_4 . В рассеянном состоянии молибден находится в лимоните и некоторых сульфидных минералах, например в халькопирите. Из перечисленных минералов самый распространенный и наиболее важный для производства молибденит MoS_2 .

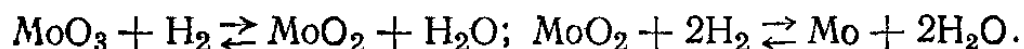
Для обогащения молибденсодержащих руд используют флотацию, которая позволяет отделить молибденит от пустой породы и сопутствующих минералов. Как доводочную операцию для отделения железа иногда применяют магнитное обогащение. Очень ограниченно используется гравитационное обогащение. Исходным сырьем для производства ферромolibденита и химических соединений [оксида (III) молибдена, парамолибдата аммония, молибдата натрия и молибдата кальция] служат молибденовые концентраты; требования к ним приведены ниже:

Марка	Mo, %, не менее	Примеси, %, не более				
		P	As	Cu	SiO ₂	Sn
КМ1	50	0,07	0,07	0,5	5,0	0,07
КМ2	48	0,07	0,07	1,0	7,0	0,07
КМ3	47	0,15	0,07	2,0	9,0	0,07

Металлический молибден получают окислительным обжигом молибденовых концентратов или гидрометаллургическими методами: разложение концентратов азотной кислотой, окисление молибденита кислородом под давлением в щелочном растворе, обработка концентрата щелочным раствором гипохлорита натрия. Одно из существенных преимуществ чисто гидрометаллургических схем — отсутствие выбросов в атмосферу газов, содержащих серу, которые выделяются при окисли-

тельном обжиге. Гидрометаллургические методы разложения концентратов и промпродуктов удобно сочетать с последующим извлечением молибдена (и рения) экстракцией органическими растворителями и ионообменной сорбцией.

Основной промышленный способ получения металлического молибдена — двухстадийное восстановление триоксида молибдена водородом:



Режимы восстановления определяют зернистость получаемого металлического порошка.

Молибденовый порошок высокой чистоты может быть получен осаждением из газовой фазы из легколетучих высших галогенидов молибдена MoCl_5 и MoF_6 , которые легко очищаются перегонкой. Галогениды могут быть восстановлены до металлического молибдена водородом.

Молибден можно получать электролизом (фосфатные и боратные ванны, бескислородные галогенидные ванны, электролитическое рафинирование).

Основные стадии технологии производства компактного молибдена в виде штабиков или брикетов:

1) прессование порошка в заготовку прямоугольного сечения в стальных разъемных прессформах;

2) предварительное спекание при 1000—1100 °С в атмосфере водорода в муфельных электрических печах;

3) высокотемпературное спекание (сварка) при 2200—2400 °С в атмосфере водорода; нагрев осуществляется электрическим током; разработана также технология вакуумного спекания молибдена в вакуумных печах косвенного нагрева с графитовыми нагревателями

Для получения крупных и профилированных заготовок используют метод гидростатического прессования, обеспечивающий однородную плотность.

В соответствии с ТУ 48-19-316—80 молибденовый порошок не должен содержать посторонних включений, а химический состав его должен соответствовать следующим нормам, % (по массе): $\geq 99,5$ Mo; $\leq 0,014$ Fe; $\leq 0,005$ Al; $\leq 0,005$ Ni; $\leq 0,005$ Si; $\leq 0,003$ Mg; $\leq 0,015$ Na; $\leq 0,05$ K; $\leq 0,007$ Ca; $\leq 0,4$ W; $\leq 0,3$ ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Гранулометрический состав: содержание зерен размером до 5 мкм — не менее 92 %.

Молибденовый порошок упаковывают в банки из белой жести. Хранят порошок в упаковке в сухом закрытом помещении, не содержащем паров кислот, щелочей и других активных реагентов.

Молибденовые штабики для металлургических целей выпускают по ТУ 48-19-73—78 трех марок.

Характеристика молибденовых штабиков:

Марка	Область применения	Размеры, мм, не менее	
		сторона сечения	длина
МШ-В	Для основы сплавов	15	500
МШ-1	То же	15	400
МШ-2	Для легирования	15	400

Химический состав молибденовых штабиков:

Примесь	Допустимые содержания примесей, % (по массе)			Примесь	Допустимые содержания примесей, % (по массе)		
	МШ-В	МШ-1	МШ-2		МШ-В	МШ-1	МШ-2
Mg	0,001	0,002	0,002	Si	0,003	0,003	0,0014
C	0,004	0,005	0,02	Ni	0,002	0,002	0,005
Al	0,001	0,004	0,004	O ₂	0,005	0,01	Не оговаривается
Fe	0,012	0,014	0,014				

Штабики всех марок упаковывают в плотные дощатые ящики, обитые стальной лентой. Хранение производят в упаковке в сухом отапливаемом помещении. Срок хранения 5 лет.

Предусмотрен выпуск молибденового порошка и штабиков повышенной чистоты марок МШЧ-1, МШЧ-2, МПЧ. Во всех марках допустимое содержание молибдена не менее 99,77 %, допустимое содержание примесей, не более: 0,005 % Fe; 0,01 % Al; 0,03 % Si; 0,01 % Mg; 0,005 (МШЧ-1 и МШЧ-2) или 0,009 (МПЧ) % C; 0,004 % S; 0,004 % P; 0,001 % As; 0,0001 % Sn; 0,0001 % Pb; 0,0001 % Cd; 0,0001 % Bi; 0,001 % Cu; 0,001 % Zn; 0,2 % W; 0,004 % O₂, а в марках МШЧ-1 и МШЧ-2 также 0,002 % N₂ и 0,001 % H₂.

Дополнительными химическими и физико-химическими методами содержание отдельных металлических примесей и примесей внедрения может быть снижено на 1—3 порядка и более.

Молибденовые штабики при необходимости перерабатывают методами пластической деформации на листы, ленту, прутки, проволоку.

Для повышения степени чистоты и получения крупных заготовок молибдена массой до 2 т применяют вакуумную плавку в дуговых и электронно-лучевых печах. Получаемые слитки характеризуются крупнокристаллической структурой. Для измельчения структуры литых заготовок используют модификаторы, а также гарниссажную дуговую плавку с разливкой металла в изложницы.

В результате дуговой вакуумной плавки с раскислением (C, Ti, Zr, Hf) содержание газовых примесей в молибдене снижается ориентировочно до следующих пределов, %: кислород — 10^{-3} — 10^{-4} ; водород — 1 — $2 \cdot 10^{-5}$; азот — 10^{-3} — 10^{-4} . Одновременно снижается содержание легколетучих металлических примесей.

Химический состав порошка, штабиков и слитков молибдена дуговой плавки, % (по массе):

Примесь	Порошок	Штабик	Слиток	Примесь	Порошок	Штабик	Слиток
Sn	0,0001	0,0001	0,0001	Zn	0,0004	0,0004	0,0004
Pb	0,0001	0,00007	0,00006	Mg	0,0010	0,0010	0,0005
Cd	0,0001	0,0001	0,0001	Al	0,0017	0,0012	0,0005
Bi	0,0001	0,0001	0,0001	Si	0,005	0,003	0,0013
Cu	0,007	0,0014	0,0006	Fe	0,02	0,017	0,002
Sb	0,0001	0,0001	0,0001				

Электронно-лучевая плавка обеспечивает получение молибденовых слитков диаметром до 300 мм и больше. В результате такой плавки значительно снижается концентрация кислорода, азота, углерода, кремния, железа, меди, марганца, никеля, кобальта.

Химический состав порошка и слитков молибдена электронно-лучевой плавки, % (по массе):

Примесь	Порошок		Слиток		Примесь	Порошок		Слиток	
Fe	0,01—0,02		0,001		W	0,03		0,03	
SiO ₂	0,005		0,001		O ₂	0,08—0,12		0,0013—0,0018	
Cr ₂ O ₃	0,002		0,001		N ₂	0,001		0,0008—0,0010	
Al ₂ O ₃	0,005		0,001		C	0,014		0,006	
Ca	0,009		0,002		H ₂	—		0,0005	

Молибден производят также в высокочистом и монокристаллическом состояниях. Освоен выпуск монокристаллов молибдена диаметром до 30 мм и длиной до 500 мм (ТУ 48-42-25—70) методом электронно-лучевой зонной плавки. Содержание примесей внедрения в монокристаллах молибдена, полученных такой плавкой, % (по массе): 0,0008 O₂; 0,0004 H₂; 0,0006 N₂, 0,001 C.

Содержание металлических примесей в монокристаллах молибдена после зонной плавки (спектральный анализ):

Примесь	Распределение примесей $C \cdot 10^4$, %					Чувствительность анализа $\times 10^{-4}$, %
	в исходном материале	по зонам				
		I	II	III	конечной	
Si	20	25	23	10	20	2
Fe	40	1	1	1	1	0,5
Cu	40	11	8	11	1	0,4
Cr	10	20	20	20	20	10
Mn	—	2	2	2	7	2
Ni	70	1	1	1	1	1
Co	10	2	2	2	3	1

Методом плазменно-дуговой плавки можно получать монокристаллы молибдена диаметром до 60 мм и массой более 10 кг. Метод обеспечивает эффективную очистку от примесей внедрения, особенно от углерода [$\sim 0,0001$ % (по массе)] и металлических примесей.

Крупные монокристаллы молибдена могут использоваться как исходные заготовки для переработки на различные полуфабрикаты — прутки, проволоку, ленту, лист и т. д.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 42, атомная масса 95,94 а. е. м., атомный объем $9,42 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус для координацион-

ного числа $8 - 0,139$ нм. Ионный радиус $Mo^{4+} 0,068$ нм, $Mo^{6+} 0,065$ нм. Электронная конфигурация внешних оболочек: $4s^2p^6d^5s^1$. Потенциалы ионизации молибдена I (эВ): 7,29; 15,17; 27,00. Электроотрицательность $Mo^{4+} 1,6$; $Mo^{6+} 2,1$.

Молибден имеет о. ц. к. решетку. Энергия кристаллической решетки 652 мкДж/кмоль. Полиморфных превращений не обнаружено. Значения периода кристаллической решетки молибдена в значительной степени определяются содержанием примесей внедрения, особенно углерода.

Значения периода решетки молибдена разной степени чистоты при 20 °С, определенные прецизионными методами:

Метод получения и вид молибдена	Чистота, %	Примеси, %	Период решетки a , нм	Вероятная ошибка
Восстановление порошка MoO_3 в сухом водороде	99,5	—	0,314734	$\pm 0,00004$
Порошок высокой чистоты	—	0,0015Fe 0,005Si	0,314672	$\pm 0,00006$
Промышленный	99,9	0,012C <0,02Ni <0,10O	0,31474	$\pm 0,0003$
Электролиз расплавленной соли	—	—	0,31472	—
Металлокерамический промышленный штабик .	—	0,004— 0,01C; 0,008— 0,01O; 0,005N	0,31468	$\pm 0,0002$
Дуговая вакуумная плавка	—	0,005O; 0,005N	0,31468	$\pm 0,002$
Порошок высокой чистоты	—	—	0,314700	$\pm 0,00001$
Промышленный	99,95	—	0,314696	$\pm 0,00003$

Более низкое значение периода решетки (0,3146 нм) было получено на образцах молибдена, очищенного электронно-лучевой зонной плавкой.

Период кристаллической решетки в зависимости от температуры:

T , К	a , нм	T , К	a , нм	T , К	a , нм
1126	0,31621	1510	0,31706	1968	0,31832
1162	0,31623	1639	0,31738	2073	0,3187
1327	0,31668	1819	0,31782		

Изотопный состав природного молибдена:

Массовое число	92	94	95	96
Содержание в природной смеси, %	15,86	9,12	15,7	16,5

Продолжение :

Массовое число	97	98	100
Содержание в природной смеси, %	9,45	23,75	9,62

Радиоактивные изотопы молибдена:

Мас-совое число	Период полураспада	Тип распада	Мас-совое число	Период полураспада	Тип распада
88	27 мин	β^+	99	2,8 сут	β^-
89	7,1 мин	β^+	101	14,6 мин	β^-
90	$5,7 \pm 2$ ч	β^+ , K-з	102	12 мии	β^-
91	$15,5 \pm 0,5$ мин	β^+	103	70 с	β^-
93	$3 \cdot 10^8$ лет	K-з	104	1,6 мин	β^-
			105	42 с	β^-

Примечание: β^- — электрон, β^+ — позитрон; K-з — K-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ($2,4 \pm \pm 0,2$) $\cdot 10^{-28}$ м².

Работа выхода электронов поликристаллического молибдена $\varphi = 4,29$ эВ. Анизотропия работы выхода монокристаллического молибдена φ .

(hkl)	(110)	(112)	(100)	(111)	(114)	(116)
φ , эВ	4,95	4,60	4,35	4,14	4,18	4,02

Плотность. Плотность молибдена, определенная рентгенографическим методом $\rho = 10,218$ Мг/м³, пикнометрическим 10,200 Мг/м³. Экспериментальные значения плотности молибдена в зависимости от метода получения Мг/м³:

	ρ , Мг/м ³
Порошок	10,28
Спеченный	9,6—10
Литой вакуумной плавки	10,17—10,20
Спеченный деформированный	10,20
Вакуумной плавки, деформированный	10,22

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление поликристаллического молибдена технической чистоты при 293 К $\rho = 0,0570 \div 0,0578$ мкОм·м, высокочистого монокристаллического молибдена при той же температуре $\rho = 0,05$ мкОм·м; для монокристаллов молибдена чистотой 99,99 % при 4,2 К $\rho = 0,045 \div 0,102$ нОм·м, а отношение $\rho_{293\text{ К}} / \rho_{4,2\text{ К}} = 1000$. Сочетанием химических и физико-химических методов очистки получены высокочистые монокристаллы молибдена с

$\rho_{293\text{ К}}/\rho_{4,2\text{ К}}$ до 100000 и более; $\rho_{293\text{ К}}/\rho_{4,2\text{ К}}$ для полнокристаллического молибдена технической чистоты составляет 10—100, а при дуговой вакуумной плавке может быть увеличено до 1000. В пределах достигнутой точности измерений анизотропии электросопротивления монокристаллов молибдена не обнаружено.

Удельное электрическое сопротивление деформированного молибдена на 10—15 % выше, чем отожженного.

Малые добавки титана и циркония до ~0,5 % (по массе) в сумме приводят к увеличению удельного электрического сопротивления молибдена при комнатной температуре до 10—15 %.

Удельное электрическое сопротивление и электрическая проводимость молибдена (чистотой 99,97 %) в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	$\sigma, \text{ МСм/м}$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	$\sigma, \text{ МСм/м}$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	$\sigma, \text{ МСм/м}$
13	0,005	200	900	0,21	4,77	2200	0,592	—
100	0,008	125	1100	0,27	3,71	2400	0,655	—
200	0,030	33,4	1300	0,34	2,95	2600	0,718	—
300	0,050	20,0	1500	0,40	2,50	2800	0,782	—
500	0,10	10,0	1800	0,51	1,97	2895	0,814	—
700	0,15	6,67	2000	0,531	—			

Температурный коэффициент электросопротивления: при 273 К $\alpha = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, в интервале 273—293 К $\alpha = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. В области температур от комнатной до 2400 К электросопротивление монокристаллов молибдена на 2—3 % ниже электросопротивления поликристаллической проволоки.

Изменение электросопротивления при плавлении ($\rho_{ж}/\rho_{тв}$) = 1,23

Температура перехода в сверхпроводящее состояние, определенная на массивных образцах, $T_c = 0,9 \div 0,98 \text{ К}$, на тонких пленках, $T_c = 4 \div 6,7 \text{ К}$.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние для монокристаллов молибдена изотропна, а критическая величина напряженности магнитного поля анизотропна (по аналогии с данными для монокристаллов ванадия, ниобия и тантала).

Значение абсолютного коэффициента т. э. д. с. молибдена e в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	300	500	700	1000	1400	2000	2400
$e, \text{ мкВ/К}$	—5,57	11,12	14,94	17,16	14,94	6,67	2,87

Т. э. д. с. молибдена по отношению к платине при температуре горячего спая 373,16 К $E = +1,450 \text{ мВ}$; температурная зависимость $E_{\text{Мо—Pt}}$ в температурном интервале 700—1500 К выражается уравнением: $E_{\text{Мо—Pt}} = -6269 + 10,95 T + 0,015 T^2 - 1,7 \cdot 10^{-6} T^3$.

У неотожженных монокристаллов молибдена выявлена незначительная анизотропия т. э. д. с. Монокристаллические прутки с ориентацией [100] в паре с платиной при 373 К развивают т. э. д. с. на 0,11 мВ большую, чем прутки, ориентированные вдоль [110]. Высокотемпературный отжиг при 2273 К устраняет анизотропию т. э. д. с.

Вторично-эмиссионные свойства монокристаллов.

(hkl)	σ_{\max}	E_{pm} , кэВ	δ_{\max}	E'_{pm} , кэВ	η_{\max}	E''_{pm} , кэВ
(100)	1,52; 1,58	0,350—0,400	1,10	0,350	0,45	1,300—1,600
(111)	1,45; 1,40	0,350 и 0,510	1,14	0,360	0,42	1,200—1,500
(110)	1,35	0,440—0,460	1,02	0,360	0,43	2,500—3,000
(112)	1,14	0,720—0,760	0,88	0,520— 0,560	0,35	1,680—1,720
(102)	1,25	0,550	—	—	0,27	0,800—1,200
Поли- кристалл	1,27; 1,28	0,400	0,99	0,370	0,38	—

Примечание: σ_{\max} — максимальное значение коэффициента вторичной эмиссии; δ_{\max} — максимальное значение коэффициента истинно вторичной эмиссии; η_{\max} — максимальное значение коэффициента неупругого отражения; E_{pm} , E'_{pm} , E''_{pm} — ускоряющее напряжение первичных электронов.

Постоянная Холла $R = 1,8 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл; в интервале 293—800 К практически не зависит от температуры.

Магнитная восприимчивость χ в зависимости от температуры:

T , К	14,2	20,4	62,8	298	2098
$\chi \cdot 10^9$	+1,82	+1,555	+1,13	+0,93	+1,11

Для молибдена чистотой 99,5 % в интервале 873—2070 К $(1/\chi) \times (d\chi/dT) = 0,88 \cdot 10^{-9}$ К⁻¹.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 2622$ °С, температура кипения $t_{кип} = 4804$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 445$ К при низких температурах, $\theta_D = 380$ К при высоких температурах. Удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 382$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{исп} = 6191$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при абсолютном нуле $\Delta H_{субл} = 6754$ кДж/кг, а при 298 К 6870 кДж/кг.

Давление пара p :

T , К	1950	2050	2200
p , Па	$96,72 \cdot 10^{-7}$	$74,75 \cdot 10^{-6}$	$11,38 \cdot 10^{-4}$

Продолжение

T , К	2300	2400
p , Па	$57,0 \cdot 10^{-4}$	$25,0 \cdot 10^{-3}$

Давление пара p жидкого молибдена:

T , К	3000	3330	3750	4300	4580	4810	5077
$p \cdot 10^{-5}$, Па	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,25	0,50	1,0

Давление пара молибдена при температуре плавления $p = 3,47$ Па. Термодинамические свойства (энтальпия J , молярная энтропия s° и приведенный термодинамический потенциал Φ_T) в твердом состоянии:

T, K	$J, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$
298	0	28,5	28,5
400	2,489	35,7	29,5
800	12,970	53,7	37,57
1200	24,225	64,7	44,97
1600	36,736	74,1	51,17
2000	50,376	81,7	56,52
2400	65,188	88,8	61,29
2800	81,171	94,6	65,64
2900*	112,928	110,7	71,79
3000*	117,112	120,5	73,09

* Жидкое состояние.

Удельная теплоемкость молибдена при 298 К $c_p = 248 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot K)$.
Удельная теплоемкость c_p при низких температурах:

T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot K)$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot K)$
1	$0,02 \cdot 10^{-2}$	30	0,1	120	1,7
3	$0,078 \cdot 10^{-2}$	40	0,24	160	2,0
6	$0,02 \cdot 10^{-1}$	60	0,05	200	2,4
10	$0,05 \cdot 10^{-1}$	80	1	240	2,4
20	0,03	100	1,4		

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [1,82 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot K^2)] \cdot T$.

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 293—373 К $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-6} - 5,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Значения α для молибдена чистотой 99,9 % в зависимости от температуры:

T, K	10	50	70	90,7	166,9	234,8	293
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	0,03	0,2	0,8	1,82	2,64	4,37	4,89

Значения α монокристаллического молибдена в зависимости от температуры:

T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
373	5,57	873	6,67	1473	8,02
473	5,76	1073	7,12	1673	8,47
673	6,21	1273	7,57	1873	8,91

Теплопроводность λ при повышенных температурах:

T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
<i>Поликристалл</i>		<i>Монокристалл</i>		<i>Монокристалл</i>	
80	188	600	151,5	1600	104,2
100	162	800	140,0	2000	98,5
200	140	1000	135	2200	96,0
300	138	1200	127	2400	92,2
375	132	1400	107,8		

Поверхностное натяжение молибдена при 2893 К $\sigma=1915$ Нм/м.
 Поверхностная энергия грани (110) монокристаллического молибдена $\nu=1940$ мДж/м².

Энергия дефектов упаковки 30 мДж/м².

Параметры самодиффузии (предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации E) молибдена:

Состояние	T, K	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж}/\text{моль}$
Монокристалл	2123—2623	$0,1 \cdot 10^{-4}$	386,02
Поликристалл	2123—2623	$0,5 \cdot 10^{-4}$	405,7

Параметры взаимной диффузии для поликристаллического молибдена:

Диффундирующий элемент	T, K	Образующаяся фаза	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж}/\text{моль}$
H	—	Тв. р.	$7,6 \cdot 10^{-9}$	35,2
B	1373—1773	Mo ₂ B	$6,96 \cdot 10^{-6}$	184,4
C	1673—1973	Mo ₂ C	$1,64 \cdot 10^{-7}$	341,5
C	—	Тв. р.	$3,4 \cdot 10^{-6}$	171,5
N	—	То же	$3 \cdot 10^{-7}$	115,6
Na*	1073—1273	»	$2,95 \cdot 10^{-14}$	89
Na	1073—1273	»	$4,2 \cdot 10^{-14}$	55,6
Si	1173—1373	MoSi ₂	$56,1 \cdot 10^{-14}$	154,4
S	2220—2470	Тв. р.	$3,2 \cdot 10^{-6}$	423,5
K*	1073—1273	То же	$5,5 \cdot 10^{-13}$	105,0
K	1073—1273	»	$1,78 \cdot 10^{-14}$	57,3
Cr	1473—1623	»	$4,8 \cdot 10^{-4}$	304,48
Co	—	»	$3,0 \cdot 10^{-4}$	418,7
Cs	1273—1743	»	$8,7 \cdot 10^{-3}$	117,3
W	2073—2448	»	$5 \cdot 10^{-7}$	326,57
U	1173—1479	»	$5 \cdot 10^{-6}$	192,59
U	1173—2273	»	$7,6 \cdot 10^{-7}$	319,6

* Монокристаллы.

Оптические. Коэффициенты излучения (спектральный ϵ_λ и интегральный ϵ_T) и излучательность (M):

T, К	Температура, К			Коэффициенты излучения		M, кВт/м ²
	яркостная (0,665 мкм)	цветовая	радиационная	ϵ_λ ($\lambda=0,665$ мкм)	ϵ_T	
273	—	—	—	0,420	—	—
300	—	—	—	0,419	—	—
400	—	—	—	0,415	—	—
600	—	—	—	0,406	—	—
800	—	—	—	0,398	—	—
1000	958	1004	557	0,390	0,096	5,5
1200	1139	1207	708	0,382	0,121	14,3
1400	1316	1411	864	0,375	0,145	31,8
1600	1489	1616	1024	0,367	0,168	63,0
1800	1658	1823	1187	0,360	0,189	11,3
2000	1824	2032	1354	0,353	0,210	192
2200	1986	2244	1523	0,347	0,230	307
2400	2143	2456	1693	0,341	0,248	470
2600	2297	2672	1866	0,336	0,265	695
2800	2448	2891	2039	0,331	0,281	980
2895	2519	2997	2122	0,328	0,290	1160

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D):

λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %
<i>Поликристалл, пленка*</i>		<i>Полированный поликристалл, монокристалл, пленка</i>		<i>Полированный поликристалл, монокристалл, пленка</i>	
0,124	10	0,5	46	4,0	90
0,155	10	0,6	48	7,0	93
0,207	35	0,8	52	10,0	94
0,310	45	1,0	58	12,0	95
0,620	50	2,0	82		

* Угол падения 0°.

В широкой области спектра коэффициент отражения для монокристалла молибдена в несколько раз превышает коэффициент отражения для поликристалла. Разница в значениях n_D для плоскостей (110), (111) и плоскости (100) достигает 20 %, что гораздо больше случайной ошибки измерений.

Показатель преломления n :

λ , мкм	n	λ , мкм	n	λ , мкм	n
0,3	2,21	1,0	2,62	5,0	4,25
0,4	2,66	1,5	2,13	6,5	6,00
0,5	3,15	2,0	1,80	7,0	6,40
0,6	3,38	2,5	2,10	0,25*	0,615
0,7	3,48	3,0	2,70	0,50*	0,782
0,8	3,46	3,5	2,90	0,75*	0,880
0,9	3,04	4,0	3,47	1,0*	0,918

* Данные для пленки толщиной 0,137 мкм.

Механические свойства

Микротвердость H_μ поли- и монокристаллического молибдена при 20 °С, МПа:

Поликристалл. Чистота 99,8 %. Нагрузка при испытании 0,39 Н		1920—2020
Монокристалл (111)		1950
» (112)		1911
» (110)		2110
Монокристалл (111), отожженный при 1000 °С		1940
То же, (112)		1830
То же, (100)		1780
То же, (110)		1990
Монокристалл (111), облученный дозой $2 \cdot 10^{22}$ Н/м ² , отожженный		1970
То же, (112)		1940
То же, (100)		1920
То же, (110)		2100
Монокристалл (111), облученный дозой $2 \cdot 10^{22}$ Н/м ²		1980
То же, (112)		1980
То же, (100)		2060
То же, (110)		2130

Твердость молибдена по Бринеллю H_B при 20 °С, МПа:

Кованый, листовой	2450—2500
Отожженная проволока	1370—1815
Деформированный	2000—2500

Твердость молибдена по Роквеллу при 20 °С:

Неотожженный	HRB 90—100
Отожженный	HRB 95; HRC 22—27

Механические свойства (при растяжении) поликристаллического и монокристаллического молибдена (комнатная температура): поликристалл — $\sigma_B = 490 \div 981$ МПа; $\delta = 20 \div 30$ %; $\psi = 1 \div 5$ %; монокристалл — $\sigma_B = 294 \div 343$ МПа; $\delta = 20 \div 25$ %; $\psi = 100$ %

Механические свойства молибдена в зависимости от концентрации примесей при 20 °С:

Материал	Газовые примеси, % (по массе)			σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	НВ, МПа
	O ₂	H ₂	N ₂				
Металлокерамиче- ский молибден после высокотем- пературного спе- кания	0,02	—	0,004	490—981	—	—	1470— 1970
Молибден дуго- вой вакуумной плавки (два пере- плава)	0,003	0,0003	0,001	490—590	20—30	1	1670— 1970
Монокристалли- ческий молибден с ориентацией [110] и [111] вдоль оси роста (четыре прохода зоной)	0,0008	0,0004	0,0006	294—343	20—25	100	1570— 1670

Уменьшение содержания углерода от 0,017 до 0,004 % снижает соответственно порог хладноломкости молибдена от 200 до —50 °С.

Анизотропия механических свойств при растяжении монокристаллов молибдена (20 °С):

$[hkl]$	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ, МПа
[100]	461	156	17	70	63,7
[110]	313	176	22	100	71,6
[111]	313	196	20	100	50

Механические свойства полуфабрикатов из монокристаллов молибдена:

Полуфабрикат	Размеры	σ_B , МПа	δ , %
Проволока	∅ 80 мкм	686	14
	∅ 15 мкм	833	8—9
Плющенко	0,2×0,3 мм	667	20—25

Примечание. После деформации и рекристаллизационного отжига.

Механические свойства проволоки разного диаметра из монокристаллов молибдена:

Диаметр проволоки, мм	Нагартованное состояние		Отожженное состояние	
	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
300	1177	1,5	667	20
80	1765	1,5	686	14
60	1863	1,5	725	7
40	1952	1,5	755	6
15	1991	1,5	833	8—9

Механические свойства монокристаллов молибдена в зависимости от масштабного фактора:

Диаметр, мм	5	0,5
Временное сопротивление, МПа	3530	4700
Относительное удлинение, %	18	18

Механические свойства проволоки из монокристаллического молибдена при 20 °С в зависимости от степени деформации (диаметр проволоки d):

d , мм	1,5*	0,8*	0,3*	0,2*	0,8**	0,5**
σ_B , МПа	784	1030	1177	1275	618	588
δ , %	4—5	3—4	2—3	2	22	23

* Без отжига. ** Отжиг при 900 °С, 1 ч.

Временное сопротивление разрыву в зависимости от температуры и предварительной обработки:

Молибден повышенной чистоты ($t_{исп} = 20$ °С)

$t_{отж}$, °С	Без отжига	800	1000	1300	1500
σ_B , МПа	1060	883	628	442	392

Молибден технический ($t_{исп} = 20$ °С)

$t_{отж}$, °С	Без отжига	800	1000	1200	1500
σ_B , МПа	912	833	578	471	291

Молибден чистотой 99,31 %

$t_{исп}$, °С	—253	—196	20
σ_B , МПа	530	530	481

Деформированный молибден

$t_{исп}$, °С	20	200	400	800	1200
σ_B , МПа	1510	882	638	539	255

Молибден дуговой плавки с 0,003 % O; 0,0003 N и 0,001 N

$t_{исп}$, °С	20	105	225	320	455	550	693	787	977	1102
σ_B , МПа	560	457	369	318	296	294	274	247	237	175

Предел текучести в зависимости от температуры и предварительной обработки:

Плавленный горячекатаный молибден

$t_{исп}$, °C	870*	345*	26**	870**	1065**
$\sigma_{0,2}$, МПа	345	218	438	79,5	58,8

* Без отжига. ** Отжиг при 1230 °C.

*Молибден дуговой плавки, рекристаллизованный.
Скорость деформирования 0,2 мин⁻¹ в вакууме*

$t_{исп}$, °C	90	105	225	320	450	550
$\sigma_{0,2}$, МПа	449	324	209	193	179	167

Продолжение

$t_{исп}$, °C	693	787	895	977	1105
$\sigma_{0,2}$, МПа	137	130	127	125	110

*Молибден дуговой плавки холоднокованный (обжатие 88 %).
Скорость деформирования 0,2 мин⁻¹ в вакууме*

$t_{исп}$, °C	30	382	572	907	1038
$\sigma_{0,2}$, МПа	655	503	400	392	210

Пластические характеристики молибдена в зависимости от температуры и предварительной обработки:

Молибден чистотой 99,31 %

$t_{исп}$, °C	20	77
δ , %	0	0
ψ , %	4	3,3

Молибден повышенной чистоты ($t_{исп}=20^\circ\text{C}$)

$t_{отж}$, °C	Без отжига	800	1000	1300	1500
δ , %	3 ($t_{исп}=200^\circ\text{C}$)	8	15	25	2,5

Молибден технический ($t_{исп}=20^\circ\text{C}$)

$t_{отж}$, °C	Без отжига	800	1000	1100	1200
δ , %	4	6	13	2,5	1

*Молибден дуговой плавки рекристаллизованный.
Скорость деформирования 0,2 мин⁻¹ в вакууме*

$t_{исп}$, °C	30	105	455	550	693	895	927	1105
δ , %	29,0	50,5	48,1	49,0	42,9	37,5	41,5	71,9
ψ , %	21,5	64,5	81,5	92,0	96,0	95,5	97,5	97

*Молибден дуговой плавки холоднокованный (обжатие 88 %).
Скорость деформирования 0,2 мин⁻¹ в вакууме*

$t_{исп}$, °C	-70	573	721	907	1138
δ , %	1,8	18,1	16,6	17,6	44,7

Молибден плавленный горячекатаный. Отжиг при 1230 °C

$t_{исп}$, °C	26	870	980	1065
δ , %	46	46	49	25
ψ , %	36	84	75	52

Параметры ползучести ($\dot{\epsilon}$ — скорость установившейся ползучести):

σ , МПа	$\dot{\epsilon}$, %/с	t , °С	σ , МПа	$\dot{\epsilon}$, %/с	t , °С
<i>Молибден дуговой плавки</i>			106	$2,7 \cdot 10^{-3}$	980
288	$4,28 \cdot 10^{-1}$	870	157	1,2	1095
278	$6,46 \cdot 10^{-1}$	870	129	$2,1 \cdot 10^{-1}$	1095
237	$7,65 \cdot 10^{-2}$	870	105	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1095
202	$2,55 \cdot 10^{-2}$	870	89,3	$7,1 \cdot 10^{-3}$	1095
170	$5,5 \cdot 10^{-3}$	870	63,7	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1095
137	$1,1 \cdot 10^{-3}$	870	77,2*	$9,0 \cdot 10^{-7}$	1000
240	3,7	980	77,2**	$1,5 \cdot 10^{-6}$	1000
185	$3,5 \cdot 10^{-1}$	980	45,1*	$1,25 \cdot 10^{-5}$	1000
154	$4,3 \cdot 10^{-2}$	980			
114	$7,0 \cdot 10^{-3}$	980			

* Сжатие. ** Растяжение.

Модуль нормальной упругости E поликристаллического молибдена в зависимости от температуры:

t , °С	0	20	400	1200	2000
E , ГПа	329	317	314	270	177

Модуль нормальной упругости E монокристаллического молибдена по кристаллографическим направлениям $[hkl]$:

$[hkl]$	$[111]$	$[110]$	$[100]$
E , ГПа	294	313	357

Коэффициенты упругости монокристаллов молибдена при 20 °С: $c_{11} = 460,0$ МПа; $c_{12} = 176,0$ МПа; $c_{44} = 110$ МПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Mo} - 3e \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+}$ $\varphi_0 = -0,2$ В.

Для молибдена наиболее характерны соединения, в которых он проявляет степень окисления +6. Важнейшие из них — триоксид молибдена, молибденовая кислота и ее соли — молибдаты. Известны также соединения, отвечающие степени окисления +5, +4, +3 и +2.

Молибден образует ряд оксидов: MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} . Наиболее устойчивы из них MoO_3 и MoO_2 . MoO_3 может восстанавливаться водородом до металла при 800—900 °С.

Оксид (IV) молибдена MoO_2 — темно-коричневый порошок, получаемый восстановлением MoO_3 водородом при 450—470 °С, практически нерастворим в воде, водных растворах щелочей и неокисляющих кислот. Азотная кислота окисляет MoO_2 до MoO_3 . Промежуточные оксиды малорастворимы в воде, серной и соляной кислотах, а также в разбавленных растворах щелочей.

Пределы растворимости кислорода в твердой фазе молибдена зависят от температуры и могут быть описаны уравнением $\lg C_{\text{max}} = 1,67 - 4870/t$ (1200—1400 °С). При окислении молибдена на воздухе ниже

500 °С возникают двухфазные пленки оксидов: внешняя MoO_3 , внутренняя (очень тонкая) MoO_2 .

Молибденовая кислота H_2MoO_4 малорастворима в воде (растворимость 2,126 г/л при 15 °С и 5,185 г/л при 80 °С); растворяется в сильных минеральных кислотах.

Соли молибденовой кислоты — нормальные молибдаты щелочных металлов — хорошо растворимы в воде, молибдаты щелочноземельных металлов, свинца, железа, меди, цинка и других металлов в ней малорастворимы. Известны следующие молибдаты: нормальный молибдат натрия Na_2MoO_4 , парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тетрамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, молибдат кальция CaMoO_4 , молибдат железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, молибдат свинца PbMoO_4 , молибдат меди CuMoO_4 . При действии восстановителей (SO_2 , H_2S , цинка, глюкозы и др.) на растворы молибденовой кислоты или кислые растворы молибдатов выделяются аморфные осадки темно-голубого цвета (молибденовая синь), имеющие в зависимости от условий выделения состав: $\text{Mo}_3\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Известны нитриды молибдена Mo_2N и MoN . В системе молибден—азот при 1800 °С существует эвтектика $\text{Mo—Mo}_2\text{N}$. При давлениях азота до 30 МПа и температурах до 1500 °С на молибдене образуются пленки Mo_2N . При более низких температурах нитриды образуются в проточном NH_3 . Рост пленок подчиняется параболической зависимости от времени. Пределы растворимости азота в твердом молибдене определяются уравнением: $\lg C_{\text{max}} = 3,72 - 7940/t$ (900—1800 °С).

Давление диссоциации Mo_2N : $\lg P_{\text{N}_2} = 6,39 - 5990/t$ (900—1800 °С).

Образование гидридов не установлено. Пределы растворимости в твердом молибдене: $\lg C = \frac{1}{2} \lg P - 3,93 - 2730/t$ (900—1500 °С).

Известны карбиды Mo_2C и MoC . Пределы растворимости углерода в твердом молибдене: $\lg C = 3,7 - 9070/t$ (1700—2300 °С).

Для жидкого молибдена при 2780, 3450, 3380 и 4000 °С концентрация насыщения составляет соответственно: 4,30; 48,8; 50,1 и 53,0 % (ат.). Образование Mo_2C и MoC может происходить при нагревании молибдена в различных атмосферах углеводородов. Скорость обезуглероживания в атмосфере кислорода или в атмосфере $\text{H}_2\text{—CO—H}_2\text{O}$ лимитируется диффузией углерода из внутренних слоев к поверхности металла. Далее протекает реакция образования CO и десорбция в газовую фазу. Обезуглероживание происходит и при нагреве в атмосфере водорода за счет образования CH_4 (1000—1500 °С, 0,5 Па).

Молибден склонен к образованию комплексных соединений с фосфорной, мышьяковой, кремниевой и борной кислотами. Одна из распространенных солей подобного типа — фосформолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Молибден образует три сульфида: MoS_3 , MoS_2 и Mo_2S_3 . Практический интерес представляют первые два. MoS_2 встречается в природе в виде минерала молибденита — основного источника получения молибдена, а также может быть получен нагреванием без доступа воздуха высшего сульфида, действием паров серы на молибденовый порошок, сплавлением MoO_3 с содой и серой. Высший сульфид MoS_3 осаждается при пропускании сероводорода в нагретые подкисленные растворы молибдатов.

Молибден образует ряд хлоридов и оксихлоридов: MoCl_5 , MoCl_4 , MoCl_3 , MoCl_2 , MoO_2Cl_2 , MoOCl_4 .

Существуют ограниченные растворы в жидком и твердом состоянии с медью, серебром и золотом. При взаимодействии молибдена с бериллием образуется несколько соединений: MoBe , MoBe_2 , MoBe_{12} , Mo_3Be и MoBe_{20} или MoBe_{28} ; между молибденом и MoBe при 1800 °С образуется эвтектика.

Взаимодействия молибдена с магнием не установлено.

Методами порошковой металлургии получено соединение MoZn_6 , а пропуская газовой смеси MoCl_5 и Ag через жидкий цинк — соединение MoZn_2 с орторомбической кристаллической решеткой.

Установлено, что в ртути при комнатной температуре растворяется $2 \cdot 10^{-5} \%$ (по массе) молибдена.

Со скандием, иттрием и лантаноидами молибден образует системы эвтектического или монотектического типа. Промежуточные фазы отсутствуют. Взаимная растворимость компонентов не превышает десятых долей процента (по массе).

В системе молибден—бор установлено существование нескольких соединений: Mo_2B , MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 , MoB_{12} . Растворимость бора в твердом молибдене при 2000°C не превышает $0,015 \%$ (по массе). Несколько соединений образуют между собой молибден и алюминий: Mo_3Al , $\text{Mo}_{37}\text{Al}_{63}$, MoAl , Mo_3Al_8 , MoAl_{12} , MoAl_6 , MoAl_5 и MoAl_4 .

Установлено существование соединения Mo_3Ga с кубической структурой типа $\beta\text{-W}$ и температурой перехода в сверхпроводящее состояние $9,8 \text{ K}$.

С β -титаном молибден образует непрерывные твердые растворы, а в α -титане при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ растворяется в количестве $0,3\text{--}0,5 \%$ (по массе).

В системе молибден—цирконий образуется фаза Лавеса Mo_2Zr по перитектической реакции при 1900°C . Предельная растворимость молибдена в β -цирконии $\sim 20 \%$ (по массе), а циркония в молибдене — около 10% .

В системе молибден—гафний также образуется фаза Лавеса Mo_2Hf , имеющая узкую область гомогенности и два полиморфных превращения.

С кремнием молибден образует соединения Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 . Растворимость кремния в молибдене при 1820°C достигает $2,9 \%$ (по массе).

В системе молибден—германий установлены следующие соединения: Mo_3Ge , Mo_5Ge и MoGe_2 .

В системах с ванадием, ниобием и танталом наблюдается неограниченная растворимость в жидком и твердом состояниях.

С фосфором молибден образует соединения Mo_3P , MoP и MoP_2 .

В системах с мышьяком и сурьмой установлено существование фаз Mo_5As_4 , Mo_2As_3 , MoAs_2 и Mo_3Sb_7 .

В системе молибден—висмут промежуточных фаз не обнаружено.

Молибден неограниченно растворяется в хrome и вольфраме в твердом и жидком состояниях. При взаимодействии с ураном установлена промежуточная фаза. В системе имеются перитектическое и эвтектическое превращения.

Данные о взаимодействии молибдена с марганцем противоречивы. Можно предположить, что марганец в значительной степени растворяется в твердом молибдене. В системе обнаружена также σ -фаза, имеющая узкую область гомогенности.

В системе молибден—технеций установлено существование твердых растворов и промежуточных фаз: β -фазы с кубической решеткой типа $\beta\text{-W}$ и тетрагональной σ -фазы. Растворимость технеция в молибдене при 1200 и 1800°C соответственно 36 и 50% (ат.). Состав β -фазы соответствует 55% (ат.); область гомогенности σ -фазы при 1200°C отвечает $65\text{--}74 \%$ (ат.) технеция.

Подробно исследована система молибден—рений. При комнатной температуре предельная растворимость рения в молибдене составляет 50% (по массе). В системе наблюдается образование σ - и χ -фаз.

Для систем молибдена с металлами VIII группы характерно образование промежуточных фаз, особенно часто образуются σ - и ϵ -фазы. Наблюдается ограниченная растворимость компонентов друг в друге, которая увеличивается с ростом температуры. Особенно значительные области твердых растворов (10—20 % и более) существуют в системах молибден—рутений, молибден—родий, молибден—осмий, молибден—иридий, молибден—платина.

Технологические свойства

Температура перехода молибдена из пластичного в хрупкое состояние ($t_{хр}$):

Молибден	Газовые примеси, %			$t_{хр}$, °C
	O ₂	H ₂	N ₂	
Металлокерамический	0,02	—	0,004	200—300
Дуговой вакуумной плавки	0,003	0,0003	0,001	25
Монокристаллический	0,0008	0,0004	0,0006	—196

Высокочистые монокристаллы очень пластичны. Так, монокристаллы диаметром 12 мм при комнатной температуре могут быть завязаны двойным узлом, прокатаны в фольгу и протянуты в проволоку микроновых сечений.

Для увеличения выхода годного при получении полуфабрикатов из монокристаллов на первых стадиях деформации заготовки нагревают до 600—800 °C. Молибден технической чистоты нагревают под первоначальную деформацию до 1500 °C. Полуфабрикаты (фольга, проволока, плющенка) из монокристаллов молибдена сохраняют высокие пластические свойства, хотя находятся уже в поликристаллическом состоянии.

Неблагоприятное влияние наклепа уменьшается при получении в результате пластической деформации направленной структуры.

При отжиге холоднодеформированных образцов молибдена существенного роста зерен не наблюдается до 1300 °C; отжиг при 1400 °C приводит к заметному росту зерен при степенях деформации 10 %; выше 1400 °C укрупнение зерен идет при всех степенях деформации; критическая степень деформации, при которой происходит особенно интенсивный рост зерен, сдвигается до 7,5 %. Температура начала рекристаллизации определяется степенью чистоты металла и составляет для металлокерамического молибдена 1260—1390 °C, для молибдена дуговой вакуумной плавки 950—1050 °C и монокристаллического 550—650 °C.

Молибден, полученный в виде штабиков методами порошковой металлургии, в дальнейшем подвергается ковке и волочению или прокатке на лист. Температураковки составляет 1250—1100 °C, а волочения 750—500 °C. После ротационнойковки заготовку перед волочением подвергают термической обработке. При волочении нагрев допускается на первых стадиях деформации, в дальнейшем волочение осуществляется в холодную. Окончательно проволоку подвергают термической обработке в вакууме или инертном газе для получения необходимой структуры и механических свойств. При необходимости получения монокристаллической структуры проволоку непрерывно пропускают через горячую зону с температурой, обеспечивающей

формирование такой структуры путем рекристаллизации. В последнее время для получения молибденовых прутков ротационную ковку заменяют прокаткой в калибрах в условиях всестороннего неравномерного сжатия. Это резко сокращает количество дефектов, возникающих в процессе пластической деформации, выравнивает механические свойства по сечению, повышает технологическую пластичность, значительно улучшает условия труда. Нагрев молибдена под обработку производят в атмосфере водорода.

Предварительная обработка литого молибдена и его сплавов — обычно горячее прессование, в результате которого уменьшается ликвация, измельчается грубая литая структура, а слиток приобретает форму, удобную для дальнейшей обработки. Весьма эффективным оказался метод гидроэкструзии.

Температуры начала прокатки 1200—1300 °С. Обжатия на начальных стадиях — максимально возможные (20—40 % за проход), что необходимо для проработки всего поперечного сечения заготовки и измельчения зерна. Листы молибдена толщиной 0,5 мм можно обрабатывать в холодную. Постепенное снижение температуры прокатки в известной мере предохраняет металл от загрязнения примесями.

Молибден хорошо поддается обработке резанием (токарная обработка, фрезерование, сверление, расточка и т. д.). При такой обработке используют смазочные серусодержащие масла. Шлифовку производят кругами из оксида алюминия с применением охлаждения.

Молибден сваривается методами дуговой и контактной сварки в защитной атмосфере аргона или гелия и с применением вольфрамового электрода. Пайку молибдена производят мягкими и твердыми припоями, в том числе медными и серебряными, без флюса.

Поверхностное натяжение молибдена при 2600 °С равно 1,915 Дж/м².

Области применения

Молибден, полученный методами порошковой металлургии, в больших количествах используется в качестве легирующей добавки к различным сплавам, в том числе высококачественным легированным сталям.

Высокая коррозионная стойкость молибдена в серной, соляной, фосфорной кислотах, расплавах солей, стекла, в ряде агрессивных газовых сред позволила применить его для изготовления оборудования химической, нефтеперерабатывающей и стекольной промышленности. Молибден используют при изготовлении массивных вентиляторов, теплообменников, деталей оборудования для хлорирования при высоком давлении, деталей, работающих в иодидных средах, электродов для плавки стекла и т. д. Молибденовые электроды применяют при электролизе магния, плутония, тория и урана из расплавленных солей, в процессах восстановления и очистки израсходованного ядерного топлива, протекающих в расплавленных смесях галоидных солей.

Благодаря близости значений коэффициентов термического расширения кремния и молибдена последний является хорошим материалом для дисков кремниевых выпрямителей. Применение молибденовой фольги в качестве материала подложки для сульфида кадмия в солнечных батареях позволило в пять раз уменьшить ее массу по сравнению со стеклянной подложкой при одновременном увеличении гибкости и пластичности подложки.

Молибден и его сплавы, полученные методами порошковой металлургии, широко применяются в электротехнике, электронике, приборостроении (контакты, ламели, аноды, сетки, вводы, спирали, электроды, подвесы и т. д.). Наблюдается тенденция замены спеченного молибде-

на вакуумно-плавленым и даже монокристаллическим. Использование вакуумно-плавленого молибдена позволяет значительно улучшить рабочие параметры электровакуумных приборов путем повышения стабильности работы деталей при повышенных температурах и уменьшения газовой выделенности, увеличить выход годной продукции благодаря высокой технологической пластичности, сократить время откачки при сборке приборов. Лента из монокристаллов молибдена применяется в качестве тоководов дуговых ламп. Сплавы молибдена с рением используются в качестве подогревателей в водородных тиратронах и клиперных диодах и в качестве материала для упругих элементов подвесок, растяжек, торсионов различных приборов.

Молибден и его сплавы широко применяются для изготовления различных деталей (нагревательные элементы, тепловые экраны, крепежные детали, поддоны, направляющие, лодочки и т. д.) вакуумных нагревательных печей и печей с защитной атмосферой.

Молибденовые сплавы используют для изготовления различных деталей самолетов, ракет и космических аппаратов. Сплавы TZM используют для изготовления сопел ракетных двигателей на твердом топливе, носовых конусов ракет, передних кромок летательных аппаратов, рулей, панелей тепловой защиты, сотовых конструкций, а также различных крепежных деталей.

Высокая удельная прочность и коррозионная стойкость в парах и расплавах щелочных металлов делают молибденовые сплавы перспективными материалами энергосистем космических аппаратов. Турбинные лопатки и сопла из сплавов TZM и TZC успешно выдерживают длительные испытания в установках, в которых рабочей средой являются пары цезия и калия.

Перспективной областью применения молибденовых сплавов является атомная энергетика. В ряде европейских и американских проектов предусматривается применение молибдена и сплава TZM в ядерных реакторах в качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов и пружинных деталей, работающих в жидких щелочных металлах.

Молибденовые сплавы используют для изготовления пресс-форм и стержней машин для литья под давлением алюминиевых, цинковых и медных сплавов.

Молибден и его сплавы применяют при обработке металлов давлением (оправки прошивных станков, сильно нагруженные матрицы для прессования фасонных профилей, матричные вставки и т. д.), при механической обработке (молибденовые держатели при сверлении, шлифовке, фрезеровании для обеспечения требуемой жесткости станка).

Одной из возможных областей применения молибденовых сплавов является их использование в виде высокопрочной проволоки для армирования композиционных материалов для работы при повышенных температурах.

6.8. ВОЛЬФРАМ [1—35, 48, 49, 162, 163, 165, 255—258, 263—271]

Общие сведения и методы получения

Вольфрам (W) — тяжелый металл светло-серого цвета в компактном состоянии и темно-серого в диспергированном. Открыт в 1781 г. шведским химиком Шееле при разложении кислотой минерала тунгстена («тяжелый камень»), впоследствии названного шеелитом. В 1783 г. из другого минерала — вольфрамита — была выделена вольфрамовая кис-

лота и получен порошок вольфрама путем восстановления углеродом триоксида вольфрама. С историей открытия металла связаны и его названия: вольфрам на русском, немецком, шведском и других языках и тангстен на английском.

Большое промышленное значение вольфрам приобрел примерно через 100 лет после открытия. Стимулировало развитие вольфрамодобывающей промышленности применение этого элемента в качестве легирующей добавки к быстрорежущей стали. Разработка Кулиджем в 1909 г. промышленного способа получения ковкого металла позволила реализовать изобретение А. Н. Ладыгина (1900 г.) и применить вольфрам в качестве тел накала, а затем в радиоэлектронике. В конце двадцатых годов были разработаны твердые сплавы, основным компонентом которых стал карбид вольфрама.

Содержание вольфрама в земной коре $1 \cdot 10^{-4}$ % (по массе).

В самородном состоянии в природе не встречается. Известно около 15 различных минералов вольфрама. Практическое значение имеют минералы группы вольфрамита и шеелит. Вольфрамит представляет собой твердый раствор вольфраматов железа и марганца $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, а шеелит — чистый вольфрамат кальция — CaWO_4 . Наиболее богатые вольфрамовые руды содержат 0,2—2 % WO_3 .

• Вольфрамит, шеелит и вольфрамовый скрап — исходные материалы в технологической схеме получения чистого вольфрама. Вольфрамовые руды обогащают методами гравитации, флотации, магнитной и электростатической сепарации, химического обогащения, получая концентраты, содержащие 55—65 % WO_3 . Разложение вольфрамовых концентратов осуществляется автоклавно-содовым способом, позволяющим переводить в раствор до 99,5 % W. Известны также методы разложения концентратов кислотами, методы сорбции и экстракции из водных растворов, электротермии, хлорно-плазменной переработки. Получаемая вольфрамовая кислота H_2WO_4 (кристаллический порошок желтого цвета) подвергается дополнительной очистке путем перевода в раствор паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. При этом соединения марганца, кремния, железа и кальция остаются в нерастворимом осадке. При последующем осаждении паравольфрамата аммония из водного раствора происходит очистка от молибдена, железа, мышьяка, серы. Паравольфрамат аммония подвергается прокалке при 500—850 °С, в результате чего разлагается до WO_3 чистотой не менее 99,5 %. При получении вольфрама с присадками оксидов кремния, калия, алюминия, тория последние вводятся в WO_3 который повторно прокаливается. Восстановление WO_3 до металлического вольфрама производится водородом в две стадии: первое восстановление до WO_2 при 650—670 °С и второе восстановление до вольфрама, содержащего менее 0,25 % кислорода, при 800—870 °С. Температура процесса изменяется в зависимости от количества и состава присадок. Полученный металлический порошок просеивается, перемешивается, увлажняется раствором глицерина в спирте и прессуется в штабики. Штабики подвергают предварительному спеканию в атмосфере сухого водорода при 1000—1300 °С и высокотемпературному спеканию в атмосфере влажного водорода при температурах до 3000 °С. Нагрев штабиков при высокотемпературном спекании осуществляется пропусканием тока, составляющим приблизительно 93 % от тока переплава. Штабики имеют следующие размеры: сторона сечения — не менее 7 мм и не более 15 мм, длина — не менее 300 мм. При необходимости может быть получено и большее сечение — до 25×25 мм. Штабики спеченного вольфрама служат исходными заготовками для получения полуфабрикатов в виде листов, ленты, фольги, прутков, проволоки, а также для переплава в электродуговых и электронно-лучевых печах.

Содержание примесей в разных марках вольфрама (ВЧ, ВМ, ВА, ВРА, ВТ) находится в пределах, % (по массе): 0,01—0,02 O; 0,02 SiO₂; 0,001—0,002 Al₂O₃; 0,005—0,010 Fe₂O₃; 0,002—0,005 CaO; 0,01 Mo; 0,001 Ni.

Средний гранулометрический состав вольфрамовых порошков, используемых для получения штабиков, %:

Марка вольфрама	Размеры зерен, мкм				Максимальный размер единичных зерен, мкм	Насыпная масса, Мг/м ³
	0—1	1—2	2—3	3—4		
ВА	46	36	16	2	5	<2,15
ВА (мелкозернистый)	60	26	13	0	3	1,3—1,8
ВЧ	40	34	21	5	4	>2,5

Максимальное содержание примесей в вольфрамовом порошке высокой чистоты, % (по массе): 0,0001 Bi; 0,005 Fe; 0,001 Al; 0,002 Si; 0,002 Ca; 0,001 Mg; 0,005 Ni; 0,320 Mo; 0,008 C; 0,0035 S; 0,0035 P; 0,001 As; 0,0001 Pb; 0,0001 Sn; 0,0001 Cd; 0,0010 Zn; 0,2000 (O₂+H₂O); 0,003 Cu.

Максимальное содержание примесей в вольфрамовых штабиках высокой чистоты, % (по массе): 0,002 Si; 0,0035 P; 0,0035 S; 0,008 C; 0,001 As; 0,001 Mg; 0,005 Fe; 0,001 Al; 0,0001 Sn; 0,0001 Pb; 0,0001 Cd.

Вольфрамовый порошок упаковывают в банки из белой жести с хорошо пропаянными швами. Хранят вольфрамовый порошок в сухом помещении, не содержащем паров кислот и щелочей. Штабики плотно упаковывают рядами в деревянные ящики. Срок хранения пять лет.

Наряду со спеканием компактный вольфрам высокой плотности получают также методами осаждения из газовой фазы, электрохимическим и плазменным осаждением, дуговой, в том числе гарниссажной, и электронно-лучевой плавками, выращиванием монокристаллов в специальных кристаллизационных аппаратах с использованием электронного и плазменного нагревов (электронно-лучевая зонная плавка, плазменно-дуговая плавка). Плавка вольфрама в дуговых и электронно-лучевых печах обеспечивает эффективную очистку от примесей и получение крупных заготовок массой до 3000 кг, предназначенных для изготовления листов, профилей, труб и других изделий методами фасонного литья, прессования, прокатки. Для измельчения зерна с целью повышения технологической пластичности применяют модификаторы и раскислители (например, карбиды циркония, ниобия и т. д.), а также гарниссажную плавку с разливкой металла в изложницу. Для снижения содержания примесей и одновременно создания более мелкозернистой структуры используют дуплекс-процесс: электронно-лучевая плавка + электродуговая плавка. Наиболее глубокая очистка от примесей реализуется при выращивании монокристаллов вольфрама. При этом у вольфрама появляются особые свойства, присущие только монокристаллическому состоянию, в частности анизотропия свойств, более высокая по сравнению с поликристаллами эрозийная стойкость, высокая устойчивость к расплавам и парам щелочных металлов, к термоциклированию, облучению, лучшая совместимость со многими неорганическими, в том числе металлическими, материалами и т. д.

Содержание примесей в вольфраме разных марок, % (по массе):

Характеристика вольфрама	C	O ₂	Si	Другие примеси
Металлокерамический марки ВЧ	$(7-10) \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$89 \cdot 10^{-3}$
Монокристалл после электронно-лучевой зонной плавки, два прохода по 4 мм/мин	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$78 \cdot 10^{-3}$
Монокристалл после илазменно-дуговой плавки, двойной переплав	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-3}$

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 74, атомная масса 183,92 а. е. м., атомный объем $9,54 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,140 нм, ионные радиусы W⁴⁺ 0,068 нм и W⁶⁺ 0,065 нм. Потенциалы ионизации I (эВ): 7,98; 17,7; 24. Электроотрицательность W⁴⁺ 1,6; W⁶⁺ 2,0.

Вольфрам — монокристаллический металл с о. ц. к. решеткой. Энергия кристаллической решетки 905 мкДж/кмоль. Координационное число 8. Период кристаллической решетки в зависимости от чистоты вольфрама: $0,31648 \div 0,31651$ нм при 293 К; при 4,2 К составляет 0,3161 нм. Известна метастабильная фаза β , получаемая восстановлением WO₃ водородом при 500 °С и отвечающая составу W₁₄₋₂₀O. Температура необратимого превращения $\beta \rightarrow \alpha$ составляет 520 °С.

Электронная конфигурация изолированного атома $5s^2p^6d^56s^1$.

Изотопный состав вольфрама:

Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения, мэВ
173	960 с	K-з*
174	2040 с	K-з
176	2,3 ч	K-з; β^+
177	21 сут	K-з; γ , 0,5; 1,2
178	21,5 сут	K-з; β^+
179	2400 с	K-з
181	145 сут	K-з
185	73,2 сут	β^- , 0,426; 0,37; γ , 0,056; 0,57; 0,77
187	1,005 сут	β^- , 1,33; 0,63
188	65 сут	β^-
189	660 с	β^-

* K-з — K-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов вольфрама $(19,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-28}$ м².

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов естественных изотопов вольфрама:

Массовое число	180	182	183	184	186
$\sigma \cdot 10^{28}, \text{ м}^2$	60±60	19±12	11±1	2,0±0,3	34±3

Работа выхода электронов в вакууме $\varphi = 4,51$ эВ.

Анизотропия работы выхода монокристаллов вольфрама:

$[hkl]$	(110)	(112)	(100)	(111)	(116)
$\varphi, \text{ эВ}$	5,35	4,80	4,69	4,40	4,32

Плотность. Плотность вольфрама, определенная пикнометрическим способом, $\rho = 19,23$ Мг/м³. Для монокристаллического вольфрама она составляет 19,246 Мг/м³.

Влияние обработки (волочения) на плотность ρ чистого вольфрама:

Диаметр, мм	$\rho, \text{ Мг/м}^3$	Диаметр, мм	$\rho, \text{ Мг/м}^3$	Диаметр, мм	$\rho, \text{ Мг/м}^3$	Диаметр, мм	$\rho, \text{ Мг/м}^3$
5,6*	17,0	3,0	19,20	0,5	19,22	0,05	19,20
5,0	18,45	2,0	19,22	0,3	19,22	0,03	18,95
4,0	19,00	1,0	19,23	0,1	19,21		

* Пруток.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление и относительное электросопротивление для поликристаллического вольфрама при 300 К составляют 0,056 мкОм·м и 30—40 соответственно, а для высокочистого монокристаллического 0,050 мкОм·м и 10000—20000. Удалось получить высокочистые и совершенные монокристаллы вольфрама с относительным электросопротивлением, составляющим несколько десятков и даже сотен тысяч. В пределах достигнутой точности эксперимента анизотропия удельного электросопротивления монокристаллов вольфрама не обнаружена. У вольфрама наблюдается уменьшение удельного электрического сопротивления с ростом давления. его барический коэффициент $(1/\rho) (d\rho/dP) = 1,37 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ при гидростатическом давлении 1 ГПа.

Влияние температуры на удельное электрическое сопротивление ρ и удельную электрическую проводимость σ вольфрама чистотой 99,5 % (по массе):

T, К	$\rho, \text{ мкОм} \cdot \text{ м}$	$\sigma, \text{ См/м}$	T, К	$\rho, \text{ мкОм} \cdot \text{ м}$	$\sigma, \text{ См/м}$
43	0,005	200	1100	0,27	3,71
100	0,016	62,6	1300	0,33	3,03
200	0,034	29,5	1500	0,40	2,5
300	0,056	17,9	1800	0,51	1,97
500	0,10	10	3200	0,995	1,05
700	0,15	6,67	3655	1,175	0,855
900	0,21	4,77			

Температурный коэффициент удельного электрического сопротивления вольфрама при 273 К $\alpha = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, в интервале 273—473 К $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении вольфрама $\rho_{ж}/\rho_{ТВ} = 1,08$.

Влияние пластической деформации на удельное электрическое сопротивление ρ тянутой вольфрамовой проволоки (d — диаметр проволоки):

d , мм	ρ , мкОм·м	d , мм	ρ , мкОм·м	d , мм	ρ , мкОм·м	d , мм	ρ , мкОм·м
Сварной штабик	0,0613	3,0	0,0545	0,5	0,0582	0,05	0,0696
5,0	0,0558	2,0	0,0546	0,3	0,0602	0,03	0,0727
4,0	0,0548	1,0	0,0558	0,1	0,0655	0,012	0,0750

Влияние отжига на удельное электрическое сопротивление вольфрамовой тянутой проволоки:

T , К	ρ , мкОм·м	T , К	ρ , мкОм·м	T , К	ρ , мкОм·м	T , К	ρ , мкОм·м
—	0,0617	823	0,0547	973	0,0528	1473	0,0500
573	0,0600	873	0,0543	1073	0,0523	2673	0,0484
673	0,0591	923	0,0530	1273	0,0518		

Т. э. д. с. вольфрама по отношению к платине при температуре горячего сная $173,16$ К $E = -0,15$ мВ; при $372,16$ К $E = +1,120$ мВ, $E_{W-Pt} = 109 + 4,2t + 30,6 \cdot 10^{-3} t^2 - 7,6 \cdot 10^{-6} t^3$ (в интервале $700-1500$ К).

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. вольфрама e при различных температурах.

T , К	300	500	700	1000	1400	2000	2400
e , мкВ/К	1,07	7,53	12,66	17,57	19,60	15,05	8,39

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 0,0154$ К; напряженность критического поля $H_0 = 91,54$ А/м. В тонких пленках температура перехода вольфрама в сверхпроводящее состояние возрастает до $1,7-4,1$ К.

Вторичноэмиссионные свойства (анизотропия) при 20°C :

Параметры вторично-эмиссионных свойств	Кристаллографические плоскости (h, k, l)				Поликристалл
	(100)	(111)	(110)	(116)	
σ_{\max}	1,66	1,58	1,48	1,39	1,42
E_{pm} , кэВ	0,780	0,670	0,550 и 0,720	0,820	0,700
δ_{\max}	1,18	1,12	1,06	1,11	1,10
E'_{pm} , кэВ	0,480	0,560	0,530	0,810	0,400
η_{\max}	0,6	0,55	0,6	0,40	0,45
E''_{pm} , кэВ	1,400— 1,500	1,450— 1,550	2,200— 2,600	1,860— 1,900	—

Примечание. σ_{\max} — максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии; δ_{\max} — максимальный коэффициент истинно-вторичной эмиссии; η_{\max} — максимальный коэффициент неупругого отражения электронов, $E_{рт}$, $E'_{рт}$, $E''_{рт}$ — ускоряющее напряжение первичных электронов.

Постоянная Холла вольфрама при 293 К $R = +0,856 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Магнитная восприимчивость вольфрама при 298 К $\chi = 0,32 \cdot 10^{-9}$. В интервале температур 300—1670 К $(d\chi/dT) > 0$, в интервале 1070—2070 К $(1/\chi)(d\chi/dT) = 0,877 \cdot 10^{-10}$ К⁻¹.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 3380$ °С, температура кипения $t_{кип} = 5367$ °С. Характеристическая температура вольфрама, определенная по упругим постоянным, $\theta_D = 384,3$ К, по теплоемкости 378 К, по электросопротивлению 381 К, рентгеновским методом 338 К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 192,34$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{исп} = 4007$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 5000$ кДж/кг. Давление пара p в зависимости от температуры:

T , К	2500	2600	2700	2800
p , Па	$0,806 \cdot 10^{-7}$	$0,397 \cdot 10^{-6}$	$0,173 \cdot 10^{-5}$	$0,689 \cdot 10^{-5}$
T , К	2900	3000	3100	
p , Па	$0,248 \cdot 10^{-4}$	$0,818 \cdot 10^{-4}$	$0,250 \cdot 10^{-3}$	

Давление пара вольфрама при температуре плавления $p = 4,28$ Па. Молярная энтропия вольфрама s° в зависимости от температуры:

T , К	298	500	1000	1500
s° , Дж/(моль·К)	33,64	46,61	64,78	76,15

Продолжение

T , К	2000	2500	3000
s° , Дж/(моль·К)	84,69	91,72	97,79

Удельная теплоемкость вольфрама при 298 К $c_p = 136$ Дж/(кг·К). В интервале 300—360 К теплоемкость определяется уравнением, $c_p = 136,058 + 128,99 \cdot 10^{-3} + 4,12 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 6,42 \cdot 10^{-13} \cdot T^2$. Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [0,90 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] T$.

Теплопроводность λ вольфрама, содержащего 0,01 % (по массе) молибдена и следы железа, кремния, меди:

T , К	5	16	30	80	100	200	375
λ , Вт/(м·К)	418,7	1222,0	904,5	200,1	189,5	165,0	154,0

Теплопроводность монокристаллического вольфрама высокой чистоты при 4,2 К составляет $8 \cdot 10^4$ Вт/(м·К); с ростом температуры в интервале 20—40 К уменьшается по кубической зависимости, дальнейшее снижение теплопроводности до 100 К пропорционально T^2 .

Температуропроводность α вольфрама в зависимости от температуры:

T, K	$\alpha \cdot 10^6, \frac{m^2}{c}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, \frac{m^2}{c}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, \frac{m^2}{c}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, \frac{m^2}{c}$
1100	46,3	1400	40,7	1700	36,3	2100	32,4
1200	44,3	1500	39,1	1900	34,1	2200	31,5
1300	42,4	1600	37,6	2000	33,2	2400	29,8

Примечание. Содержание примесей в вольфраме, % (по массе): 0,0001 Mo, 0,0001 H₂, 0,0001 N₂, 0,001 O₂, 0,02 C.

Температурный коэффициент линейного расширения α при различных температурах вольфрама чистотой 99,9 %:

T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
40	0,4	180	3,7	873	5,29	2573	7,7
80	1,8	373	4,3	1273	6,07	2173	8,05
100	2,3	473	4,5	1473	6,46	3273	8,92
140	3,2			1873	7,23		

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 123—2403 К $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Величина поверхностного натяжения жидкого вольфрама при температуре плавления $\sigma = 2300$ мН/м.

Поверхностная энергия монокристалла вольфрама [кристаллографическая плоскость (110)] $\nu = 2455$ мДж/м².

По данным рентгенографических исследований, энергия дефектов упаковки вольфрама 300 мДж/м².

Параметры самодиффузии поликристаллического вольфрама: в интервале 2273—2973 К предэкспоненциальный множитель $D_0 = 0,54 \cdot 10^{-4}$, энергия активации $E = 505$ кДж/моль; в интервале 2013—2373 К $D_0 = 1,8 \cdot 10^{-7}$, $E = 398$ кДж/моль.

Параметры взаимной диффузии элементов по объему зерен (основной элемент вольфрам):

Диффундирующий элемент	T, K	Образующаяся фаза	$D_0, \frac{m^2}{c}$	$E, \frac{kJ}{mole}$
H	1100—2400	Твердый раствор	$4,1 \cdot 10^{-7}$	3,8
Li	1003—1403	То же	$(82 \pm 40) \cdot 10^{-4}$	231,1
Be	1273—1473	WBe ₁₂	$2,36 \cdot 10^{-4}$	280,31
B	1373—1773	W ₂ B	$1,48 \cdot 10^{-6}$	269,0
C	2073—3073	W ₂ C	$9,22 \cdot 10^{-7}$	169,1
C	1273—2173	W ₂ C	$1,64 \cdot 10^{-7}$	435,43
S	2173—3473	Твердый раствор	$2,17 \cdot 10^{-9}$	284,0
Nb	1573—2673	То же	$3,01 \cdot 10^{-4}$	576,0
Ta	1573—2673	»	$3,05 \cdot 10^{-4}$	586

Оптические. Излучательная способность (спектральный коэффициент излучения ϵ_λ при $\lambda=0,65$ мкм от гладкой поверхности):

Т, К	ϵ_λ	Т, К	ϵ_λ	Т, К	ϵ_λ
273—3273	0,43—0,38	373	0,032	1773	0,23
1200—2600	0,456—0,422	773	0,071	2273	0,28
289	0,024	1273	0,15	1273—2573	0,150—0,291
				352—1165	0,048—0,803

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) монокристалла вольфрама при $\lambda=0,3-0,5$ мкм составляет 50 %.

Отражательная способность полированной поверхности поликристаллического вольфрама.

λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %
0,5	49	0,7	54	2,0	85	4,0	93
0,6	51	1,0	62	3,0	90	9,0	95

Коэффициент отражения при $\lambda=58,4$ нм имеет следующие значения для различных кристаллографических плоскостей (hkl) монокристалла вольфрама.

$$\begin{array}{ccccccc} (hkl) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ n_D, \% & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \end{array} \begin{array}{ccc} (100) & (110) & (111) \\ 16 (\pm 1,6) & 10 (\pm 1) & 17 (\pm 1,7) \end{array}$$

Механические свойства

Твердость вольфрама по Виккерсу HV в зависимости от структурного состояния и температуры:

t , °С	Структурное состояние	HV , МПа	t , °С	Структурное состояние	HV , МПа
20	Спеченный	3430	20	Прокатанный	4500
400	»	1320	20	Отожженный при	4600
800	»	932		1473 К	
1100	»	804	20	То же, при 1773 К	3800

Микротвердость H_μ поли- и монокристаллического вольфрама при 20 °С (нагрузка 0,39 Н): 3800 и 3480 соответственно.

Предел текучести вольфрама $\sigma_{0,2}$ в различных структурных состояниях:

Проволока диаметром 0,5—1,0 мм ($t_{исп}=20^{\circ}\text{C}$)

Состояние	Холодно- тянутая	Ото- жженная
$\sigma_{0,2}$, МПа	1460	700—810

Вольфрам, отожженный в водороде при 1950°C

Испытания на воздухе

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	150	200	250	300	350	450	500
$\sigma_{0,2}$, МПа	530	432	245	186	98,1	88,3	108

Испытания в среде гелия

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	600	700	800
$\sigma_{0,2}$, МПа	88,3	49,8	68,7

Испытания в вакууме

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	300	420	550	650	750	850	950	1050
$\sigma_{0,2}$, МПа	196	147	127	118	98,1	118	108	98,1

Вольфрам литой

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	200	300	400	550	650	1000	1400	1650	1925
$\sigma_{0,2}$, МПа	657	530	500	481	461	392	275	68,7	17,2

Вольфрам спеченный

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	1400	1650	1925
$\sigma_{0,2}$, МПа	177	49,0	42,5

Лист толщиной 1,52 мм спеченный

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	2200	2400	2700	3000	3200
$\sigma_{0,2}$, МПа	39,2	29,4	19,6	19,6	9,8

Вольфрам кованный и рекристаллизованный

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	320	649	871	1093
$\sigma_{0,2}$, МПа	198	105,8	100	88,3

Вольфрам монокристаллический, ориентация [110]

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	190	300	503	900	1273	1573	1800	2000
$\sigma_{0,2}$, МПа	220	133	54,9	31,4	15,7	9,8	7,8	4,9

Временное сопротивление разрыву при растяжении в зависимости от температуры и условий обработки.

Вольфрам, отожженный при 1000°C

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	20	100	200	420	550
$\sigma_{в}$, МПа	1471	1030	687	589	570

Продолжение

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	650	750	850	950	1100
$\sigma_{в}$, МПа	539	549	461	412	392

Вольфрам деформированный и рекристаллизованный

$t_{исп}$, $^{\circ}\text{C}$	300	350	400	500
$\sigma_{в}$, МПа	432	412	363	333

Проволока деформированная

$t, ^\circ\text{C}$	20	200	400	500	800	1000
$\sigma_B, \text{МПа}$	1962—	1962	1373—	1177	883—	739
	2452		1766		1079	
$t, ^\circ\text{C}$	1200	1500	1800	2000	2400	2700
$\sigma_B, \text{МПа}$	490	392	265—	108	53,9	19,6
			235			

Листы ($t_{\text{исп}}=20^\circ\text{C}$)

Толщина листа, мм	1,020	0,508	0,254
$\sigma_B, \text{МПа}$	824	1373	2060

Прутки кованные ($t_{\text{исп}}=20^\circ\text{C}$)

Диаметр прутка, мм	8,75	6,35	2,54	1,27
$\sigma_B, \text{МПа}$	1471	481	1030	1373

*Пруток диаметром 12,7 мм, рекристаллизованный при 2080°C
Испытания в вакууме*

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	1370	1500	1650	2000
$\sigma_B, \text{МПа}$	219	196	147	68,7

*Пруток спеченный, кованный шлифованный,
отожженный в водороде при 1950°C .*

Испытания на воздухе

$t, ^\circ\text{C}$	20	400	450	500
$\sigma_B, \text{МПа}$	618	392	373	441

Проволока тянутая ($t_{\text{исп}}=20^\circ\text{C}$)

Диаметр, мм	0,635	0,254	0,127	0,013
$\sigma_B, \text{МПа}$	1540	1717	2060	4120

Лист толщиной 1,52 мм, спеченный, прокатанный.

Испытания в аргоне.

Скорость растяжения изменялась от 0,012 до 0,1 c^{-1}

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	2200	2400	2500	3000	3200	3400
$\sigma_B, \text{МПа}$	88,3	58,9	39,2	19,6	19,6	19,6

Монокристалл

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	20	20	2000
$[hkl]$	[100]	[110]	[110]
$\sigma_B, \text{МПа}$	1079	961	18,6

Временное сопротивление разрыву σ_B монокристаллических проволок вольфрама, полученных по методу Пинча:

Диаметр, мм	0,160	0,149	0,142	0,125	0,070
$\sigma_B, \text{МПа}$	1035	1324	1344	1462	1746

Временное сопротивление разрыву в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	1500	1750	2000	2250
$\sigma_B, \text{МПа}$	73,57	56,89	40,22	23,54

Относительное удлинение δ и относительное сужение ψ :

Вольфрам кованный и рекристаллизованный

$t_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	300	350	400	500	600	770
$\psi, \%$	30	35	50	50	50	$\delta = 57,9$

Вольфрам спеченный, кованный, отожженный в водороде при 1590 °С.
Испытания в вакууме

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	20	200	300	420	550	850	880	1100
$\delta, \%$	0	2	18	65	54	58	60	54

Вольфрам спеченный, кованный, отожженный в вакууме при 2000 °С

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	100	170	200	210	225	250	300	350
$\delta, \%$	0	—	2	8	13	34	52	54
$\psi, \%$	0	0	8	—	14	25	50	68

Вольфрам спеченный, кованный

Скорость деформирования 0,05 мин⁻¹

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	100	120	150	250	325	540	1375	1650	1950
$\delta, \%$	—	—	—	—	—	—	32	32	21
$\psi, \%$	0	6	20	40	52	75	—	40	25

Скорость деформирования 10 мин⁻¹

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	150	175	200	250	310
$\psi, \%$	0	20	45	55	62

Скорость деформирования 100 мин⁻¹

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	250	265	310	370	430	540
$\psi, \%$	0	4	60	66	70	70

Вольфрам спеченный, рекристаллизованный в вакууме при 1925 °С
электрополированный

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	150	200	270	375	400
$\psi, \%$	0	28	64	77	80

Вольфрам спеченный, рекристаллизованный в вакууме при 1925 °С,
травленный

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	150	200	270	375	430
$\psi, \%$	0	12	56	77	82

Проволока диаметром 0,635 мм ($t_{исп}=20^\circ\text{C}$)

Состояние	Кованая	Рекристаллизованная
$\delta, \%$	3	0

Монокристаллы (d — диаметр образца, $t_{исп}=20^\circ\text{C}$)

$[hkl]$	[100]	[110]	[110]	[110]
$d, \text{мм}$	1,5	1,5	40	10—15
$\delta, \%$	2	15	18	15—18
$\psi, \%$	0	100	40	400

Монокристалл [110] при различных температурах испытания

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	20	300	600	900	1000	1500	1800	2000
$\delta, \%$	10,5	34,0	52	60	62	48	56	59
$\psi, \%$	40,5	99	95	98	100	100	100	100

Диаметр, мм	Степень деформа- ции, %	σ_B , МПа	δ , %	Диаметр, мм	Степень деформа- ции, %	σ_B , МПа	δ , %
7	0	686,7	0	0,50	99,49	2276,2	3,3
3	81,6	931,95	0	0,30	99,81	2413,2	3,10
2,45	87,7	1088,9	0	0,24	99,88	2658,5	2,5
2,05	91,4	1261,8	0	0,172	99,94	3002	2,40
1,75	93,7	1438,1	0	0,122	99,97	3090	2,25
1,44	95,7	1628,5	0	0,095	99,98	3148	2,00
1,20	97,0	1707,4	0,6	0,085	99,985	3316	2,3
1,0	98,0	1776,1	1,0	0,045	99,995	3492	2,0
0,85	98,52	1815,5	4,8	0,032	99,997	3728	1,7
0,70	99,0	2007,1	3,7	0,021	99,99	4169,2	1,1
0,60	99,26	2109,1	4,2	0,015	99,9995	4297,8	0,7

Модуль нормальной упругости E в зависимости от температуры:

t , °С	17	800	1600	2400
E , ГПа	393,8	371	324	224

Коэффициенты упругости монокристалла вольфрама при 17 °С: $c_{11} = 512,6$ ГПа; $c_{12} = 205,8$ ГПа; $c_{44} = 152,7$ ГПа.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $W + 8OH^- - 6e \rightleftharpoons WO_4 + 4H_2O$ $\varphi_0 = -1,1$ В.

При комнатной температуре вольфрам характеризуется высокой химической стойкостью на воздухе и в воде, но при нагревании окисляется. Заметное окисление начинается при 400—600 °С. С дальнейшим повышением температуры вольфрам окисляется более интенсивно (параболическая зависимость) с образованием WO_3 . Выше 1000 °С наблюдается испарение WO_3 ; при 1250 °С скорость испарения равна скорости образования. Пары воды интенсивно окисляют вольфрам при 600—700 °С с образованием WO_3 и WO_2 .

В системе вольфрам—кислород известны четыре оксида WO_3 , WO_2 и промежуточные оксиды $W_{18}O_{19}$ (или $WO_{2,72}$) и $W_{20}O_{58}$ (или $WO_{2,90}$). Состав оксидов может изменяться в некоторых пределах при сохранении присущей им кристаллической структуры. Предел растворимости кислорода при 1700 °С равен 0,06 % (ат.). Вольфрамовая кислота имеет формулу H_2WO_4 . Технически важные соли вольфрамовой кислоты: нормальный вольфрамат натрия Na_2WO_4 , паравольфрамат натрия $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$, паравольфрамат аммония $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$, вольфрамат кальция $CaWO_4$. Для вольфрама известна метавольфрамовая кислота $H_6W_{12}O_{39} \cdot 27H_2O$, которая в отличие от вольфрамовой кислоты хорошо растворима в воде, как и большинство ее солей. Известны также гетерополикислоты и их соли с фосфорной, мышьяковой, кремниевой и другими кислотами.

В системе вольфрам—азот наблюдается образование нитридов W_2N , WN и WN_2 (нитриды образуются в проточной атмосфере NH_3).

В системе вольфрам—водород гидриды не образуются. Взаимодействие с водородом не наблюдается вплоть до температуры плавления.

Твердый углерод и углеродсодержащие газы (CO , CH_4 , C_2H_2) при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ реагируют с вольфрамом с образованием карбидов W_2C и WC , присутствие которых является одной из причин его охрупчивания.

Вольфрам образует ряд хлоридов (WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 , WCl_2), фторидов (WF_6 , WF_4) и оксигалогенидов (WO_2Cl_2 , W_4OCl_4 , WOF_4 , WO_2F_2). Фтор реагирует с вольфрамом уже при комнатной температуре, а при $150\text{--}300^\circ\text{C}$ реакция протекает с высокой скоростью с образованием летучего WF_6 . При 800°C в результате взаимодействия с хлором образуется WCl_6 ; гексахлорид разлагается водой с образованием вольфрамовой кислоты.

Известны сульфиды WS_3 и WS_2 . Пары серы и селена, а также H_2S и H_2Se при температурах выше 400°C образуют с вольфрамом дихалькогениды WS_2 и WSe_2 .

Известен ряд фосфидов (WP_2 , W_4P , W_3P_4 , W_2P) и арсенидов (W_2As , W_4As_5 , WAs , WAs_2) вольфрама.

Соляная, серная, азотная и плавиковая кислоты всех концентраций, царская водка не действуют на вольфрам при комнатной температуре. При нагревании до 50°C вольфрам устойчив в плавиковой кислоте, слабо взаимодействует с соляной и серной кислотами, заметнее — с азотной кислотой и царской водкой. Смесь плавиковой и азотной кислот растворяет вольфрам.

Растворы щелочей при комнатной температуре не реагируют с вольфрамом, а расплавленные щелочи при доступе воздуха окисляют его с образованием вольфраматов. Интенсивность процесса усиливается в присутствии окислителей (NaNO_3 , NaNO_2 , KClO_3 , PbO_2).

Вольфрам не смешивается с литием, натрием, медью, серебром и золотом ни в жидком, ни в твердом состояниях.

В системе вольфрам—бериллий известны соединения WBe_2 с гексагональной структурой типа MgZn_2 и WBe_{12} с объемноцентрированной тетрагональной структурой типа ThMn_{12} . Предполагается существование WBe_{20} и WBe_{22} .

С магнием, кальцием, цинком и ртутью вольфрам не взаимодействует ни в жидком, ни в твердом состоянии; не взаимодействует он также с перегретыми парами ртути.

В системах вольфрама со скандием, иттрием, лантаном и лантаноидами наблюдаются широкие области несмешиваемости в жидком и твердом состояниях. Предполагается наличие вырожденной эвтектики со стороны иттрия и соединения WSc_2 .

Известен ряд боридов: W_2B , WB , W_2B_5 , WB_{12} .

Растворимость алюминия в вольфраме в температурном интервале $1100\text{--}1650^\circ\text{C}$ изменяется от 15,5 до 8,7 % (ат.) соответственно. Известны также соединения WAl_{12} , W_3Al_7 , WAl_3 , WAl_4 , WAl_5 , WAl_{12} .

Галлий при 810°C растворяет 0,001—0,008 % (по массе) вольфрама.

В системе вольфрам—титан существует непрерывный ряд твердых растворов между β -титаном и вольфрамом. Растворимость вольфрама в α -титане не превышает 0,7 %. Ниже 1250°C наблюдается распад твердого раствора на твердые растворы на основе β -титана и вольфрама.

В системе вольфрам—цирконий наблюдается образование по перитектической реакции соединения W_2Zr . Существуют заметные области взаимной растворимости компонентов, при этом твердый раствор на основе β -циркония испытывает эвтектоидный распад на α -цирконий и W_2Zr .

В системе вольфрам—гафний образуется соединение W_2Hf .

Вольфрам—торий — система эвтектического типа с незначительной взаимной растворимостью компонентов.

В системе вольфрам—кремний образуются соединения WSi_2 , W_5Si_3 , W_3Si_2 .

В системе вольфрам—германий растворимость вольфрама в жидком германии при 1700 °С составляет 6 % (по массе); в вольфраме растворяется до 1 % (по массе) германия. Наблюдается образование соединения W_2Ge_3 .

С оловом и свинцом вольфрам не взаимодействует вплоть до 1700 °С, при этом растворимость вольфрама в жидком свинце при 1200 °С менее 0,0056 % (ат.).

Вольфрам неограниченно растворим в жидком и твердом состояниях в ванадии, ниобии и тантале. С сурьмой и висмутом взаимодействия не обнаружено.

С хромом и молибденом вольфрам образует непрерывные растворы в жидком и твердом состояниях.

Вольфрам и уран неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии их взаимная растворимость незначительна. На температуры полиморфных превращений урана вольфрам влияет мало.

В жидком плутонии растворяется 0,000072 и 0,000379 мольных долей вольфрама при 750 и 950 °С соответственно.

Вольфрам не реагирует с парами полония вплоть до 700 °С.

Система вольфрам—марганец практически не изучена. Предполагается наличие растворимости компонентов в твердом состоянии и существование промежуточных фаз.

В системе вольфрам—технеций при 1800 °С наблюдается растворимость технеция в вольфраме до 55 % (ат.) и вольфрама в технеции до 12 % (ат.). Имеется σ -фаза.

В системе вольфрам—рений в вольфраме растворяется до 30 % (ат.) рения. Образуются два интерметаллических соединения W_2Re_3 (σ -фаза) с интервалом гомогенности 43,5—71 % (ат.) рения и WRe_3 (χ -фаза с узким интервалом гомогенности).

В системе вольфрам—железо образуются соединения: W_6Fe_2 , Fe_2W . Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна. Аналогичный характер носит взаимодействие вольфрама с кобальтом и никелем.

В системе вольфрам—рутений образуется одно соединение W_3Ru_2 (σ -фаза). Растворимость вольфрама в рутении 48 % (ат.) и рутения в вольфраме 23 % (ат.) при 2300 °С.

В системе вольфрам—родий существует одно соединение: ϵ -фаза. Растворимость родия в вольфраме не превышает 6 % (ат.).

Металлические соединения в системе вольфрам—палладий не образуются. Растворимость вольфрама в палладии не превышает 18,5 % (ат.).

В системе вольфрам—осмий существует соединение W_3Os (σ -фаза). Растворимость осмия в вольфраме при 1800 °С около 6,0 % (ат.).

В системе вольфрам—иридий существуют два металлических соединения: σ -фаза (69—71 % W) и ϵ -фаза. Растворимость иридия в вольфраме — 1 % при 1000 °С.

В системе вольфрам—платина металлические соединения отсутствуют. Максимальная растворимость вольфрама в платине — около 63,4 % (ат.), платины в вольфраме — 3,8—5,7 % (ат.). Предполагается существование соединения WPt_3 .

Технологические свойства

Уменьшение суммарного содержания примесей внедрения с 0,12 до 0,03 % (по массе) сдвигает порог хладноломкости вольфрама с 700 до 200 °С. Наиболее низким значением порога хладноломкости и максималь-

ной технологической пластичностью характеризуется высокочистый монокристаллический вольфрам. Образцы такого вольфрама диаметром 1,5—2 мм выдерживают изгиб на 180° в жидком азоте. Монокристаллы в виде цилиндров диаметром 25—30 мм могут быть подвергнуты 30 % -ной осадке в холодную без разрушения. Поликристаллический вольфрам технической чистоты, полученный методом спекания или вакуумной плавки, характеризуется небольшим сопротивлением деформации и хорошей пластичностью при $1600\text{—}2000^\circ\text{C}$. Однако высокоактивное взаимодействие металла с газами, а в ряде случаев и отсутствие соответствующего нагревательного оборудования заставляют снижать температуру обработки, хотя при этом возрастают удельные давления в процессе деформации. Горячую обработку давлением и термическую обработку вольфрама проводят в инертной среде (водород). Термическая обработка может проводиться в вакууме или атмосфере инертных газов. Оптимальные режимы деформации и отжига устанавливаются в соответствии с диаграммами рекристаллизации. Температура начала рекристаллизации литого вольфрама технической чистоты при степени деформации $>99\%$ составляет 1250°C , а высокочистой монокристаллической заготовки при той же степени деформации 850°C .

Вольфрамовые штабики после высокотемпературного спекания отличаются значительной хрупкостью при комнатной температуре, и их последующая обработка давлением производится при $1300\text{—}1350^\circ\text{C}$ на ротационной ковочной машине до прутков диаметром 1—3 мм. Начинают применяться и другие виды обработки, например прокатка по схеме всестороннего неравномерного сжатия. Полученные прутки подвергают протяжке в нагретом состоянии через твердосплавные и алмазные фильеры до получения диаметра проволоки 10—12 мкм. При этом по мере утонения диаметра проволоки и формирования текстуры деформации температура обработки снижается.

Листовой вольфрам получается ковкой или прокаткой штабиков в нагретом состоянии. Горячая прокатка начинается при $1300\text{—}1400^\circ\text{C}$ и заканчивается при $750\text{—}800^\circ\text{C}$. Нагрев заготовок производится в атмосфере водорода. Листы толщиной до 0,2 мм прокатывают при $200\text{—}300^\circ\text{C}$.

В последнее время для получения полуфабрикатов из вольфрама, как и других тугоплавких металлов, разработаны новые высокоэффективные и производительные методы: прессование, гидроэкструзия, прокатка в закрытых калибрах, прокатка в вакууме или инертной атмосфере, обработка давлением с применением вибрации и т. д.

Для соединения вольфрама с вольфрамом и другими металлами используют методы сварки и пайки. Для стыкового соединения вольфрамовых деталей применяется метод дуговой сварки в инертной атмосфере. Используется точечная сварка вольфрамовых деталей с никелевой прокладкой между ними. Начинают применять электронно-лучевую и лазерную сварки. Перспективной является термодиффузионная сварка листового вольфрама с вольфрамом, а также с другими металлами.

Пайка вольфрама производится с предварительным омеднением поверхности в атмосфере водорода. Применяется пайка серебряными припоями. При работе деталей в условиях высоких температур в качестве припоя используют тантал. В качестве припоев используются также хромоникелевые, ниобиевые сплавы.

Для обработки резанием вольфрама используют инструменты из твердых сплавов. При резании карборундовыми абразивными кругами рекомендуются небольшие давления и высокие скорости вращения круга. В последнее время в технологии изготовления изделий из вольфрама широко используется электронская резка.

Области применения

Общезвестно применение вольфрама в качестве тел накала источников света и электродов газоразрядных приборов. При этом в лампах накаливания используются спирали из спеченного вольфрама с алюмокремнещелочными присадками (марки ВА), в меньшей степени — с присадками оксидов тория (марки ВТ) или комбинацией этих присадок (марки ВМ). В последнее время все большее применение находят галогеновые лампы накаливания, которые служат вдвое больше обычных и характеризуются высокой светоотдачей. Мощными источниками света являются газоразрядные лампы, в которых катоды изготавливаются из вольфрама с присадками ThO_2 , а аноды — из чистого вольфрама.

Трудно переоценить значение вольфрама в электронной технике, где он используется в качестве эмиттеров электронов, подогревателей катодных узлов, прямонакальных катодов, вводов и других деталей электровакуумных и газоразрядных приборов. Следует отметить применение вольфрама и его сплавов в качестве нагревателей вакуумных печей, контактов электроаппаратуры, регуляторов напряжения, электродов при плавке и сварке и т. д.

Сообщается об использовании вольфрама для изготовления сопел топливных ракетных двигателей, частей плазменных двигателей и носовых конусов ракет. Небольшая самодиффузия вольфрама является ценным свойством для ионизаторов ионных двигателей, где при высоких температурах в течение длительного времени должна сохраняться постоянная пористость.

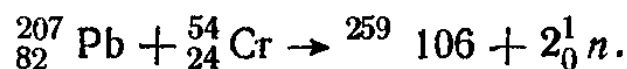
Намечается новая область использования вольфрама и его сплавов — в качестве материалов катодов термоэлектронных преобразователей (ТЭП), которые могут служить бортовыми источниками питания космических кораблей.

6.9. ЭЛЕМЕНТ № 106 [1—35, 333]

Общие сведения и методы получения

Элемент № 106 в Периодической системе располагается в VIB подгруппе и 7-м периоде. Синтезирован впервые в 1974 г. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна).

Синтез осуществлен в циклотроне путем бомбардировки мишени из свинца ускоренными ионами хрома:



Было зарегистрировано более 60 спонтанно делящихся ядер с периодом полураспада 0,007 с.

Физические свойства

Атомный номер элемента 106. Электронное строение внешних электронных оболочек атома $6s^2p^6d^47s^2$.

Известны два нестабильных изотопа с массами 259 и 263. Изотоп ${}^{263}_{106}$ с периодом полураспада около секунды был получен в 1974 г. в США.

7.1. ВОДОРОД [1—35, 272, 273]

Общие сведения и методы получения

Водород (H) — химический элемент, расположенный в Периодической системе или в I, или в VII группах. Двойственное положение водорода определяется особенностями его электронного строения и проявляемыми в соединениях степенями окисления (см. Физические свойства). В связи с тем что при степени окисления +1 водород не является аналогом подгруппы лития, мы приняли решение поместить его в VII группу.

В обычных условиях водород — газ без цвета, запаха и вкуса.

В трудах химиков XVI и XVII вв. неоднократно упоминалось о выделении горючего газа при действии кислот на металлы. В 1766 г. Кавендиш (Англия) собрал и исследовал выделяющийся газ, назвав его «горючий воздух». В 1787 г. Лавуазье определил «горючий воздух» как новый химический элемент. Современное русское название «водород» было предложено Соловьевым в 1824 г.

Широко распространен в природе. Соединения водорода в земной коре (литосфера и гидросфера) составляют 1 % (по массе), в воде 11,19 % (по массе) водорода. Входит в состав бурых и каменных углей, нефти, природных газов, глины, животных и растительных организмов, ряда минералов. В свободном состоянии встречается редко: в небольших количествах содержится в вулканических газах, в некоторых природных газах.

Основным сырьем для промышленного получения водорода служат природные горючие газы, коксовый газ, газы нефтепереработки, продукты газификации угля и воды.

В промышленности водород получают главным образом из природного газа (CH_4), смешивают его с водяным паром и кислородом и нагревают до 1073—1173 К в присутствии катализатора — никеля. Водород, добываемый из природного газа, самый дешевый. Получают водород и другими способами: конверсией оксида углерода из водяного и паровоздушного газов, выделяемых при газификации угля; пропуская постоянный электрический ток через 34 %-ный раствор KOH или 25 %-ный раствор NaOH. Из коксового газа и газов нефтепереработки получают азотоводородную смесь.

Согласно ГОСТ 3022—80 технический водород в зависимости от способа получения выпускают в сжатом и несжатом виде трех марок: А — из азотно-водородной смеси; Б — электролизом воды; В — другими методами.

Нормы на физико-химические показатели различных марок водорода — см. табл. на с. 414.

Технический водород транспортируют в стальных баллонах под давлением $15 \pm 0,5$ МПа при 20 °С всеми видами транспорта в соответствии с правилами перевозки опасных грузов. Хранят баллоны в специальных складских помещениях или на открытых площадках под навесом, защищающим их от атмосферных осадков и прямых солнечных лучей.

Водород физиологически инертен; при высоких концентрациях вызывает удушье, а наркотическое действие оказывает при высоких давлениях. В среде водорода работают с изолирующим противогазом.

**НОРМЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК
ВОДОРОДА**

Показатели	Норма для марки					
	А	Б, сорта		В, сорта		
		высшего	1-го	высшего	1-го	2-го
1. Водород в пересчете на сухой газ, % (объемн.), не менее	99,99	99,95	99,8	98,5	97,5	95,0
2. Общая доля газов (кислорода, азота, оксида углерода, метана, диоксида углерода) в пересчете на сухой газ, % (объемн.), не более	0,01	0,05	0,2	1,5	2,5	5,0
в том числе:						
кислорода, %	0,01	0,05	0,2	0,3	0,4	0,5
оксида углерода, %				0,2	0,3	1,2
диоксида углерода, %				0,2	0,2	1,0
3. Концентрация водяных паров при 293 К и 101,3 кПа, г/см ³ , не более:						
в трубопроводах и в резиноканевых газгольдерах	0,5	0,5	25,0	25,0	25,0	25,0
в баллонах под давлением	0,2	0,2	0,2	1,0	1,0	1,0
4. Наличие щелочи	Не определяется	Должен выдерживать испытания по ГОСТ 3022—80, п. 4.6				
5. Наличие сероводорода	То же	Не определяется	Не определяется	Должен выдерживать испытания по ГОСТ 3022—80, п. 4.7		
6. Наличие хлора	»	То же	То же	То же, п. 4.8		
7. Наличие масла	»	»	»	То же, п. 4.9		

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 1, атомная масса 1,00797 а.е.м., атомный объем $11,20 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,046 нм, ионный радиус Н⁻ 0,154 нм. Строение внешних электроинных оболочек 1s', потенциал ионизации I 13,595 эВ; сродство к электрону Н⁰→Н⁻ 0,75 эВ; электроотрицательность 2,1.

Молекула водорода Н₂ состоит из двух атомов, связанных ковалентно, неполярно, межатомное расстояние в молекуле 0,0741 нм; диаметр молекулы 0,25—0,277 нм; степень диссоциации при 2773 К 0,0013, при 5273 К 0,95; энергия диссоциации 4,776 эВ. Кристаллическая решетка водорода при 1,65 К гексагональная с периодами решетки $a=0,376$ нм, $c=0,613$ нм; при 4,2 К — кубическая с периодом решетки $a=0,535$ нм; координационное число равно 12. Природный водород состоит из смеси двух устойчивых изотопов: легкого водорода — протия (¹Н) с массой 1,008142 а.е.м., содержащегося в естественном элементе в количестве от 99,9849 до 99,9861 %, и тяжелого водорода — дейтерия (²Н или D) с массой 2,014735 а.е.м., содержание которого от 0,0139 до 0,0151 %. В природных соединениях на 1 атом ²Н приходится 6800 атомов ¹Н.

Искусственно получен радиоактивный изотоп — сверхтяжелый водород — тритий (³Н или Т) с мягким β-излучением и периодом полураспада $T_{1/2}=12,262$ года и массой 3,016997 а.е.м. Получен также крайне неустойчивый изотоп ⁴Н.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для ¹Н $332 \pm 2,0 \cdot 10^{-31}$, а для ²Н $0,46 \pm 0,10 \cdot 10^{-31}$, м².

Плотность. Газообразный водород при 273 К и давлении 0,1013 МПа имеет $\rho=0,08987$ Мг/м³; жидкий водород при 23,1 К — 0,0672 Мг/м³; твердый водород при 13 К — 0,076 Мг/м³. Изменение плотности при плавлении составляет — 25,4 %.

Электрические и магнитные. Жидкий водород не проводит электрический ток. Диэлектрическая проницаемость водорода при 273 К и давлении $1 \cdot 10^5$ Па $(\epsilon-1) = (3,55 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и давления:

T, K	295	295	295	374,6	374,6	374,6
$p \cdot 10^6, Pa$	3	4,72	6,12	3	4,72	6,12
$(\epsilon-1) \cdot 10^4$	4,72	8,66	11,992	3,775	6,666	9,883

T, K	473,3	473,3	473,3	571	571	571
$p \cdot 10^{-6}, Pa$	3	4,72	6,12	3	4,72	6,12
$(\epsilon-1) \cdot 10^4$	2,991	5,276	7,820	2,412	4,406	6,262

Магнитная восприимчивость Н₂ при 20 К $\chi = -2,7 \cdot 10^{-9}$, при 293 К $\chi = -1,99 \cdot 10^{-9}$; для D₂ $\chi = -0,994 \cdot 10^{-9}$ (расчетные данные).

Тепловые и термодинамические. Температура плавления водорода $t_{пл} = -259,2$ °С, температура кипения при давлении 0,1013 МПа $t_{кип} = -252,5$ °С, температура плавления дейтерия $t_{пл} = -254,5$ °С, температура кипения $t_{кип} = -249,9$ °С. Критические параметры: температура 33,20 К, давление 1296 МПа, плотность 0,03102 Мг/м³. Удельная теплота плавления водорода $\Delta H_{пл} = 58,0$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{исп} = 450$ кДж/кг, для дейтерия эти величины равны 48,9 кДж/кг и 303,55 кДж/кг соответственно.

Удельная теплоемкость газообразного водорода при 273 К и давлении 0,1013 МПа $c_p = 14\,208$ Дж/(кг·К).

Удельная теплоемкость водорода и изотопов при температурах более 20 К и давлении 0,1013 МПа:

T, K	400	600	1000	1500
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$				
H_2 (газ)	14475,6	14545,1	14981,6	16008,5
D_2 (газ)	7254,9	7354,2	7858,0	8498,4
T_2 (газ)	4859,3	4990,2	5429,4	5842,1

Удельная теплоемкость водорода при температурах менее 20 К и давлении 0,1013 МПа:

T, K	4	6	8	10	12	13,95
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	1507	992	1063	1474	2177	3061

Из всех газов у водорода самая высокая теплопроводность. Теплопроводность λ водорода в зависимости от температуры:

T, K	16	30	80	200
$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	0,108	0,141	0,053	0,131

Продолжение

T, K	273	773	1300	2000
$\lambda, Вт/(м \cdot K)$	0,168	0,368	0,568	0,878

Температурный коэффициент объемного расширения газообразного водорода при давлении 0,1013 МПа $\beta = 3,661 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ (173 К), $3,658 \times 10^{-3} K^{-1}$ (473 К), $3,656 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ (673 К), а жидкого $13,0 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ (18 К). При давлении 40,52 МПа в интервале (273—373) К $\beta = 2,95 \times 10^{-3} K^{-1}$.

Стандартная энтальпия диссоциации молекул при 298 К $J = 436,1$ кДж/моль. Изменение молярной энтропии s° в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	130,67	145,74	161,22	178,90

T, K	2000	2500	3000
$s^\circ, Дж/(моль \cdot K)$	188,44	196,32	202,97

Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$	130,67	133,97	145,53	154,70

Продолжение

T, K	2000	2500	3000
$\Phi_T, Дж/(моль \cdot K)$	161,98	168,1	173,37

Давление пара водорода при 9,6 К $p = 129,36$ Па, при 16,9 К $p = 12,36 \cdot 10^3$ Па

Динамическая вязкость водорода η при давлении 0,1013 МПа в зависимости от температуры:

T, K	288	298	323	373	473	522
$\eta, мкПа \cdot с$	8,66	8,86	9,35	10,30	12,10	12,95

Динамическая вязкость η водорода в зависимости от давления p при 298 К:

p , МПа	0,1031	103,1	206,2	309,3	515,5
η , мкПа·с	8,86	9,05	9,31	9,60	10,30

Динамическая вязкость сжиженного водорода при низких температурах:

T , К	15	17	19	20	21
η , мПа·с	2,34	1,88	1,55	1,42	1,31

Поверхностное натяжение жидкого водорода в 35 раз меньше чем воды. При 20,2 К $\sigma=2,13$ мН/м. Сжимаемость твердого водорода при 4,2 К и давлении 0,98 ГПа $\kappa=4,8 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$. Значение константы Сезерленда S в различных интервалах температур:

T , К	293—473	373—473	473—523	986—1095
S	73	86	105	234

Предэкспоненциальный множитель (самодиффузия водорода) $D_0=1,28 \cdot 10^{-4}$ м 2 /с в интервале 14—296 К. Для водорода, растворенного в воде, при температуре 291 К $D_0=3,6 \cdot 10^{-4}$ м 2 /с.

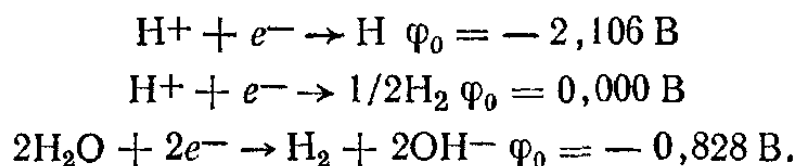
Оптические. Твердый водород бесцветен. Показатель преломления жидкого водорода (длина волны 0,5893 мкм) равен 1,12, газообразного 1,000132, поляризационная способность 0,62.

Интегральный коэффициент излучения ϵ_T гладкой поверхности водорода при толщине слоя 1 см и давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па в зависимости от температуры:

T , К	6000	8000	10 000	12 000
ϵ_T	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

Химические свойства

Нормальные электродные потенциалы φ_0 реакций в водных растворах при 25 °С:



Электрохимический эквивалент водорода (одновалентного) равен 0,01045 мг/Кл; дейтерия (одновалентного) — 0,02088 мг/Кл. В соединениях проявляет степень окисления +1, —1.

В нормальных условиях молекулярный водород сравнительно мало химически активен: вступает в реакцию лишь с наиболее активными неметаллами (со фтором, хлором и др.), но при нагревании вступает в реакции со многими элементами, присоединяется к ненасыщенным углеводородам. В реакциях является восстановителем, значительно реже окислителем.

Атомарный водород более активен, чем молекулярный. Даже при комнатной температуре он восстанавливает многие оксиды металлов, непосредственно соединяется со многими неметаллами (серой, азотом, фосфором, кислородом и др.).

С кислородом образует воду. Реакция экзотермическая, при нормальных условиях протекает очень медленно, выше 550°C — со взрывом, применение катализатора (платины) сильно увеличивает скорость реакции. Взрывоопасной водородно-кислородная смесь становится при содержании 4—94 % (объемн.) H_2 , а водородно-воздушная смесь — при 4—74 % (объемн.) H_2 . Смесь водорода и кислорода 2 : 1 (объемн.) называется гремучим газом. При поджигании такой смеси происходит сильный взрыв. Реакция между водородом и кислородом является цепной и протекает по разветвленному механизму. При горении водорода в качестве промежуточного продукта, а также при действии атомарного водорода на кислород образуется оксид водорода H_2O_2 .

Непосредственно взаимодействует с некоторыми металлами, образуя гидриды. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов — белые кристаллические вещества, энергично разлагающиеся водой с выделением водорода, растворимые в расплавах солей и гидроксидов, сильные восстановители. Известны также металлообразные и полимерные гидриды. Металлообразные гидриды по характеру химической связи близки к металлам: имеют металлический блеск, обладают значительной электропроводностью, но очень хрупки. К ним относят гидриды титана, ванадия и хрома. В полимерных гидридах (алюминия, галлия, цинка, бериллия) атомы металла связаны друг с другом водородными «мостиками». Они представляют собой белые, сильно полимеризованные вещества, при нагревании разлагающиеся на водород и металл.

Водород в небольших количествах растворяется во всех расплавах металлов, во многих (Ni, Pt, Pd) хорошо. Так, в 1 объеме расплавленного палладия растворяется 850 объемов водорода. Водород диффундирует в металлы, диффузия иногда сопровождается газовой коррозией, что приводит к разрушению металла.

С азотом водород взаимодействует с образованием аммиака NH_3 при высокой температуре (450 — 550°C , давлении ($2 \cdot 10^7$ — $3,5 \cdot 10^7$) Па и в присутствии катализатора (осмия, рутения, железа, активированных оксидами калия, алюминия и др.). В нормальных условиях аммиак — бесцветный газ с удушливым резким запахом с температурой плавления $-77,7^{\circ}\text{C}$ при $9,8 \cdot 10^4$ Па, температурой кипения $34,75^{\circ}\text{C}$, очень хорошо растворимый в воде (при 20°C в 1 объеме воды растворяется 700 объемов аммиака), несколько хуже в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, реакционноспособен.

При нагревании до 600°C водород энергично взаимодействует с серой, образуя сероводород H_2S . Это бесцветный газ с характерным запахом, очень ядовитый, хорошо растворимый в воде, сильный восстановитель. Известны соединения типа H_2S_x — сульфаны, образующиеся при добавлении к $(\text{NaNH}_2)_2\text{S}_x$ раствора соляной кислоты в избытке. Сульфаны — это тяжелые жидкости желтого цвета, легко разлагающиеся с выделением серы.

В нормальных условиях углерод не взаимодействует с водородом. В присутствии катализатора (никель) при 500 — 1000°C образуется метан CH_4 , при более высоких температурах — другие углеводороды. Метан — бесцветный газ без запаха, почти в два раза легче воздуха, горючий, взрывоопасный, почти нерастворимый в воде, температура кипения $-162,6^{\circ}\text{C}$, температура затвердевания -184°C .

При комнатной температуре водород не взаимодействует с фосфором. При кипячении белого фосфора или действии соляной кислоты HCl на фосфид кальция Ca_3P_2 образуется фосфин PH_3 — бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовитый, горючий. Одновременно с фосфином иногда образуется небольшое количество дифосфина P_2H_4 , пары которого самовоспламеняются на воздухе. Из дифосфина, подвергнутого на-

греванию или облучению, после отгонки P_2H_4 получается смесь высших фосфинов $(PH)_x$ линейного и циклического строения.

С галогенами водород образует галогеноводороды. Реакция образования фтороводорода экзотермическая: взрыв происходит даже в темноте при $-252^\circ C$, с хлором и бромом реагирует лишь на свету, с иодом — только при нагревании.

В обычных условиях HF — бесцветный газ с резким запахом, смешивается с водой в любых соотношениях, температура плавления $-84,7^\circ C$, температура кипения $-20,6^\circ C$; HCl — бесцветный газ с резким запахом, дымит на воздухе, хорошо растворяется в воде (при $10^\circ C$ 1 объем воды растворяет около 500 объемов HCl), температура плавления $-115,9^\circ C$, температура кипения $-85^\circ C$; HBr — бесцветный газ с резким запахом, при $0^\circ C$ 1 объем воды растворяет 600 объемов HBr , температура плавления $-87,2^\circ C$, температура кипения $-67^\circ C$; HI — бесцветный газ с резким запахом, при $10^\circ C$ 1 объем воды растворяет 450 объемов HI , температура плавления $-51,3^\circ C$, температура кипения $-36,7^\circ C$. Все галогеноводороды, кроме HF , восстановители.

При нагревании водород взаимодействует с селеном и теллуром, но менее энергично, чем с серой. С оксидом углерода CO в зависимости от температуры, давления, катализатора водород образует различные органические соединения (метанол, формальдегид и др.). Ненасыщенные углеводороды реагируют с водородом (катализатор Ni, Pt, Pd, Fe и др.), образуя насыщенные соединения (реакция гидрогенизации). При нагревании водород сравнительно легко восстанавливает оксиды некоторых металлов до свободных металлов: восстановление CuO происходит при $250^\circ C$, Ag_2O при $100^\circ C$, PdO восстанавливается на холоду с самораскаливанием. Оксиды активных металлов (MgO, Al_2O_3) восстановить водородом нельзя.

Водород плохо растворяется в воде. При $20^\circ C$ в 100 объемах воды растворяется 1,82 объема водорода.

Еще меньше растворимость водорода в органических растворителях. При высоких температурах водород растворяется в огнеупорных материалах.

Области применения

Водород используют в химической промышленности для производства аммиака NH_3 , метанола CH_3OH и других спиртов, альдегидов, кетонов; для гидрогенизации твердого и тяжелого жидкого топлива, жиров и различных органических соединений, для синтеза хлороводорода HCl ; для гидроочистки продуктов переработки нефти; при сварке и резке металлов горячим кислородно-водородным пламенем (температура до $2800^\circ C$), а также при атомарно-водородной сварке (температура до $4000^\circ C$). В металлургии водород применяют для восстановления металлов из их оксидов (получение молибдена, вольфрама и других металлов). Очень важное применение в атомной энергетике нашли изотопы водорода — дейтерий и тритий.

Широко применяют соединения водорода. Аммиак NH_3 — для производства азотной кислоты и ее солей — нитратов, мочевины и других азотных удобрений, синильной кислоты, соды, нашатырного спирта, а также в холодильных установках. Оксид водорода H_2O_2 используют для отбеливания тканей и меха, в медицине, как дезинфицирующее вещество, в пищевой промышленности при консервировании продуктов, в сельском хозяйстве для протравливания семян, в производстве ряда органических соединений, полимеров, пористых материалов, в ракетной технике как

сильный окислитель. Гидрид кальция CaH_2 применяют в порошковой металлургии; гидрид натрия NaH — для снятия оксидной пленки с металлов. Безводный фтороводород HF применяют при органических синтезах, а его водный раствор — плавиковую кислоту — при получении фторидов, травления стекла, удалении песка с металлических отливок, при анализе минералов; хлороводород HCl используют для получения соляной кислоты и ее солей — хлоридов, в производстве синтетических смол, каучука, хлористого этила из этилена и других веществ.

7.2. ФТОР [1—35, 272, 274]

Общие сведения и методы получения

Фтор (F) — газ бледно-желтого цвета, относится к галогенам.

Название «фтор» (по-гречески — разрушительный) предложил Ампер, оно употребляется в настоящее время только в русской терминологии.

Впервые в 1886 г. фтор выделил французский химик Муассан электролизом жидкого безводного фтороводорода, содержащего примесь кислого фторида калия KHF_2 .

Промышленное производство фтора началось с 30-х гг.

Относится к числу наиболее распространенных в природе элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет $6,25 \cdot 10^{-2} \%$, в кислых изверженных породах (гранитах) — $8,0 \cdot 10^{-2} \%$, в основных — $3,7 \cdot 10^{-2} \%$, в ультраосновных — $1,0 \cdot 10^{-2} \%$ (по массе). Фтор содержится в вулканических газах, в термальных водах, в растительных и животных организмах, но главным образом входит в состав минералов.

Всего известно 86 фторсодержащих минералов, важнейшими из которых являются: CaF_2 — плавиковый шпат (флюорит), содержащий 48,7 % F; Na_3AlF_6 — криолит, содержащий 54,3 % F; $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ — фторапатит, содержащий 3,3 % F.

Главное промышленное значение имеет плавиковый шпат CaF_2 , крупные месторождения которого находятся в СССР, США, Мексике, КНР, Италии, ФРГ, ГДР, Испании, Франции, Англии.

Перспективным источником получения фтора для производства минеральных удобрений являются фосфаты.

Современный промышленный метод получения фтора — метод Муассана. Сырьем является плавиковый шпат CaF_2 , из которого действием серной кислоты при 130°C получают фтороводород HF . Готовят электролит: в расплав из бифторида калия KHF_2 вводят фтороводород до содержания 40—41 % HF . Расплав (температура плавления 70°C) подвергают электролизу по режиму: температура 95 — 100°C , напряжение на электродах 9—11 В, выход по току 90—95 %. Фтор хранят как в газообразном состоянии под давлением, так и в жидком состоянии при охлаждении жидким азотом.

Токсичен, предельно допустимая концентрация в воздухе примерно $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Воздействует на дыхательные пути, сердце, глаза, центральную нервную систему, при попадании на кожу вызывает трудно заживающие ожоги. Первая помощь при отравлении фтором заключается в кислородном дыхании; при поражении кожи — обильные промывания водой, затем спиртом и употребление пасты из $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Небольшие загрязнения аппаратуры (окалина, следы масла, влаги), предназначенной для работы со фтором, могут привести к воспламенению, следствием которого может быть горение материала во фторе. Поэтому все оборудование должно быть тщательно очищено и обработано газообразным фтором для образования на поверхности защитной

пленки фторида металла. Фторирование элементарным фтором следует проводить за защитными щитками, так как возможен взрыв.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 9, атомная масса 18,9984 а. е. м., атомный объем $14,61 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, атомный радиус (ковалентный) 0,071 нм, ионный радиус F^{-1} 0,133 им, F^{+7} 0,009 нм, строение внешней электронной оболочки $2s^2 2p^5$. Значение первых потенциалов ионизации I (эВ): 17,418; 34,98; 62,65; электроотрицательность 3,0; сродство к электрону 3,58 эВ.

Имеет один стабильный изотоп ^{19}F . Искусственно получено пять радиоактивных изотопов: ^{16}F (период полураспада $T_{1/2} < 1 \text{ мс}$); ^{17}F ($T_{1/2} = 70 \text{ с}$); ^{18}F ($T_{1/2} = 111 \text{ мин}$); ^{20}F ($T_{1/2} = 11,4 \text{ с}$); ^{21}F ($T_{1/2} = 5 \text{ с}$). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $^{19}F < 10^{-30} \text{ м}^2$. Среднее сечение захвата, полученное для максвелловского спектра нейтронов, составляет $(3,9 \pm 2) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Энергия связи молекулы F_2 равна 159,6 кДж/моль. Ниже 55 К имеет кубическую решетку с периодом $a = 0,667 \text{ нм}$.

Плотность. Плотность газообразного фтора при 273 К и давлении 0,1013 МПа $\rho = 0,001695 \text{ Мг/м}^3$. В жидком состоянии при 86 К плотность $\rho = 1,11 \text{ Мг/м}^3$, в конденсированном состоянии в твердой фазе при 68,9 К плотность составляет 1,300 Мг/м³. Плотность ρ сжиженного фтора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	65	70	80	90	100
$\rho, \text{ Мг/м}^3 \dots \dots \dots$	1,640	1,610	1,540	1,470	1,390

Электрические и магнитные. Диэлектрическая постоянная ϵ сжиженного фтора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	54,7	60,51	64,41	75,01	83,21
$\epsilon \dots \dots \dots$	1,57	1,56	1,55	1,53	1,52

Тепловые и термодинамические. Температура плавления элементарного фтора $t_{\text{пл}} = -219,6 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = -188,13 \text{ }^\circ\text{C}$, при $-227,6 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается фазовое превращение твердого фтора, имеющее теплоту $0,7281 \pm 0,0004 \text{ кДж/моль}$. При температуре $-188,13 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 0,1013 МПа фтор конденсируется в жидкость желтого цвета.

Критические параметры: температура 144 К, давление 5,57 МПа. При 298 К удельная теплота плавления $t_2 \Delta H_{\text{пл}} = 13,443 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 178,9 \text{ кДж/кг}$. Теплота испарения жидкого фтора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	125	95	85,03	70	53,54
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{ кДж/кг} \dots \dots$	107,1	155,0	165,9	186	198

Удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ фтора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	53,54	50	45,5	40	30	20
$\Delta H_{\text{субл}}, \text{ кДж/кг} \dots \dots$	210,0	212,0	216,0	236,0	236,0	234,0

Удельная теплоемкость газообразного фтора (F_2) при 298 К и давлении $9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$ $c_p = 828 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$. Изменение удельной теплоемко-

сти в зависимости от температуры при давлении 0,1013 МПа приведено ниже:

T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	T, K	$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
20	683,75	400	868,77
40	1933,36	600	925,89
80	3037,69	1000	974,05
		1500	998,53

Примечание. Значения c_p , приведенные слева, относятся к F, справа — к F₂ (газ).

Температурный коэффициент объемного расширения жидкого фтора (F₂) при 73 К $\beta = 4,243 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, при температуре 55—85 К $\beta = 3,0 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

T, K	100	200	273	300
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,0086	0,0182	0,0248	0,0269
T, K	400	500	800	1000
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,0344	0,0416	0,0628	0,0774

Газовая постоянная $R = 219 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, энергия диссоциации молекул F₂ при 298 К составляет 159 кДж/моль. Изменение атомной и молекулярной энтропии в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$s_{\text{мол}}^{\text{мол}}(\text{F}_2), \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	202,85	219,81	244,63	259,83
$s_{\text{ат}}^{\text{ат}}(\text{Fгаз}), \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	158,76	170,36	185,39	193,97

Продолжение

T, K	2000	2500	3000
$s_{\text{мол}}^{\text{мол}}(\text{F}_2), \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	270,80	279,43	286,54
$s_{\text{ат}}^{\text{ат}}(\text{Fгаз}), \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	200,00	204,65	208,43

Степень термической диссоциации молекул F₂ 0,043 при 1000 К и 0,99 при 2000 К.

Поверхностное натяжение жидкого фтора при 80 К $\sigma = 14,81 \text{ мН}/\text{м}$.

Поверхностное натяжение σ сжиженного фтора на границе с насыщенным паром в зависимости от температуры:

T, K	66	70	74	78
$\sigma, \text{мН}/\text{м}$	18,9	17,7	16,5	15,4

Динамическая вязкость η жидкого фтора в зависимости от температуры:

T, K	69,2	73,2	75,3	80,9	83,2
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	41,40	34,90	32,80	27,50	25,50

Давление паров фтора p в зависимости от температуры:

T, K	95	110	120	130	140
$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	26,94	97,13	160,72	270,48	432,18

Оптические. Цвет твердого фтора светло-желтый. Показатель преломления F_2 $n=1,000195$.

Поляризационная способность иона F^- 0,57, а поляризуемость 0,99.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $2F^- \rightarrow 2e^- + F_2$ (газ) $\varphi_0 = 2,85$ В. Имеет высокую химическую активность, наиболее активен из всех неметаллов, обладает очень высокой реакционной способностью, в соединениях проявляет степень окисления — 1.

При низких температурах в электрическом разряде образуются фториды кислорода O_3F_4 , O_3F_2 , O_2F_2 .

При взаимодействии фтора с разбавленным раствором NaOH образуется OF_2 — сильный фторирующий агент и окислитель.

Реакция с азотом протекает в электрическом разряде с образованием бесцветного газа гексафтористого азота NF_3 , который плавится при $-208,5^\circ C$, кипит при $-129^\circ C$. При действии фтора на HN_3 в среде азота образуется желто-зеленый газ FN_3 с температурой плавления $-154^\circ C$ и температурой кипения $-192^\circ C$.

С водородом взаимодействует с воспламенением (при комнатной температуре со взрывом), образуя газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, — фтороводород HF.

С серой взаимодействует на холоду с выделением тепла, образуя газообразные соединения S_2F_2 , SF_2 , SF_4 и SF_6 и жидкость S_2F_{10} .

С древесным углем взаимодействует при комнатной температуре с воспламенением, с графитом — при нагревании, образуя газы CF_4 , C_2F_6 и др., а также твердые соединения $(CF)_n$, C_4F_6 . С алмазом фтор непосредственно не реагирует.

Реакции с галогенами экзотермичны. При $200-250^\circ C$ хлор образует монофтористый хлор ClF и трехфтористый хлор ClF_3 ; при высокой температуре и давлении образуется пентафтористый хлор ClF_5 . Бром и иод воспламеняются в атмосфере фтора при обычной температуре, образуя фториды галогенов BrF , BrF_3 , BrF_5 , IF_5 , IF_7 .

Получены фториды инертных газов. ксенона — XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , криптона — KrF_2 , KrF_4 и фторид радона, состав которого не установлен. Фториды ксенона — бесцветные кристаллы, термодинамически устойчивые окислители.

Фтор энергично соединяется с большинством металлов, образуя фториды. При взаимодействии со фтором щелочные и щелочноземельные металлы воспламеняются на холоду, Sn, Ti, Bi, Mo, W — при незначительном нагревании, Hg, Pb, U, V — при комнатной температуре, Pt — при температуре красного каления, Fe, Cu, Al, Ni, Zr — на холоду со фтором не взаимодействуют, так как на их поверхности образуется защитный слой фторида.

При взаимодействии фтора на холоду с основными оксидами образуются, как правило, фториды и кислород. Кислотные оксиды либо присоединяют фтор, либо замещают кислород на фтор.

При нагревании оксид углерода (II) CO присоединяет фтор, оксиды азота NO и NO_2 присоединяют фтор при комнатной температуре. Стекло реагирует со фтором очень медленно, в присутствии воды быстро.

Вода взаимодействует со фтором по реакции $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$.

Гидроксиды металлов реагируют с образованием фторида металла и кислорода. Водные растворы щелочей NaOH и KOH реагируют при $0^\circ C$ с образованием OF_2 .

При взаимодействии с кислотами фтор замещает водород, в солях металлов — металлы, в более жестких условиях фтор вытесняет кислород из этих соединений, образуя сульфурфторид.

Фтор энергично реагирует с органическими соединениями, вступая в реакции присоединения и замещения, образуя фторорганические соединения

Электрохимический эквивалент фтора составляет 0,19689 мг/Кл.

Области применения

Газообразный фтор впервые был использован для получения UF_6 , с помощью которого удалось разделить изотопы урана.

Элементарный фтор применяют в жидком виде как окислитель жидких ракетных топлив. Его используют для получения: ClF_3 — окислителя жидких ракетных топлив; SF_6 — диэлектрика; фторидов металлов Co , Ag , Mn , Sb — фторирующих реагентов.

Фтористый водород широко используют для получения синтетического криолита (сырье для получения Al), в производстве урана, для синтеза фторуглеродов, в качестве катализатора синтеза бензина и при производстве синтетических горючих веществ, для травления стекла.

Фториды азота применяют в производстве тетрафторгидразина для сварки металлов, как окислители жидких ракетных топлив. Фториды кислорода — как сильный фторирующий и окисляющий агент.

Фтористоводородную (плавиковую) кислоту применяют как растворитель, для травления стекла, а также реагент для получения фторидов.

Фторкаучуки используют для изготовления емкостей для хранения горючего, уплотнителей, колец, диафрагм, клапанов и других изделий, работающих в контакте с маслами, окислителями и другими агрессивными средами при $200^\circ C$ и выше.

Фторпласты применяют в электро- и радиотехнике, авиации и ракетной технике, машиностроении, химической и атомной промышленности, в криогенной технике, в пищевой промышленности и медицине.

Интересными по свойствам оказались смешанные фторхлорпроизводные метана и этана.

Большая теплота испарения наряду с отсутствием токсичности позволили использовать эти соединения «фреоны» в качестве хладагентов холодильных машин. Препараты, содержащие фтор, применяют в медицинской практике в качестве противоопухолевых, антидепрессивных, наркотических и других средств.

7.3. ХЛОР [1—35, 272, 274]

Общие сведения и методы получения

Хлор (Cl) — в свободном состоянии при нормальных условиях двухатомный газ Cl_2 желто-зеленого цвета, относится к галогенам. Впервые хлор был получен в 1774 г. в Швеции Шееле взаимодействием соляной кислоты с пиролюзитом MnO_2 . Однако только в 1810 г. Дэви установил, что хлор — элемент и назвал его *Chlorine* (от греческого *Chlorós* — желто-зеленый).

В 1812 г. Гей-Люссак предложил для этого элемента название хлор. В жидком виде был впервые получен в 1823 г. Фарадеем.

Среднее содержание в земной коре $1,7 \cdot 10^{-2} \%$; в кислых изверженных породах $2,4 \cdot 10^{-2} \%$; в основных и ультраосновных $5 \cdot 10^{-3} \%$ (по массе).

Из-за чрезвычайной реакционной способности встречается в свободном виде только в вулканических газах, в связанном виде находится в гор-

ных породах, в морской, речной и озерной водах, в растительных и животных организмах.

Основные минералы, содержащие хлор: галит NaCl (каменная соль), сильвин KCl , сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Наиболее мощные залежи образуют каменная и калийные соли.

Основным способом промышленного получения хлора в настоящее время служит электролиз водного раствора хлорида натрия; его осуществляют двумя методами:

1) диафрагменный метод (в электролизерах с твердым катодом и пористой фильтрующей диафрагмой);

2) ртутный метод (в электролизерах с ртутным катодом).

По обоим методам на графитовом или оксидно-титано-рутениевом аноде выделяется газообразный хлор.

Химический состав жидкого хлора, применяемого при производстве отбеливающих средств, солей, хлорорганических соединений, а также для очистки и стерилизации питьевой воды, по ГОСТ 6718—68:

Содержание хлора, % (объемн.), не менее	99,6
Содержание влаги, % (по массе), не более	0,05
Содержание треххлористого азота, % (по массе), не более	0,005

Хлор очень токсичен, он сильно действует на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Предельно допустимое содержание хлора в воздухе производственных помещений не должно превышать 0,001 мг/л. Вдыхание воздуха, содержащего 0,1—0,2 мг/л хлора, в течение 30—60 мин опасно для жизни.

Для предупреждения отравлений следует герметизировать оборудование, использовать эффективную вентиляцию и противогазы.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 17, атомная масса 35,453 а. е. м., атомный объем $17,38 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус (ковалентный) 0,099 нм, ионные радиусы Cl^{-1} 0,181 нм, Cl^{7+} 0,026 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $3s^2 3p^5$. Значение первый трех потенциалов ионизации I (эВ): 13,01; 23,80; 39,9; сродство к электрону 3,76 эВ; электроотрицательность 3,0.

Молекула хлора состоит из двух атомов Cl_2 . Межъядерное расстояние в молекуле газа 0,1998 нм.

Кристаллическая решетка хлора ромбическая (при 113 К) с периодами решетки, нм: $a=0,448$; $b=0,624$; $c=0,826$; координационное число равно 1.

Степень термической диссоциации, %: 0,35 (1000 К); 37 (2000 К). Природный хлор представляет собой смесь стабильных изотопов ^{35}Cl (75,77 %) и ^{37}Cl (24,23 %). Из искусственных радиоактивных изотопов важнейшие. ^{34}Cl ($T_{1/2}=32,4$ мин); ^{36}Cl ($T_{1/2}=3,08 \cdot 10^5$ лет); ^{38}Cl ($T_{1/2}=37,29$ мин).

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $^{35}\text{Cl}_{(\text{естеств})}$ $(31,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-28}$ м². Среднее сечение захвата, полученное для максвелловского спектра нейтронов, составляет $(16 \pm 3) \cdot 10^{-28}$ м².

Плотность. Плотность газообразного хлора при нормальных условиях $\rho=0,003214$ Мг/м³, насыщенного пара при 273 К 0,01221 Мг/м³, твердого хлора при 170 К 1,900 Мг/м³. Плотность жидкого хлора при различных температурах:

$T, \text{K} \dots \dots \dots$	203	238	273	293	313	333
$\rho, \text{Mg/m}^3 \dots \dots \dots$	1,6552	1,5649	1,4680	1,4085	1,3450	1,2760

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление (ρ) твердого хлора порядка 100 МОм·м; жидкого хлора (при температуре 203 К) 100 ГОм·м, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2,048$.

Хлор диамагнитен с удельной магнитной восприимчивостью $\chi = -0,57 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления хлора $t_{пл} = -101,0$ °С, температура кипения $t_{кип} = -34,1$ °С. Критические параметры: температура 417,1 К, давление 7,61 МПа, плотность 0,573 Мг/м³. Удельная теплота плавления Cl₂ при 298 К $\Delta H_{пл} = 90,39$ кДж/кг. При 298 К удельная теплота испарения Cl₂ $\Delta H_{исп} = 288,15$ кДж/кг. $\Delta H_{исп}$ жидкого хлора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	203	238
$\Delta H_{исп}, \text{ кДж/кг}$	306,89	287,84

Удельная теплоемкость газообразного хлора при 298,15 К и давлении 0,1013 МПа $c_p = 616,08$ Дж/(кг·К) (Cl) и 477,3 Дж/(кг·К) (Cl₂). Удельная теплоемкость Cl₂ при 10 К $c_p = 18,84$ Дж/(кг·К). При других температурах c_p изменяется так:

$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж/(кг·К)}$	$T, \text{ К}$	$c_p, \text{ Дж/(кг·К)}$
20	218,33	400	497,88
40	676,16	600	516,22
80	1089,42	1000	528,91
150	1437,52	1500	535,96

Примечание. Слева приведены данные для Cl, справа — для Cl₂ (газ).

Теплопроводность λ хлора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$
200	0,0054	400	0,0124
273	0,0079	500	0,0158
300	0,0088	600	0,0188
350	0,0106	700	0,0215

Температурный коэффициент объемного расширения жидкого хлора $\beta = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при (172—239,4) К; $1,49 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при (193—239,4) К и $1,53 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при 233 К, а газообразного изменяется таким образом:

$T, \text{ К}$	273	273—373	373	473
$\beta \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$	3,90	3,83	3,77	3,83

Энергия диссоциации молекул Cl₂ при 298 К составляет 243 кДж/моль. Молярная энтропия Cl₂ s° в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж/(моль·К)}$	223,1	241,3	266,8	282,2

Продолжение

$T, \text{ К}$	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж/(моль·К)}$	293,2	301,7	308,8

Атомная энтропия $s^{ат}$ и приведенный термодинамический потенциал Φ_T газообразного хлора (Cl) в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^{ат}, \text{ Дж/(моль·К)}$	165,2	176,8	192,5	201,3
$\Phi_T, \text{ Дж/(моль·К)}$	165,2	167,7	192,5	201,3

$T, \text{ К}$	2000	2500	3000
$s^{\text{ат}}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	207,5	212,3	216,1
$\Phi_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	207,5	212,3	216,1

Давление пара p при температуре плавления $13,03 \cdot 10^2$ Па. Давление насыщенных паров хлора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$p, \text{ кПа}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ кПа}$
189	3,479	916,3	1180,6
216,3	32,24	349,6	2419,0
260,7	233,2	394,1	5273,1
283	484,9		

Коэффициент диффузии (предэкспоненциальный множитель) хлора, растворенного в воде, при 285 К $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-9}$ м²/с; при 289,3 К $D_0 = 1,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Динамическая вязкость η хлора в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	219,9	237,7	293	423	523
$\eta, \text{ мПа} \cdot \text{с}$	0,569	0,494	0,0133	0,0188	0,0228

Поверхностное натяжение хлора при 201 К $\sigma = 33,0$ мН/м. Константа Сезерленда в интервале температур 293—523 К равна 351. Эбуллиоскопическая постоянная хлора 1,73.

Оптические. В твердом состоянии хлор желто-зеленого цвета. Показатель преломления газообразного хлора (длина волны 0,5893 мкм) $n = 1,000768$, поляризационная способность 0,30, поляризуемость 3,05. Скорость звука в газообразном хлоре при 273 К 206 м/с.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $2\text{Cl}^- - 2e \rightleftharpoons \text{Cl}_2$ (газ) $\varphi_0 = 1,358$ В.

Электрохимический эквивалент хлора (одновалентного) 0,36743 мг/Кл. Хлор весьма химически активен, непосредственно соединяется с большинством металлов и неметаллов, замещает водород в углеводородах, присоединяется к ненасыщенным соединениям.

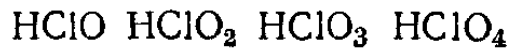
В соединениях проявляет степень окисления $-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7$. Непосредственно с кислородом не соединяется, оксиды хлора получают косвенным путем. Известны оксиды Cl_2O ; ClO_2 ; Cl_2O_6 ; Cl_2O_7 ; ClO_3 . Все они, кроме бесцветного Cl_2O_7 имеют различных оттенков желтую окраску, все очень сильные окислители, являются эндотермическими соединениями, мало стойки и могут самопроизвольно взрываться, особенно ClO_2 и ClO_3 . Имеются соединения, состоящие из хлора, кислорода и фтора. Наиболее важным является перхлорилфторид FClO_3 . Известны кислородные кислоты хлора и их соли:

HClO — хлорноватистая кислота и ее соли — гипохлориты; HClO_2 — хлористая кислота и ее соли — хлориты;

HClO_3 — хлорноватая кислота и ее соли — хлораты;

HClO_4 — хлорная кислота и ее соли — перхлораты.

Все кислородные соединения хлора сильные окислители. При рассмотрении свойств кислородных кислот и их солей следует отметить:



Увеличение окислительной активности

Соответствующие соли значительно устойчивее свободных кислот. Гипохлориты при хранении медленно разлагаются, хлораты и перхлораты в определенных условиях могут взрываться.

С водородом взаимодействует со взрывом при обычных температурах под действием активного света или катализаторов, образуя бесцветный газ с резким запахом, дымящий на воздухе — хлороводород HCl хорошо растворимый в воде с образованием сильной кислоты — соляной.

Смесь хлора и водорода горит бесцветным или желто-зеленым пламенем, максимальная температура которого достигает 2200°C . Смеси, содержащие от 5,8 до 88,5 % водорода, взрывоопасны. Примеси N_2 , CO , HCl и CO_2 снижают взрывоопасность таких смесей. Скорость распространения пламени в хлороводородных смесях также зависит от отношения в них водорода и хлора и ее максимальная величина $4,1$ м/с.

Непосредственно соединяется с подавляющим большинством металлов, образуя соли — хлориды, большинство которых хорошо растворимо в воде. Трудно растворимы AgCl и PbCl_2 . Щелочные металлы в присутствии следов влаги взаимодействуют с хлором с воспламенением.

При температуре выше 540°C все металлы и сплавы взаимодействуют с хлором. Углеродистая сталь, медь и алюминий загораются в среде хлора при температурах 230°C , 280 и 180°C соответственно; нержавеющие стали типа X18H8 стойки до температур $(320\text{—}340)^\circ\text{C}$, монель металл — до 430°C , никель и высоконикельистые сплавы типа инконель — до 540°C .

Непосредственно с азотом хлор не соединяется, косвенным путем получают хлористый азот (азид хлора) ClN_3 — бесцветный, сильно взрывающийся газ и треххлористый азот NCl_3 — темно-желтую, летучую, маслянистую жидкость с резким запахом, сильно взрывающуюся при соприкосновении с веществами, способными хлорироваться.

При полном отсутствии влаги хлор взаимодействует с серой уже при комнатной температуре, при нагревании активность взаимодействия возрастает — образуются соединения SCl_4 , SCl_2 , S_2Cl_2 и др. типа S_nCl_m .

Непосредственно с углеродом хлор не соединяется, косвенным путем получают CCl_4 — тетрахлорметан — бесцветную, негорючую жидкость, при обычной температуре химически инертную, гидролизующуюся водой, хорошо растворяющую органические вещества.

Белый фосфор в атмосфере хлора воспламеняется на холоду, с красным фосфором реакция протекает спокойно. В обоих случаях образуется трихлорид фосфора PCl_3 , который при дальнейшем хлорировании превращается в пентахлорид PCl_5 . При окислении трихлорида фосфора PCl_3 образуется оксихлорид POCl_3 , используемый в органическом синтезе как мягкий хлорирующий реагент.

С кремнием хлор образует ряд соединений: $(\text{SiCl})_x$ — твердое желтое вещество, при 98°C воспламеняется на воздухе, сильный восстановитель, растворяется в KOH ; $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ и $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ($n=3, 4, 10$) — смолоподобные вязкие вещества, энергично гидролизуются, хорошо растворяются в бензоле, на воздухе легко окисляются; Si_2Cl_6 — бесцветная жидкость, при 500°C разлагается, очень чувствительна к воде; SiCl_4 — бесцветная подвижная жидкость, гидролизуется, дымит на воздухе.

С бором хлор образует: BCl_3 — бесцветная легкоподвижная жидкость, легко гидролизуется, дымит на воздухе, растворяется в спиртах;

B_2Cl_4 — бесцветная жидкость, легко разлагается, растворяется в воде; $(\text{BCl})_x$ ($x=4,8$) существуют при высокой температуре в газообразном состоянии.

С другими галогенами хлор образует межгалогидные соединения: фториды ClF , ClF_3 , ClF_5 очень реакционноспособные вещества; бромид BrCl — малоустойчивый желтый газ; иодиды ICl — твердое вещество красного цвета, неустойчивое, разлагается водой и ICl_3 — рассеивающееся в воздухе желтое вещество, разлагается водой, при нагревании растворяется в органических растворителях.

Хлор легко вступает во взаимодействие со щелочами на холоду с образованием хлоридов и гипохлоритов, а при нагревании — хлоридов и хлоратов. С $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует важные технические соединения — хлорную известь, ипoxлорит и хлорат кальция.

Хлор растворим в воде (2 объема на 1 объем воды при 25°C), частично гидролизуясь с образованием раствора хлорноватистой HClO и соляной HCl кислот. Константа равновесия этой реакции составляет $1,56 \cdot 10^{-4}$ при 0°C ; $3,16 \cdot 10^{-4}$ при 15°C ; $4,48 \cdot 10^{-4}$ при 25°C . Растворимость хлора в воде при общем давлении (газа и паров воды) $0,1013$ МПа в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	0	10	20	30	40	60	80	100
Растворимость, 10^{-3} кг/л.	14,6	9,97	7,29	5,72	4,59	3,93	3,29	0

При температуре ниже 10°C из насыщенного хлором водного раствора выпадают кристаллогидраты переменного состава $\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6-8$). Растворимость хлора в водном растворе NaCl и других хлоридов меньше, чем в воде и сильно уменьшается с повышением концентрации соли в растворе.

Растворяется хлор также в *n*-гептане, SiCl_4 , CCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ и других неводных средах.

Хлор взаимодействует почти со всеми оксидами металлов, с сульфидами тяжелых металлов (PbS , Cu_2S , Ag_2S , FeS) при температурах более низких, чем с соответствующими оксидами, образуя хлориды. С перекисью водорода в водном растворе хлор взаимодействует по реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{O}_2$. Из соединений с водородом и металлами хлор может быть вытеснен более активным фтором, а сам хлор вытесняет бром и иод из аналогичных соединений. Из кислородсодержащих соединений хлор может быть вытеснен бромом и иодом.

Области применения

Хлор применяют как отбеливающее средство в текстильной и бумажной промышленности; для стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод; как исходное сырье для получения синтетического хлороводорода, соляной кислоты, хлорной извести, хлоридов, хлоратов, гипохлоритов; для извлечения олова из отходов белой жести; для получения различных органических хлорпроизводных; пластмасс, синтетических волокон, растворителей, каучуков, заменителей кожи (павинол), средств защиты растений (гексахлорана, хлорофоса); дефолиантов, дезинфицирующих средств, лекарств, ядохимикатов; в анилинокрасочной промышленности; в цветной металлургии для хлорирования руд с целью извлечения некоторых металлов (титана, ниобия, циркония); при получении и очистке многих металлов.

Из соединений хлора широко применяют хлориды (NaCl — пищевая промышленность, получение NaOH , Cl_2 ; KCl — калийное удобрение);

гипохлориты — отбеливающие и дезинфицирующие вещества; хлораты — в пиротехнике, в производстве спичек; перхлораты — как компонент твердых ракетных топлив.

7.4. БРОМ [1—35, 272, 274]

Общие сведения и методы получения

Бром (Br) — красно-бурая жидкость с резким неприятным запахом, относится к галогенам.

Бром открыт в 1826 г. во Франции химиком А. Ж. Баларом при изучении рассолов средиземноморских соляных промыслов; название элемента связано с его неприятным запахом (от греческого «бромос» — зловонный).

Из-за высокой химической активности в свободном виде не встречается, находится в виде бромидов в морской воде, в водах соляных озер, нефтяных буровых скважин, в земной коре в верхних слоях залежей поваренной соли.

Содержание в земной коре $1,6 \cdot 10^{-4}$ % (по массе), оценивается 10^{15} — 10^{16} тонн; в подземных буровых водах от 170 до 700 мг/л брома.

Бромиды NaBr, KBr, MgBr₂ встречаются в отложениях хлоридов (в поваренной соли, сильвине, карналите) и в подземных солевых растворах. Благодаря хорошей растворимости в воде бромиды редко образуют твердые минеральные формы. Из последних известны: бромирит AgBr, эмболит Ag (Cl, Br), иодэмболит Ag (Cl, Br, I).

Сырьем для промышленного получения брома в СССР является озерная и морская рапа, щелока от переработки калийных солей и буровые воды нефтяных районов, содержащие бром в виде бромидиона Br⁻. Его выделяют, пропуская хлор через предварительно подкисленную реакционную смесь (рН 3,5), а затем отгоняют из раствора водяным паром или воздухом. Температура в реакционном пространстве (110—115) °С. После этого бром отделяют от воды и очищают от примеси хлора дистилляцией.

За рубежом бром получают из морской воды, которую подкисляют серной кислотой и обрабатывают хлором с дальнейшим выделением брома из реакционной смеси.

Химический состав реактива брома по ГОСТ 4109—79 приводится в таблице:

Показатель	Норма, % (по массе)		
	химически чистый (х. ч.)	чистый для анализа (ч. д. а)	чистый (ч)
Бром, не менее	99,6	99,3	99,3
Остаток после прокаливании, не более	0,002	0,002	0,002
Органические вещества, не более	0,01	0,02	0,05
Сульфаты, не более	0,003	0,005	0,005
Хлор, не более	0,025	0,05	0,16
Иода, не более	0,0001	0,0005	0,001

Хранят бром (реактив) в упаковке изготовителя в крытых складских помещениях при температуре не выше 20 °С отдельно от органических

реактивов. Гарантийный срок хранения брома — один год со дня изготовления.

Химический состав технического брома, предназначенного в качестве исходного сырья в производстве витаминов, лекарственных средств, красителей, фреонов, реактивов, бромлирующих агентов и др. по ГОСТ 454—76 приводится в таблице:

Показатель	Норма, % (по массе) для марок	
	А	Б
Бром, не менее	99,9	99,5
Хлор, не более	0,02	0,2
Органические вещества, не более	0,05	0,2
Нелетучие вещества, не более	0,005	0,02
Сульфаты в персчете на SO_4^{2-} , не болсе	0,002	0,01
Вода, не более	0,01	Должен выдерживать испытание по п. 3.7 ГОСТа

Технический бром упаковывают в чистые сухие склянки емкостью 1 л, с толщиной стенок не менее 3 мм с навинчивающейся крышкой из фторопласта или полиэтилена низкого давления с фторопластовым или полиэтиленовым вкладышем; в эмалированные металлические контейнеры емкостью 0,4 и 4 м³, или гомогенно-освинцованные контейнеры вместимостью 320 л. Перед заполнением контейнеры должны продуваться сухим воздухом, подогретым в электронагревателе до 80 °С. Склянки с бромом упаковывают в плотные деревянные ящики, имеющие гнезда. Бром в склянках и контейнерах хранят в крытых складских помещениях, исключающих попадание прямых солнечных лучей на тару с продуктом.

Бром токсичен, в жидком состоянии действует на кожу, образуя долго незаживающие язвы. Пары брома раздражают верхние дыхательные пути, вызывают кашель, слезотечение, головокружение, носовое кровотечение. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет 0,5 мг/м³. При работе с бромом следует применять индивидуальные средства защиты (резиновые перчатки и сапоги, прорезиненные фартуки, защитные очки; для защиты от паров — противогаз марок В и БКФ), а также соблюдать правила личной гигиены; не допускать попадания брома внутрь организма и на кожу. При легком отравлении парами брома необходимо вдыхать аммиак; в тяжелых случаях больного помещают в теплое помещение и дают вдыхать кислород; обожженную бромом кожу многократно промывают водой и раствором соды, смазывают мазью, содержащей бикарбонат натрия, или ланолином.

Помещения, в которых производят работы с бромом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной механической вентиляцией.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 35, атомная масса 79,904 а. е. м., атомный объем $19,61 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус (ковалентный) 0,119 нм, ионные радиусы Br^- 0,196 нм, Br^{5+} 0,047 нм, Br^{7+} 0,039 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $4s^2 4p^5$.

Значения потенциалов ионизации $I(\text{эВ})$: 11,84; 21,6; 35,9. Сродство к электрону $\text{Br}^{\circ} \rightarrow \text{Br}^-$ 3,56 эВ. Электроотрицательность 2,9. Молекула брома состоит из двух атомов Br_2 , связь между которыми ковалентная неполярная; диссоциация на атомы становится заметной при температуре около 1073 К; диссоциация наблюдается и при действии света. Кристаллическая решетка ромбическая с периодами решетки (нм): $a=0,449$; $b=0,668$; $c=0,874$; координационное число равно 1.

Природный бром состоит из двух стабильных изотопов ^{79}Br (50,56 %) и ^{81}Br (49,44 %). Искусственным путем получен ряд радиоактивных изотопов; наиболее интересным из них является ^{80}Br , на примере которого И. В. Курчатов открыл явление изомерии атомных ядер.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для ^{79}Br и ^{81}Br составляет $(10,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ и $(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ соответственно. Среднее сечение захвата, полученное для максвелловского спектра нейтронов составляет $(6 \pm 1) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Плотность. Плотность жидкого брома при 293 К $\rho=3,120 \text{ Мг/м}^3$, твердого при 265,8 К около $3,400 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление твердого брома при 255,8 К $\rho=1,3 \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$; диэлектрическая проницаемость $\epsilon=3,22$ (при комнатной температуре). Молекулярный бром диамагнитен. Магнитная восприимчивость χ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	103	265	266	291
$\chi \cdot 10^9 \dots \dots \dots$	-0,40 (тв.)	-0,40 (тв.)	-0,40 (ж)	-0,40 (ж)

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=-7,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}}=58,78 \text{ }^{\circ}\text{C}$, критические параметры: температура 575,1 К, давление 13,1 МПа, плотность $1,18 \text{ Мг/м}^3$. Удельная теплота плавления Br_2 $\Delta H_{\text{пл}}=67,57 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}=187,568 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплоемкость жидкого Br_2 при 298 К $c_p=473,78 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$; твердого брома при 10 К $38,94 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. Удельная теплоемкость газообразного брома (Br) $c_p=260,18 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ при 298,15 К и давлении 0,1013 МПа, для Br_2 (газ) она изменяется так

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	298	400	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)} \dots \dots \dots$	225,89	229,65	233,42	235,92	237,79

Температурный коэффициент объемного расширения $\beta \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$ (при давлении $9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$) 1,11 и 1,132 при температуре 273 и 293 К соответственно. Стандартная энтальпия диссоциации молекул при 298 К $J=192 \text{ кДж/моль}$.

Молярная энтропия $s^{\circ} \text{ Br}_2$ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	298	500	1000	1500
$s^{\circ}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \dots \dots \dots$	151,77	264,48	290,43	305,80

Продолжение

$T, \text{ К} \dots \dots \dots$	2000	2500	3000
$s^{\circ}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \dots \dots \dots$	316,77	325,31	332,35

Приведенный термодинамический потенциал при 298 К $\text{Br}_2(\text{ж.}) \Phi_T=151,77 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, для Br_2 (газ) $\Phi_T=245,47 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$. Давление пара брома при температуре плавления $p=5,802 \text{ кПа}$. Давление паров брома p в зависимости от температуры:

<i>T</i> , К	ρ , Па	<i>T</i> , К	ρ , Па
131	$12,93 \cdot 10^{-8}$	174	$12,93 \cdot 10^{-2}$
142	$12,93 \cdot 10^{-6}$	202	12,93
155	$12,93 \cdot 10^{-4}$	247	$12,93 \cdot 10^2$

Коэффициент диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0) брома, растворенного в воде, при температуре 298 К в зависимости от концентрации.

Концентрация, моль/л	$D_0 \cdot 10^9$, м/с	Концентрация, моль/л	$D_0 \cdot 10^9$, м/с
0,00105	1,25	0,00230	1,22
0,00173	1,24	0,00309	1,202
0,00183	1,235	0,00429	1,193
0,00193	1,23	0,00501	1,18

Динамическая вязкость жидкого брома в зависимости от температуры:

<i>T</i> , К	273	283	293	303	313	323	333
η , мПа·с	1,253	1,107	0,991	0,897	0,817	0,746	0,686

Поверхностное натяжение жидкого брома при 273 К $\sigma = 44$ мН/м. Коэффициент поверхностного натяжения при 252 К $\sigma = 62,1$ мН/м. Константа Сезерленда в интервале температур 463—873 К равна 533. Криоскопическая постоянная брома 8,31, эбуллиоскопическая постоянная 5,2.

Оптические. Твердый бром имеет бурый цвет с металлическим блеском. Показатель преломления (длина волны $\lambda = 5893$ мкм) $n = 1,001125$, поляризационная способность 0,26, поляризуемость 4,17.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $2\text{Br}^- - 2e \rightleftharpoons \text{Br}_2$ (жидкость) $\varphi_0 = 1,066$ В. Электрохимический эквивалент брома (одновалентного) равен 0,82815 мг/Кл.

Химическая активность весьма высока: занимает промежуточное положение между хлором и иодом, но расположен ближе к хлору. Сильный окислитель, в соединениях проявляет степени окисления -1 , $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Непосредственно соединяется со многими металлами и неметаллами, замещает водород в углеводородах, присоединяется к неацетиленовым соединениям.

С кислородом непосредственно не соединяется даже при высоких температурах, оксиды образуются косвенным путем. Известные оксиды брома: Br_2O , BrO_2 , BrO_3 , Br_3O_8 . Все оксиды брома эндотермичны, при нагревании, а иногда и самопроизвольно разлагаются, в некоторых случаях со взрывом.

Известны кислородные кислоты брома и их соли: HBrO — бромноватистая кислота и ее соли гипобромиты; HBrO_3 — бромноватая кислота и ее соли броматы; HBrO_4 — бромная кислота и ее соли перброматы.

Из кислородных соединений брома наиболее устойчивы соли кислородных кислот, наименее — оксиды и кислоты.

При нагревании бром соединяется с водородом, образуя бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде — бромводород HBr . Бромводород легко окисляется, сильный восстановитель. Водный раствор его — бромоводородная кислота.

С металлами бром образует соли бромоводородной кислоты — бромиды. Такие металлы как Al, K, Sb энергично реагируют с сухим бромом; Fe, Zn, Bi, Na — с влажным; с Pb и Ag реакция идет очень медленно; Ta, Pb, Ag, Pt — устойчивы к действию брома даже при повышении тем-

вературе и в присутствии влаги. Большинство бромидов хорошо растворимы в воде. Трудно растворяется бромид серебра AgBr .

Соединения брома с азотом получают косвенным путем. Действием избытка аммиака на бром можно получить вещество красного цвета состава $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, разлагающееся со взрывом при -70°C . Известен бромазид BrN_3 — красная жидкость с температурой плавления -45°C .

Взаимодействие брома с серой сопровождается сильным разогревом, иногда даже появляется пламя. Образуется бромистая сера S_2Br_2 — гранатово-красная маслянистая жидкость, легко разлагающаяся водой. Известен также бромистый тионил SOBr_2 — маслянистая жидкость с неприятным запахом, медленно разлагающаяся при обычных условиях на S_2Br_2 и S .

С углеродом бром непосредственно не соединяется, соединения получают косвенным путем; известны: CBr_4 и C_8Br .

Бром непосредственно соединяется с фосфором. Реакция протекает энергично; фосфор воспламеняется в бrome и сгорает, образуя бесцветную жидкость, разлагающуюся водой — бромид фосфора (III) PBr_3 . При действии избытка брома на PBr_3 образуется бромид фосфора (V) PBr_5 .

Известно несколько неустойчивых химически активных соединений брома с галогенами, образующихся при непосредственном соединении элементов. Наиболее важными из них являются.

BrF_3 — трехфтористый бром — светло-желтая жидкость, с температурой плавления $8,8^\circ\text{C}$, температурой кипения 127°C ;

BrF_5 — пятифтористый бром — бесцветная жидкость, с температурой плавления $62,7^\circ\text{C}$, температурой кипения $40,5^\circ\text{C}$, взаимодействующая с водой со взрывом; BrCl — хлорид брома; IBr — бромид иода и др. межгалогидные соединения.

Бром растворим в спирте, эфире, бензоле, хлороформе, сероуглероде, четыреххлористом углероде, четыреххлористом титане. Взаимодействие органических веществ с бромом сопровождается сильным разогревом, а в отдельных случаях самовоспламенением. При растворении в воде бром частично взаимодействует с ней, образуя бромистоводородную кислоту HBr и неустойчивую бромноватистую кислоту HBrO . Растворимость брома в воде 35 г/л при 20°C , ниже 6°C из водного раствора брома осаждаются кристаллогидраты $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Растворимость воды в бrome составляет около $0,05\%$. Насыщенный водный раствор брома имеет желто-бурую окраску и называется бромной водой. При стоянии на свету из бромной воды выделяется кислород, а при нагревании — бром. Бром — сильный окислитель: он окисляет сульфиты и тиосульфаты в водных растворах до сульфатов, нитриты до нитратов, аммиак до свободного азота. Бром вытесняет иод из его соединений, но сам вытесняется из своих соединений хлором и фтором. Свободный бром выделяется из водных растворов хромидов также под действием сильных окислителей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и др.) в кислой среде. При растворении брома в щелочах на холоду образуется бромид и гипобромит, а при повышении температуры (около 100°C) — бромид и бромат.

Области применения

Бром — исходный продукт для получения ряда бромидов и органических производных (бромистого этила, дибромэтана и др.), которые служат антидетонагорами.

Бромиды Na , K , NH_4^+ и некоторые броморганические соединения (бромурал, ксероформ и др.) применяются в медицине; бромид серебра AgBr используют для производства фотоматериалов. Другие соединения брома применяют для получения красителей, инсектицидов, в фото- и

киопромышленности, в качестве присадки к моторному топливу. В частности, фторид брома (III) $B\Gamma F_3$ применяют для фторирования неорганических соединений.

7.5. ИОД [1—35, 272, 274, 275]

Общие сведения и методы получения

Иод (I) относится к галогенидам, при комнатной температуре представляет собой темно-фиолетовые кристаллы со слабым металлическим блеском. В 1811 г., получая селитру, французский химик Бернар Куртуа обратил внимание на то, что медный котел, в котором выпаривался зольный раствор, быстро разъедается. Оказалось, что под действием концентрированной серной кислоты из раствора выделялись тяжелые фиолетовые пары. В 1813 г. Ш. Гей-Люссак детально исследовал новое вещество, установил его элементарную природу и назвал его иодом (от греческого «иозидес» — фиалковый или фиолетовый).

Содержание в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-5}$ % (по массе). В свободном виде не встречается, в виде иодидов содержится в морской воде (0,06 мг/л), в некоторых видах морских водорослей, в водах нефтяных буровых скважин (от 10 до 50 мг/л). В виде органических соединений входит в состав всех живых организмов. В организме человека концентрируется главным образом в щитовидной железе. Встречается также в виде солей иодата калия KIO_3 и периодата калия KIO_4 , сопутствующих залежам нитрата натрия.

Сырьем для промышленного получения иода в СССР служат воды нефтяных буровых скважин, за рубежом — морские водоросли, а также маточные растворы натриевой селитры. Для извлечения иода из нефтяных вод на них сначала действуют хлором или азотистой кислотой. Выделившийся иод либо адсорбируют углем, либо выдувают воздухом. На иод, адсорбированный углем, действуют едкой щелочью или сульфитом натрия Na_2SO_3 . Из продуктов реакции свободный иод выделяют действием хлора или серной кислоты и окислителя ($H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$). При выдувании воздухом иод поглощают смесью диоксида серы с водяным паром ($SO_2 + H_2O^{пар}$) и затем вытесняют под хлором. Сырой кристаллический иод очищают возгонкой.

Химический состав реактива иода по ГОСТ 4159—79 приводится в таблице:

Показатель	Норма, % (по массе)	
	чистый для анализа (ч. д. а.)	чистый (ч)
Иод, не менее	99,9	99,5
Нелетучий остаток, не более	0,01	0,04
Хлор и бром (в пересчете на хлор), не более	0,005	0,015
Сульфаты (SO_4^{2-}), не более	0,01	0,01

Химический состав технического иода, предназначенного для производства лекарственных препаратов, синтетического каучука, редких ме-

таллов, реактивов и для других целей, по ГОСТ 545—76 приводится ниже.

Показатель	Норма, % (по массе) для марок	
	А	Б
Иод, не менее	99	97
Хлорид и бромид, не более	0,01	0,015
Органические вещества, не более	0,08	0,2
Остаток при прокаливании, не более	0,05	0,15
Вода, не более	0,8	Не нормируется

Иод транспортируют любым видом крытого транспорта, хранят в упакованном виде в крытых складских помещениях, исключая попадание прямых солнечных лучей. Гарантийный срок хранения — 1 год со дня изготовления.

Иод токсичен, пожаро- и взрывоопасен; пары иода ядовиты, раздражают дыхательные пути, слизистую оболочку глаз. При попадании внутрь организма больших количеств иода обнаруживается общее действие на кровь, нервную систему; может вызывать конъюнктивиты, дерматиты, оказывает прижигающее действие на кожу. Предельно допустимая концентрация иода в воздухе рабочей зоны производственных помещений 1 мг/м³.

При работе с препаратом следует применять индивидуальные средства защиты (фильтрующий противогаз марки В или М, спецодежду, обувь, герметичные очки, перчатки и другие защитные приспособления), а также соблюдать правила личной гигиены. Не допускать прямого контакта с кожей и попадания препарата внутрь организма.

Подготовку проб и проведение анализов, связанных с выделением свободного иода, необходимо проводить в вытяжном шкафу. Рабочие помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, должна быть обеспечена максимальная герметизация технологического оборудования. Препарат является окислителем, способствует самовозгоранию горючих материалов. Не допускается хранение иода с легковоспламеняющимися веществами и горючими материалами.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 53, атомная масса 126,9045 а. е. м., атомный объем $25,72 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,133 нм, ионные радиусы I¹⁻ 0,220 нм, I⁵⁺ 0,094 нм, I⁷⁺ 0,050 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 5s² 5p⁵. Значения потенциалов ионизации атома иода I (эВ): 10,44; 19,0; 31,4. Средство атома иода к электрону I⁰→I⁻ 3,08 эВ, средство к протону 6,4 эВ; электроотрицательность 2,6. Молекула иода состоит из двух атомов I₂, связь между которыми ковалентная неполярная. Межатомное расстояние 0,270 нм. Энергия диссоциации молекулы иода 1,54 эВ, степень термической диссоциации при 1000 К составляет 0,28, при 2000 К 0,89.

Кристаллическая решетка иода орторомбическая, периоды решетки $a=0,477$ нм, $b=0,725$ нм, $c=0,977$ нм; энергия кристаллической решетки 106,8 мкДж/кмоль.

Природный иод состоит из одного стабильного изотопа с массовым числом 127. Известны 22 радиоактивных изотопа иода с массовыми чис-

лами 117—126, 128—139, характеризующиеся главным образом β - и γ -радиоактивностью. Из искусственно полученных радиоактивных изотопов важнейшими являются ^{131}I ($T_{1/2}=8$ сут), ^{133}I ($T_{1/2}=22$ ч). Наиболее долгоживущим является изотоп ^{129}I ($T_{1/2}=1,7 \cdot 10^7$ лет).

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ^{127}I равно $(6,22 \pm 0,15) \cdot 10^{-28}$ м²; ^{129}I $(32 \pm 3) \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов ромбического иода $\phi=2,8$ эВ, моноклинного 5,4 эВ, аморфного 6,8 эВ.

Плотность. Плотность кристаллического иода при 293 К $\rho=4,94$ Мг/м³, жидкого иода при 393 К 3,96 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость при 273 К $\sigma=7,7 \cdot 10^{-14}$ См/м; удельное электрическое сопротивление $1,3 \cdot 10^{13}$ Ом·м. Ширина запрещенной зоны иода (пленка) при 293 К $\Delta E=1,83$ эВ.

Диэлектрическая проницаемость твердого иода при 296 К $\epsilon=10,3$, жидкого при 391 К $\epsilon=11,08$. Угол диэлектрических потерь 5,5—4,0 при 290—295 К и частоте 10^8 Гц.

Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^9$ составляет —0,35, 6,85, 8,82 при температурах 293, 1303 и 1400 К соответственно.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=113,6$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=183$ °С, критические параметры: температура 826 К, давление $1136,8 \cdot 10^4$ Па. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=62,17$ кДж/кг, удельная теплота испарения жидкого иода $\Delta H_{\text{исп}}=164,45$ кДж/кг. При нагревании иод сублимируется, превращаясь в пар фиолетового цвета; при охлаждении пары иода кристаллизуются, минуя жидкую фазу. Удельная теплота сублимации при 386,7 К $\Delta H_{\text{субл}}=238,48$ кДж/кг, а при 298 К 246,0 кДж/кг. Изменение объема в процессе плавления составляет 21,6 %. Удельная теплоемкость I_2 (газ) $c_p=163,82$ Дж/(кг·К).

Удельная теплоемкость I_2 (газ) при давлении 0,1013 МПа в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	218	400	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	145,38	146,56	148,14	149,32	150,5

Удельная теплоемкость твердого I_2 в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	20	40	80	150	250	298,15
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	63,75	124,58	170,68	195,11	209,81	214,49

Теплопроводность λ иода в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	297,4	303	315,86
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,419	0,444	0,486

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 83—290 К $\alpha=83,7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, а при 273 К $\alpha=93,0 \times 10^{-6}$ К⁻¹. Температурный коэффициент объемного расширения жидкого иода при давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па в интервале температур 380—483 К $\beta=0,8 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Стандартная энтальпия диссоциации молекул иода при 298 К $J=151$ кДж/моль. Изменение молярной энтропии s° иода (I_2) в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500	2000	2500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	116,81	280,01	306,43	321,58	332,64	341,26

Давление пара иода при 298 К 41,33 Па, при температуре плавления 120 К 65,6 Па. Давление пара p иода в зависимости от температуры:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
161	$1,33 \cdot 10^{-8}$	226	$1,33 \cdot 10^{-2}$
169	$1,33 \cdot 10^{-7}$	242	$1,33 \cdot 10^{-1}$
178	$1,33 \cdot 10^{-6}$	262	1,33
188	$1,33 \cdot 10^{-5}$	285	13,3
199	$1,33 \cdot 10^{-4}$	312	133
212	$1,33 \cdot 10^{-3}$		

Коэффициент диффузии (предэкспоненциальный множитель D_0) иода, растворенного в воде, при 298 К и концентрации 0,05 моль/л составляет $1,25 \cdot 10^{-9}$ м²/с; иода, растворенного в этиловом спирте при 281 К и концентрации 0,1 моль/л $0,90 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

Динамическая вязкость газообразного иода η в зависимости от температуры:

T, K	373	423	473	523	573	673	773	873
$\eta \cdot 10^8, Pa \cdot s$	1730	1953	2175	2400	2630	3065	3505	3935

Константа Сезерленда в интервале 379—796 К равна 568. Криоскопическая постоянная иода 20,4, эбуллиоскопическая постоянная 10,5. Скорость звука в парах иода при 273 К 108 м/с, сжимаемость при 273 К $\kappa = 13,6 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $2I - 2e \rightleftharpoons I_2$ (крист.) $\varphi_0 = 0,536$ В. Электрохимический эквивалент иода (одновалентного) равен 1,31523 мг/Кл.

Химическая активность иода наименьшая в ряду природных галогенов, но все же он является энергичным окислителем, степень окисления $-1, +1, +3, +5, +7$. При обычных условиях соединяется с большинством металлов и неметаллов.

С кислородом непосредственно не соединяется, косвенным путем получают оксиды I_2O_4, I_2O_5, I_4O_9 и др. Наиболее важным является иодиоватый ангидрид или оксид иода (V) I_2O_5 — белое кристаллическое вещество, растворяется в воде с образованием иодиоватой кислоты $HI O_3$, при нагревании свыше 573 К распадается на иод и кислород, сильный окислитель. Остальные оксиды иода мало стойки. Известны кислородные кислоты иода и их соли: $HI O$ — иодиоватистая кислота и ее соли — гипоиодиты; $HI O_3$ — иодиоватая кислота и ее соли — иодаты; $HI O_4$ — иодная кислота и ее соли — периодаты.

При сильном нагревании иод соединяется с водородом (реакция обратимая), образуя иодоводород HI — бесцветный газ, дымит на воздухе, с резким удушливым запахом, хорошо растворим в воде, температура плавления $-51^\circ C$, температура кипения $-35^\circ C$, сильный восстановитель, молекулярный кислород постепенно окисляет его до иода уже при комнатной температуре (под действием света реакция сильно ускоряется). Водный раствор иодоводорода является сильной кислотой, соли которой — иодиды — по внешнему виду похожи на хлориды, почти все хорошо растворимы в воде.

Иод энергично взаимодействует с металлами, образуя соли — иодиды. В соединениях с иодом многие металлы не проявляют своей выс-

шей валентности. Все иодиды, кроме AgI , Cu_2I_2 , Hg_2I_2 , хорошо растворимы в воде. После прибавления нескольких капель воды к смеси иода или с порошком алюминия или с железными опилками, происходит бурная реакция — выделяются густые фиолетовые пары иода и образуется AlI_3 или Fe_3I_3 . Со ртутью иод реагирует при растирании в ступке, образуя HgI_2 . В отсутствии влаги с иодом реагирует лишь поверхностный слой металла. Для многих металлов характерно образование комплексных ионов (HgI_4^{2-} ; PbI_4^{2-}).

Соединения иода с азотом получают косвенным путем. С водным раствором аммиака (NH_3) иод образует трииодистый азот NI_3 — черни-коричневое вещество, сильно взрывающееся даже при легком прикосновении. При действии иода на азотистоводородную кислоту HN_3 в среде азота образуется азид иода IN_3 — бесцветное твердое взрывоопасное вещество.

Соединения иода с серой получены в растворе циклогексана взаимодействием хлорсульфатов с иодидом калия (KI). При этом образуются иодсульфаты, отвечающие формуле S_nI_n , где $n=2-6$.

При нагревании 2 моль иода с 0,67 моль красного фосфора образуется иодид фосфора (III) PI_3 — твердое красное вещество. Реакция протекает энергично, с выделением теплоты и света. При совместном плавлении фосфора и иода образуется соединение P_2I_4 .

При температуре выше 523 К иод соединяется с кремнием, образуя белые кристаллы SiI_4 , энергично взаимодействующие с водой.

Иод непосредственно соединяется с галогенами, образуя ICl , ICl_3 , IF_5 , IF_7 , IBr — малоустойчивые и химически чрезвычайно активные соединения.

Иод растворяется в щелочах, образуя нестойкие соли иодиноватистой кислоты (HIO), которые переходят в соли иодиновой кислоты (HIO_3).

Иод является окислителем, но более слабым, чем хлор и бром. Он окисляет сероводород (H_2S) до элементарной серы, сернистую кислоту (H_2SO_3) до серной кислоты (H_2SO_4), аммиак (NH_3) до элементарного азота, сам при этом восстанавливается до I^- . Легко выделяется в свободном состоянии из растворов солей даже под действием слабых окислителей (солей Fe^{3+} и Cu^{2+}). Сильные окислители (хлор, гипохлориты, концентрированная HNO_3) окисляют иод до иодной кислоты (HIO_4) и ее солей. При растворении иода в иодистых солях образуются полииодиды (MeI_3 , MeI_5 и др.). Иод окрашивает крахмал в темно-синий цвет — это качественная реакция на иод.

В водных растворах частично гидролизует. В воде растворяется плохо (0,3 г/л). Растворимость иода в воде (г/л) 0,1620; 0,3395; 0,9566 при температурах 273, 298, 333 К соответственно.

При растворении в воде, иод частично реагирует с ней, образуя смесь кислот: иодоводородной (HI) и иодиноватистой (HIO). Лучше иод растворяется в большинстве органических растворителей: сероуглероде (CS_2), этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), диэтиловом эфире ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), хлороформе (CHCl_3), бензоле (C_6H_6), ацетоне, бензине и других. Очень легко иод растворяется в водном растворе иодида калия (KI), образуя соединение бурого цвета K[I] . Растворы иода в углеводородах, их хлористых и бромистых производных, нитросоединениях и сероуглероде окрашены в фиолетовый цвет, а в органических растворителях, содержащих кислород, азот, серу и иод, — в коричневый.

Области применения

Применяют в медицине в виде иодной тинктуры (10 %-ный раствор иода в этиловом спирте) как антисептическое и кровеостанавливающее

средство. Иод входит в состав ряда фармацевтических препаратов. Для лечения базедовой болезни в организм вводят искусственно получаемый радиоактивный ^{131}I .

Элементарный иод и иодиды применяют как катализатор, при получении веществ и материалов высокой степени чистоты (для глубокой очистки циркония, гафния и других тугоплавких металлов), а также в фотографии, в аналитической химии.

Иодиды находят широкое применение в радиоэлектронике (реле памяти, электрохимические диоды), в термоэлектрических преобразователях.

7.6. АСТАТ [1—35, 272]

Общие сведения и методы получения

Астат (At) — радиоактивный элемент; при нормальных условиях представляет собой черно-синие кристаллы. В природе встречается очень редко. Впервые его удалось обнаружить среди продуктов естественного радиоактивного распада радона, ничтожные количества обнаружены в продуктах распада урана и тория.

Приблизительные подсчеты показывают, что в двадцатикилометровой толще земной коры содержится примерно 30 г астата. В весомых количествах он не выделен.

В 1940 г. Э. Сегре, Д. Корсон и У. Мак-Кензи получили на циклотроне в Беркли (США) первый изотоп ^{211}At , бомбардируя ^{209}Bi α -частицами, разогнанными до скорости, близкой к скорости света.

Из продуктов облучения висмута удается выделить до 85 % астата путем вакуумной дистилляции с поглощением астата серебром или платиной; возгонкой в вакууме при температуре (300—600) °С с последующей конденсацией астата на стенках приемника, охлаждаемого жидким азотом. Присутствие астата обнаруживают по характерному для него α -излучению.

Астат — летучий, имеет резкий запах, вдыхание его даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительное количество астата может вызвать сильное отравление.

Астат впервые был обнаружен в 1943 г. австрийскими учеными Карликом и Бернертом.

В промышленности астат не получают.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 85, атомная масса 210 а. е. м.

Изменение ионных радиусов в зависимости от заряда ионов астата.

Ионные радиусы (нм) ионов астата: $\text{At}^{-1}=0,227$, $\text{At}^{5+}=0,057$, $\text{At}^{7+}=0,063$.

Астат проявляет в соединениях степень окисления -1 ; $+1$; $+3$; $+5$; $+7$. Электроотрицательность 1,96.

Потенциалы ионизации I (эВ): 9,2; 20,1. Сродство к электрону $\sim 2,8$ эВ. Связь между атомами ковалентная неполярная.

Электронная конфигурация внешних оболочек атома астата $6s^26p^5$. Стабильных изотопов нет. Известно 22 α -радиоактивных изотопа, наиболее долгоживущий ^{210}At с периодом полураспада 8,3 ч, а самый короткоживущий — ^{214}At ($2 \cdot 10^{-6}$ с). Изотопы астата:

Массовое число	Масса изотопа относительно ^{16}O	Период полураспада	Форма и энергия излучения, МэВ
202	—	43 с	K-з*; α , 6,50
203	—	102 с	K-з; α , 6,35
203	—	420 с	K-з; α , 6,10
204	—	1500 с	K-з
205	—	1500 с	K-з; α , 5,90
206	—	0,108 сут	K-з
207	—	6480 с	K-з (90 %); α (10 %), 5,75
208	—	0,262 с	K-з
208	—	6120 с	K-з (>99 %), α (0,5 %), 5,65
209	—	0,229 с	K-з (95 %), α (5 %), 5,65; γ , 0,2; 0,8
210	—	0,345 сут	K-з (>99 %), α (0,17 %), 5,519 (32 %); 5,437 (31 %); 5,355 (37 %); γ , 0,25; 1,15; 1,40
211	05317	0,3 сут	K-з (59,1 %); α (40,9 %); 5,862 γ , 0,671
212	05675	0,25 с	α
213	05929	—	α , 9,2
214	06299	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$ с	α , 8,78
215	03562	$\sim 10^{-4}$ с	α , 8,00
216	06967	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$ с	α , 7,79
217	07225	0,018 с	α , 7,02
218	07638	1,5—2,0 с	α (99 %), 6,63; β (0,1 %)
219	—	5,4 с	α (97 %), 6,27; β (3 %)

* K-з — K-захват.

Тепловые и термодинамические свойства. Температура плавления астата $t_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 334^\circ\text{C}$.

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

T , К	298	500	1000	1500
s° , Дж/(моль·К)	121,42	151,73	321,92	337,61

Продолжение

T , К	2000	2500	3000
s° , Дж/(моль·К)	348,46	357,09	364,21

Удельная теплоемкость астата при температуре 298 К $c_p = 139,55$ Дж/(кг·К). Стандартная энтальпия диссоциации молекул At_2 при 298 К равна 109 кДж/моль. Удельная теплота плавления астата при 298 К $\Delta H_{\text{пл}} = 113,642$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 430,62$ кДж/кг.

Давление пара p астата в зависимости от температуры:

T , К	238	263	296
p , Па	$12,936 \cdot 10^{-8}$	$12,936 \cdot 10^{-6}$	$12,936 \cdot 10^{-4}$
T , К	338	396	479
p , Па	$12,936 \cdot 10^{-2}$	12,936	$12,936 \cdot 10^2$

Давление пара астата при температуре плавления равно $48,118 \times 10^3$ Па.

Энергия атомизации астата равна 90,85 кДж/моль. Приведенный термодинамический потенциал Φ_T в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	121,42	128,07	204,98	246,77

Продолжение

T, K	2000	2500	3000
$\Phi_T, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	270,88	287,25	299,52

Химические свойства

Астат отличается низкой упругостью паров, мало растворим в воде, лучше растворяется в органических растворителях. Из воды астат можно извлечь бензолом или четыреххлористым углеродом, из щелочных растворов его экстрагировать нельзя. Астат хорошо адсорбируется на металлах (Ag, Au, Pt), легко испаряется в обычных условиях и в вакууме.

Из-за малой доступности и короткого периода полураспада химические свойства астата изучены мало. По химическим свойствам он близок к иоду и полонию, т. е. проявляет свойства как неметалла так и металла.

Подобно иоду астат растворяется в большинстве органических растворителей, образует малорастворимую соль астатид серебра AgAt , окисляется до пятивалентного состояния, образуя соль AgAtO_3 .

Как типичные металлы астат осаждается сероводородом даже из сильно кислых растворов, вытесняется цинком из сернокислых растворов, образует устойчивые соли AtCl , AtBr , AtI ; при электролизе выделяется на катоде.

Соединения астата со степенью окисления -1 являются сильными восстановителями, со степенью окисления $+5$ — сильными окислителями. Все соединения астата обладают амфотерными свойствами.

Области применения

Весьма перспективным является ^{211}At для лечения заболеваний щитовидной железы. Имеются сведения, что радиобиологическое действие α -частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза сильнее β -частиц иода. При этом следует учесть, что с помощью иона роданида можно надежно вывести астат из организма.

7.7. МАРГАНЕЦ [1—35, 162, 276—279]

Общие сведения и методы получения

Марганец (Mn) — металл серебристо-белого цвета в компактном состоянии и светло-серого — в диспергированном. Марганец открыт К. Шееле в 1774 г. Содержание его в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}\%$ (по массе). Наиболее распространенные минералы марганца — пиролюзит и псиломелан.

Получают марганец восстановлением его оксидов кремнием в электропечах, электролизом раствором $MnSO_4$ и другими методами.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 25; атомная масса 54,9381 а. е. м.; атомный объем $7,36 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,130 нм; ионные радиусы: Mn^{2+} 0,091 нм, Mn^{3+} 0,070 нм, Mn^{4+} 0,052 нм, Mn^{7+} 0,046 нм. Потенциалы ионизации I (эВ): 7,432; 15,64; 33,69; электроотрицательность: Mn^{2+} 1,4; Mn^{3+} 1,5; Mn^{4+} 2,1; Mn^{7+} 2,5.

Марганец — полиморфный металл, имеет 4 модификации кубической сингонии. Низкотемпературная α -модификация имеет сложную кубическую решетку с периодом $a=0,89119$ нм (каждый атом имеет 10—12 соседей); энергия кристаллической решетки 286 мкДж/кмоль; β -модификация — кубическую решетку с периодом $a=0,63145$ нм (одна часть атомов имеет 12 ближайших соседей, а другая часть — 14); γ -модификация — гранецентрированную кубическую решетку с периодом $a=0,38624$ нм и δ -модификация — объемноцентрированную кубическую решетку с $a=0,29322$ нм.

Электронная конфигурация внешних электроинных оболочек изолированного атома марганца $3s^2p^6d^54s^2$.

В природе встречается один стабильный изотоп марганца — ^{55}Mn . Радиоактивные изотопы марганца приведены в таблице:

Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения, МэВ
49	0,43 с	β^+
50	0,28 с	β^+ , 6,3; 6,7
51	2700 с	β^+ , 2,16
52	5,7 сут	β^+ ; $K-\alpha^*$
53	$1,9 \cdot 10^6$ лет	$K-\alpha$
54	290 сут	$K-\alpha$
56	9360 с	β^- , 0,7; 1,05; 2,86 γ , 0,845; 1,755; 2,175; 3,02
57	102 с	β^- , 2,6
58	66 с	β^-

* $K-\alpha$ — K -захват.

Работа выхода электрона α -марганца $\phi=4,52$ эВ; β -марганца $\phi=4,44$ эВ; γ -марганца $\phi=4,34$ эВ (теоретический расчет).

Плотность. Плотность α -Mn, определенная рентгеновским методом, $\rho=7,469$ Мг/м³, пикнометрическим методом $\rho=7,46$ Мг/м³. Плотность β -Mn 7,244 Мг/м³ и 7,24 Мг/м³ по данным, полученным рентгеновским и пикнометрическими методами соответственно. Плотность γ -Mn 7,21 Мг/м³.

Объемные изменения, сопровождающие превращения, $\beta \rightarrow \gamma$ — 0,77 %; $\gamma \rightarrow \delta$ — 0,90 %.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость марганца σ :

T, K	ρ , мКОм·м	σ , МСМ/м
273	2,58	0,388
573	2,87	0,350
973	3,07	0,325

Изменение удельного электросопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв} = 0,61$.

Температурный коэффициент электрического сопротивления при 273 К $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Электрические свойства полиморфных модификаций марганца при различных температурах:

Модификация	α	β	γ	δ
ρ , мКОм·м	1,5—2,6	1,64	0,8	0,69
$\alpha \cdot 10^3$	298	1018	1351	1423

Постоянная Холла при 298 К $R = 0,844 \cdot 10^{10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Магнитная восприимчивость α -Мп при 4,2 К $\chi = +11,5 \cdot 10^{-9}$, при 293 К $\chi = +9,63 \cdot 10^{-9}$. Магнитная восприимчивость β -Мп при 293 К $\chi = +8,80 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 1244 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип} = 2119 \text{ }^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 450 \text{ К}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 267 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{субл} = 5057 \text{ кДж/кг}$. Температура полиморфного превращения $t_{\alpha \leftrightarrow \beta} = 727 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\beta \leftrightarrow \gamma} = 1095 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\gamma \leftrightarrow \delta} = 1133 \text{ }^\circ\text{C}$

Теплоты превращений (кДж/кг): $\Delta H_{\alpha \leftrightarrow \beta} = 0,796$; $\Delta H_{\beta \leftrightarrow \gamma} = 0,755$;

$\Delta H_{\gamma \leftrightarrow \delta} = 0,595$.

Давление пара p марганца при различных температурах:

T, K	800	900	1000	1100	1200
p , Па	$12,95 \cdot 10^{-7}$	$11,97 \cdot 10^{-6}$	$44,7 \cdot 10^{-4}$	$77,69 \cdot 10^{-3}$	$80 \cdot 10^{-2}$

Давление пара марганца при температуре плавления $p = 120 \text{ Па}$.

Молярная энтропия марганца s° при различных температурах:

T, K	s° , Дж/(моль·К)	T, K	s° , Дж/(моль·К)
298	38	2000	114,60
500	46,5	2500	217,86
1000	71,55	3000	221,75
1500	91,25		

Удельная теплоемкость α -Мп определяется уравнением $c_p = 393,5 + 290,56 \cdot 10^3 T$ (298—1000 К); для β -Мп $c_p = 635,28 + 50,33 \cdot 10^3 T \times (1000—1374 \text{ К}) \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Удельная теплоемкость γ -Мп в интервале 1374—1410 К $c_p = 810 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, δ -Мп в интервале 1410—1450 К $c_p = 860 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Значения теплоемкости при 298 К для α -Мп $c_p = 478 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, β -Мп $c_p = 488,1 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, γ -Мп $c_p = 502 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [18 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)]T$.

Теплопроводность λ марганца чистотой 99,98 % при различных температурах

T, K	7	10	56	103	273
λ , Вт/(м·К)	0,335	0,836	3,762	5,65	157,0

Температурный коэффициент линейного расширения α электрического марганца:

T, K	100—303	303—773	773—1073
$\alpha, \cdot 10^6 K^{-1}$	22	29,8	40,4

При 293 К $\alpha = 22,3 \cdot 10^{-6}$ (α -Мп); $\alpha = 24,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (β -Мп) $\alpha = 14,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (γ -Мп).

Поверхностное натяжение жидкого марганца при 1250 °С $\sigma = 1750$ мН/м.

Оптические. При $\lambda = 0,65$ нм спектральный коэффициент излучения от гладкой поверхности $\epsilon_\lambda = 0,59$, то жидкой фазы $\epsilon_\lambda = 0,65$.

Коэффициент поглощения пленочного образца при $\lambda = 0,004$ мкм $\alpha = 0,9 \cdot 10^7 m^{-1}$.

Механические свойства

Твердость при 20 °С $HB = 196$ МПа, микротвердость при 20 °С $H_\mu = 3840$ МПа (нагрузка при испытании 0,2 Н, время 10 с).

Временное сопротивление разрыву $\sigma_b = 706$ МПа.

Модуль нормальной упругости E при различных температурах:

$t, ^\circ C$	—180	20	200	400	600	800
$E, ГПа$	214	198	186	169	143	122

Ударная вязкость КСУ электролитического марганца при 1000 °С $КСУ = 245$ кДж/м² и при 1250 °С $КСУ = 294$ кДж/м².

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Mn - 2e \rightleftharpoons Mn^{2+}$ $\varphi_0 = -1,05$ В; проявляет в соединениях степень окисления +7; +4; +3; +2.

Марганец активно окисляется при нагревании на воздухе. Известны следующие оксиды марганца: MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 . При комнатной температуре и нормальном давлении Mn_2O_7 — жидкость. В интервале 200—1000 °С одной из важнейших составляющих при поверхностном окислении марганца является MnO . Предполагаемая область гомогенности MnO 50—53 % (ат.) кислорода. Mn_2O_3 существует в температурном интервале 600—800 °С; MnO_2 имеет тетрагональную, гексагональную и ромбическую структуры.

В жидком марганце при 1275, 1280, 1510 и 1800 °С растворяется соответственно 2,8; 2,2; 1,54 и 1 % (ат.) азота. В γ -Мп при 1000 °С по различным данным растворяется 3,8—9,8 % (ат.) азота. Предполагают существование $Mn(N_3)_2$.

В системе $Mn-C$ предельная концентрация твердого раствора 8,5 % (ат.) или 2 % (по массе) углерода. Установлено существование карбидов Mn_4C , Mn_6C_2 , Mn_8C_3 , MnC_3 .

В системе $Mn-S$ образуется соединение MnS .

В системе $Mn-P$ существуют соединения Mn_3P , Mn_2P , MnP .

В системе $Ag-Mn$ имеется область несмешиваемости в жидком состоянии, промежуточных фаз не образуется. Максимальная растворимость серебра в δ -Мп 1,5 % (ат.). В системе $Au-Mn$ наблюдается об-

разование $MnAu_4$, $MnAu_3$ и $MnAu_2$. В системе $Cu-Mn$ наблюдаются широкие области твердых растворов. Медь стабилизирует γ -Mn, образуя непрерывный ряд твердых растворов. В системе $Mn-Hg$ установлено существование соединений Mn_2Hg_5 и $MnHg$. Ниже 198 К соединение $MnHg$ антиферромагнитно.

При взаимодействии с цинком образуется промежуточная ϵ -фаза, которая испытывает превращение $\epsilon \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$. Со скандием, иттрием и лантаноидами марганец образует соединения типа RMn_2 с гексагональной решеткой типа $MgZn_2$. Небольшие добавки РЗМ понижают температуру $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращения марганца.

Известны соединения марганца с титаном: $TiMn$, $TiMn_2$; предполагают существование $TiMn_3$ и $TiMn_4$. В системе $Zr-Mn$ установлено существование соединения $ZrMn_2$.

В системе $Mn-Si$ известны соединения $MnSi$, $MnSi_2$, Mn_3Si , в системе $Mn-Sn$ установлено существование соединения Mn_3Sn с точкой Кюри 451 К. В системе $Ge-Mn$ образуются соединения Mn_3Ge_2 , Mn_5Ge_3 , Mn_5Ge_2 , $Mn_{3,25}Ge$.

Свинец и марганец не смешиваются в жидком состоянии, и предельная растворимость марганца в жидком свинце составляет 8,7 % (по массе).

Растворимость марганца в свинце при комнатной температуре — ~0,02 % (ат.).

В системах с ванадием, ниобием и танталом образуется замкнутая γ -область. В системах $Mn-Ta$ и $Mn-Nb$ установлено существование соединения $TaMn_2$ и $NbMn_2$ соответственно.

С мышьяком известны соединения Mn_3As (ниже 273 К — ферромагнетик), Mn_2As (ниже 573 К — антиферромагнетик, а ниже 273 К — ферромагнетик), Mn_3As_2 , $MnAs$ (ниже 313 К — ферромагнетик, выше 393 К — парамагнетик и в интервале 313—393 К — антиферромагнетик).

Методами порошковой металлургии получен антимонид марганца $MnSb$.

В системах Mn с Cr , Mo и W образуется замкнутая γ -область. Хром, молибден и вольфрам повышают температуру ликвидуса и солидуса марганца.

В системе $Mn-Te$ с небольшим избытком атомов марганца существуют соединения $MnTe_{1,002-1,013}$ и $MnTe_2$.

В системе $Mn-Re$ установлено существование σ -фазы. Рений повышает температуру ликвидуса и солидуса марганца, а также температуры его полиморфных превращений.

В системах $Fe-Mn$ и $Co-Mn$ образуются широкие области твердых растворов. Промежуточные фазы отсутствуют. В системе $Co-Mn$ при 1145 °С протекает перитектоидное превращение β -Mn + δ -Mn \rightleftharpoons γ -Mn. В системе $Mn-Ni$ существуют соединения $MnNi_3$ и $MnNi$.

Наблюдается заметная растворимость рутения и родия в γ -Mn [до 10 % (ат.)], а также палладия [до 2 % (ат.)].

В системе $Mn-Ir$ имеет место упорядочение с образованием Mn_3Ir_2 ; в системе $Mn-Pt$ образуются $PtMn_4$, $PtMn$ и Pt_3Mn .

Технологические свойства

При комнатной температуре марганец — хрупкий металл. В температурной области, отвечающей существованию γ -фазы с ГЦК решеткой, марганец проявляет высокие пластические свойства и поддается любым видам обработки давлением. Эта область соответствует 1095—1133 °С. Для повышения технологической пластичности, в марганец следует вводить элементы, стабилизирующие существование γ -фазы.

Области применения

До 90 % марганца используется в черной металлургии для раскисления, десульфурации и легирования стали. Марганец повышает вязкость, твердость и износостойчивость стали. Широкое применение получил манганин — сплав меди с 11,5—13,5 % Mn и 2,5—3,5 % Ni. Сплав характеризуется относительно малым температурным коэффициентом электросопротивления и хорошей технологической пластичностью, позволяющей изготавливать из него ленту и проволоку, широко применяется в электротехнических приборах.

Особыми физическими свойствами обладают сплавы системы Mn—Cu большой демпфирующей способностью, антиферромагнетизмом, высокими электросопротивлением и твердостью. У сплавов марганца, в частности у сплавов этой системы, обнаружено еще одно интересное свойство — эффект механической памяти. При этом максимальное проявление эффекта механической памяти наблюдается у сплава Mn—10 % (по массе) Cu.

Карбонильные соединения марганца, например $C_6H_7Mn(CO)_3$ — антидетонаторы моторного топлива. MnO_2 используется в производстве чугуна, стали, сплавов марганца, в стекольной промышленности при изготовлении глазури, эмали, в резиновой промышленности, при изготовлении низкотемпературных катализаторов. MnO_2 входит в состав шихты для электродов и флюсов для электросварки.

$MnCl_2$ применяется для окрашивания тканей, а также в производстве других солей марганца.

Сульфат марганца ($MnSO_4$) применяется в текстильной промышленности, а также в качестве микроудобрений.

Перманганат калия ($KMnO_4$) применяется в органическом синтезе.

7.8. ТЕХНЕЦИЙ [1—35, 162, 165, 280—282]

Общие сведения и методы получения

Технеций (Tc) получил свое название от греческого слова «техникос», что означает искусственный. В периодической системе элементов расположен в VIIA группе и 5-ом длинном периоде. В компактном состоянии имеет серебристо-серый цвет. Технеций — радиоактивный элемент. Существование технеция было предсказано Д. И. Менделеевым в 1870 г., а открыли этот элемент в 1937 г. Перье и Сегрэ (Палермо).

Технеций может быть получен в заметных количествах как побочный продукт в ядерных реакторах. Исходным сырьем для получения технеция являются отходы переработки ядерного горючего или молибденовые мишени, облученные нейтронами на реакторе или протонами и дейтронами на циклотроне. Для отделения технеция от сопутствующих элементов применяют химико-металлургические методы. Металлический порошок технеция получают восстановлением солей (гептасульфиды технеция или пертехната аммония) водородом. В компактном виде технеций получают методами порошковой металлургии или плавкой, а изделия из него (прутки, проволока, лента, фольга) — методами пластической деформации.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 43, атомная масса 99 а. е. м., атомный радиус 0,1358 нм, ионные радиусы 0,057 (Tc⁷⁺), 0,072 нм (Tc⁴⁺), 0,095 нм (Tc²⁺).

Электронная конфигурация внешних оболочек атома технеция: $4s^2p^6d^65s^1$.

Потенциалы ионизации I (эВ): 7,23; 14,27; 31,9; электроотрицательность Tc^{5+} — 1,9; Tc^{7+} — 2,3.

Кристаллическая решетка гексагональная плотноупакованная с периодами: $a=0,2735$ им, $c=0,4391$ им, $c/a=1,6055$; координационное число 6. Известные изотопы технеция приведены ниже:

Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения МэВ	Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения, МэВ
92	258 с	$K-\alpha; \beta^+, 4,1$	100	15,8 с	$\beta^-; 2,8$
93	9610 с	$K-\alpha; \beta^+$	101	840 с	$\beta^-; 1,20$
94	4,9 ч	$K-\alpha; \beta^+$	102	240 с	β^-
95	0,834 сут	$K-\alpha$	103	50 с	β^-
96	4,3 сут	$K-\alpha$	104	18 с	β^-
97	$2,6 \cdot 10^5$ лет	$K-\alpha$	105	600 с	β^-
98	$1,5 \cdot 10^6$ лет	$\beta^-, 0,30$	106	37 с	β^-
99	$2,2 \cdot 10^6$ лет	$\beta^-; 0,290$	107	29 с	β^-

* $K-\alpha$ — K -захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ($20 \pm \pm 5$) $\cdot 10^{-28}$ м²; работа выхода электрона $\phi=4,4$ эВ.

Плотность. Плотность, определенная рентгеновским методом $\rho=11,563$ Мг/м³, пикнометрическим — $\rho=11,5$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ технеция чистотой 99,9 % после отжига при 1400 °С:

T, K	$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$	T, K	$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{МСм/м}$
8	0,0024	500	773	0,427	2,34
77,4	0,0250	40	1273	0,593	1,69
273	0,169	5,9	1800	0,67	1,49

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c=8,22-11,20$ К.

Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^9 = +2,9; +2,7; +2,5$ при температуре 78, 298 и 402 К соответственно.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления 2200 °С, температура кипения 4700 °С, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 232,8$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 6560$ кДж/кг; удельная теплоемкость $c_p = 245,47$ Дж/(кг·К).

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	1745	1950	2220	2540
$p, \text{Па}$	$12,94 \cdot 10^{-8}$	$12,94 \cdot 10^{-6}$	$12,94 \cdot 10^{-4}$	$12,94 \cdot 10^{-2}$

Молярная энтропия s° при различных температурах:

T, K	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	33,47	46,44	65,69	78,70

T, K	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	89,16	107,78	115,40

Теплопроводность технеция составляет, Вт/(м·К) 49,8; 50,5; 53,0 при температуре 300, 573 и 848 К соответственно.

Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ (К⁻¹) деформированного технеция чистотой 99,92 % в интервале 293—373 К составляет 8,1 (вдоль направления прокатки); 7,2 (поперек направления прокатки); 8,9 (перпендикулярно плоскости прокатки).

Механические свойства

Механические свойства технеция, полученного вакуумной плавкой, изучали на листовых образцах. При 20 °С $\sigma_b = 1471$ МПа; $\delta = 13$ % — деформированное состояние $\sigma_b = 735$ ГПа; $\delta = 57$ % — после вакуумного отжига в течение 2 ч. Сжимаемость $\kappa = 0,27 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

С водородом образует гидрид неизвестного состава.

Проявляет в соединениях степень окисления +7, +6, +5, +4, +2. В системе Tc—O₂ образуются два оксида: относительно нелетучий TcO₂ и летучий Tc₂O₇, имеющий температуру плавления 119,5 °С и кипения 3105 °С. Окисление технеция до Tc₂O₇ происходит в токе кислорода при 400—600 °С.

Давление пара p Tc₂O₇ при различных температурах:

T, K	273,5	396,6	446,2	546	583,5
$p, \text{ Па}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,013 \cdot 10^{-1}$

Технеций может науглероживаться или в газовой смеси (H₂+C₆H₆) или при нагревании с графитом (700—1100 °С). При 910 °С растворяется 7—8 % (ат.) углерода.

Технеций не реагирует с азотом при 400—900 °С, но вступает с ним во взаимодействие в атмосфере NH₃ при 700—1100 °С, образуя новую фазу TcN_{0,76}.

С серой технеций образует сульфиды Tc₂S₇ и TcS₂.

Ниже приведены галоидные и оксигалоидные соединения технеция:

Степень окисления	F ₂	Cl ₂	Br ₂
Tc ⁷⁺	TcO ₃ F	TcO ₃ Cl	—
Tc ⁶⁺	TcF ₆ ; TcOF ₄	TcCl ₆	—
Tc ⁵⁺	TcF ₅	TcOCl ₃	TcOBr ₃
Tc ⁴⁺	—	TcCl ₄	—

Физико-химическое взаимодействие технеция с элементами периодической системы в значительной мере аналогично рению. Технеций не образует металлических соединений с элементами VIII группы. В системах технеция с металлами, имеющими гексагональную решетку, рутением, осмием и рением — образуются непрерывные ряды твердых рас-

творов. С переходными металлами IIIA—VIA групп технеций образует одно или несколько соединений со сложными кристаллическими структурами (в основном σ -, χ - и λ -фазы). Предполагается также наличие соединений со структурами β -W и CsCl. Имеются данные о значительной растворимости технеция в твердой фазе в системах с ванадием, ниобием, молибденом, вольфрамом.

Технологические свойства

Технеций характеризуется сильной склонностью к наклепу: в меньшей степени, чем у рения, но в большей, чем у металлов платиновой группы. При пластической деформации технеция следует делать частые промежуточные отжиги в вакууме или атмосфере инертных газов.

Области применения

Технеций не нашел пока широкого применения, несмотря на ряд важных физических свойств, которыми он обладает, например, сверхпроводимость. К основным причинам, затрудняющим применение технеция, относятся радиоактивность, малый объем производства.

Высокая температура перехода технеция и его сплавов в сверхпроводящее состояние делает его перспективным сверхпроводником.

Возможно применение технеция как ингибитора коррозии.

Большой период полураспада изотопа технеция ^{99}Tc делает возможным изготовление из него источников β -излучения, активность которых практически не меняется во времени. Фольгу, изготовленную из ^{99}Tc , можно использовать в качестве источника электронов в электровакуумных приборах. Изотопы технеция с малым периодом полураспада используют в медицине при диагностике опухолей.

7.9. РЕНИЙ [1—35, 48, 162, 250, 283—289]

Общие сведения и методы получения

Рений (Re) в периодической системе располагается в VII A группе 6-го длинного периода.

В компактном состоянии имеет серовато-белый цвет, в диспергированном — черный.

Рений был открыт в 1925 г. немецкими химиками супругами Вальтером и Идой Ноддак. Существование этого элемента предсказал в 1872 г. Д. И. Менделеев, который назвал его двимарганцем. Это выдающееся предсказание явилось основой для открытия, сделанного Ноддаками. В. и И. Ноддак впервые обнаружили рений в русской платиновой руде и выделили его в виде легколетучего оксида, предположительно Re_2O_7 . Открытый металл был назван рением в честь Рейнской области в Германии.

Промышленное получение рения относится к 50—60 гг. нашего столетия. Этот период характеризуется также интенсивным развитием работ по исследованию особенностей физико-химического взаимодействия рения с элементами периодической системы и разработке на этой основе сплавов с рением для различных отраслей техники.

Рений относится к группе рассеянных элементов. Он, как правило, сопутствует минералам молибдена, меди, свинца, цинка, платины, ниобия и др. Рений характеризуется наименьшим кларком, который равен

примерно $1 \cdot 10^{-7}$ %. Как в нашей стране, так и за рубежом ведется поиск новых источников этого металла. Имеются сообщения об обнаружении рения в урановых рудах и угольных месторождениях. Найден минерал рения — джезказганит, представляющий собой сложный сульфид рения $\text{Cu}(\text{ReMo})\text{S}_4$. Установлено присутствие рения в органических соединениях нефтяного ряда, в нефти, нефтяных битумах и горючих сланцах.

Основными источниками получения рения, имеющими промышленное значение, являются молибденовые концентраты, отходы переработки медистых сланцев, промышленные воды. Рений в виде различных соединений извлекается из пылей обжига молибденовых концентратов, при шахтной плавке медистых сланцев, из сбросных раствором при гидрометаллургической переработке обожженных молибдениовых концентратов. В существующих схемах извлечения рения различают две стадии: перевод соединений рения в раствор и их выделение из него. Перевод в раствор соединений рения из ренийсодержащих продуктов осуществляется путем водного выщелачивания с добавлением окислителей, спекания с известью и последующего водного выщелачивания, кислотного или солевого выщелачивания. Из растворов соединения рения извлекаются следующими способами: осаждением малорастворимых соединений (перрената калия KReO_4 , сульфида рения Re_2S_7); сорбцией на ионообменных смолах и угле; экстракцией органическими растворителями.

Способы получения металлического рения: восстановление перрената калия (аммония) водородом; восстановление двуокиси рения водородом; электролитическое выделение рения из водных растворов; термическая диссоциация галогенидов и карбонидов рения. Последние два метода используют для получения рениевых покрытий. Чистота получаемых металлических порошков рения достигает 99,99 %.

Для получения рения в компактном виде применяют методы порошковой металлургии, вакуумнодуговую и электроннолучевую плавки. Методами электроннолучевой зонной и плазменнодуговой плавки могут быть выращены монокристаллы рения.

Для прессования штабиков рения используют, как правило, мелкозернистый порошок, полученный восстановлением из перрената аммония. Порошок прессуют в штабики размером $6 \times 6 \times 200$ мм или $9 \times 9 \times 400$ мм, которые затем спекают и сваривают в атмосфере водорода или в вакууме при $2400\text{—}2900$ °С. Методами пластической деформации из штабиков получают полуфабрикаты в виде ленты, фольги, прутков, проволоки. Примерный состав порошков рения, полученных различными способами — см. табл. с. 452.

Вакуумная дуговая и электроннолучевая зонная плавки способствуют эффективной очистке рения, особенно от газовых примесей:

Метод получения	Содержание, % (по массе)		
	O ₂	H ₂	N ₂
Порошковая металлургия . . .	0,07	0,008	0,006
Дуговая плавка	0,01	0,001	0,002
Электроннолучевая зонная плавка	0,001	0,0001	0,0001

Согласно техническим требованиям чистота металлического рения должна быть не менее 99,976 % (по массе).

Ренийвый порошок упаковывается в мешки из полиэтиленовой пленки, которые вкладывают в мешки из бязи и помещают в деревянные ящики. Каждый ящик обшивается бязью.

Хранят рений в закрытом помещении, не содержащем паров кислот и щелочей.

СОСТАВ ПОРОШКОВ РЕНИЯ

Соединение для получения порошка рения	Содержание элементов, % (по массе), в порошках рения						
	Fe	Al	Mo	Ni	Cu	K	Na
KReO ₄	0,02	0,002	0,001	0,028	0,0035	0,04	0,06
NH ₄ ReO ₄	0,0025	0,0015	0,0005	0,0015	0,005	0,005	0,005
ReO ₂	0,012	0,008	—	—	0,0002	—	—

Продолжение

Соединение для получения порошка рения	Содержание элементов, % (по массе), в порошках рения					
	Ca	Pb	Sn	Cd	Mg	Si
KReO ₄	0,1	0,002	0,0006	0,001	—	—
NH ₄ ReO ₄	0,006	0,0001	0,0001	0,0001	—	—
ReO ₂	0,002	—	—	—	0,05	0,015

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 75, атомная масса 186,31 а. е. м., атомный объем $8,85 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,137 нм, ионный радиус Re⁶⁺ 0,052 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек нейтрального атома рения $5s^2p^6d^56s^2$; потенциалы ионизации атома I (эВ): 7,87; 16,6; 79; электроотрицательность Re⁵⁺ — 1,8; Re⁶⁺ — 2,1 и Re⁷⁺ — 2,2.

Кристаллическая решетка — гексагональная плотноупакованная. Энергия кристаллической решетки 793 мкДж/кмоль. Координационное число — 6; 6. Влияние содержания кислорода на параметры кристаллической решетки рения:

Содержание O ₂ , % (ат.)	Периоды решетки, нм		с/а
	a	c	
0,004	0,2757	0,4463	1,619
0,007	0,2759	0,4468	1,620
0,009	0,2758	0,4467	1,620

В природе встречаются два стабильных изотопа рения: ¹⁸⁵Re (37,07 %) и ¹⁸⁷Re (62,93 %). Наиболее распространенные радиоактивные изотопы рения приведены в таблице:

Массовое число	Период полураспада	Тип распада
182	64 ч	$K-\alpha^*$
183	71 сут	$K-\alpha$
184	38 сут	$K-\alpha, \beta^-$
186	3,8 сут	$\beta^-, K-\alpha$
188	16,9 ч	β^-
189	150 сут	β^-
190	168 с	β^-
192	6 с	β^-

* $K-\alpha$ — K -захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $0,86 \times 10^{-28} \text{ м}^2$.

Работа выхода электронов ϕ в вакууме при $T=2500 \text{ К}$ для поликристаллов рения $\phi=4,99 \text{ эВ}$ для монокристаллического рения по кристаллографическим плоскостям:

hkl	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)	(21 $\bar{1}$ 3)
$\phi, 2\text{В}$	5,53	5,15	4,83

Плотность. Рений является одним из наиболее тяжелых металлов. Его плотность, определенная рентгенографически при 293 К , $\rho=21,02 \text{ Мг/м}^3$. Плотность рения во многом зависит от способа его получения и чистоты:

Способ получения	Метод определения плотности	$\rho, \text{ Мг/м}^3$
Спеченный	Рентгенографический	20,53
Спеченный	Прямой	20,9
Спеченный и прокованный	Прямой	$21,03 \pm 0,01$
Осажденный из галогенидов	Рентгенографический	$21,04 \pm 0,01$
Литой	Прямой	$21,01 \pm 0,01$

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление рения в значительной степени определяется содержанием примесей и предварительной обработкой. Влияние содержания газовых примесей на удельное электрическое сопротивление рения ρ и температурный коэффициент электрического сопротивления α :

Способ получения	Содержание примесей, % (по массе)			ρ мкОм·м	$\alpha \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$
	O_2	H_2	N_2		
Электроннолучевая плавка	0,0021	0,0005	0,0006	0,1720	4,36
Дуговая плавка с рениевым нерасходуемым электродом	0,0081	0,0004	0,0005	0,1851	4,35
	0,012	0,0003	0,0005	0,2011	—
	0,018	0,0006	0,0008	0,2052	4,36
	0,020	0,0006	0,0025	0,2260	4,29
	0,022	0,0005	0,0008	0,2285	4,31

Влияние примесей на удельное электрическое сопротивление ρ и температурный коэффициент электросопротивления α рения:

Содержание примесей, % (по массе)	ρ , мкОм·м 298 К	$\alpha \cdot 10^3$, К ⁻¹	Содержание примесей % (по массе)	ρ , мкОм·м 298 К	$\alpha \cdot 10^3$, К ⁻¹
—	0,1985	4,47	0,10Mo	0,221	3,38
0,05W	0,1992	4,07	0,02Fe	0,2006	4,31
0,10W	0,214	3,56	0,06Fe	0,2024	4,07
0,01Mo	0,201	4,23	0,10Fe	0,212	3,98
0,048Mo	0,208	3,63			

Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость рения σ чистотой 99,9 %:

T, К	ρ , мкОм·м	σ , МСм/м	T, К	ρ , мкОм·м	σ , МСм/м
100	0,040	25	1100	0,650	1,54
200	0,116	8,62	1300	0,728	1,37
300	0,190	5,28	1500	0,792	1,26
500	0,330	3,03	1800	0,860	1,17
700	0,452	2,21	2273	1,06	0,945
900	0,560	1,79	2673	1,12	0,895

Температурный коэффициент электросопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

С увеличением степени деформации до 25 % удельное электросопротивление рения при комнатной температуре возрастает примерно на 0,02 мкОм·м.

Наблюдается параболическая зависимость R/R_p от давления, где R — электросопротивление при данном давлении, R_p — электросопротивление при давлении 2,94 ГПа.

Коэффициент анизотропии электросопротивления ($\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$) для монокристалла рения при 293 К составляет 1,3.

Рений в паре с вольфрамом, молибденом, платиной характеризуется высокой т. э. д. с., достигающей при 1273 К 15—20 мкВ.

Постоянная Холла $R = 3,15 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 1,7$ К.

Анизотропия вторичноэмиссионных свойств рения при 293 К:

Параметры вторично-эмиссионных свойств	Монокристалл (hkl)		Полукристалл
	(10 $\bar{1}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)	
σ_{\max}	1,63	1,46	1,60
$E_{рт}$, кэВ	0,880—0,920	0,960—1,000	0,750
δ_{\max}	1,18	1,06	—
$E'_{рт}$, кэВ	0,700—0,740	0,940—0,980	—
η_{\max}	0,61	0,46	—
$E''_{рт}$, кэВ	1,480—1,520	1,580—1,620	—

Примечание: σ_{\max} — коэффициент вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ), δ_{\max} — коэффициент, характеризующий истинно вторичную эмиссию, η_{\max} — коэффициент, характеризующий неупругое отражение электронов; индекс m обозначает максимальное значение коэффициентов в зависимостях $\sigma(E_p)$, $\eta(E_p)$, $\delta(E_p)$; E_{pm} , E'_{pm} и E''_{pm} — соответствующие, при которых достигаются максимумы.

Наблюдается сильная эмиссия с трех плотноупакованных плоскостей монокристаллического рения в парах цезия

Рений — парамагнетик. Магнитная восприимчивость χ мало изменяется в температурном интервале от 93 до 294,5 К:

T, K	$\chi \cdot 10^9$	T, K	$\chi \cdot 10^9$
93	0,368	288	0,373
194	0,366	293,2	0,368
249	0,372	294,5	0,375
273	0,373		

Тепловые и термодинамические. Рений имеет температуру плавления $t_{пл} = 3180^\circ C$, температуру кипения $t_{кип} = 5630^\circ C$, характеристическую температуру $\theta_D = 415 K$, удельную теплоту плавления $\Delta H_{пл} = 178$ кДж/кг, удельную теплоту испарения $\Delta H_{исп} = 3822$ кДж/кг, удельную теплоту сублимации $\Delta H_{субл} = 4180$ кДж/кг. Молярная энтропия рения $s^\circ = 37,24$ Дж/(моль·К) при 298 К.

Давление пара p рения при различных температурах, определенное по методу Лэнгмюра:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
2494	$12,16 \cdot 10^{-5}$	4000	$10,5 \cdot 10^1$
2523	$25,60 \cdot 10^{-5}$	4500	$11,18 \cdot 10^2$
2650	$59,25 \cdot 10^{-5}$	5000	$72,99 \cdot 10^2$
2748	$54,54 \cdot 10^{-4}$	5500	$34,237 \cdot 10^3$
2999	$72,3 \cdot 10^{-3}$	5900	$98,1 \cdot 10^3$
3453	$35,7 \cdot 10^{-1}$		

Скорость испарения рения в зависимости от температуры:

T, K	Скорость испарения, кг/с·м ²	T, K	Скорость испарения, кг/с·м ²
2653	$1,55 \cdot 10^{-6}$	3295	$1,39 \cdot 10^{-3}$
2837	$1,50 \cdot 10^{-5}$	3641	$1,34 \cdot 10^{-2}$
3047	$1,44 \cdot 10^{-4}$	4040	$1,27 \cdot 10^{-1}$

Скорость испарения определяет максимальную рабочую температуру, которая при потере массы образца не более 1 % за 100 ч составляет для рения 2653 К.

Удельная теплоемкость c_p рения при разных температурах в интервале 298—2273 К:

T, K	c_p , Дж/(кг·К)	T, K	c_p , Дж/(кг·К)
298	137,9	1773	180
323	150,4	2273	200
1273	161,1		

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [2,35 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)]T$.

Теплопроводность рения составляет $\lambda = 71,2 - 59 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Это в 2 раза меньше теплопроводности молибдена, в 3 раза меньше вольфрама и в 5,5 раза меньше меди.

Температурный коэффициент линейного расширения для различных интервалов температур имеет следующие значения:

$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
293—373	6,6	293—873	6,7
293—473	6,6	293—973	6,7
293—573	6,6	293—1073	6,8
293—673	6,6	293—1173	6,8
293—773	6,7	293—1273	6,8

Для монокристаллов рения наблюдается значительная анизотропия α . В интервале температур 77—300 К $\alpha_{\parallel c} = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и $\alpha_{\perp c} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Энергия дефектов упаковки (по данным рентгенографического исследования) $180 \text{ мДж}/\text{м}^2$.

Оптические. Отражательная способность рения (коэффициент отражения n_D) при угле падения 0° :

$\lambda, \text{ мкм}$	0,05	0,10	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60
n_D	40	30	45	52	50	50	50

Спектральный коэффициент излучения ϵ_λ рения в интервале 1810—3050 К для различной длины волны λ

$\lambda, \text{ мкм}$	0,4—0,5	1,0	2,5—3
ϵ_λ	0,41—0,44	0,36	0,23—0,27

Механические свойства

Механические свойства рения в значительной степени определяются его чистотой и структурным состоянием.

Механические свойства деформированного и рекристаллизованного металлокерамического рения при комнатной температуре:

Полуфабрикат	$\sigma_{0,01}$	$\sigma_{0,1}$	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ	ψ
	МПа				%	
Пруток отожженный	184,4	289,4	320,7	1113	24,0	21,7
Лист отожженный	217,78	899,57	927,05	1153,65	28	30
Лист после прокатки со степенью деформации, %:						
12,9	172,7	1591,2	1682,4	1716,8	8	24
24,7	289,4	1915,8	2046	2108	9	1
30,7	310,9	1932	2128	2211	2	1

Примечание. Для прутка расчетная длина образца составляет 12,7, а для листа — 24,5 мм.

Особенно сильно на механические свойства рения влияют примеси внедрения (кислород, азот, углерод), а также калий, кальций и др.:

Содержание газов, % (по массе)			НВ, МПа		σ_B МПа	δ , %
O ₂	H ₂	N ₂	литой	осадка на 40 % +отжиг	осадка на 40 % +отжиг	

Зонная электроннолучевая плаэка

0,0021	0,0005	0,0006	1452	1285	522	21,1
--------	--------	--------	------	------	-----	------

*Дуговая плаэка с рениевым электродом в атмосфере гелия;
сплавление с Re₂O₇*

0,0081	0,0004	0,0005	1834	1785	—	—
0,012	0,0003	0,0005	1874	1834	645,5	16,1
0,018	0,0006	0,0008	2442	2305	721	11,0
0,020	0,0006	0,0025	2550	2501	814	9,2
0,022	0,0005	0,0008	2668	2668	845	5,0

Высокочистый монокристаллический рений характеризуется исключительно высокой пластичностью: при растяжении прутка диаметром 3 мм его длина удваивается, он легко изгибается. Высокая пластичность монокристалла рения сохраняется и при низких температурах. При 194 °С монокристалл рения выдерживает изгиб на 96°.

Деформация способствует повышению прочности рения не только при комнатной, но и при повышенных температурах. Механические свойства рениевой проволоки диаметром 1,27—1,65 мм при повышенных температурах:

t °С	Отожженная			Обжатие 9 %			Обжатие 15 %		
	σ_B МПа	δ %	ψ , %	σ_B МПа	δ %	ψ , %	σ_B МПа	δ %	ψ , %
20	1172	10	10	1491	8	6	2350	—	2
500	787	9	19	1049	7	9	1196	1	1
1000	588	1—2	2—3	677	2—3	1	855	1	3
1500	262	1—2	2	255	2	1	276	1	10
2000	—	—	—	152	23	1	103	1	4
2300	53	1—2	2	—	—	—	—	—	—

Резкое повышение пластичности у рения начинается не при температуре начала рекристаллизации, как у других металлов, а при полном завершении рекристаллизации. Твердость в отожженном состоянии $HV=2500$ МПа; в нагартованном — $HV=6000$ МПа.

Модуль нормальной упругости рения $E=467$ ГПа.

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Re}^+ - e \rightleftharpoons \text{Re}$ $\varphi_0 = -0,4$ В. В соединениях проявляет степень окисления от +7 до -1.

Известны следующие оксиды рения: $\text{ReO}_4(\text{Re}_2\text{O}_8)$, Re_2O_7 , ReO_3 , Re_2O_5 , ReO_2 , Re_2O_3 , $\text{ReO}(\text{Re}_2\text{O}_2)$ и Re_2O . Высшие оксиды имеют кислый характер, низшие — основной. Существование ReO_4 и Re_2O_5 окончательно не установлено. Re_2O_7 — высший и наиболее устойчивый оксид рения, полученный нагреванием рения или его оксидов на воздухе или в кислороде при температуре выше 200°C .

Рений не образует карбидов. Существуют лишь комплексные соединения рения с участием углерода, например, карбонил рения $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, который образуется при взаимодействии окиси углерода и соединений рения (оксид (VII) рения, перренат калия, перренат аммония) при $250\text{—}270^\circ\text{C}$ под давлением $34\text{—}50$ МПа. Бесцветные кристаллы карбонила рения растворимы в органических растворителях и могут возгоняться.

Существуют следующие фториды рения: ReF_7 , ReF_6 , ReF_5 и ReF_4 . ReF_7 получен пропусканием фтора под давлением $3,3 \cdot 10^4$ Па через рений, нагретый до $300\text{—}400^\circ\text{C}$, и представляет собой летучий продукт. При 105°C получается ReF_6 с температурой плавления 188°C ; при 180°C представляет собой яркожелтые кристаллы, выше 0°C — лимонно-желтые, после плавления — желто-бурая жидкость; пары ReF_6 практически бесцветны. Пяти- и четырехфтористый рений получают соответственно путем взаимодействия шестифтористого рения с карбонилем вольфрама и водородом или триоксидом серы.

Хлориды рения: ReCl_7 , ReCl_6 , ReCl_5 , ReCl_4 , ReCl_3 .

ReCl_5 — коричнево-черное твердое вещество, очень летучее, с красно-коричневыми парами. При нагревании ReCl_5 диссоциирует на хлор и треххлористый рений.

Бориды рения: ReBr_3 и ReBr_4 . Пары ReBr_3 зелено-черного цвета, ReBr_4 — темнозеленые.

Иодиды рения: ReI_4 , ReI_3 и ReI .

Рений взаимодействует с фосфором при температурах выше $750\text{—}800^\circ\text{C}$ с образованием следующих фосфидов. ReP_3 , ReP_2 , ReP и Re_2P .

Соединения с серой Re_2S_7 , ReS_2 , ReS_3 .

При пропускании аммиака над солями рения NH_4ReO_4 и ReCl_3 при $300\text{—}350^\circ\text{C}$ образуется $\text{ReN}_{0,43}$. Сообщается также о получении соединения $\text{K}_2\text{ReO}_3\text{N}$.

Характерной особенностью взаимодействия рения с металлами IVA—VIA групп является образование в соответствующих двойных системах σ - и χ -фаз (структурный тип $\alpha\text{-Mn}$). В системах с металлами IVA группы (цирконий, гафний) образуются также фазы Лавеса со структурой типа MgZn_2 . Все эти соединения плавятся инкоингруэнтно.

Интересной особенностью гексагонального рения является его высокая растворимость в металлах VA и VIA групп с о. ц. к. решеткой; например, растворимость рения в ванадии составляет 65 % (ат.), в вольфраме при 1100°C — 32 % (ат.). Растворимость рения в изоморфных α -модификациях титана, цирконии, гафния мала [0,5—0,4 % (ат.)], в то время как в высокотемпературных модификациях этих металлов с о. ц. к. решеткой она достигает 50 % (ат.) (например, в системе с титаном).

С платиновыми металлами (VIII группа) рений взаимодействует с образованием или непрерывного ряда твердых растворов, или твердых растворов с ограниченной растворимостью. Промежуточных фаз в этих системах не образуется.

Энергичное окисление рения с образованием Re_2O_7 начинается при нагреве его выше 600°C . При этом строго выполняется линейный закон окисления, что свидетельствует о полном отсутствии защитного действия со стороны образующихся легкоплавких и летучих ReO_3 и Re_2O_7 .

Наиболее устойчивым в агрессивных средах является литой рений, менее устойчив — металлокерамический; наибольшую активность проявляет рений в порошкообразной форме.

Рений в компактной форме мало растворим в концентрированной соляной, серной и плавиковой кислотах, а также в органических кислотах (щавелевая, уксусная, лимонная). Интенсивно растворяется рений в азотной кислоте.

При длительной выдержке вступает во взаимодействие со щелочами, особенно в присутствии красной кровяной соли, активно взаимодействует с расплавами щелочей.

Технологические свойства

Рений, полученный методами порошковой металлургии и вакуумной плавки, характеризуется высокой пластичностью, поэтому его можно обрабатывать в холодную. Однако даже при малых степенях деформации, не превышающих нескольких процентов, резко возрастают степень наклепа и сопротивление пластической деформации рения; одновременно падает пластичность. В зависимости от степени чистоты максимально допустимая суммарная степень обжатия составляет 30—60%. Поэтому при получении из рения изделий различного профиля методами пластической деформации необходимы частые промежуточные отжиги.

Горячую деформацию рения проводят в вакууме или среде инертных газов, так как на воздухе возникает красноломкость, связанная с высокой окисляемостью рения и образованием легкоплавкой эвтектики $\text{Re}-\text{Re}_2\text{O}_7$ ($t_{\text{пл}}=297^\circ\text{C}$). Горячая прокатка в вакууме проводится при $1350\pm 50^\circ\text{C}$. Наряду с прокаткой рения в вакууме его можно прокатывать в защитных оболочках из стали, никеля или молибдена.

Температура начала рекристаллизации литого рения понижается с увеличением степени деформации с 1750°C при 5%-ной деформации до 1200°C для 40—60%-ной деформации, металлокерамического рения соответственно от 1850°C при 5%-ной деформации до 1550°C при 30—50% деформации.

Области применения

Одна из наиболее перспективных областей применения рения — электронная промышленность. Показана возможность использования рения в качестве автоэлектронных эмиттеров, обеспечивающих высокие плотности токов эмиссии. Рениевые острия в автокатадах характеризуются значительно большей стабильностью токов эмиссии, меньшим катодным распылением по сравнению с вольфрамовыми остриями.

Сплавы на основе рения с присадками оксидов лантана, иттрия, самария, тория и гексаборида лантана являются перспективными материалами для электродов импульсных газоразрядных ламп.

Сплавы рения с вольфрамом, молибденом, никелем (ВАР—5, ВР—27ВП, НР—10ВП и др.) нашли применение в качестве подогревателей катодов, кернов оксидных катодов, вводов высокочастотной энергии.

Тонкопленочные резисторы на основе пленок рения характеризуются высокой стабильностью сопротивления.

Рений и его сплавы с вольфрамом и молибденом широко применяют в качестве термоэлектродов высокотемпературных термопар, предназначенных для измерения температур до 2873 К (термопары ВР5/20, ВР10/20). Рекомендованы также термопары Ir/(Ir+60 % Re) и Ir/(Ir+70 % Re). Для работы в углеродсодержащих средах рекомендуются термопары (Mo+20 % Re)/(Mo+50 % Re) и (Mo+20 % Re)/(Mo+40 % Re).

Разработаны и применяются в приборостроении упругие элементы в виде проволоки и ленты микронных толщин (торсионы и растяжки) из сплава МР-47ВП [Mo—47 % (по массе) Re].

Рений и его сплавы используют в качестве антифрикционных материалов. В частности, рений и сплавы рения с кобальтом — перспективный материал для подвижных сопряжений, работающих при высоких температурах в вакууме и инертных средах.

Сплавы рения с вольфрамом и молибденом ВР—27ВП [W—27 % (по массе) Re] и МР-47ВП [Mo—47 % (по массе) Re] могут использоваться и в тензодатчиках, так как характеризуются высокими значениями коэффициента тензочувствительности 5,6—5,8 и 4,5—5,2 соответственно, что в 2—3 раза превосходит аналогичные характеристики других материалов, применяемых в тензометрии.

7.10. ЭЛЕМЕНТ № 107 [1—35, 333]

Общие сведения и методы получения

Элемент № 107 синтезирован в 1976 г. в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). Синтез осуществлен в результате ядерной реакции ускоренных ионов хрома с висмутом.

Физические свойства

Атомный номер 107. Строение внешних электронных оболочек изолированного атома: $6s^2p^6d^57s^2$.

Получен один изотоп элемента № 107 с массой 261 и временем жизни, измеряемым миллисекундами.

8. ЭЛЕМЕНТЫ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ

8.1. ЖЕЛЕЗО [1—35, 290—294]

Общие сведения и методы получения

Железо (Fe) — блестящий светло-серый металл. Железо известно человеку с доисторических времен. До середины XIV века в Европе и Древней Руси железо получали путем восстановления руды древесным

СОСТАВ ЖЕЛЕЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРК, ВЫПУСКАЕМЫХ В СССР

Содержание примесей, %

	Содержание примесей, %						
	C	S	P	N	O	Mn	
0,05ЖР	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	3·10 ⁻³	—	3·10 ⁻²	6·10 ⁻³	
0,08ЖР	8·10 ⁻³	5·10 ⁻³	3·10 ⁻³	—	3·10 ⁻²	6·10 ⁻³	
0,08ЖРО	8·10 ⁻³	7·10 ⁻³	3·10 ⁻³	4,5·10 ⁻²	3·10 ⁻²	6·10 ⁻³	
Карбонильное рафинированное* (99,95 %)	3·10 ⁻³	2·10 ⁻³	—	—	—	—	
Карбонильное, порошок, класса А-1	5·10 ⁻²	—	—	—	—	—	
Карбонильное, порошок, класса А-2	2·10 ⁻²	—	—	—	—	—	
Карбонильное, порошок, класса В-3	5·10 ⁻³	—	—	<4·10 ⁻³	—	<5·10 ⁻³	
Электролитическое (99,98 % Fe)	8·10 ⁻³	5·10 ⁻³	3·10 ⁻³	7·10 ⁻³	1·10 ⁻¹	4·10 ⁻²	
Сталь низкоуглеродистая, шихтовая	2,5·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	—	—	3,5·10 ⁻²	
03ПС							Продолжение

Содержание примесей, %

	Содержание примесей, %						
	Si	Cr	Ni	Cu	Al	Другие	
0,05ЖР	3·10 ⁻³	1·10 ⁻²	3·10 ⁻²	3·10 ⁻²	5·10 ⁻²	—	
0,08ЖР	3·10 ⁻²	1·10 ⁻²	3·10 ⁻²	3·10 ⁻²	5·10 ⁻²	—	
0,08ЖРО	1·10 ⁻²	1·10 ⁻²	3·10 ⁻²	3·10 ⁻²	2·10 ⁻²	—	
Карбонильное рафинированное* (99,95 %)	—	—	—	—	—	—	
Карбонильное, порошок, класса А-1	2·10 ⁻²	—	3·10 ⁻²	1·10 ⁻³	—	<2·10 ⁻² Mg <1·10 ⁻³ Pb	
Карбонильное, порошок, класса А-2	5·10 ⁻⁴	—	2·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	—	1·10 ⁻⁴ Mg <1·10 ⁻⁴ Pb	
Карбонильное, порошок, класса В-3	5·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁴ Mg, Co, Pb	
Электролитическое (99,98 % Fe)	1·10 ⁻²	7·10 ⁻²	9·10 ⁻²	5·10 ⁻²	—	<5·10 ⁻⁴ Ca <3·10 ⁻⁴ Zn	
Сталь низкоуглеродистая, шихтовая	3·10 ⁻²	—	2·10 ⁻¹	1,5·10 ⁻¹	5·10 ⁻²	4·10 ⁻² Ti	
03ПС							

* Сумма примесей Mn, Si, Cr, Ni, N, H составляет 0,04 %.

углем, так называемым сыродутным методом. Название «железо» происходит от латинского слова Ferrum (феррум). Содержание его в земной коре составляет 5,1 % (по массе). В природе встречается главным образом в виде оксидов, сульфидов, силикатов, карбонатов, фосфатов и других минералов, в состав которых входит железо. Для промышленного производства важнейшими рудными минералами являются магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимонит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, сидерит $FeCO_3$ и др. В виде гидроксидов железо накапливается в морских и континентальных осадках, образуя осадочные руды.

Содержание железа в промышленных рудах составляет 16—70 %. Из них богатые руды (≥ 50 % Fe), рядовые (50—25 % Fe), бедные (≤ 25 % Fe). Руды, содержащие ≤ 50 % Fe, обогащают до содержания 60 % Fe. Для обогащения применяют главным образом методы магнитной сепарации или гравитационный. Рыхлые богатые руды, а также концентраты обогащения подвергают агломерации (из концентратов готовят также окатыши). Содержание примесей в железной руде для выплавки чугуна и стали, ограничивается: 0,1—0,3 % S, P и Cu и 0,05—0,09 % As, Zn, Sn, Pb. Примеси: Mn, Cr, Ni, Ti, V, Co в основном являются полезными.

Самородное железо встречается в природе крайне редко. Получают чистое железо в небольших количествах либо электролизом водных растворов его солей, либо восстановлением оксидов железа. Увеличивается производство чистого железа восстановлением рудных концентратов водородом, природным газом и углем при сравнительно низких температурах.

Получение железа высокой степени чистоты методом вакуумной дистилляции основано на различии упругости паров основного металла и примесей. На том же основана глубокая очистка железа методом зонного плавления, зонная очистка в твердом состоянии. Очистку от примесей (C, N, O, S), наиболее сильно влияющих на свойства железа, производят в атмосфере водорода.

Один из методов получения чистого железа (обычно в виде нитевидных кристаллов) — восстановление его галогенидов.

Хранить порошкообразное железо высокой степени чистоты, например карбонильное, очень трудно, так как даже 10-мин выдержка его в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-6}$ Па) при комнатной температуре приводит к образованию пленки адсорбированного кислорода.

В основном железо применяется в виде сплавов: сталей и чугунов, которые составляют около 95 % всей металлургической продукции. Весьма широкое применение в промышленности нашло также чистое железо, благодаря высокой пластичности и уникальным магнитным свойствам.

Составы промышленных марок железа, выпускаемого в СССР, приведены в таблице — см. табл. на с. 463.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 26, атомная масса 55,847 а. е. м.; атомный объем $7,09 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,126 нм, ионный радиус Fe^{2+} 0,080 нм и Fe^{3+} 0,067 нм.

Строение внешних электронных оболочек атома железа — $3d^6 4s^2$. Потенциалы ионизации атома железа I (эВ): 7,90; 16,18; 30,64. Электроотрицательность 1,8.

Железо образует α -, β - (α немагн.), γ -, δ - и ϵ -кристаллические модификации — см. табл. на с. 463.

Фазовые превращения железа:

Вид превращений	Условия превращения		$\frac{\Delta V}{V}, \%$	Примечание
	t, °C	давление, Мпа		
$\alpha_{\text{фм}} \rightarrow \alpha_{\text{афм}}(\beta)$	769	—	—	Магнитное превращение (точка Кюри) Почти все легирующие элементы, кроме Со, понижают температуру перехода
$\alpha_{\text{афм}}(\beta) \rightarrow \gamma$	910	—	-2	
$\gamma \rightarrow \delta$	1392	—	+2	
$\alpha \rightarrow \varepsilon$	27	15 000	10	

Энергия кристаллической решетки железа $E = 405,5$ мкДж/(кмоль).

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ЖЕЛЕЗА

Модификация* железа	Кристаллическая решетка и тип структуры	Период решетки, нм	Координационное число	$\rho^{**}, \text{Мг/м}^3$	Атомный диаметр нм	Магнитные свойства
$\alpha\text{-Fe}$	О. п. к.	0,286645	8	7,86	0,2478	Ферромагнетик Магнитноупорядоченное (антиферромагнетик)
$\alpha_{\text{афм}}(\beta)\text{-Fe}$	О. п. к.	0,2895	8	7,642	0,2508	
$\gamma\text{-Fe}$	Г. п. к.	0,3637	12	7,709	0,2572	Парамагнетик
$\delta\text{-Fe}$	О. п. к.	0,2925	8	7,400	0,25321	
Жидкое железо	Ближний порядок соответствует $\delta\text{-Fe}$	—	около 8	7,010	—	» »

* Свойства $\alpha\text{-}\alpha_{\text{афм}}(\beta)\text{-}\gamma\text{-}$ и $\delta\text{-}$ железа даны при температурах соответственно 20, 900, 910 и 1400 °C. ** Плотность определена рентгеновским методом.

Природное железо состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56, 57 и 58. Состав изотопов железа:

Массовое число	Содержание в элементе, %	Масса изотопа относительно кислорода	Период полураспада
52	—	—	0,346 сут
53	—	52,96238	534 с
54	5,84	53,95654	—
55	—	54,95604	2,9 лет
56	91,68	55,95286	—
57	2,17	56,95365	—
58	0,31	—	—
59	—	58,95350	45 сут
60	—	—	3,5 сут

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $2,43 \times 10^{-28} \text{ м}^2$.

Работа выхода электронов железа $\varphi=4,31 \text{ эВ}$; согласно теоретическому расчету работа выхода электронов $\alpha\text{-Fe}$ $\varphi=4,51 \text{ эВ}$, а $\beta\text{-Fe}$ $\varphi=4,45 \text{ эВ}$. Методом термоэмиссии определено, что для $\gamma\text{-Fe}$ $\varphi=4,23 \text{ эВ}$.

Плотность. Плотность железа рентгеновская $\gamma=7,872 \text{ Мг/м}^3$ и пикнометрическая $\gamma=7,86 \text{ Мг/м}^3$, изменение плотности при плавлении железа равно 4,4 %.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ и удельное электрическое сопротивление ρ железа зависит от его чистоты. Для железа чистотой 99,99 % при разных температурах эти величины имеют следующие значения:

$T, \text{ К}$	73	293	473	873	1273	1623
$\sigma, \text{ МСм/м}$	100	10	5,55	1,57	0,74	0,78
$\rho, \text{ мКОм}\cdot\text{м}$	0,01	0,0971	0,18	0,64	1,35	—

Температурный коэффициент электрического сопротивления железа $\alpha=6,57 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Абсолютный коэффициент т.э.д.с. при 298 К $e=+17,0 \text{ мкВ/К}$. Т.э.д.с. по отношению к платине при температуре горячего спая 173,16 К $E=-1,940 \text{ мВ}$ и при 373,16 К $E=+1,980 \text{ мВ}$. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}}=1,3$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,35 кэВ. Постоянная Холла при комнатной температуре $R=+8,00 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Магнитные свойства модификации железа приведены ниже:

Фаза	Температура, К	Параметр в уравнении Кюри—Вейсса, $\theta, \text{ К}$	Эффективный магнитный момент в парамагнитной области $\mu_{\text{эф}}, \text{ мБ}$	Точка Кюри $T, \text{ К}$	Примечание
$\alpha\text{-Fe}$	1042	+770	—	—	Чистота 99,9 % Ферромагнетик при 1042 К
$\beta\text{-Fe}$	1042—1183	+1090	3,18	1042	
$\gamma\text{-Fe}$	1183—1665	-2790	7,13	—	—

Индукция насыщения чистого железа при 20 °С $B_s=2,33 \text{ Тл}$. Удельная намагниченность насыщения железа при 20° равна $\sigma_s=0,218 \times 10^{-4} \text{ Тл}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{\text{пл}}=1538 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}}=2872 \text{ }^\circ\text{С}$, характеристическая температура железа, определенная по упругим постоянным $\theta_D=478,1 \text{ К}$, а определенная по теплоемкости $\theta_D=445 \text{ К}$.

Удельная теплота плавления железа $\Delta H_{\text{пл}}=272 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}=6095 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплота фазовых переходов: $\gamma \rightleftharpoons \delta$ 12,4 кДж/кг, $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 16 кДж/кг.

Удельная теплоемкость железа $c_p=456 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$.

Удельная электронная теплоемкость $c_p=[5 \text{ мДж/(моль}\cdot\text{К}^2)] T$. Теплопроводность при 273—373 К $\lambda=74 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$:

λ , Вт/(м К)	T , К	Примечание
3,1 7,2 11,0	0,5 1 1,5	99,94 % Fe
282,0 910,0 490,0 146,5	5 20 40 100	Чистота: 99,99 % Fe 0,005 % Ni, 0,0002 % Cu 0,0001 % Ag
75,8 74,0 25,0 28,6 29,7	273 298 1313 1523 1600	Армко-Fe (99,85 % Fe)

Температуропроводность железа α (примеси в %: 0,0027 C; 0,001 Si; 0,001 Mn; 0,002 S; 0,064 O₂; 0,001 N₂):

T , К	273	293	873	1048	1173	1273
$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	22,8	21,9	7,15	3,52	5,4	6,5

Температурный коэффициент линейного расширения железа α в интервале температур 90—303 К составляет $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а в интервале температур 303—1133 К $\alpha = 16,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, в интервале температур 273—373 К $\alpha = 12,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Молярная энтропия газообразного железа при разных температурах s° (газ):

T , К	298	500	1000	2000	3000
s° (газ), Дж/(моль·К)	180,49	193,68	210,05	225,53	235,59

Молярная энтропия s° твердого железа при разных температурах:

T , К	298	500	1000	1500
s° , Дж/(моль·К)	27,17	41,19	66,78	84,53

Поверхностная энергия σ железа (разных модификаций):

Модификация	α -Fe	γ -Fe	δ -Fe
(hkl)	(110)	(100) (111)	— (110)
σ , мДж/м ²	1480	2145 1370	1624 1407

Энергии дефекта упаковки α -Fe 140 мДж/м².

Энергия активации самодиффузии α -Fe в интервале температур 973—1023 К равна 272,14 кДж/моль, а в интервале температур 1063—1178 К 239,48 кДж/моль; γ -Fe в интервале температур 1336—1666 К 270,05 кДж/моль; δ -Fe в интервале температур 1680—1788 К 258,35 кДж/моль. Параметры взаимной диффузии железа и диффундирующих элементов — см. табл. на с. 466.

Зависимость давления p от температуры.

T , К	1290	1480	1740	2120
p , Па	$12,93 \cdot 10^{-5}$	$12,93 \cdot 10^{-3}$	$12,93 \cdot 10^{-1}$	$12,93 \cdot 10^{-1}$

ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ЖЕЛЕЗА И ДИФФУНДИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА

Модификация железа	Диффундирующий элемент	Предэкспоненциальный множитель D_0 , м ² /с	Интервал температур, К	Образующаяся фаза	Энергия активации E , кДж/моль
α -Fe	H	$6,42 \cdot 10^{-8}$	573—1373	Твердый раствор	8,03
α -Fe		$5,66 \cdot 10^{-8}$	573—1373	То же	8,03
γ -Fe	B	$2 \cdot 10^{-7}$	—		87,92
α -Fe	c	$6,2 \cdot 10^{-7}$	623—1123	»	80,38
γ -Fe	C	$0,1 \cdot 10^{-4}$	1173—1323	»	135,65
γ -Fe	Be	$0,1 \cdot 10^{-4}$	1273—1623	»	241,5
α -Fe	N	$4,67 \cdot 10^{-8}$	—	»	76,52
γ -Fe	N	$3,35 \cdot 10^{-7}$	—	»	144,86
Fe	Al	$3,23 \cdot 10^{-6}$	988—1153	»	54,43
γ -Fe	Si	$0,44 \cdot 10^{-4}$	1368—1620	»	200,97
α -Fe	P	$7,1 \cdot 10^{-7}$	973—1123	»	167,47
γ -Fe	P	$1 \cdot 10^{-6}$	1223—1473	»	182,96
α -Fe	S	$1,68 \cdot 10^{-4}$	973—1173	»	204,73
γ -Fe	S	$2,42 \cdot 10^{-4}$	1473—1623	»	223,58
Fe	Ca	$0,8 \cdot 10^{-4}$	1343—1573	»	276,33
α -Fe	Ti	$3,15 \cdot 10^{-4}$	—	»	247,0
α -Fe	Ti	$0,15 \cdot 10^{-4}$	1345—1598	»	261,21
γ -Fe	V	$8 \cdot 10^{-2}$	—	»	330
α -Fe	Cr	6	973—1023	»	343,32
γ -Fe	Cr	1,8	1373—1523	»	407,12
α -Fe	Mn	$0,76 \cdot 10^{-4}$	1719—1767	»	224,4
α -Fe	Co	$0,2 \cdot 10^{-4}$	973—1123	»	220,09
γ -Fe	Co	$8 \cdot 10^{-2}$	1173—1473	»	364,25
δ -Fe	Co	$5,5 \cdot 10^{-4}$	—	»	256,23
α -Fe	Ni	$1,4 \cdot 10^{-4}$	873—953	»	254,2
α -Fe	Ni	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1083—1173	»	237,46
γ -Fe	Ni	$1,4 \cdot 10^{-4}$	873—1353	»	245,77
α -Fe	Cu	$0,47 \cdot 10^{-4}$	923—1023	»	244,2
α -Fe	Cu	$0,57 \cdot 10^{-4}$	1073—1323	»	288
γ -Fe	Nb	$5,3 \cdot 10^{-2}$	1430	»	343,4
α -Fe	Mo	$0,44 \cdot 10^{-4}$	1073—1623	»	238,65
γ -Fe	Hf	9	1430	»	473,4
α -Fe	W	$3,8 \cdot 10^{-2}$	973—1173	»	293,08
γ -Fe	W	$1 \cdot 10^{-1}$	1373—1523	»	376,81
α -Fe	Au	$31 \cdot 10^{-4}$	973—1173	»	261,26
γ -Fe	U	$7 \cdot 10^{-1}$	—	»	133

Оптические. Железо в компактном виде имеет светло-серый, а в диспергированном состоянии — серый цвет.

Коэффициент излучения ϵ_λ гладкой поверхности железа, при $\lambda = 0,65$ нм:

Состояние	ϵ_λ
Окисленное жидкое	0,5
Неокисленное твердое	0,37
Окисленное твердое	0,7

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) полированного железа:

λ , мкм	0,5	0,6	0,7	1,0	2,0	3,0	9,0
n_D , %	55	57	59	65	78	84	94

Показатель поглощения χ для железа в виде непрозрачной пленки в зависимости от длины волны:

λ , мкм	0,05	0,10	0,15	0,20
χ	2,6	4,1	5,3	6,0

Пленка железа при длине волны $\lambda = 0,004$ мкм имеет коэффициент поглощения $\alpha = 1,1 \cdot 10^7$ м⁻¹.

Показатель преломления для непрозрачной пленки железа в зависимости от длины волны:

λ , мкм	0,5	1,0	1,5	2,0
n	2,2	2,8	3,4	3,1

Механические свойства

Временное сопротивление разрыву σ_B Армко-железа * (0,025—0,035 % С) при разных температурах:

t , °С	—180	—20	20	400	600	1100
σ_B , МПа	772	371	309	190	50	16,7

Предел текучести $\sigma_{0,2}$ Армко-железа (0,035 % С) при разных температурах:

t , °С	—195	—100	—20	20	649	982
$\sigma_{0,2}$, МПа	586	401	216	112	27,5	17,6

Относительное удлинение δ и относительное сужение ψ для Армко-железа (0,035 % С) при разных температурах:

t , °С	—180	—20	20	649	816	982
δ , %	0	42	28	24	17	8
ψ , %	0	75	73	—	—	—

* Армко-железо — это технически чистое железо (99,85 % Fe), содержащее около 0,15 % примесей С, Si, Mn, P, S и др.

Механические свойства чистого железа при 20 °С:

Степень чистоты железа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ %	ψ %	E , МПа	G , МПа	HV МПа
Чистое вы- плавленное в вакууме	291,5	176,5	50	93	—	—	—
Электролити- ческое	180—250	100—140	50— 40	80— 70	210000	82000	450— 600
Карбонильное	200—280	90—170	40— 30	80— 70	207000	—	550— 800
Технически чистое	180—320	90—250	40— 30	80— 70	20— 210000	—	800— 900

Изменение ψ и δ литого и деформированного железа в зависимости от температуры.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СУЖЕНИЕ ψ И ОТНОСИТЕЛЬНОЕ УДЛИНЕНИЕ δ ЛИТОГО И ДЕФОРМИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНОЙ ЧИСТОТЫ

t , °С	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4	
	ψ , %	δ , %	ψ , %	δ , %	ψ , %	δ , %	ψ , %	δ , %
700	31/42	14/53	77/86	31/52	82/86	35/46	—	—
800	42/29	25	80/88	45/60	87/85	36/39	62/—	43/—
900	22/15	15/9	77/81	52/43	33/37	19/28	3/—	6/—
1000	19	15/11	70/81	49/55	28/33	21/27	7/—	8/—
1100	36/59	28/40	66/73	46/48	70/77	46/57	16/—	8/—

Примечание: в числителе приведены значения для литого железа, в знаменателе — для деформированного

Содержание примесей в железе, %

	O	S	Mn	C	P
№ 1	0,07	0,02	0,05	0,03	0,009
№ 2	0,04	0,01	0,03	0,02	0,01
№ 3	0,06	0,01	0,01	0,03	—
№ 4	0,25	0,01	0,06	0,02	следы

Твердость по Бринеллю HV Армко-железа в зависимости от температуры:

t , °С	—70	17	100	600
HV , МПа	755	785—1180	880	465

Твердость по Виккерсу HV карбонильного железа в зависимости от температуры:

t , °С	20	200	400	600	900	1000	1100
HV , МПа	608	597	677	334	137	98	69

Микротвердость электролитического железа (после отжига) при 20 °С $H_\mu = 589—687$ МПа.

Ударная вязкость КСУ железа при разных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	20	100	200	600	700	1000	1200
КСУ, кДж/м ²	>2350	>3040	>2550	>2260	1860	>1380	>1080

Модуль нормальной упругости E железа при комнатной температуре 211,0—223,0 ГПа. Модуль нормальной упругости E отожженного железа при разных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	—180	20	600	1200
$E, \text{ГПа}$	223	211	167	110

Модуль нормальной упругости E монокристаллического железа по разным направлениям кристаллической решетки при 20 °С:

$[bkl]$	$[111]$	$[110]$	$[100]$
$E, \text{ГПа}$	284	222	132

Коэффициенты модуля нормальной упругости E монокристалла железа при 293 К: $c_{11}=243,1$ ГПа; $c_{12}=138,1$ ГПа; $c_{44}=21,9$ ГПа. Модуль сдвига железа составляет 84,7 ГПа.

Предел выносливости при переменном изгибе при 20 °С у отожженного железа $\sigma_R=194$ МПа.

Скорость распространения продольных волн c_l в стержне железа при 20 °С 5170; 5850 м/с, поперечных воли 3230 м/с; удельное акустическое сопротивление $Z_S=45 \cdot 10^6$ Па·с/м.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал $\varphi_0=-0,44$ В (Fe^{2+}) и $-0,036$ В (Fe^{3+}). Степени окисления: +2, +3 (наиболее характерные) и +4, +6 (слабо выраженные).

Коррозионная стойкость железа зависит от его чистоты.

Во влажном воздухе при обычной температуре железо покрывается ржавчиной ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) рыхлого строения, которая не препятствует дальнейшему окислению металла.

При нагревании железа в сухом воздухе выше 200 °С на его поверхности образуется тонкая оксидная пленка, в некоторой степени защищающая металл от коррозии в обычных условиях (основа процесса воронения). Для защиты от коррозии железо покрывают цинком, никелем, хромом и др., а также неметаллическими покрытиями — маслами, лаками, красками и т. д. Существует защита протектированием железа, когда к изделиям из него прикрепляют более активный металл (цинк и др.), служащий анодом, постепенно растворяющийся. Этот метод эффективен для судов и конструкций, находящихся под водой. Железо высокой чистоты отличается повышенной коррозионной стойкостью. Кроме того, коррозионную стойкость железа в атмосфере и нейтральных растворах повышает дополнительное легирование, особенно небольшими добавками меди.

Железо легко растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода и образованием ионов Fe^{2+} . Концентрированная HNO_3 пассивирует железо, образуя тонкую пленку оксидов. Разбавленная HNO_3 растворяет железо.

Концентрированная серная кислота (65—100 %) пассивирует железо, в олеуме оно разъедается.

В щелочах, за исключением их концентрированных горячих растворов, железо не растворяется.

С кислородом железо образует оксид (II) FeO , оксид (III) Fe_2O_3 и оксид (II, III) Fe_3O_4 (соединение FeO и Fe_2O_3 , имеющее структуру шпинели). Гидрооксид (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на водные растворы солей железа. При соприкосновении с воздухом гидроксид (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ переходит в гидроксид (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Железо с серой образует твердые растворы весьма малой концентрации и соединения FeS и Fe_2S .

Железо с азотом образует α -, γ - и δ -твердые растворы внедрения, а также нитриды γ' (Fe_4N) и ξ (Fe_2N). Азотирование и нитроцементация стальных изделий широко применяются в промышленности. Широко известны сплавы железа с углеродом — стали и чугуны. В структуре этих чрезвычайно распространенных сплавов в равновесном состоянии присутствуют при нормальной температуре — феррит и цементит (Fe_3C), а в серых чугунах, кроме того, графит. Растворимость углерода в γ -железе значительно выше, чем в $\alpha(\delta)$ -фазе. Наибольшая растворимость углерода наблюдается в γ -Fe (2,14 % при 1147 °C); в α -Fe — до 0,025 % при 727 °C и в δ -Fe — до 0,1 % при 1496 °C. Углерод в железе образует твердые растворы внедрения.

Железо относится к металлам переходных групп и отличается недостоенной $3d$ -электронной оболочкой и имеет несколько кристаллических модификаций, что определяет особенности его взаимодействия с другими элементами.

Высокая растворимость углерода в γ -железе и низкая в α -модификации является основой термической обработки сталей и чугунов. Наиболее важные особенности взаимодействия железа с углеродом, определяющие получение различных структур и широкого диапазона свойств, отражаются в диаграмме Fe—C. Влияние легирующих элементов на строение и свойства сплавов железа прежде всего определяются стабилизацией $\alpha(\delta)$ - и γ -фаз железа, а также карбидообразованием. Стабилизируют феррит, хром, ванадий, образующие непрерывные ряды α -твердых растворов, а также Mo, W, Nb, Al, Si, P, Co и другие элементы, образующие широкие области α -растворов. Непрерывные γ -твердые растворы с железом образуют Mn, Ni, Co. Широкие области γ -растворов с железом образуют C, N, а также Cr, Cu, Re.

Электродный потенциал железа резко изменяется вследствие полного или частичного пассивирования, к которому оно особенно склонно. Электрохимический эквивалент $\text{Fe (II)} = 0,2893$ мг/Кл, $\text{Fe (III)} = 1,19291$ мг/Кл.

Технологические свойства

Поверхностное натяжение железа при температуре плавления $\sigma = 1788$ — 1840 мН/м, при 1550 °C $\sigma = 1,780$ мН/м.

Динамическая вязкость η железа при разных температурах:

t , °C	1580	1590	1690	1782	1860
η , мПа·с	64,35	60,62	55,42	53,66	51,01

Кинематическая вязкость ν железа при разных температурах:

t , °C	1425	1460	1500	1600	1620
$\nu \cdot 10^6$, м ² /с	1,15	1,10	1,00	0,850	0,800

Железо и его сплавы хорошо обрабатываются давлением. В зависимости от состава они хорошо обрабатываются резанием, свариваются.

Влияние давления и температуры при прокатке на содержание примесей в железе:

Условия прокатки		Содержание примесей %		
p , Па	t , °C	O	N	H
До прокатки	20	0,011	0,009	0,0003
$1,01 \cdot 10^5$	1000	0,034	0,016	0,0009
$1,01 \cdot 10^5$	1250	0,040	0,023	0,0008
$1,33 \cdot 10^{-3}$	1000	0,009	0,012	0,0006
$1,33 \cdot 10^{-3}$	1250	0,009	0,010	0,0004

Области применения

Чистое железо используется для получения порошков, предназначенных для изготовления деталей методом порошковой металлургии, сварочных материалов, аккумуляторов и других изделий. Благодаря большой пластичности и хорошей деформируемости чистое листовое железо или низкоуглеродистая сталь применяется в тех случаях, когда требуется глубокая вытяжка, например для штамповки кузовов автомобилей. В связи с высокой магнитной проницаемостью и с малой коэрцитивной силой чистое железо и низкоуглеродистая сталь широко применяются в электротехнике в качестве магнитомягкого материала для изготовления реле, сердечников электромагнитов, статоров и роторов электродвигателей, якорей, экранирующих деталей и т. д. Низкоуглеродистая проволока используется как проводниковый материал. Железо применяют также для получения железобетона и железографита. Прямое восстановление железа из руд природным газом и водородом открывает широкую перспективу промышленного использования дешевого чистого железа. Железо используют для нанесения покрытий на поверхность металлических изделий с целью повышения поверхностной твердости и износостойкости, восстановления изношенных деталей машин, в частности, в автомобильной и тракторной промышленности. Соединения железа (оксиды) являются минеральными красками, а такие соединения, как Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ используют для производства магнитных материалов. Соли железа находят применение в создании берлинской глазури, чернил и др.

Сплавы железа — стали и чугуны, выплавляемые ежегодно в количестве сотен миллионов тонн, представляют основные материалы современной техники. Уникальный полиморфизм железа и сочетание его большой распространенности с комплексом разнообразных физико-химических характеристик послужили основой для разработки огромного числа различных широко используемых в промышленности сплавов.

К ним относятся строительные, конструкционные и машиностроительные стали, высокопрочные, хладостойкие, теплостойкие и жаропрочные стали, коррозионностойкие и нержавеющие стали, инструментальные стали для режущего, штампового и мерительного инструмента, шарикоподшипниковые и пружинные стали, магнитомягкие и магнитотвердые сплавы, различные специальные стали.

Наиболее широко применяемый в промышленности сплав для литья — серый чугун, отличается малой усадкой, жидкотекучестью, прочностью, износостойкостью и другими качествами. Используются изделия из ковкого и отбеленного износостойкого чугуна (например прокатные валки), а также специальные чугуны.

Общие сведения и методы получения

Кобальт (Co) — тяжелый металл серебристого цвета с розоватым отливом. Оксид кобальта известен человечеству с незапамятных времен. Он применялся в Древнем Египте, Вавилоне, Китае для окрашивания стекол и эмалей в синий цвет. В 1735 г. шведский химик Брандт получил металл, который назвал «корольком кобольда». Вскоре это название было заменено на «коболт», а затем — на «кобальт».

Содержание кобальта в литосфере $1,8 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). В земной коре он мигрирует в магмах, горячих и холодных водах. При магматическом дифференцировании он накапливается, главным образом, в верхней магнезии земли: его содержание в ультраосновных породах $2 \cdot 10^{-2}$ %. С магматическими процессами связано образование так называемых ликвационных кобальтовых руд. Концентрируясь из горячих подземных вод, кобальт образует гидротермальные местонахождения, в которых он связан с Ni, As, S и Fe. В природе известно более 100 кобальтсодержащих минералов, в том числе около 30 собственно кобальтовых, однако широко распространены только 4 из них. Это кобальтин CoAsS , скуттерудит CoAs_3 , шмальтин-хлоантит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_{3-2}$ и саффлорит $(\text{CoFe})\text{As}_2$. Характерной особенностью кобальта является его способность образовывать промышленные концентрации в местонахождениях других металлов — никеля, меди и железа, — где он представлен как кобальтовыми, так и кобальтсодержащими рудными минералами (пирит, петландит, асболаиты).

По минеральному и химическому составу различают три типа кобальтовых руд — мышьяковые, сернистые и окисленные. Главные минералы мышьяковых руд — арсениды (соединения Co, Ni и Fe с мышьяком) или сульфоарсениды (соединения с As и S). Среднее содержание кобальта в промышленных мышьяковых рудах обычно 1—2 %. Сернистые кобальтовые руды относятся к типу комплексных руд никеля, меди и железа. Среди них выделяются магматические медно-никелевые, а также медно-колчеданные и скарново-магнетитовые. Несмотря на невысокое среднее содержание кобальта (от тысячных до сотых и десятых долей %), крупные размеры месторождений при комплексном использовании руд позволяют вести экономически выгодную добычу кобальта в значительных масштабах. Окисленные кобальтовые руды также принадлежат к комплексным. Широко распространенным типом этих руд являются так называемые силикатно-никелевые руды, содержащие около 0,1 % Co. Другой тип этих руд — окисленные сернистые руды — более богаты кобальтом (1—4 %), но встречаются крайне редко.

Главным источником промышленного получения кобальта служат никелевые руды, содержащие кобальт как примесь. Способ переработки различных руд зависит от их конкретных составов. В конечном итоге получают раствор хлоридов кобальта и никеля, содержащий ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} и Bi^{2+} , которые осаждают действием H_2S . После этого раствор очищают от иона Fe^{2+} и по реакции $2\text{CoCl}_2 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{NaCl}$ отделяют кобальт от никеля. Черный осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$ прокаливают для удаления воды, а полученный окисел Co_3O_4 восстанавливают водородом или углеродом. Металлический кобальт, содержащий до 2—3 % примесей (Ni, Fe, Cu и др.), может быть очищен электролизом.

Химический состав основных марок кобальта определен по ГОСТ 123—78 — см. табл. на с. 473.

Мар-ка	Со, не менее	Примеси, % (по массе), не более							
		Al	Bi	Fe	Si	Cd	Mn	Cu	As
КО	99,98	0,001	0,0003	0,003	0,001	0,0003	0,0005	0,001	0,0005
К1Ау	99,35	—	0,0004	0,200	—	0,001	0,03	0,02	0,001
К1А	99,30	—	0,0005	0,200	—	0,001	0,07	0,03	0,002
К1	99,25	—	—	0,200	—	—	0,07	0,03	0,002
К2	98,30	—	—	0,500	—	—	0,10	0,08	0,005

Продолжение

Мар-ка	Со, не менее	Примеси, % (по массе), не более								
		Mg	Ni	Sn	S	Sb	Pb	C	P	Zn
КО	99,98	0,001	0,005	0,0003	0,001	0,0003	0,0003	0,005	0,0005	0,001
К1Ау	99,35	—	0,3	0,0004	0,004	0,0006	0,0005	0,02	0,002	0,002
К1А	99,30	—	0,3	0,001	0,004	0,001	0,0005	0,02	0,003	0,003
К1	99,25	—	0,3	—	0,004	—	—	0,03	—	—
К2	98,30	—	0,5	—	0,01	—	—	0,10	—	—

Изготавливают кобальт в виде слитков массой до 25 кг, целых катодных листов с обрезанными кромками и пластин размерами от 20×20 до 500×500 мм, нарезанных из катодных листов. Гарантийный срок хранения кобальта 20 лет со дня изготовления.

Физические свойства

Атомный номер 27, атомная масса 58,933 а. е. м., атомный объем $6,7 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,125 нм, ионные радиусы Co^{2+} 0,078 нм и Co^{3+} 0,064 нм, конфигурация внешних электронных оболочек $3d^7 4s^2$. Потенциалы ионизации кобальта I (эВ): 12,69; 27,32; 53,66. Электроотрицательность 1,7. Средство атома кобальта к электрому составляет 0,9 эВ, работа выхода электрона $\phi = 4,41$ эВ. Кобальт имеет две аллотропические модификации — высокотемпературную β с г. ц. к.-решеткой с периодом $a = 0,354$ нм, и низкотемпературную α с г. п. у.-решеткой с периодами $a = 0,25053$ и $c = 0,409$ нм. Энергия кристаллической решетки $E_{реш} = 430$ мкДж/кмоль. В природе элемент представлен одним устойчивым изотопом ^{59}Co (распространенность 99,83 %) с примесью 0,17 % изотопа ^{57}Co . Из полученных искусственно радиоактивных изотопов наибольшее значение имеет ^{60}Co с периодом полураспада 5,27 года. Его получают, облучая в реакторе ^{59}Co нейтронами. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов изотопом ^{59}Co составляет $(38 \pm 0,5) \cdot 10^{-28}$ м². Среднее сечение захвата, полученное для максвелловского спектра нейтронов, составляет $(7 \pm 1) \cdot 10^{-28}$ м².

Плотность кобальта при 298 К $\rho = 8,9$ Мг/м³. Плотность жидкого кобальта при 1766 К $\rho = 7,76$ Мг/м³; коэффициент температурной зависимости плотности при этом — 0,988 кг/(м³·К).

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость кобальта при 273 К $\sigma = 17,22$ МСм/м.

Удельное электрическое сопротивление ρ и температурный коэффициент электрического сопротивления α в зависимости от температур

T, K	0	20	0—100	400
$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	0,0520	0,0624	—	0,4329
$\alpha \cdot 10^3, K^{-1}$	6,58	6,04	6,58	—

Коэффициент чувствительности электрического сопротивления $\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dp}\right)$ к давлению гидростатического сжатия p при 297 К:

p , ГПа	0,0001	1,0	3,0
$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dp} \cdot 10^{11}$, Па ⁻¹	0,96	0,90	0,80

Удельное электрическое сопротивление жидкого кобальта при 1766 К $\rho = 1,02$ мкОм·м.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max} = 1,2$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,7 кэВ.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. кобальта e_1 по отношению к платине:

T , К	e_1	T , К	e_1
373	-32,3	873	-39,0
473	-39,8	1073	-28,8
573	-43,5	1173	-22,0
673	-46,0	1273	-14,0
773	-43,0		

Коэффициент Томсона S для кобальта:

T , К	100	200	300
S , мкВ/К	-8,4	-19,6	-25,4

Аномальная постоянная Холла R_1 для кобальта в зависимости от магнитной индукции B и температуры:

T , К	83	296	373	457	573	
B , Тл	0,1—1,6	0,4—2,1	0,1—1,6	0,1—1,5	0,1—1,5	
$R_1 \cdot 10^{10}$, м ³ /Кл	1,51	5,88	8,65	13,6	21,2	
T , К	789	933	1133	1233	1303	1373
B , Тл	0,1—1,5	0,1—1,5	0,1—1,0	0,2—1,0	0,86	0,86
$R_1 \cdot 10^{10}$, м ³ /Кл	48,3	89,4	158,0	200,0	170,0	60,0

Поперечный четный гальваномагнитный эффект dR/R для кобальта с 1,6 % примесей внедрения при 290 К:

Напряженность магнитного поля H , кА/м	477,5	795,8	1432,4
$dR/R \cdot 10^4$	-4	-11	-16

Продольный четный гальваномагнитный эффект для кобальта той же чистоты при той же температуре и напряженности магнитного поля $H = 1432,4$ кА/м $dR/R = 0,002$. Магнитные свойства кобальта в ферромагнитном состоянии (при 293 К): удельная намагниченность насыщения $\sigma_s = 161 \cdot 10^{-7}$ Тл·м³/кг; общая намагниченность $J = 17900 \cdot 10^{-4}$ Т; число магнетонов Бора на молекулу $n_s = 1,715$.

Удельная намагниченность насыщения кобальта при 0 К, полученная методом экстраполяции, $\sigma_s = 162,5 \cdot 10^{-7}$ Тл·м³/кг. Константы магнитострикции λ_s монокристалла кобальта с г.п.у. решеткой (α -модификация) зависят от направления и колеблются в пределах от $-1 \cdot 10^{-4}$ до $+1,1 \cdot 10^{-4}$. В поликристаллическом кобальте магнитострикция насыщения, измеренная в направлении намагничивания, $\lambda_{||} = 0,71 \cdot 10^{-4}$, а объемная магнитострикция насыщения $\omega_K = -0,2 \cdot 10^{-4}$. Как и другие ферромагнетики, кобальт обладает свойством поворачивать плоскость поляризации света, распространяющегося вдоль направления насыщения намагниченности. Характеристики этого магнитооптического эффекта (эффекта Фарадея) при 300 К и индукции насыщения при 0 К и $M_s = 1820 \cdot 10^4$ Тл:

Длина волны излучения					
λ , нм	546	500	1000	1500	2000
Удельное Фарадеевское вращение $F \cdot 10^{-7}$, град/м	3,6	2,9	5,5	5,5	4,8
Коэффициент поглощения $\alpha \cdot 10^{-7}$, м ⁻¹	8,5	—	6,1	4,5	3,6
Характеристика качества, град	0,85	—	1,8	2,4	2,7

Тепловые и термодинамические. Температура плавления кобальта $t_{пл} = 1494$ °С, температура кипения $t_{кип} = 2957$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 445$ К. Температура полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения кобальта не может быть точно указана, поскольку при нагреве оно протекает более или менее интенсивно при 477 °С, но не заканчивается и при 600 °С, тогда как обратное превращение (при охлаждении) отвечает температуре лишь 403 °С, т. е. запаздывает, особенно в присутствии примесей железа. Температура превращения ферромагнитного кобальта в парамагнитный $T_K = 1390$ К. Расчетное значение удельной теплоты плавления $\Delta H_{пл} = 263,16$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{субл} = 7215,6$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{исп} = 6502$ кДж/кг, удельные теплоты превращения 4,24 и 15,6 кДж/кг, удельная теплота перехода в ферромагнитное состояние (по разным данным) меняется от 0 до 0,156 кДж/кг, изменение объема при плавлении 3,5 %. Удельная теплоемкость кобальта при различных температурах:

T , К	c_p , Дж/(кг·К)	T , К	c_p , Дж/(кг·К)
20	4,75	400	451,6
40	40,4	600	509,3
80	183,9	1000	631,6
150	331,07	1500	682,5
250	406,3		

Удельная теплоемкость жидкого кобальта при 1762 К $c_p = 1001,7$ Дж/(кг·К). Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [4,7 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ кобальта в зависимости от температуры:

T , К	100	290	370	570	770	1070	1370	1670
λ , Вт/(м·К)	37,5	70,9	94,0	117	126,8	107,0	66,0	11,0

Температурный коэффициент линейного расширения α :

T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
273	12,0	773	16,0
373	13,1	873	16,0
473	14,2	973	16,4
573	14,5	1173	16,9
673	15,7		

Давление насыщенного пара p кобальта в зависимости от температуры:

T, K	886	930	978	1033	1095	1166	1247
$p, 133,3 \text{ Па}$. . .	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}

Продолжение

T, K	1342	1454	1586	1744	1950	2213	2558
$p, 133,3 \text{ Па}$. . .	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10^1	10^2	760

Поверхностное натяжение кобальта при 1766 К $\sigma = 1873 \text{ мН/м}$, температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT = -0,49 \text{ мН/(м}\cdot\text{К)}$, динамическая вязкость жидкого кобальта при температуре плавления $\eta = 4,18 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, вязкость при 1766 К равна $0,2550 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Параметры самодиффузии и взаимной диффузии в твердом растворе кобальта:

Диффундирующий элемент	Интервал температур К	$D_0 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$	Энергия активации E , кДж/моль
Co	1043—1323	0,50	273,8
Co	1273—1573	0,20	259,58
Ni	1045—1321	0,34	264,2
Ni	1465—1570	0,10	252,0

Энергия дефектов упаковки 26 мДж/м^2 . Поверхностная энергия полнокристаллического β -кобальта $\nu = 1445 \text{ мДж/м}^2$; для грани (100) $\nu = 1368 \text{ мДж/м}^2$, для грани (111) $\nu = 1198 \text{ мДж/м}^2$.

Оптические. Излучательная способность кобальта (коэффициент излучения $\epsilon_{\lambda, T}$) при его температуре плавления и длине волны $0,55 \text{ мкм}$ составляет $0,36$ для твердой и $0,37$ для жидкой фазы

Показатели преломления n и поглощения χ кобальта при различной длине волны:

$\lambda, \text{ нм}$	500	5000
n	1,56	4,3
χ	2,20	3,40

Механические свойства

Механические свойства кобальта при испытании на растяжение при комнатной температуре зависят от его обработки и чистоты:

Состояние и чистота материала	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %	ψ , %
Литой, отожженный (99,9 %)	240—260	—	—	—
Кованый и нормализованный при 800 °С (99,4 %)	370	330	2,3	3,0
Горячая прокатка и отжиг при 380 °С (99,98 %)	943	672	—	—
Литой после деформации и закалки от 1200 °С в воде (99,4 %)	280	210	3,9	8,1
Порошок после спекания при 1300 °С и прокатки при 1000 °С (99,7 %)	690	—	—	—

Твердость кобальта по Моосу меньше 5,6. Временное сопротивление при сжатии литого отожженного кобальта $\sigma_{B,сж} = 567$ МПа, $\sigma_{0,2} = 290$ МПа, твердость деформированного кобальта после отжига при 1200 °С $HV = 1320$ МПа, твердость после отжига при 1300 °С $HV = 1240$ МПа. При охлаждении до -180 °С твердость возрастает до $HV = 2200$ МПа, при холодной прокатке с 30 %-ой степенью деформации — до 2800 МПа, при добавлении 0,06 % С — вдвое.

Влияние температуры испытания на свойства при растяжении кобальта чистотой 99,4 %, предварительно закаленного с 1200 °С в воде:

t , °С	+20	400	450	500	800
σ_B , МПа	280	210	180	190	87
$\sigma_{0,2}$, МПа	210	—	—	—	—
δ , %	3,9	4,2	4,5	7,2	0,65
ψ , %	8,1	11,0	2,0	2,4	2,8

Значения коэффициентов упругости монокристаллов кобальта при 293 К:

Модули упругости, ГПа		Упругие постоянные, Па ⁻¹	
c_{11}	263—307	s_{11}	$(4,73—6,22) \cdot 10^{-12}$
c_{12}	152—165	s_{12}	$(-0,231 \div -0,277) \cdot 10^{-11}$
c_{13}	102,7—133	s_{13}	$(-0,07 \div -0,163) \cdot 10^{-11}$
c_{33}	283—358	s_{33}	$(3,19 \div 5,08) \cdot 10^{-12}$
c_{44}	52—76	s_{44}	$(13,25—19,28) \cdot 10^{-12}$

Модуль упругости полнокристаллического кобальта $E = 196—206$ ГПа, модуль сдвига $G = 47—90$ ГПа.

Данные по длительной прочности кобальта при 800 °С и напряжении 70 МПа:

Термическая обработка	Время до разрушения ч	δ , %	ψ , %
Закалка с 1200 °С в воду	0,05	3,9	3,5
Отжиг при 800 °С, 1 ч	1,0	—	4,8

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Co} - 2e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ $\varphi_0 = -0,27$ В, а реакции $\text{Co} - 3e \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$ $\varphi_0 = +0,4$ В. Окислительно-восстановительный потенциал кобальта в кислых растворах для реакции $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e$ равен 1,81 В, а реакции $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{3+} + 3e$ 0,4 В. Степень окисления +2, +3. Электрохимический эквивалент кобальта Co^{2+} равен 0,306 мг/Кл, а кобальта Co^{3+} 0,204 мг/Кл. В простых соединениях наиболее устойчив ион Co^{2+} , в комплексных — ион Co^{3+} . В электрохимическом ряду напряжений металлов кобальт расположен между железом и никелем. Он взаимодействует почти со всеми другими химическими элементами. Так, при нагревании кобальт легко соединяется с галогенами, образуя галогениды типа CoX_2 . При действии фтора на порошок кобальта или CoCl_2 кобальт может восстановиться до 3-х валентного и образовать коричневатый фторид CoF_3 . Также при нагревании кобальт взаимодействует с серой, селеном, фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом, кремнием и бором, причем проявляет валентность от +1 до +6. Сульфиды кобальта образуются в результате взаимодействия свежевосстановленного кобальтового порошка с H_2S . При 400 °С образуется Co_3S_4 , а при 700 °С — CoS . Сульфид образуется и при взаимодействии кобальта с серистым ангидридом при 800 °С.

В разбавленных соляной и серной кислотах кобальт медленно растворяется с выделением водорода и образованием хлорида CoCl_2 или сульфата CoSO_4 . Разбавленная азотная кислота растворяет кобальт с выделением окислов азота и образованием нитрата $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Концентрированная азотная кислота пассивирует кобальт. Все соли кобальта хорошо растворимы в воде. Едкие щелочи осаждают из водных растворов солей синий гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$.

В интервале $-180 \div 0^\circ \text{C}$ кобальт адсорбирует водород. Найдено, что при атмосферном давлении в интервале 14,5—274 °С адсорбированный водород находится в диссоциированном состоянии, причем центры адсорбции обладают различной степенью активности.

Растворимость водорода в кобальте при нормальном давлении:

$t, ^\circ\text{C}$	600	700	800	900	1000	1100	1200
Концентрация, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	0,9	1,22	1,85	2,51	3,30	4,31	5,40
$t, ^\circ\text{C}$	1300	1400	1492	1500	1550	1650	
Концентрация, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	6,70	7,75	8,65	21,6	23,2	24,3	

При этом, начиная с температуры 1492 °С и выше, кобальт находится в жидком состоянии. Известны два гидрида: CoH , существование которого определено косвенными методами, и CoH_2 , который выделен экспериментально в виде темно-серого, почти черного кристаллического вещества.

При нормальной температуре компактный кобальт стоек к действию воды и воздуха, хотя порошок кобальта на воздухе воспламеняется. Компактный кобальт начинает окисляться на воздухе выше 200 °С, когда на его поверхности образуется пленка смеси оксидов. При температурах ниже 900 °С окалина состоит из двух слоев — внешнего Co_3O_4 и внутреннего CoO . Внутренний слой плотно пристает к кобальту и имеет зеленоватую окраску, внешний слой в виде налета черного цвета легко стирается. Оксид Co_3O_4 распадается при 950 °С; поэтому выше этой температуры двухслойная окалина на поверхности кобальта сменяется однослойной, состоящей только из CoO . Кроме этих соединений с кислородом, известно соединение $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ синего цвета, так называемая тенарова синь. Это соединение может быть получено прокаливанием смеси CoO и Al_2O_3 при температуре около 1000 °С. Раствори-

мость кислорода в кобальте, характеризующая его концентрацией в равновесии с окисной фазой CoO:

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha\text{-Co}$					$\beta\text{-Co}$		
	600	700	800	875	875	945	1000	1200
Растворимость, % (по массе)	0,6	0,9	1,6	2,05	0,58	0,7	0,8	1,3

Растворимость кислорода в жидком кобальте:

$t, ^\circ\text{C}$	1550	1600	1850
Растворимость, 10^{-2} % (по массе)	13,0	16,0	23,0

При взаимодействии с газообразным аммиаком при 350—450 °C кобальт образует нитриды Co_3N и Co_2N_2 , которые, однако, не являются устойчивыми. Растворимость азота в кобальте невелика: при 1200 °C не установлено наличие растворенного в твердом кобальте азота; при 1600 °C в жидком кобальте растворяется всего 0,0047 % (по массе) азота. Легирование кобальта, особенно ниобием, танталом и хромом, повышает растворимость азота в жидком металле.

Чистый углерод растворяется в кобальте лишь при 1000 °C, но оксид углерода взаимодействует с измельченным кобальтом, образуя карбид Co_2C уже при 200—227 °C. Углеродистый газ при 900 °C также реагирует с кобальтом с образованием оксида (II) CoO.

Кобальт реагирует с водой при нагревании и в интервале 422—921 °C вытесняет водород, образуя CoO.

Комплексные соединения кобальта устойчивы и образуются легко. Весьма многочисленны кобальт—амины—комплексные соединения Co^{3+} , содержащие аммиак и некоторые органические амины. В литературе широко описаны многочисленные гексаминны с разнообразными анионами, например, хлорид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, сульфат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, оксалат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ферроцианид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др. Молекулы аммиака в этих комплексных соединениях могут замещаться другими нейтральными органическими молекулами, содержащими азот, а также водой, кислотными радикалами, этилендиамином.

Кобальт легко сплавляется с другими металлами, образуя многочисленные сплавы, обладающие рядом ценных свойств. Особенно подробно изучены сплавы кобальта с металлами группы железа, а также тяжелыми и благородными металлами. С никелем и железом кобальт образует непрерывный ряд твердых растворов. При охлаждении сплавов Fe—Co в них протекают аллотропические превращения. При температуре 700—750 °C в этой системе образуются упорядоченные сверхструктуры. При температурах плавления кобальт растворяет до 39 % Cr, образуя твердый раствор с г. ц. к.-решеткой. Хром снижает точку Кюри кобальта, и легированные хромом кобальтовые сплавы становятся парамагнитными при содержании порядка 16 % (по массе) Cr. Сплавы с 26 % Cr коррозионно устойчивы по отношению к минеральным кислотам. В системе Co—Mn наблюдается полная взаимная растворимость в твердом состоянии. Точка Кюри сплава с 38 % Mn снижается до 20 °C. В системе Co—Mo образуется два твердых раствора: γ на основе Co и ϵ на основе Mo с эвтектикой при 1350 °C. Максимальная растворимость молибдена в кобальте достигает 26 %, но уже при 700 °C она снижается до 2 %. Весьма сходное строение имеет диаграмма кобальта с вольфрамом. Ликвидус диаграммы кобальта с ванадием соответствует 1248 °C. При этом твердый раствор на основе кобальта содержит до 32 % V. С ниобием и танталом кобальт образует интерметаллиды

Co_6Nb_2 (при 1500°C) и Co_5Ta_2 (при 1550°C). При температуре плавления растворимость ниобия в кобальте примерно 7 %, а тантала 13 %; при комнатной температуре — 4 и 8,5 % соответственно. В системе с цирконием образуются соединения Co_4Zr и Co_2Zr . Кобальт растворяет 2 % Zr, 5—8 % Zr, очень немного Au и Pb, а с серебром не смешивается даже в жидком состоянии. Кобальт образует сплавы с алюминием и титаном, максимальная растворимость Al и Ti соответственно составляет 7 и 10—16 %.

Устойчивость кобальта к окислению при нагреве на воздухе характеризуется изменением его массы Δm :

$t, ^\circ\text{C}$	800	900	1000	1100	1200
$\Delta m, \text{кг/м}^2$	0,2	0,42	0,45	1,48	1,65

Коррозионная стойкость кобальта в жидкометаллическом теплоносителе исследовали только относительно натрия. Установлено, что предельная температура коррозионной стойкости кобальта в этом случае для статических испытаний равна 1173 К, для динамических 923 К и соизмерима с таковой для коррозионностойких никеля и хрома. Коррозионную стойкость кобальта в различных средах можно повысить легированием.

Технологические свойства

Плавку и разливку кобальта ведут в вакууме, восстановительной или защитной атмосфере. Кобальт трудно деформируется, однако его способность к деформированию можно повысить тщательной очисткой от углерода и легированием 0,1 % Mg. Поддается кобальт и холодной деформации с частыми (после 20 %-ной деформации) отжигами при 900°C в вакууме. Соотношение α - и β -фаз в кобальте существенно влияет на его деформируемость при холодной прокатке. Установлено, что в процессе холодной деформации происходит $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение с увеличением составляющей с г. п. у. решеткой. Диаграмма рекристаллизации кобальта не построена, однако известно, что наклеп наиболее полно снимается отжигами при 900 — 1000°C . Из-за высокой хрупкости кобальт плохо обрабатывается резанием. Науглероживание улучшает обрабатываемость резанием, но затрудняет обработку давлением.

Области применения

Кобальт служит главным образом или основой, или легирующим элементом в сплавах. Сплавы на основе кобальта применяют для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, например, лопаток турбореактивных двигателей. Наиболее жаропрочные кобальтовые сплавы сохраняют работоспособность до 1100°C , когда их предел длительной прочности при продолжительности действия нагрузки 100 ч достигает 70 МПа.

Сплавы, содержащие до 50 % Co с добавками Cr, Ni и Mn, имеют высокое сопротивление термической усталости. Сплавы с 30 % Co, содержащие также W, Si и C (так называемые стеллиты) применяют для повышения износостойкости деталей машин и механизмов путем наплавки. Кобальтохромовые сплавы используют в стоматологической технике. Широкое применение кобальт получил в качестве составляющего компонента магнитных материалов. Порошкообразный кобальт, а также оксид Co_3O_4 служат катализаторами: особенно широко кобальт применяют в качестве твердого катализатора для реакций между газооб-

разными или жидкими веществами. Кобальтовые катализаторы особенно пригодны для реакции получения синтетической нефти по методу Фишера—Тропша. В подобных реакциях очень важна степень развития поверхности материала, на которой проходит реакция. Одним из путей увеличения поверхности кобальта является его получение по методу Реннея, когда первоначально получают сплав кобальта, например, с алюминием, а затем, измельчив его до порошкообразного состояния, выщелачивают каустической содой.

Фторид CoF_3 применяют как сильный фторирующий агент. Тенарова синь и особенно силикат кобальта и калия используют как краски в керамической и стекольной промышленности. Соли кобальта применяют в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений, а также для подкормки животных.

8.3. НИКЕЛЬ [1—35, 296, 298—303]

Общие сведения и методы получения

Никель (Ni) — металл серебристо-серого цвета, не тускнеющий на воздухе.

В 1751 г. швед А. Кронштедт открыл элемент, который назвал никелем.

В 1775 г. его соотечественник металлург Т. Бергман убедил многих, что никель — новый металл. В начале XIX в. французские химики Пруст и Л. Тенар получили чистый никель и определили его магнитные свойства. Через 50 лет после открытия никеля И. Рихтер получил «абсолютно» чистый никель и в 1804 г. описал его метод получения и особые свойства: большую сопротивляемость коррозии, жаростойкость, высокую пластичность, ковкость, магнитные свойства. Однако примеси серы (0,03 %) значительно ухудшали механические свойства никеля. Лишь в 70-х годах прошлого столетия металлурги нашли способ обработки расплавленного никеля магнием, который связывал такие вредные примеси как сера и кислород, и поэтому спрос на никель стал расти.

Содержание никеля в земной коре составляет $8 \cdot 10^{-3}\%$ (по массе), а в морской воде 0,002 мг/л.

Он входит в состав никелевых руд и самородных минералов. Большой интерес представляет минерал аварунит — Ni_2Fe , который содержит около 67 % Ni.

Никелевые руды представляют собой в основном минеральное соединение (сернистые, мышьяковистые, кремнекислые). Наибольшее промышленное значение имеют сульфидные руды; они обычно являются комплексными медноникелевыми. Содержание никеля в сульфидных рудах колеблется от 0,5 до 4 и даже до 5 %. Никель входит в состав следующих минералов, содержащих серу. пенталандит — $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_3$, полидимит — Ni_3S_4 , милерит — NiS . Постоянно присутствуют в этих рудах в качестве примесей палладий, платина, родий, золото, серебро, селен, теллур.

Гидросиликатные руды состоят из комплекса минералов: гидросиликатов никеля [гарниерит — $\text{Ni}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; непуит $(\text{Ni}, \text{Mg})_9[\text{Si}_6\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$], никельсодержащих магниевых силикатов, хлоритов и других. Содержание никеля в этих рудах 1—2 %. Получение чистого никеля — весьма сложный многостадийный процесс. Из сульфидных руд после предварительного обогащения получают никельмедные концентраты. Затем следуют процессы: агломерация, первичная плавка и получение штейна, переработка штейнов в конвертерах и получение фэйнштейна, обогащение фэйнштейна и разделение его на никелевые и

медные концентраты, переработка фанштейна различными способами и получение металлического никеля. Общий процент извлечения никеля из руды не превышает 70—75 %.

Ниже приведены сведения о химическом составе выпускаемых нашей промышленностью марок никеля и примерном их назначении.

Никель, получаемый разными методами, имеет разную чистоту: после огневой рафинировки ~98,5 % Ni; электролитический (без дополнительной рафинировки) — 99,3 ÷ 99,5 % Ni; полученный путем разложения карбонила никеля — до 99,9 % Ni. Наиболее высокую степень чистоты обеспечивает рафинирование никеля, полученного двумя последними методами. Для этого никель нагревают в токе водорода.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, % (ПО МАССЕ) НИКЕЛЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СПЛАВОВ, ПРОМЫШЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ
И ДРУГИХ ЦЕЛЕЙ (ГОСТ 849—70)

Марка	Σ(Ni+Co) не менее	Co, не бо- лее	Примеси не более			
			C	Mg	Al	Si
H—0	99,99	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001
H—1y	99,93	0,10	0,01	0,001	—	0,002
H—1	99,93	0,10	0,01	0,001	—	0,002
H—2	99,8	0,15	0,02	—	—	0,002
H—3	98,6	0,7	0,10	—	—	—
H—4	97,6	0,7	0,15	—	—	—

Продолжение табл.

Марка	Примеси, не более					
	P	S	Mn	Fe	Cu	Zn
H—0	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0005
H—1y	0,001	0,001	—	0,01	0,015	0,0008
H—1	0,001	0,001	—	0,01	0,02	0,001
H—2	—	0,003	—	0,04	0,04	0,005
H—3	—	0,03	—	—	0,6	—
H—4	—	0,04	—	—	1,0	—

Продолжение табл.

Марка	Примеси, не более					
	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi
H—0	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
H—1y	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
H—1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
H—2	—	—	—	—	—	—
H—3	—	—	—	—	—	—
H—4	—	—	—	—	—	—

Примечания: 1. По согласованию с потребителем допускается поставка никеля марки H—0, содержащего до 0,02 % Co. 2. Никель марки H—0 со Знаком качества должен соответствовать следующим нормам: % (по массе), не более 0,0005P, 0,0002Cd, 0,0002Pb, 0,0002Bi.

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, % (ПО МАССЕ) НИКЕЛЯ, ОБРАБАТЫВАЕМОГО
ДАВЛЕНИЕМ И ПРИМЕНЯЕМОГО ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ
В МАШИНОСТРОЕНИИ, ПРИБОРОСТРОЕНИИ И ДР. (ГОСТ 492-73)**

Наименование металла	Марка	Основной компонент			
		Ni+Co, не менее	Cu	O ₂	S
Никель полуфабрикатный	НП1	99,9	—	—	—
	НП2	99,5	—	—	—
	НП3	99,3	—	—	—
	НП4	99,0	—	—	—
Никель полуфабрикатный анодный неpassивирующийся	НПАН	99,4	0,01—0,10	0,03—0,3	0,002—0,01
Никель полуфабрикатный анодный	НПА1	99,7	—	—	—
	НПА2	99,0	—	—	—

Продолжение табл.

Наименование металла	Марка	Примеси, не более							
		Fe	Si	Mg	Mn	Cu	Pb	S	C
Никель полуфабрикатный	НП1	0,04	0,03	0,01	0,002	0,015	0,001	0,001	0,01
	НП2	0,10	0,15	0,10	0,05	0,10	0,002	0,005	0,10
	НП3	0,15	0,15	0,10	0,20	0,15	—	0,015	0,15
	НП4	0,30	0,15	0,10	0,20	0,15	—	0,015	0,10
Никель полуфабрикатный анодный неpassивирующийся	НПАН	0,10	0,03	—	0,05	—	—	—	—
Никель полуфабрикатный анодный	НПА1	0,10	0,02	0,10	0,10	0,1	—	0,005	0,02
	НПА2	0,25	0,15	0,10	0,15	0,15	—	0,005	0,1

Продолжение табл.

Наименование металла	Марка	Примеси не более					
		P	Bi	As	Sb	Zn	Cd
Никель полуфабрикатный	НП1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001
	НП2	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,002
	НП3	—	—	—	—	—	—
	НП4	—	—	—	—	—	—
Никель полуфабрикатный анодный неpassивирующийся	НПАН	—	—	—	—	—	—
Никель полуфабрикатный анодный	НПА1	—	—	—	—	—	—
	НПА2	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл.

Наименование металла	Марка	Примеси не более		Вид изделия	Примерное назначение
		Sn	всего		
Никель полуфабрикатный	НП1	0,001	0,1	Проволока прутки ленты, листы и полосы	Для деталей специального назначения

Наименование металла	Марка	Примеси не более		Вид изделия	Примерное назначение
		Sn	всего		
Никель полуфабрикатный	НП2	0,002	0,5	Проволока, прутки, ленты, листы и полосы	Для приборостроения и машиностроения
	НП3	—	0,7		
	НП4	—	1,0		
Никель полуфабрикатный анодный неpassивирующийся	НПАН	—	0,6	Полосы овальные стержни	Для электролитического покрытия
Никель полуфабрикатный анодный	НПА1	—	0,3		
	НПА2	—	1,0		

Примечания. 1. По соглашению сторон в никеле марки НП2 допускается содержание цинка до 0,02 %. По требованию потребителя в никеле марки НП1 содержание кремния должно быть не более 0,006 %. 2. Массовая доля кобальта в никеле марки НП2 должна быть не более 0,20 %, в никеле марки НП4 — 0,60 %, в никеле марки НПА1 — 0,15 %, в никеле марки НПАН — 0,50 %, в никеле марки НПА2 — 0,70 %.

Никель является весьма дефицитным металлом, и по возможности его необходимо заменять другими более доступными материалами.

Никель марок Н выпускается в виде катодных листов или пластин, слитков и гранул, а никель марок НП выпускается в виде полос, лент, труб и проволоки.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 28; атомная масса — 58,70 а. е. м.; атомный объем — $6,60 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,124 нм, ионный радиус Ni²⁺ 0,074 нм.

Строение внешних электронных оболочек никеля $3d^8, 4s^2$.

Потенциалы ионизации атома никеля I (эВ): 7,633; 18,15; 36,16.

Никель имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку с периодом $a = 0,35238$ нм, координационное число — 12. Энергия кристаллической решетки никеля 426 мкДж/кмоль. В природе найдены пять стабильных и получен ряд искусственных изотопов никеля. Две трети никеля, содержащегося в земной коре, приходится на долю стабильного изотопа ⁵⁸Ni.

Стабильные изотопы никеля:

Массовое число	Число нейтронов	Атомная масса	Содержание, % изотопа
58	30	57,9597	67,76
60	32	59,9598	26,16
61	33	60,9540	1,15
62	34	61,9496	3,66
64	36	63,9476	1,16

Радиоактивные изотопы никеля:

Массовое число	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ	Реакция образования изотопа
56	6,4 сут	—	Fe (α , 2 n) и др.
57	1,49 сут	0,835	Fe (α , n) и др.
59	$7,5 \cdot 10^4$ лет	0,069	Fe (α , n) и др.
63	85 лет	0,063	Ni (n, γ)
65	2,564 ч	β и γ 0,6—2,10	Ni (α , p) и др.
66	1,34 сут		As (Δ) и др.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов никеля составляет $4,5 \cdot 10^{-28}$ м². Энергия связи глубоколежащих электронов никеля:

Энергетическое состояние	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}
Энергия связи, кэВ	8,353	1,017	0,879	0,860	0,112	0,073	0,073

Работа выхода электронов для никеля $\phi = 4,50$ эВ. Вторичная электронная эмиссия никеля $\sigma_{\max} = 1,3$ при ускоряющем напряжении для первичных электронов (0,550 кэВ). Электроотрицательность 1,8.

Плотность. Определенная рентгеновским методом, плотность $\rho = 8,897$ Мг/м³, а определенная пикнометрически — 8,963 Мг/м³. Плотность жидкого никеля (при температуре плавления) 7,77 Мг/м³. Плотность никеля сильно зависит от его чистоты. Технический никель с содержанием 98,5—99,5 % Ni имеет плотность 8,7—8,84 Мг/м³, а чистейший никель (99,99 %) — 8,907 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление никеля $\rho = 0,0684$ мкОм·м, удельная электропроводность $\sigma = 13,3$ МСм/м, абсолютный коэффициент т. э. д. с. $e = -18,0$ мкВ/К при 298 К.

С повышением чистоты никеля удельное электрическое сопротивление ρ его уменьшается, а температурный коэффициент электрического сопротивления α растет. Изменение электрических и термоэлектрических свойств никеля* в зависимости от температуры:

T К	ρ , мкОм м	ρ_T / ρ_{273}	Т. э. д. с.** при холодно-спаянии (0°) E, мВ
273	0,082	1,000	0
373	0,120	1,463	-1,85
473	0,175	2,140	-3,43
573	0,258	3,150	-4,86
673	0,330	4,030	-5,77
773	0,370	4,520	-6,50
873	0,405	4,840	-7,30
973	0,440	5,370	-8,30
1073	0,473	5,740	-9,65
1173	0,510	6,220	—
1273	0,550	6,740	—

* 99,35 % Ni; 0,13 % Cu; 0,28 % Fe; 0,17 % Si; 0,20 % Co; 0,040 % C. ** В паре с платиной.

В области температур сверхпроводимости электросопротивление никеля повышается при увеличении энергии облучающих частиц.

Температурный коэффициент электрического сопротивления никеля при 293 К $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Постоянная Холла R для никеля (99,999 %) в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	100	200	293
$R \cdot 10^{10}, \text{ м}^3/\text{Кл}$	-0,52	-0,59	-0,6

Никель не обладает магнитной восприимчивостью и является ферромагнетиком при температурах ниже 631 К (точка Кюри).

Тепловые и термодинамические. Температура плавления никеля $t_{\text{пл}} = 1455^\circ \text{ С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 2730\text{—}2915^\circ \text{ С}$, характеристическая температура θ_D 476 К (по упругим постоянным) и 441 К (по теплоемкости). Полиморфных превращений никель не имеет. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 302 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 6376 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплота сублимации при 0 К $\Delta H_{\text{субл}} = 7213,86 \text{ кДж/кг}$.

Удельная теплоемкость никеля при 293 К $c_p = 450 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ при 631 К $c_p = 632 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, а жидкого при температуре плавления 655 Дж/(кг·К). Удельная электронная теплоемкость $c_p^{70} = [7,1 \text{ мДж/(моль}\cdot\text{К}^2)] \cdot T$. Теплопроводность при 273—373 К $\lambda = 88,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Теплопроводность никеля (99,99 %) имеет в зависимости от температуры следующие значения:

$T, \text{ К}$	5	10	20	30	50	70	90
$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	1158	1690	1590	962	405	242	173

Продолжение

$T, \text{ К}$	500	600	800	1100	1200	1300	1400
$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	71,4	62,8	68	74	75,5	85,6	100

Теплопроводность никеля зависит также от его чистоты:

$T, \text{ К}$	$\lambda \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}, \text{ никеля чистотой, \%}$		$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)} \text{ никеля чистотой, \%}$	
	99,1	99,942		99,1	99,942
373	60,7	82,89	673	—	59,45
473	—	73,27	773	53,59 (763 К)	62,38
573	53,59 (563 К)	64,06	1006	61,55	—

Температурный коэффициент линейного расширения α также зависит от чистоты никеля, и чем чище металл, тем выше коэффициент линейного расширения. Зависимость α от температуры:

$T, \text{ К}$	273	573	643	663	673	873
$\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$	13,5	16,6	26,0	15,0	17,6	17,8

Температурный коэффициент объемного расширения $\beta = 38\text{—}39 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Молярная энтропия s° твердого никеля при разных температурах:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	29,89	44,55	69,91	80,81	101,91	110,49	117,52

Молярная энтропия s^0 никеля в парообразном состоянии в зависимости от температуры:

T, K	298	500	1000	1500
$s^0, Дж/(моль \cdot K)$. .	182,21	194,52	211,73	221,69

Продолжение

T, K	2000	2500	3000
$s^0, Дж/(моль \cdot K)$. .	228,47	233,62	237,73

Поверхностная энергия поликристаллического никеля $\nu = 1440$ мДж/м², а в монокристаллах на гранях (100) $\nu = 1060$ мДж/м² и (111) $\nu = 926$ мДж/м². Энергия дефектов упаковки 450 мДж/м². Давление пара никеля p в зависимости от температуры:

T, K	1330	1520	1770	2150
$p, Па$	$12,93 \cdot 10^{-5}$	$12,93 \cdot 10^{-3}$	$12,93 \cdot 10^{-1}$	12,93

При температуре плавления никеля давление пара равно 237 Па. Поверхностное натяжение жидкого никеля при 1723 К $\sigma = 1700$ мН/м.

Динамическая вязкость никеля при 1823 К $\eta = 41,0$ мПа·с.

Оптические. Цвет никеля в компактном состоянии серебристо-серый, в порошке — серый.

Излучательная способность никеля:

Состояние	ϵ_λ ($\lambda = 0,65$ нм)
Неокисленный жидкий	0,37
Окисленный твердый	0,9

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) электролитически полированного никеля:

$\lambda, мкм$	0,251	0,305	0,420	0,500
$n_D, \%$	37,8	44,2	56,6	60,8

Продолжение

$\lambda, мкм$	0,700	1,00	2,00	3,00	4,00
$n_D, \%$	68,8	72,0	83,5	91,1	95,6

Показатель преломления n для пленки никеля толщиной 0,18—0,22 мкм:

$\lambda, мкм$	0,062	0,083	0,124	0,248
n	0,87	0,95	0,96	1,20

Для поликристалла и пленки:

$\lambda, мкм$	0,30	1,00	3,00	8,0	12,0	18,0
n	1,31	2,44	3,96	5,93	9,09	14,44

Зависимость поглощения χ поликристалла от длины волны:

$\lambda, мкм$	0,05	0,20	0,5	1,0	8,0	12,0	18,0
χ	3,2*	6,3*	3,06	5,00	27,99	39,10	52,99

* Для непрозрачной пленки.

Механические свойства

Временное сопротивление при растяжении σ_B никеля при комнатной температуре значительно изменяется в зависимости от его чистоты, состояния и условий обработки и может колебаться в пределах 280—720 МПа. Сильно изменяются также условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение δ , относительное сужение ψ и твердость: $\sigma_{0,2}=78—426$ МПа; $\delta=3—39$ %; $\psi=57—100$ %; НВ=600—1600 МПа. Механические свойства никеля высокой чистоты при 20° С:

Состояние металла	σ_B МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %	НВ, МПа
Отожженный	280—300	—	40—50	700—900
Литой	350—420	140—210	20—30	600—800
Кованый	540—610	280—330	31—37	1270—1580
Кованый (отожженный)	500—550	190—240	42—44	900—1100
Холоднокатаный лист	630—770	590—740	1—2	1300—1600
Холоднокатаный (отожженный) лист	420—530	100—180	35—45	900—1000

Влияние температуры испытания на свойства никеля чистотой 93,3 %:

t °С	σ_B МПа	δ %	ψ , %	t , °С	σ_B МПа	δ , %	ψ , %
20	550	36	78	700	150	23	46
100	550	33	78	800	140	27	48
200	550	32	75	900	81	25	50
300	540	35	75	1000	57	29	62
400	410	34	61	1100	36	—	99
500	316	26	42	1200	22	42	98
600	240	21	42	1300	18	28	98

Влияние температуры испытания на свойства отожженного никеля электроннолучевой плавки:

t , °С	σ_B МПа	δ , %	ψ %	t , °С	σ_B МПа	δ , %	ψ %
20	380	45	89	600	160	53	92
100	340	50	90	700	110	66	100
200	290	47	89	800	79	68	100
300	260	42	90	900	51	85	100
400	230	45	88	1000	35	77	100
500	200	22	81	1100	33	67	100

При пониженных температурах временное сопротивление никеля значительно возрастает. Условный предел текучести при этом возраста-

ет, но менее заметно. Относительное удлинение и относительное сужение изменяются по-разному, но их значения достаточно высоки:

$t, ^\circ\text{C}$	+17	-196	-253
$\sigma_B, \text{МПа}$	450	630	790
$\delta, \%$	35	46	48
$\psi, \%$	77	89	69

Ударная вязкость никеля (99,4 %) при 298 К $KCU=3340-3680$ кДж/м². Спеченный никель имеет ударную вязкость 49—78 кДж/м².

Твердость никеля по Бринеллю при 20° С в зависимости от состояния:

Состояние	$HV, \text{МПа}$
Отожженный	981
Отожженный (99,9 %)	667—765
Литой	600—800
Кованый	1200—1580
Кованый, отожженный	900—1100
Холоднокатаный лист	1300—1600
Отожженный лист	900—1000

При $t=-183^\circ\text{C}$ $HV=1560$ МПа.

Твердость по Виккерсу переплавленного в вакууме никеля в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	200	260	414	600	900	1000	1100
$HV, \text{МПа}$	638	598	549	432	265	118	88,3

Микротвердость отожженного никеля при 20° С $H_\mu=1760$ МПа.

Модуль нормальной упругости никеля $E=196-210$ ГПа. Изменение модуля нормальной упругости E в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	-269	20	120	200	300	380	480	520	590
$E, \text{ГПа}$	240	196	200	163,8	172,5	190,7	190,7	187	181,5

Модуль сдвига $G=73$ ГПа.

Коэффициенты модуля нормальной упругости монокристалла никеля при 4 К составляют: $c_{11}=261,2$ ГПа; $c_{12}=150,7$ ГПа и $c_{44}=131,7$ ГПа; при 20° С у размагниченного никеля: $c_{11}=250$ ГПа; $c_{12}=160$ ГПа и $c_{44}=118,5$ ГПа.

Предел выносливости σ_R при переменном изгибе:

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_R, \text{МПа}$	Примечание
20	275	Деформированный, число циклов 10^7
20	176	Отожженный, число циклов 10^7
246	265	Отожженный химически чистый. Круговой изгиб, 2800 об/мин, число циклов 10^4
20	177	То же, число циклов 10^5
20	88,3	То же, число циклов 10^6
246	99,1	» »
246	68,7	То же, число циклов 10^7

Сжимаемость $\kappa=0,623 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Нормальный электродный потенциал, реакции $\text{Ni} - 2e \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$, $\varphi_0 = -0,23$ В; наиболее характерна степень окисления +2 (возможны +1, +2, +3, +4). Электрохимический эквивалент 0,30409.

Никель является металлом сравнительно низкой химической активности. При обычных температурах, он покрывается тонкой защитной окисной пленкой и не взаимодействует с влагой воздуха, водой и рядом растворителей. Вода, насыщенная углекислотой, в присутствии ионов хлора может вызвать точечную коррозию никеля.

Никель превосходно сопротивляется коррозии в щелочных растворах. Сильные щелочи — едкий натрий и едкий калий — на никель не действуют, так же как и безводный аммиак. Однако он растворяется в аммиачных растворах в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием растворимых аммиакатов, окрашенных в зеленый цвет.

Серная и соляная кислоты медленно взаимодействуют с никелем, слабо корродируют никель в уксусной, олеиновой, карболовых, стеариновой кислотах и в среде фруктовых соков (помидорный, лимонный, виноградный) при комнатной и повышенных температурах. Никель стоек в азотной и азотистой кислотах. Сухие газы — галогены, окислы азота, сернистый газ и аммиак — при комнатной температуре на никель не действуют.

Никель обладает высокой стойкостью против окисления при повышенных температурах. Она сильно зависит от примесей, примеси одни из которых (например, марганец, сера) ухудшают, а другие (хром, кремний, алюминий) повышают стойкость никеля.

В мелкодисперсном состоянии никель пирофорен и поглощает большое количество газов (H_2 , CO и др.), что ухудшает его свойства.

При нагреве взаимодействие никеля с кислородом начинается с температуры 520°C . Из оксидов наиболее важен NiO , который представляет собой зеленоватые кристаллы, нерастворимые в воде. Гидроксид никеля образуется при добавлении щелочей к растворам солей никеля. Он имеет яблочно-зеленый цвет.

Никель не реагирует с азотом даже при температурах до 1400°C . Растворимость азота в твердом никеле мала и составляет при 445°C 0,07 % (по массе).

При умеренных температурах в атмосфере водорода никель подвержен «водородной хрупкости». Ее возникновение связано с диффузией водорода и адсорбцией его по границам зерен и в порах, а также образованием малоустойчивых гидридов.

Никель и сера, а также сернистые соединения при нагревании образуют низкоплавкие эвтектики.

При нагревании NiO с серой образуется моносulfид NiS .

Никель с галогенами образует при нагревании соединения NiX_2 . Устойчивых карбидов никель не образует, но в твердом состоянии растворяет до 2,7 % (ат.) С. С бором образует устойчивые бориды (Ni_3B , Ni_2B , NiB), а с кремнием силициды (Ni_2Si , NiSi , NiSi_2).

Большинство солей никеля разлагается при прокаливании (500 — 800°C). Одна из наиболее употребляемых солей никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — никелевый купорос. Он кристаллизуется из растворов в виде изумрудно-зеленых кристаллов.

Никель один из самых активных металлов — катализаторов. Каталитическая активность никеля зависит от степени дисперсности порошка, его чистоты и методики его получения. Каталитическими свойствами обладают многие сплавы никеля с алюминием, молибденом и с другими элементами, а также и некоторые соединения: оксид, сульфид, бориды никеля и другие.

Никель с железом, кобальтом, палладием, платиной, марганцем, рением, медью, золотом образует непрерывные ряды твердых растворов. С рутением, осмием, рением, хромом, молибденом, вольфрамом и ванадием он образует ограниченные, но широкие области твердых растворов. Серебро, таллий, свинец с никелем в жидком состоянии не смешиваются. С рядом других элементов никель образует промежуточные соединения.

Технологические свойства

Технологические свойства никеля зависят от присутствия в нем примесей, газовых и неметаллических включений. Даже небольшие количества примесей образуют фазы, которые располагаются по границам зерен в виде эвтектик и резко понижают пластичность. Сульфид никеля образует с никелем легкоплавкую эвтектику (625°C), что в конечном итоге катастрофически снижает деформируемость никеля и прочность при высоких температурах.

Существенно влияет на хрупкость никеля при температурах выше 600°C газовая коррозия в серосодержащей среде. В связи с этим ограничено содержание серы в топливе (мазуте) до 0,5 % в отжигowych печах. Содержание серы в никеле для сохранения его пластичности не должно превышать 0,002 % и даже 0,0006 %. Причиной хрупкости никеля при $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ может быть также «водородная болезнь», при которой образуются трещины по границам зерен при нагреве из-за выделения газов.

Металлический никель в чистом виде весьма пластичный металл.

Он хорошо обрабатывается в горячем или холодном состоянии, поддается прокатке, ковке, волочению. Слиток диаметром 100 мм можно прокатывать в ленты толщиной 0,2 мм без отжига. Никель сильно упрочняется при деформации в холодном состоянии. Наклеп снимают отжигом при температурах выше температуры рекристаллизации, которая в зависимости от чистоты никеля колеблется в пределах $200\text{--}600^{\circ}\text{C}$.

Наилучшую пластичность имеет никель электроннолучевой плавки вследствие малого количества примесей. В литом состоянии при 20°C $\psi=88,7\%$ и после горячей деформации $\psi=86,4\%$. Такой никель можно прокатывать в холодном состоянии без отжига с обжатием более 96 %.

Вредное влияние очень небольших количеств серы (до 0,001 %) на пластичность никеля устраняет закалка в жидком азоте. Однако, никель становится хладноломким, если после закалки его выдерживать при комнатной температуре в течение нескольких дней. Хрупкость возникает даже при содержании 0,000001 % S. Добавки магния и марганца, а также лантана, празеодима, церия, гафния и циркония резко повышают относительное сужение никеля (с 6 до более 70 %), содержащего 0,0012 % S.

Вредными примесями являются также висмут, свинец и сурьма, т. к. они располагаются по границам зерен, вызывая межкристаллитное разрушение. Никель с 0,013 % Pb или с 0,011 % Bi хрупко разрушается при прокатке.

Электроннолучевая плавка наиболее полно очищает никель от примесей. Ниже приведен состав никеля по содержанию кислорода, водорода и углерода после различных методов плавки:

Плавка	O ₂ , %	H ₂ , %	C, %
Индукционная	0,0020	0,0003	0,015
Дуговая	0,0030	0,0003	0,020
Электроннолучевая	0,0003	0,0001	0,007

При электроннолучевой плавке никель также очищается от летучих металлических примесей.

Области применения

Никель применяется как основа для создания никелевых сплавов и как легирующий элемент в других сплавах — на основе железа, меди и т. д.

В настоящее время никель и его сплавы используют для деталей специального назначения, приборостроения, машиностроения, в ракетной технике, атомных реакторах, для производства щелочных аккумуляторов, пористых фильтров, катализаторов и для антикоррозионного электролитического покрытия деталей и полуфабрикатов.

Никель используется для катодов, анодов и других деталей электронной аппаратуры, а также для изготовления химической аппаратуры, медицинской техники и магнестрикторов. Никель входит в состав сплава нитинол, обладающего «памятью» формы (никелид титана).

8.4. РУТЕНИЙ [1—35, 198, 284, 304—307]

Общие сведения и методы получения

Рутений (Ru) — металл белого цвета со слабо голубоватым отливом, относится к платиновым металлам. Открыт в 1844 г. русским химиком Клауссом и назван им в честь России (латинское Ruthenia). Сообщение об этом открытии появилось лишь в 1845 г., когда Берцелиус подтвердил результаты опыта Клаусса и признал рутений новым элементом.

Его содержание в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-7}$ %. Входит в состав очень редкого минерала лаурита $Ru(Os)S_2$, содержится в осмистом иридии (до 18 %), а также в самородной платине (до 0,05 %). В рассеянном состоянии рутений находят в сульфидных медноникелевых рудах.

Технологическая цепочка получения рутения включает растворение платиновых концентратов в царской водке, сплавление осадка с кальцинированной содой, бурой, свинцовыми глетом и древесным углем, окислительное сплавление с серебром на пористом сосуде из огнеупорного материала (купелирование), последующую обработку азотной кислотой, сплавление осадка с бисульфатом натрия, растворение в воде, фильтрование осадка, сплавление его с гидроокисью калия и нитратом калия или перекисью натрия, повторное растворение в воде и, наконец, выделение рутения либо пропусканием через раствор хлора, отгонкой RuO_4 , улавливанием иона родия смесью метилового спирта и соляной кислоты с последующим выпариванием, либо улавливанием иона родия в приемниках с соляной кислотой с последующим кипячением и обработкой хлоридом аммония. В первом случае образуется оксихлорид рутения $RuOCl_2$, во втором — гексахлоррутенат $(NH_4)_3RuCl_6$. При прокаливании этих соединений в атмосфере водорода при 1273 К получают рутениевую губку.

Химический состав, %, промышленного аффинированного порошка рутения приводится по ГОСТу 12343—79:

Марка	Ru ≥	Платино- вые (сум- ма)	Примеси не более					
			Pb	Fe	Si	Al	Ba	всего
Ру А—1	99,95	0,02	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,05
Ру А—2	99,90	0,05	0,010	0,02	0,010	0,005	0,005	0,10

Содержание углерода в аффинированном порошке рутения составляет в среднем 0,025 %; дуговая плавка и зонная очистка снижают его до 0,012 и 0,005 % соответственно. Содержание кислорода и водорода, % (по массе), в рутении различной степени чистоты:

Плавка	O ₂	H ₂
Дуговая вакуумная	0,012—0,006	0,0009
Электроно-лучевая с зонной очисткой	0,016	0,0001

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 44, атомная масса 101,07 а. е. м., атомный объем $8,28 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,134 нм, ионный радиус Ru⁴⁺ 0,067 нм, конфигурация внешних электронных оболочек 4d⁷5s¹, потенциалы ионизации I (эВ): 7,36; 16,6; 30,3. Электроотрицательность 1,42. Рутений имеет г. п. у. решетку с плотнейшей упаковкой типа Mg (А3) и периодами $a=0,27057$ и $c=0,42815$ нм. Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}}=670$ мкДж/кмоль. Известно 7 устойчивых изотопов рутения с массовыми числами: 96, 98, 99, 100, 101, 102 и 104; наиболее распространен ¹⁰²Ru, содержание которого составляет 31,61 %. Искусственно получены радиоактивные изотопы рутения с массовыми числами 94—107 и периодами полураспада от 4 мин до 1 года. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $(2,56 \pm 0,12) \cdot 10^{-28}$ м²; среднее сечение рассеяния, полученное экспериментально для максвелловского спектра нейтронов равно $(6 \pm 1) \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi=4,6$ эВ, сродство к электрону 1,4 эВ.

Плотность Плотность ρ твердого рутения при 273 К равна 12,06 Мг/м³, плотность рутения в жидком состоянии (при 2700 К) 10,9 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ рутения и его удельное электросопротивление ρ в зависимости от температуры:

T , К	273	298	373
σ , МСм/м	14,65	13,48	10,80
ρ , мкОм·м	0,0683	0,07427	0,0926

Удельное электрическое сопротивление монокристаллического рутения анизотропно. Так при 4,2 К отношение значений электросопротивлений $\rho_{\parallel c}/\rho_{\perp c}=1,11$, а при 300 К оно возрастает до 1,36. Температура перехода рутения в сверхпроводящее состояние при напряженности магнитного поля 0,578 А/м равна $T_c=0,47$ К. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. e_1 , вычисленный по отношению к платине, в зависимости от температуры:

T , К	e_1 , мкВ/К	T , К	e_1 , мкВ/К
473	—29,7	873	—44,3
573	—32,5	1073	—43,3
673	—38,8	1273	—47,0
773	—42,2	1473	—51,0

Постоянная Холла рутения при температуре 293 К и магнитной индукции $B=4,47$ Тл $R=2,2 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Поперечный четный гальваномагнитный эффект для поликристаллического рутения, содержащего 0,01 % примесей, при температуре 20,4 К и напряженности магнитного поля

$31,8 \cdot 10^5$ А/м $dR/R=0,151$. Значения магнитной восприимчивости рутения χ в зависимости от температуры.

T, K	18	103	173	233	293
$\chi \cdot 10^9$	0,43	0,55	0,50	0,46	0,427

Тепловые и термодинамические Температура плавления рутения $t_{пл}=2250^\circ C$, температура кипения $t_{кип}=4077^\circ C$, характеристическая температура $\theta_D=580 K$, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}=222,8$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{субл}=6416,3$ кДж/кг, расчетная удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{исп}=5857,3$ кДж/кг. Удельная теплоемкость c_p рутения в зависимости от температуры:

T, K	20	40	80	150	250	400	600	1000	1500
$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	1,7	18,6	99,3	187	237	246	255	279	298

По данным измерения удельной теплоемкости предполагают существование α , β , γ и δ -модификаций рутения, причем переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при $1032^\circ C$ (скрытая теплота превращения 1,385 кДж/кг), переход $\beta \rightarrow \gamma$ при $1200^\circ C$ (скрытая теплота не определена) и переход $\gamma \rightarrow \delta$ — при $1500^\circ C$ (скрытая теплота превращения 9,5 кДж/кг). Однако вопрос наличия полиморфизма в рутении до настоящего времени остается дискуссионным, поскольку температурные зависимости т. э. д с. и параметра кристаллической решетки не обнаруживают скачков в районе предполагаемых полиморфных превращений.

Теплопроводность рутения определена только для температурного интервала 273—373 К, где ее среднее значение равно $\lambda=116,3$ Вт/(м·К).

Температурный коэффициент линейного расширения рутения при 323 К $\alpha=9,91 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл}=[3$ мДж/(моль·К²)] T , молярная энтропия $s^0=28,5$ Дж/(моль·К) Давление пара p рутения и температура, при которой это давление устанавливается:

T, K	$p, 133,3$ Па	T, K	$p, 133,3$ Па
1657	10^{-10}	2328	10^{-4}
1741	10^{-9}	2496	10^{-3}
1833	10^{-8}	2692	10^{-2}
1936	10^{-7}	2929	10^{-1}
2051	10^{-6}	3213	1
2180	10^{-5}		

Поверхностное натяжение рутения при температуре плавления $\sigma=2050-2250$ мН/м, коэффициент чувствительности поверхностного натяжения к температуре $d\sigma/dT=-0,31$ мН/(м·К).

Механические свойства

Отожженный рутений имеет временное сопротивление разрыву при растяжении $\sigma_B=490-500$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2}=370-380$ МПа, относительное удлинение $\delta=3\%$, сужение площади поперечного сечения $\psi=2\%$, твердость по Бринеллю НВ 1790—2160 МПа, твердость по Виккерсу НВ=2550—4900 МПа. Пластичность рутения очень мала, поскольку температура перехода из пластичного состояния в хрупкое гораздо выше комнатной температуры и составляет примерно $1000^\circ C$. Модуль нормальной упругости рутения по разным

данным составляет $E = 422 - 462,8$ ГПа, модуль сдвига G 160—170 ГПа. Сжимаемость рутения $\kappa = 0,31 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. Данные о влиянии температуры на механические свойства рутения отсутствуют.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Ru} - 2e \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$ $\varphi_0 = 0,45$ В; степень окисления от +2 до +8, наиболее часто встречающиеся +3, +4, +6, +8.

Окислительно-восстановительный потенциал рутения в кислотных средах равен 0,874—0,9 В

Рутений достаточно пассивный металл, в нормальных условиях на него не действуют кислоты, даже царская водка. Расплавленные щелочи в смеси с окислителями переводят рутений в растворимые в воде соли — рутенаты Me_2RuO_4 и перрутенаты MeRuO_4 (где Me — щелочной металл), в которых рутений проявляет степень окисления +6 и +7 соответственно. Из соединений 4-валентного рутения известны RuO_2 , $\text{RuO}(\text{OH})_2$, RuCl_4 , RuS_2 , а также многочисленные комплексные соединения. Трехвалентный рутений известен в форме простых соединений типа RuCl_3 , RuI_3 , а также большого числа комплексных соединений типа $\text{Me}_3[\text{RuX}_6]$, $\text{Me}_2[\text{RuX}_5]$ и др. Соединений 2-валентного рутения получено мало. При 723—873 К рутений легко растворяется в воде, образуя раствор бурого цвета.

Гидриды рутения не обнаружены. Растворимость водорода в рутении:

$t, ^\circ\text{C}$	1002	1057	1073	1105
Растворимость, 10^{-5} , % (ат.)	2,76	3,25	3,41	4,07
$t, ^\circ\text{C}$	1213	1326	1374	1455
Растворимость, 10^{-5} , % (ат.)	5,69	7,73	7,80	10,4

Компактный рутений адсорбирует некоторое количество водорода; наибольшей адсорбционной способностью обладает рутений, полученный электроосаждением. Содержание адсорбированного водорода в порошковом рутении при комнатной температуре существенно зависит от давления.

$p, \text{Па}$	200	533	1226
Содержание, 10^{-7} , м ³ /кг	263,8	1347,9	2904,9
$p, \text{Па}$	2573	5200	6852
Содержание, 10^{-7} , м ³ /кг	4040,7	7147,8	7461,0

С повышением температуры абсорбция уменьшается, причем наиболее резко при 400—450° С.

Диаграмма состояния рутений — кислород не изучена. Однако, известно, что при нагревании на воздухе выше 400° С рутений легко окисляется до RuO_2 . Известна также четырехокись RuO_4 , открытая еще в 1860 г.

Взаимодействие рутения с азотом практически не изучалось.

Максимальная растворимость углерода в рутении при 1942° С достигает 0,36 % (по массе); при температуре 1256° С она составляет 0,112 %, а при 820° С — всего $9 \cdot 10^{-4}$ %. Избыточный углерод выделяется по базисным плоскостям кристалла в виде пластин графита неправильной формы и различного размера.

По характеру взаимодействия с переходными металлами рутений резко отличается от других металлов платиновой группы, поскольку обра-

зует наиболее простые диаграммы с наименьшим числом химических соединений. Непрерывные твердые растворы рутений образует с осмием, технецием, рением и кобальтом. Переходные металлы VA и VIA группы растворимы в рутении в количестве до 52,5 % (ат.). Растворимость элементов II—IV групп существенно ниже и составляет 2—8 % (ат.). Типичными соединениями в сплавах рутения являются Лавес-фазы. В системах со скандием, иттрием и РМЗ иттриевой подгруппы эти фазы имеют гексагональную решетку типа $MgZn_2$, тогда как в системе с РЗМ цериевой подгруппы — решетку типа $MgCu_2$. С металлами IV и V групп рутений образует соединения эквиатомного состава, а с металлами VI группы — σ -фазу с решеткой β -U.

Технологические свойства

Рутений поставляют в виде порошка или прессованных и спеченных прутков. Выплавляют рутений и его сплавы в индукционных дуговых и электронно-лучевых печах в среде аргона или в вакууме. Полосы или прутки из рутения можно изготовить ковкой в обжимках, свободной ковкой или прокаткой. Ковку в обжимках проводят при 1150—1500°С, а прокатку — при 1050—1250°С. Полосу рутения, прокатанную до 0,5 мм, можно далее раскатать при комнатной температуре до толщины 0,08 мм. Температура рекристаллизации рутения по различным данным составляет от 1000°С для предварительной деформации 85 % до 1400°С для деформации 50 %. Эта температура зависит от его чистоты, которая в свою очередь определяется способом его получения:

Плавка	Содержание примесей, 10 ⁻³ % (по массе)										
	Pt	Pd	Rh	Cu	Mg	Si	Fe	Ag	Mn	Mo	W
Дуговая	5	1	10	1	5	3	30	Не определяли			
Электронно-лучевая	0,5	—	0,03	0,5	0,65	3	—	0,01	0,1	0,5	1,0

Применительно к процессу горячей прокатки рутения изучен режим оптимальных обжатий за проход и определены удельные давления металла на валки при прокатке в вакууме:

Температура прокатки, °С	1200	1300	1400	1400	1400
Обжатие за проход, %	22	25	10	24	27
Давление, МПа	520,7	535,4	297,1	436,4	495,2

При прокатке в вакууме технологические свойства рутения выше, чем при прокатке на воздухе, так как при этом не происходит газонасыщения металла и образования поверхностного слоя окислы, наличие которой может привести к разрушениям по кромкам материала, подвергнутого 30 %-ному обжатию. Прокатка рутения при 1100—1200°С не приводит к упрочнению материала, так как при этих температурах и обжатиях порядка 30 % происходит динамическая рекристаллизация. Наилучшим технологическим режимом прокатки вакуумплавленного рутения является прокатка в вакууме при 1200—1400°С с единичными обжатиями 20—25 % и суммарным обжатием до 75 %.

Области применения

Важное значение имеет рутений как сорбент водорода и катализатор многих химических реакций. Он входит в состав некоторых сплавов, обладающих высокой твердостью и стойкостью против истирания и окисления. Сплавы рутения с палладием являются лучшими мембранными сплавами — катализаторами для реакций гидро- и дегидрогенизации циклогексана. Иногда рутений используют как заменитель родия или иридия в сплавах с платиной и палладием.

Комплексную аммонийную соль рутения «рутениевую красную» применяют в качестве краски по фарфору, а некоторые соединения рутения — как стойкие красители в стеклах и эмалях.

8.5. РОДИЙ [1—35, 284, 304, 306]

Общие сведения и методы получения

Родий (Rh) — металл серебристо-белого цвета, один из платиновых металлов, открыт в 1803 г. английским исследователем Волластоном. Содержание родия в земной коре составляет порядка 10^{-7} % по массе. Родий не образует самостоятельных минералов. Он встречается в виде примеси в самородной платине и других платиновых минералах. Получают родий попутно с извлечением платины, палладия и иридия. Его выделяют из растворов или в виде нерастворимых солей — хлорпентаамминхлорида $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, хлортриаммина $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ — или кристаллизацией хлорородиата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$. Первым этапом получения является обработка концентратов царской водкой. Оставшийся осадок смешивают с кальцинированной содой, бурой, свинцовым глетом и древесным углем и плавят. Благородные металлы, в том числе и родий собираются в свинцовом сплаве, который подвергают купелированию. В результате последующей обработки азотной кислотой и фильтрования получают осадок, содержащий родий, иридий, осмий. Осадок сплавляют с бисульфатом натрия, превращая родий в растворимый в воде сульфатоконкомплекс Rh^{3+} , обрабатывают водой, фильтруют и снова осаждают родий, добавляя гидроокись натрия. Затем путем растворения в соляной кислоте, обработки интритом натрия и щелочью, производят очистку раствора, после чего осаждают родий, добавляя хлорид аммония. Осадок нагревают с соляной кислотой для перевода родия в анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Далее, удалив примеси с помощью катионнообменной смолы, восстанавливают родий до металла, добавляя муравьиную кислоту. Выделенный при этом высокодисперсный порошок родия нагревают в водороде до 1273 К и получают родиевую губку. Марки и химический состав аффинированных порошков родия (ГОСТ 12342—81):

Марка	Родий не менее	Примеси, не более						
		Сумма ПЛАТИНОВЫХ	Pb	Fe	Si	Ba	O ₂ и летучие	всего
Рд А—1	99,95	0,02	0,005	0,01	0,005	0,005	0,01	0,05
Рд А—2	99,90	0,03	0,005	0,02	0,005	0,005	0,02	0,10

Родий, применяемый в приборостроении, аппаратостроении и других отраслях промышленности, по химическому составу должен соответствовать ГОСТ 13096—67:

Марка	Родий, не менее	Примеси, не более						всего
		сумма платиновых	Au	Fe	Pb	Si	Ba	
Рд 99,9	99,90	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,005	0,10
Рд 99,8	99,80	0,09	0,03	0,02	0,02	0,03	0,010	0,20

Содержание примесей внедрения в родии не оговаривается. Экспериментально найдено, что среднее содержание углерода в аффинированном порошке родия составляет 0,002 % (по массе). Содержание примесей в родии, выплавленном в дуговой вакуумной печи и электронно-лучевой печи с зонной очисткой: 0,001 % C; 0,003 % O₂ и 0,0001 % H₂.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 45, атомная масса 102,905 а. е. м., атомный объем $8,37 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,134 нм, ионный радиус (Rh⁴⁺) 0,068 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 4d⁸5s¹. Потенциалы ионизации родия J (эВ): 7,46; 15,92; электроотрицательность 1,45. Имеет г. ц. к. решетку с периодом 0,379 нм. Состоит из одного устойчивого изотопа и ряда радиоактивных изотопов с предполагаемыми массовыми числами от 97 до 109 и периодами полураспада от 44 с до 220 сут. Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}} = 578$ мкДж/кмоль. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $(149 \pm 4) \cdot 10^{-28}$ м²; среднее сечение рассеяния, полученное экспериментально для максвелловского спектра нейтронов, равно $(5 \pm 1) \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi = 4,75$ эВ, сродство атома родия к электрону 1,5 эВ.

Плотность. Плотность родия при 293 К $\rho = 12,44$ Мг/м³; плотность в жидком состоянии при 2239 К $\rho = 10,8$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Электрическая проводимость σ родия, определенная для температур 273, 298 и 373 К, равна соответственно 23,29; 20,2 и 15,98 МСм/м; удельное электросопротивление ρ в зависимости от температуры:

T, К	ρ , мкОм м	T, К	ρ , мкОм м	T, К	ρ , мкОм м
273	0,0394	873	0,1567	1473	0,3050
373	0,0576	973	0,1852	1573	0,3298
473	0,0758	1073	0,2058	1673	0,3551
573	0,0943	1173	0,2304	1773	0,3806
673	0,1132	1273	0,2551	1873	0,4070
773	0,1342	1373	0,2805	1973	0,4338

Температурный коэффициент электрического сопротивления родия определен для интервала 273—373 К, $\alpha = 4,57 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Коэффициент чувствительности электросопротивления к давлению гидростатического сжатия p при 299 К:

p , ГПа	0,001	1,0	3,0
$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dp} \cdot 10^{-11}$	1,65	1,62	1,56

Температура перехода родия в сверхпроводящее состояние $T_c = 0,002$ К. Абсолютный коэффициент т.э.д.с. e_1 родия, вычисленный по отношению к платине:

$T, \text{ К}$	273	373	473	573	673
$e_1, \text{ мкВ/К}$	+0,9	+0,8	+0,8	+0,6	+0,5
$T, \text{ К}$	773	873	1073	1273	1473
$e_1, \text{ мкВ/К}$	+0,2	0	-0,4	-0,9	-1,5

Постоянная Холла родия чистотой 99,5 % при температуре 291 К и магнитной индукции $B = 4,9$ Тл $R = 0,505 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Поперечный четный гальваномагнитный эффект для поликристаллического родия при 4,22 К и напряженности магнитного поля $H = 29,1 \cdot 10^5$ А/м составляет $dR/R = 1,546$, а при 20,4 К и напряженности поля $29,9 \cdot 10^5$ А/м $dR/R = 1,867$. Значения магнитной восприимчивости χ при различных температурах:

$T, \text{ К}$	20	40	60	80
$\chi \cdot 10^9$	0,926	0,928	0,930	0,932
$T, \text{ К}$	100	200	290	623
$\chi \cdot 10^9$	0,935	0,960	0,988	1,17

Тепловые и термодинамические. Температура плавления родия $t_{\text{пл}} = 1966$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 3627$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 362-480$ К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 219,6$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 5403,3$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 4800,8$ кДж/кг. Удельная теплоемкость c_p родия в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	20	40	80	150	250	400	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$	2,7	26,6	114	196	234	256	274	307	349

Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	100	200	300	400	500
$\lambda, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$	185	156	152	144	137

Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = Rh$ при различных температурах:

$T, \text{ К}$	99	181	245	283	313
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	5,9	7,4	7,9	8,45	8,5

Удельная электронная теплоемкость родия $c_p^{\text{эл}} = [4,65 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{К}^2)] T$ молярная энтропия $s^\circ = 31,8$ Дж/(моль·К). На основании результатов скачкообразного изменения ряда физических свойств родия от температуры высказывалось предположение о существовании двух полиморфных модификаций, причем низкотемпературная модификация имеет кубическую решетку с периодом 0,9211 нм, а переход ее в высокотемпературную модификацию с г.ц.к. решеткой происходит по разным данным от 1027—1047 до 1100—1200 °С. Однако, имеющиеся экспериментальные данные по электросопротивлению и изменению параметра решетки при высоких температурах не подтверждают предполо-

жения о наличии полиморфизма родия. Взаимосвязь между давлением p пара и температурой, при которой это давление устанавливается:

T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$	T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$	T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$
1395	10^{-10}	1847	10^{-5}	2794	1
1467	10^{-9}	1976	10^{-4}	3121	10
1546	10^{-8}	2124	10^{-3}	3543	10^2
1635	10^{-7}	2303	10^{-2}	3990	760
1735	10^{-6}	2559	10^{-1}		

Скорость сублимации родия при давлении насыщенного пара в зависимости от температуры:

T, K	1847	1976	2124
Скорость сублимации, 10^{-6} кг/($m^2 \cdot c$)	1,3	13	120

Поверхностное натяжение родия вблизи температуры плавления $\sigma = 2000-2050$ мН/м, коэффициент чувствительности к температуре

$$\frac{d\sigma}{dT} = -0,3 \text{ мН}/(\text{м} \cdot \text{К}). \text{ Энергия дефектов упаковки } 180 \text{ мДж}/\text{м}^2, \text{ по-}$$

верхностная энергия для грани (100) $\nu = 2610$ мДж/м².

Оптические. Коэффициент излучения родия при температуре плавления и длине волны 0,65 мкм $\epsilon_{\lambda T} = 0,29$ для твердого и 0,30 для жидкого состояния. Отражательная способность родия (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{ мкм}$	0,500	0,650	0,800	1,00	2,00	4,00	7,00	10,00
$n_D, \%$	76	77	81	84	91	92	94	95

Родий обладает наиболее высоким коэффициентом отражения в видимой части спектра.

Механические свойства

Временное сопротивление разрыву родия по разным данным колеблется в интервале $\sigma_b = 411-550$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 65,0-75,0$ МПа, относительное удлинение $\delta = 12-15$ %, сужение площади поперечного сечения $\psi = 6,0-20,0$ %, твердость по Бринеллю $H_B = 540-1360$ МПа, модуль нормальной упругости $E = 275-315$ ГПа, модуль сдвига $G = 150$ ГПа, сжимаемость $0,36 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. Свойства родия существенно зависят от его чистоты. Холодная прокатка с 30 %-ным обжатием монокристаллического родия сопровождается повышением микротвердости H_{μ} от 1960 до 4700 МПа. Нагрев приводит к сильному разупрочнению родия. При нагреве до 1200 °С микротвердость снижается до 390 МПа, а σ_b до 78 МПа. Модуль упругости родия уменьшается по линейному закону при нагреве до 800 °С, при более высоких температурах наблюдается отклонение от линейности. Ползучесть родия $\sigma_{1/24}^{1000} = 45,1$ МПа, при этом удельная прочность* составляет 380 м. Энергия активации

Здесь и далее удельная прочность — это прочность элемента, отнесенная к его удельному весу.

ползучести родия в интервале 837—1677 °С при напряжениях от 9,8 до 72,6 МПа составляет 380,7 кДж/моль.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Rh} - 2e \rightleftharpoons \text{Rh}^{2+}$ $\varphi_0 = 0,8$ В; в соединениях проявляет степень окисления +3; окислительно — восстановительный потенциал родия в кислотных средах равен 0,7—0,73 В. В мелкодисперсном виде родий легко растворяет газы — с этим связаны его каталитические свойства.

Химически родий очень пассивен. Он не растворяется в кислотах и очень слабо растворим в царской водке. В растворимую форму переходит при нагревании с дымящей серной кислотой, а также с расплавленными пиросульфатами щелочей, перекисью натрия или бария. Гидроксид $\text{Rh}(\text{OH})_3$ получают осаждением щелочами из растворов солей родия. Сероводород из этих растворов при кипячении осаждает сульфид Rh_2S_3 , нерастворимый в кислотах.

Родий образует ряд соединений с галогенами, например RhCl_3 , $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Известны соли родия с общей формулой $\text{Me}_3[\text{RhX}_6]$, где Me — одновалентный металл, X — кислотный остаток, а также соли с формулой $\text{Me}_2[\text{RhCl}_5]$ и т. д. Во все эти соли родий входит в состав комплексного аниона. Наиболее изученными комплексными соединениями родия являются его многочисленные аммиачные соединения, а также соли комплексной кислоты $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ или хлорородаты.

Гидриды родия не обнаружены. При обычных условиях компактный родий не поглощает водород. Растворимость водорода при 1000—1500 °С составляет порядка 0,0002—0,0004 % (ат.). Водород, хотя и не слишком активно, адсорбируется родиевой чернью, причем его количество возрастает с увеличением дисперсности черни, снижением температуры и ростом давления. Влияние давления p на адсорбцию водорода родием при 293 К.

p , Па	4093	9625	28584,2	55075,3	108537,4
Адсорбция, 10^{-5}					
$\text{м}^3/\text{кг}$	284	472	495	540	593

При прокаливании на воздухе при 873—1273 К родий окисляется, образуя черно-серый нерастворимый в кислотах порошок Rh_2O_3 . Известны и другие оксиды родия, например RhO_2 , существующий как в твердом, так и в газообразном состояниях. Этот оксид образуется в интервале температур 1200—1400 °С, причем с повышением температуры упругость его паров возрастает. Взаимодействие родия с азотом практически не изучено.

Максимальная растворимость углерода в родии наблюдается при 1694 ± 15 °С и составляет 0,45 % (по массе). При 1250 °С растворимость углерода 0,007 %, при 920 °С — лишь 0,00067 %. При 1690 °С и содержании 15 % (ат.) С образуется эвтектика. Карбиды родия до настоящего времени не обнаружены. Избыточный графит в сплавах родий — углерод выделяется в шаровидной форме.

В системах с кобальтом, никелем и иридием родий образует непрерывные ряды твердых растворов, а в системах с золотом и серебром наблюдаются широкие области несмешиваемости даже в жидком состоянии. В системах с переходными металлами и металлами В-подгрупп родий образует лишь ограниченные твердые растворы, с большим ко-

личесством промежуточных фаз. Так, в сплавах с кальцием, стронцием, барием, РЗМ и плутонием найдено большое количество фаз Лавеса со структурой типа $MgCu_2$; в сплавах с магнием, РМЗ, алюминием, галлием, индием, титаном, цирконием, кремнием и марганцем — соединений типа $CsCl$ эквиатомного состава; в сплавах с молибденом и вольфрамом — σ -фазы и т. д. Растворимость элемента в родии зависит от номера его группы. Наиболее растворимы в родии металлы VA и VIA групп. Влияние легирующих элементов на физико-механические свойства родия изучено недостаточно.

Технологические свойства

Родий поставляют в виде порошка, прутков и проволоки. Выплавляют родий и его сплавы в высокочастотных, индукционных, электронно-лучевых и дуговых печах или в вакууме или в среде аргона. В случае перевода родия в компактную форму методами порошковой металлургии необходимо, в первую очередь, тщательно контролировать грануляцию частиц, поскольку от нее зависит давление прессования и температура спекания. Последнее обычно проводят при $1200^\circ C$ в водороде, вакууме, или на воздухе. Имеются сведения, что температура перехода родия из пластичного состояния в хрупкое ниже $-196^\circ C$, однако технический родий очень хрупок. Слитки родия деформируют при $1500^\circ C$, а дальнейшую горячую деформацию ведут при $1200-1450^\circ C$, причем даже в этих условиях родий интенсивно упрочняется. Монокристаллический родий заметно пластичнее и может быть прокатан в холодную с обжатием до 90 %. Для снятия наклепа рекомендуется отжиг родия при температуре порядка $800^\circ C$. Поскольку температура рекристаллизации родия по разным данным составляет $800-1200^\circ C$, отжиг при более высоких температурах приведет к возникновению рекристаллизованных зерен и падению низкотемпературной пластичности родия. Отжиг следует проводить в инертной среде, поскольку в противном случае, на поверхности материала образуется окисная пленка. Необходимо отметить, что температура рекристаллизации, а следовательно и температуры горячей деформации существенно образом зависят от чистоты родия. Известно, например, что начало рекристаллизации родия, полученного электронно-лучевой плавкой с зонной очисткой, происходит при $600^\circ C$. Соответственно, должны быть понижены температуры промежуточных отжигов.

Области применения

Благодаря своей высокой отражательной способности родий является хорошим материалом для покрытия рефлекторов прожекторов и зеркал точных приборов. Его используют в качестве катализатора при гидрировании органических соединений и в качестве припоя при пайке молибдена и вольфрама. В ювелирном деле часто применяют электролитические покрытия из родия, достаточно прочные и не тускнеющие. Однако, главная область применения родия — легирование платины, используемой в качестве конструкционного материала в химической промышленности. Родий применяют в качестве материала для термопар, причем не только в сплаве с платиной, но и в сплаве с иридием.

Общие сведения и методы получения

Палладий (Pd) — металл белого цвета со слабым сероватым отливом, относится к платиновым металлам. Открыт в 1804 г. английским ученым У. Волластоном и назван в честь астероида Паллас, открытого незадолго перед этим.

Палладий относится к числу рассеянных элементов — его содержание в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. Встречается в платине в виде примеси. Источниками получения палладия служат самородная платина и шламы никелевого производства. Процесс получения палладия включает растворение самородной платины или шламов в царской водке с последующим выделением платины. При этом палладий вместе с другими платиновыми металлами остается в солянокислом растворе. Палладий отделяют путем последовательной обработки избыточным количеством аммиака, а затем соляной кислотой. В итоге протекающих реакций образуется осадок $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, который восстанавливают до порошка, обрабатывая в струе водорода. Сортамент и химический состав, %, аффинированного палладия в слитках, получаемых переплавом предварительно спрессованных порошков (ГОСТ 12340—81:

СОРТАМЕНТ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПАЛЛАДИЯ В СЛИТКАХ

Марка	Палладий, не менее	Сумма платиновых	Примеси, не более							кислород и легучие	всего
			Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al			
Пд А-1	99,95	0,025	0,005	0,005	0,01	0,005	0,001	0,005	0,05	0,05	
Пд А-2	99,90	0,050	0,010	0,005	0,02	0,005	0,005	0,005	—	0,10	

Палладий, применяемый в приборостроении, аппаратостроении и других отраслях промышленности, по химическому составу должен соответствовать ГОСТ 13462—79:

Марка	Палладий, не менее	Примеси, не более					всего
		Pt+Ir+Os	Au	Pb	Si	Fe	
Пд 99,9	99,90	0,06	0,006	0,006	0,005	0,03	0,10
Пд 99,8	99,80	0,13	0,010	0,006	0,006	0,04	0,20

Типичное содержание примесей внедрения в палладию: $0,0097 \pm 0,0022$ % O_2 , $0,00037 \pm 0,00009$ % H_2 и $0,0004$ % N_2 .

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 46, атомная масса 106,4 а.е. м., атомный объем $9,28 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,137 нм, ионный радиус Pd^{4+} 0,065 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $4d^{10}$. Потенциалы ионизации I (эВ): 8,33; 19,42;

33,4; электроотрицательность 1,35. Палладий имеет г.ц.к. решетку с периодом $a=0,38824$ нм. Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}}=390$ мкДж/кмоль. Известно шесть устойчивых изотопов палладия с массовыми числами 102, 104, 105 (распространенность в природе 22,23%), 106 (27,33%), 108 (26,71%) и 110 (11,8%). Также известен ряд радиоактивных изотопов с массовыми числами от 98 до 113 и периодами полураспада от 1,5 минут (^{113}Pd) до $7 \cdot 10^6$ лет (^{107}Pd). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет $(8 \pm 1,5) \cdot 10^{-28}$ м²; среднее сечение рассеяния, экспериментально полученное для максвелловского спектра нейтронов, равно $(3,6 \pm 0,6) \times 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi=4,8$ эВ, электроотрицательность 1,8; сродство к электрону 1,2 эВ.

Плотность. Плотность палладия при 293 К $\rho=12,16$ Мг/м³. В жидком состоянии при температуре 1825 К плотность палладия $\rho=10,49$ Мг/м³ при коэффициенте зависимости плотности от температуры $-1,266$ кг/(м³·К).

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ палладия в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	273	298	373
$\sigma, \text{ М См/м}$	11,0	10,04	7,94

Удельное электрическое сопротивление ρ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	73	173	273	373	473
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,0214	0,0312	0,102	0,140	0,174
$T, \text{ К}$	573	673	773	873	973
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,210	0,243	0,274	0,304	0,332
$T, \text{ К}$	1073	1173	1273	1473	1673
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,356	0,376	0,400	0,448	0,495

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha=3,79 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Коэффициент чувствительности электросопротивления $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\rho}$ к давлению гидростатического сжатия p при 299 К:

$p, \text{ ГПа}$	0,0001	1,0	3,0
$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\rho} \cdot 10^{-11}, \text{ Па}^{-1}$	2,10	2,04	1,93

Сверхпроводимость до 0,1 К не обнаружена. Абсолютный коэффициент т.э.д.с. e_1 палладия, измеренный по отношению к платине

$T, \text{ К}$	273	373	473	573	673	873
$e_1, \text{ мкВ/К}$	-9,6	-13,4	-16,3	-13,8	-21,7	-28,5
$T, \text{ К}$	1073	1273	1473	1673	1773	
$e_1, \text{ мкВ/К}$	-35,3	-41,4	-47,0	-51,0	-53,0	

Коэффициент Томсона S палладия в интервале 20—300 К:

$T, \text{ К}$	20	100	200	300
$S, \text{ мкВ/К}$	+1,9	-7,8	-12,1	-18,2

Максимальные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии палладия соответствуют широкому спектру значений энергии первичных электронов (0,42—1,0 кэВ) и составляют $\sigma_{\max} = 1,62—1,64$. Постоянная Холла R в зависимости от температуры при магнитной индукции $B = 0,87—0,92$ Тл:

$T, \text{ К}$	299	318	337
$R \cdot 10^{10}, \text{ м}^3/\text{Кл}$	-0,845	-0,855	-0,844

Термомагнитные коэффициенты палладия при разных температурах:

$T, \text{ К}$	299	318	377
Магнитная индукция B , Тл	0,87—0,92	0,87—0,92	0,87—0,92
Коэффициент Эттингсгаузена $P \cdot 10^8, (\text{К} \cdot \text{м}^3)/(\text{В} \cdot \text{А} \cdot \text{с})$	+16,2	+17,8	+20,6
Коэффициент Риги — Ледюка, $S \cdot 10^3 \text{ м}/(\text{В} \cdot \text{с})$	-0,487	-0,414	-0,378
Коэффициент Эттингсгаузена — Нернста $Q \cdot 10^8, \text{ м}^2/(\text{К} \cdot \text{с})$	+3,27	+3,26	+3,35

Поперечный четный гальваномагнитный эффект в палладии, содержащем 0,01 % примесей, при 78 К и напряженности магнитного поля $H = 238,7$ кА/м $dR/R = 0,102$. Магнитная восприимчивость палладия χ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	20	40	60	80	90	100	150
$\chi \cdot 10^9$	7,32	7,37	7,49	7,54	7,56	7,50	7,06
$T, \text{ К}$	200	250	270	290	473	1073	1503
$\chi \cdot 10^9$	6,44	5,79	5,53	5,27	4,6	2,6	1,7

Тепловые и термодинамические Температура плавления палладия $t_{\text{пл}} = 1554^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 2877^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 275$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 156,95$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 3545,1$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 3399,4$ кДж/кг. Удельная теплоемкость c_p палладия в зависимости от температуры при нормальном давлении:

$T, \text{ К}$	20	40	80	150	250	400	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	9	51	14	208	238	250	261	282	309

Теплопроводность палладия определена только для температуры 293 К, где $\lambda = 76,2$ В/(м·К). Температурный коэффициент линейного расширения α палладия при температуре ниже 10 К может быть определен из уравнения $\alpha = [40,5 T + 0,435 \cdot T^3] \cdot 10^{-10}$, а при более высоких температурах изменяется следующим образом:

$T, \text{ К}$	75	130	200	300
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	6,21	9,5	10,0	12,5

Удельная электронная теплоемкость палладия $c_p^{\text{эл}} = [9,57 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$, молярная энтропия $s^\circ = 37,89$ Дж/(моль·К). Взаимосвязь

между давлением пара p палладия и температурой, при которой это давление устанавливается:

T, K	1056	1114	1800	1253	1336	1430	1539
$p, 133,3 \text{ Па}$	10^{-19}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
T, K	1667	1820	2011	2246	2544	2931	3385
$p, 133,3 \text{ Па}$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	760

Скорость сублимации палладия при давлении насыщенного пара в зависимости от температуры:

T, K	1430	1539	1667	1820
Скорость сублимации, $10^{-6} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	1,6	15,0	150,0	1400

Поверхностное натяжение жидкого палладия вблизи температуры плавления $\sigma=1500-1600 \text{ мН/м}$, а коэффициент чувствительности поверхностного натяжения к температуре

$$\frac{d\sigma}{dT} = 0,22 \text{ мН}/(\text{м} \cdot \text{К})$$

Энергия активации самодиффузии палладия в температурном интервале $1323-1773 \text{ К}$ $E=266,3 \text{ кДж/моль}$ при предэкспоненциальном множителе $D_0=0,205 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Энергия дефектов упаковки 90 мДж/м^2 . Поверхностная энергия для грани (100) $\nu=1685 \text{ мДж/м}^2$, для грани (111) $\nu=1075 \text{ мДж/м}^2$.

Оптические. Спектральный коэффициент излучения палладия при температуре плавления и длине волны $\lambda=0,55 \text{ мкм}$ $\epsilon_{\lambda,T}=0,33$. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{ мкм}$	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0	12,0
$n_D, \%$	72	81	88	94	97	97

Механические свойства

Отожженный палладий имеет временное сопротивление разрыву $\sigma_B=180-190 \text{ МПа}$, предел текучести $\sigma_{0,2}=49-52 \text{ МПа}$, относительное удлинение $\delta=24-40 \%$, сужение площади поперечного сечения $\psi=80 \%$, твердость по Виккерсу $HV=490 \text{ МПа}$, твердость по Бринеллю $HB=300-400 \text{ МПа}$. Модуль нормальной упругости палладия $E=113 \text{ ГПа}$, коэффициент Пуассона $\nu=0,393$, модуль сдвига G при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	-195	20	200	400	600	800	1000	1200
$G, \text{ ГПа}$	52,9	49,0	48,7	46,9	42,6	37,0	27,9	20,8

Сжимаемость κ палладия в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	75
$\kappa, 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$	0,37-0,57	0,305	0,309

Кратковременная и длительная прочность при 100-ч нагружении в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	300	500	700	900	1100	1350
$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	176,5	161,8	64,2	34,3	25,3	17,7	8,9
$\sigma_{\text{дл}}, \text{МПа}$	166,7	122,6	23,5	17,6	8,3	2,8	1,2

Характеристики ползучести палладия: $\sigma_{0,1/1000}^{750} = 1,08 \text{ МПа}$;
 $\sigma_{1/24}^{1000} = 4,5 \text{ МПа}$. Удельная прочность палладия при 1000°C 3,9 м.

Химические свойства

Палладий — наиболее активный металл среди элементов плагинной группы. В соединениях проявляет степень окисления +2. Его окислительно-восстановительный потенциал в кислотных средах равен 0,64—0,83 В. Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Pd} - 2e \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+}$ $\varphi_0 = +0,987 \text{ В}$, электрохимический эквивалент палладия Pd^{2+} составляет 0,553 мг/Кл.

Палладий растворим в царской водке и в азотной кислоте. Образует галогениды $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdBr_2 , PdI_2 , а также сульфат $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитрат $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и г. д. Характерно образование комплексных соединений, например, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ и др.

Палладий интенсивно поглощает водород (при 20°C до 800 объемов), с чем связана его высокая каталитическая активность. Принято считать, что палладий образует с водородом две нестехиометрические фазы: $\alpha(\text{PdH}_{0,03})$ и $\beta(\text{PdH}_{0,59})$, которые иногда называют $\alpha\text{-Pd}$ и $\beta\text{-Pd}$. У насыщенного водородом палладия снижаются плотность, электропроводность, временное сопротивление разрыву и относительное удлинение. С повышением температуры растворимость водорода быстро снижается, а скорость его диффузии возрастает.

При нагревании палладия на воздухе образуется оксид PdO , диссоциирующий при 870°C . Предполагают наличие второго оксида, имеющего формулу PdO_2 . Растворимость кислорода в палладии при 1200°C более 0,05 % (по массе).

Вплоть до 1400°C палладий не растворяет азот; однако после предварительной дегазации в глубоком вакууме 1 объем палладия может поглотить до 230 объемов азота.

Максимальная растворимость углерода в палладии 0,4 % (по массе) при 1400°C , минимальная 0,05 % при 800°C . Данных о существовании карбидов палладия не имеется. В микроструктуре литого палладия, расплавленного в тигле из спектрально чистого графита, присутствуют выделения графита сферической формы. Твердость палладия с увеличением содержания углерода возрастает; при этом пластичность остается на достаточно высоком уровне.

В жидком состоянии палладий взаимодействует практически со всеми металлами; в твердом состоянии полная взаимная растворимость наблюдается в сплавах с золотом и родием. Для ряда металлов, в первую очередь тугоплавких, характерна значительная растворимость в твердом палладии, достигающая в отдельных случаях 30—40 % (объемн.). Активно взаимодействует палладий с РЗМ, растворяя большинство из них в количестве 10—15 % (объемн.). Магний также хорошо растворим в палладии [предельная растворимость 20 % (по массе)], причем сплавы с 8 % Mg обладают рядом ценных свойств и отличаются хорошей технологичностью. Перспективной является система палладия с кремнием, в которой при 20 % легирующего получен аморфный

сплав с прочностью порядка 1300 МПа. С целью повышения прочностных свойств перспективно легирование палладия 20 % (по массе) W, 12 % Re небольшими количествами Os и т. д. Двухкомпонентные диаграммы состояния палладия исключительно сложны, для них характерно образование значительного количества химических соединений, упорядоченных фаз. Большое количество фаз Лавеса со структурой типа $MgCu_2$ обнаружено в сплавах палладия со стронцием, кальцием и барием. Соединения Курнакова типа $NbPd_3$ с тетрагональной искаженной решеткой и соединения Nb_3Pd_2 типа σ -фазы найдены в системы с ниобием. В сплавах с молибденом и вольфрамом выявлено наличие областей упорядочения в твердом растворе (так называемое «К-состояние»). В системах с РМЗ найден ряд соединений стехиометрического состава RPd_3 , RPd_2 , R_2Pd_3 , RPd , R_3Pd_2 и R_5Pd_2 .

Технологические свойства

Палладий поставляют в виде порошка, слитков, прутков, жести, фольги и проволоки. Для приготовления сплавов палладия в основном используют индукционные или дуговые вакуумные печи, а термическую обработку проводят в вакууме или в среде аргона или гелия. Изделия из палладия чаще всего изготавливают штамповкой или холодной прокаткой. Первоначальную обработку порошковых заготовок с целью их компактирования производят осторожной ковкой при 1000—1100 °С. Слитки палладия коуют при той же температуре. Аффинированная губка палладия хорошо прессуется без связующих материалов и после выдержки под давлением 40—60 МПа приобретает металлический блеск. Для дополнительной очистки прессованных заготовок последние необходимо спекать в вакууме порядка $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 1000—1200 °С. Слитки аффинированного палладия подвергают высокотемпературной ковке и последующей холодной обработке. Температура перехода палладия из пластичного состояния в хрупкое лежит ниже —196 °С, поэтому он хорошо деформируется в холодную, однако при этом сильно упрочняется. Например, холодный наклеп 90 % приводит к росту временного сопротивления разрыву от 200 до 400 МПа, тогда как относительное удлинение резко снижается после первых 10 % деформации и составляет лишь 10—12 %. Для снижения наклепа целесообразно применение промежуточных отжигов, которые кратковременно проводятся при 800—1000 °С. Отжиг лучше всего проводить в атмосфере гелия или аргона. Отжиг без инертной среды проводить нельзя, т. к. кислород воздуха, взаимодействуя с адсорбированным водородом, приводит к образованию раковин. Максимум пластичности палладия соответствует температуре 500 °С, однако, если металл долго выдерживать при этой температуре, его пластичность снижается из-за взаимодействия с кислородом воздуха. Температура рекристаллизации палладия зависит от чистоты, степени и скорости предварительной деформации, метода исследования и составляет 300—450 °С. При назначении режимов обработки следует учесть, что при температурах 25 и 250 °С палладий склонен к деформационному старению.

Области применения

Палладий в виде черни применяется как катализатор во многих химических производствах, в частности, при получении мономеров син-

тетического каучука, полупродуктов для синтетических волокон, моющих средств и др. Чистый палладий применяют в производстве электрических контактов, в качестве фильтров для получения сверхчистого водорода, для нанесения защитных и декоративных покрытий (палладиование). Из палладия изготавливают ювелирные изделия, а также корпуса и некоторые детали часов. Все более широкое распространение палладий находит в качестве заменителя платины. На его основе создан ряд промышленных сплавов с исключительно ценными свойствами. Так, сплавы палладия с рутением являются лучшими мембранными катализаторами, сплавы с другими платиновыми металлами, а также с золотом и никелем используют как катализаторы при производстве аммиака для изготовления жаропрочных твердых припоев, трубок стеклоплавильных сосудов, фильер. Сплавы с серебром используют в качестве диафрагм для очистки водорода.

8.7. ОСМИЙ [1—35, 198, 284, 304, 306]

Общие сведения и методы получения

Осмий (Os) — металл синевато-серого цвета, относится к группе платиновых металлов. Открыт англичанином С. Теннантом в 1804 г. Четверехокись осмия (OsO_4) обладает резким запахом, благодаря которому осмий и был обнаружен.

Содержание осмия в земной коре примерно $5 \cdot 10^{-6}\%$ (по массе). Обычно осмий входит в состав осмистого иридия, который встречается самостоятельно, а также в состав самородной платины. Осмий получают попутно с извлечением других платиновых металлов. Платиновые концентраты обрабатывают царской водкой, осадок смешивают с кальцинированной содой, бурой, свинцовым глетом, древесным углем и плавят. Благородные металлы собираются в свинцовом сплаве, который подвергают купелированию. Затем сплав обрабатывают азотной кислотой, осадок сплавляют с бисульфатом натрия, охлаждают, обрабатывают водой и фильтруют, а оставшийся осадок сплавляют с гидроксидом калия и нитратом калия или перекисью натрия. Охлажденный сплав вновь обрабатывают водой, через полученный раствор пропускают хлор, затем раствор нагревают, летучие RuO_4 и OsO_4 улавливают в приемниках с соляной кислотой и подвергают кипячению. При этом OsO_4 вновь отгоняется, поглощается спиртовым раствором гидроксида натрия и после нагрева полученного раствора с хлоридом аммония осмий осаждается в виде $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. При прокаливании этого комплекса в атмосфере водорода получают металлический осмий. Химический состав, % (по массе) аффинированного порошка осмия определяет ГОСТ 12339—79:

Марка	Os не менее	Примеси, не более		
		сумма платиновых	Fe	всего
Os А—1	99,95	0,02	0,01	0,05
Os А—2	99,90	0,05	0,03	0,10

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 76, атомная масса 190,2 а. е. м., атомный объем $8,49 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,136 нм, ионный радиус Os⁴⁺ 0,065 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 5d⁶6s². Потенциалы ионизации J (эВ): 8,7; 17; 25; электроотрицательность 1,52. Имеет г. п. у. решетку с периодами $a=0,275$ и $c=0,432$ нм. Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}}=730$ мкДж/кмоль. Известно 7 устойчивых изотопов осмия с массовыми числами 184 (распространенность в природе 0,018 %), 186 (1,59 %), 187 (1,64 %), 188 (13,3 %), 189 (16,1 %), 190 (26,4 %), 191 (41,0 %). Также известны радиоактивные изотопы осмия с массовыми числами от 183 до 194 и периодами полураспада от 12 ч до 700 сут. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет $(15,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-28}$ м²; среднее сечение рассеяния, полученное экспериментально для максвелловского спектра нейтронов, равно $(11,1 \pm 1) \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi=4,7$ эВ, сродство к электрону 1,4 эВ.

Плотность. Плотность твердого осмия при температуре 293 К $\rho=22,5$ Мг/м³; расчетная плотность жидкого осмия при температуре 3000 К $\rho=20,1$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ осмия и его удельное электрическое сопротивление ρ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	273	298	373
$\sigma, \text{ МСм/м}$	11,42	10,36	8,05
$\rho, \text{ мКОм}\cdot\text{м}$	0,0812	0,0966	0,1243

Температурный коэффициент электросопротивления для температурного интервала 273—373 К $\alpha=4,20 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}}=1,7$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,75 кэВ. Температура перехода в сверхпроводящее состояние при напряженности магнитного поля $H=0,817$ А/м $T_c=0,71$ К. Магнитная восприимчивость при 298 К $\chi=0,052 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления осмия $t_{\text{пл}}=3047$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=5000$ °С, характеристическая температура $\theta_D=500$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=140,9$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}}=4128,6$ кДж/кг, а удельная теплота испарения при температуре не более 1827 °С $\Delta H_{\text{исп}}=4121,9$ кДж/кг. Удельная теплоемкость c_p осмия в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	273	400	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	129	133	137	144	154

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}}=[2,35 \text{ мДж/(моль}\cdot\text{К}^2)]T$. Теплопроводность осмия λ в интервале 300—500 К примерно постоянна и равна 86 Вт/(м·К). Температурный коэффициент линейного расширения α :

$T, \text{ К}$	273	323	283—363
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	6,1	6,79	6,95—17,0

Удельная электронная теплоемкость осмия $c_p^{\text{эл}}=[2,35 \text{ мДж/(моль}\cdot\text{К}^2)]T$. Молярная энтропия $s^\circ 32,7$ Дж/(моль·К). Взаимосвязь между

давлением насыщенного пара p осмия и температурой, при которой оно устанавливается:

T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$	T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$	T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$
1085	10^{-10}	2375	10^{-5}	3512	1
1895	10^{-9}	2535	10^{-4}	3900	10
1996	10^{-8}	2719	10^{-3}	4381	10^2
2108	10^{-7}	2932	10^{-2}	4880	760
2234	10^{-6}	3193	10^{-1}		

Поверхностное натяжение жидкого осмия вблизи температуры плавления $\sigma = 2500\text{--}2600$ мН/м, коэффициент чувствительности поверхностного натяжения к температуре $\frac{d\sigma}{dT} = -0,33$ мН/(м·К).

$$\frac{d\sigma}{dT} = -0,33 \text{ мН/(м}\cdot\text{К)}.$$

Скорость сублимации осмия при давлении насыщенного пара в зависимости от температуры:

T, K	2375	2535	2719	2932
Скорость сублимации, 10^{-6} кг/(м ² ·с)	1,7	16	150	1500

Механические свойства

Осмий обладает значительной твердостью и хрупкостью, так что может быть легко превращен в порошок. Твердость по Моосу 7, по Бринеллю 3500—39000 МПа, модуль нормальной упругости $E = 555\text{--}570$ ГПа, модуль сдвига $G = 215,7$ ГПа, сжимаемость $0,28 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Окислительно-восстановительный потенциал осмия в кислых средах равен 0,85—1,0 В. В соединениях проявляет степень окисления +2, +3, +4, +6, +8, причем наиболее часто +4 и +6.

Компактный осмий не растворяется в кислотах и царской водке; однако, порошок осмия при нагревании в царской водке растворяется легко.

Система осмий — водород изучена слабо. Считается, что компактный осмий сорбирует мало водорода, осмиевая чернь несколько больше, однако с повышением температуры сорбция уменьшается, причем особенно резко при 673—723 К, когда чернь переходит в губку. Сорбция водорода осмиевой чернью в зависимости от давления p :

$p, \text{ Па}$	0,0075	0,09	0,208	0,332	0,433	1,487	6,132
Сорбция, 10^{-6} м ³ /100 г	69,5	579,9	717	778	908	1038	134

Гидриды осмия не обнаружены.

Установлено существование трех кислородных соединений осмия: OsO_2 , $\text{OsO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и OsO_4 . Есть сведения, что при высших температурах помимо OsO_4 существует оксид OsO_3 . Оксид (IV) OsO_2 является промежуточным продуктом окисления. Гидроксид (IV) образуется при восстановлении кислых и щелочных растворов оксида (VIII) OsO_4 . Последний образуется при действии окислителей на мелкоизмельченный осмий или раствор его соединений, а также может присутствовать в виде пленки на поверхности компактного осмия, который постепенно окисляется на воздухе. Оксид (VIII) OsO_4 растворяется в воде, его пары ядовиты.

Осмий единственный из платиновых металлов образует нитрид с предполагаемой формулой Os_2N (кубическая решетка с периодом 0,356 нм).

Диаграмма состояния осмий — углерод не построена. Однако, имеются сведения, что максимальная растворимость углерода в осмии при температуре кипения составляет 4 % (по массе). Относительно возможности существования карбидов осмия единого мнения не существует.

Осмий взаимодействует со фтором только при нагревании. При этом образуется смесь фторидов OsF_4 , OsF_6 и OsF_8 . Хлор реагирует с осмием с образованием различных хлоридов. Мелкодисперсный осмий загорается в парах серы с образованием OsS_2 . При нагревании в токе хлора смеси порошка осмия со щелочными хлоридами образуются хлороосмиаты состава $\text{Me}_2[\text{OsCl}_6]$. Осмиаты $\text{Me}_2[\text{OsO}_4]$ образуются при действии спирта на щелочной раствор оксида (VIII) осмия. При действии хлористого аммония на раствор осмиата калия образуется осмиатетраамминхлорид $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, иначе называемый солью Ферми, прокаливанием и последующим восстановлением которой может быть получен металлический осмий. Растворение OsO_4 в концентрированном аммиачном растворе KOH приводит к образованию осмиата калия $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$, выделяющегося в виде желтого кристаллического порошка. Чувствительной реакцией на осмий является красное окрашивание, возникающее при нагревании солянокислого раствора осмиата OsO_4 с тиомочевинной, в результате чего образуется комплексное соединение $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6] \times \text{XCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Металлические системы, одним из компонентов которых является осмий, изучены сравнительно мало. Среди платиновых металлов осмий образует наиболее простые диаграммы состояния с наименьшим числом химических соединений. Непрерывные ряды твердых растворов осмий дает с рутением, технецием и рением. В жидком состоянии осмий сплавляется почти со всеми металлами за исключением золота и серебра. В твердом состоянии в осмии наиболее активно [до 50 % (ат.)] растворяются переходные металлы. Иттрий с осмием не образует твердых растворов, а диаграммы состояния с другими РЗМ не построены. σ -фаза образуется в системах осмия с ниобием, танталом, молибденом и вольфрамом; Лавес-фаза — с иттрием, скандием, гафнием; χ -фаза — с ниобием; соединения типа OsR_2 с решеткой пирита — с серой; с селеном и теллуром; соединения с решеткой CsCl — с гафнием и т. д. С оловом и цинком осмий соединений не дает. Влияние легирующих элементов на физико-механические свойства осмия практически не изучено.

Технологические свойства

Из-за крайне низкой технологичности осмий практически не подвергается обработке давлением. Как правило его используют либо в виде аффинированного порошка, либо в литом состоянии. Порошок осмия может быть спрессован в прутки. Выплавляют осмий в высокочастотных или в дуговых печах в вакууме.

При работе с осмием необходимо иметь в виду, что его летучая окись токсична. Поэтому все работы с осмием при повышенных температурах необходимо проводить в инертной среде.

Области применения

Осмий применяется при каталитическом синтезе аммиака, при гидрировании органических соединений; оксид (VIII) осмия используют для окраски микроскопических препаратов, хлороосмиаты — для замены со-

лей золота в фотографии. Из сплавов осмия большое значение имеют сплавы с иридием, применяемые для компасных игл (осей), трущихся частей точных инструментов, а также в качестве наконечников перьев.

8.8. ИРИДИЙ [1—35, 198, 284, 304, 306]

Общие сведения и методы получения

Иридий (Ir) — металл серебристо-белого цвета, твердый и хрупкий, принадлежит к платиновым металлам. Открыт англичанином С. Теннантом в 1804 г. и получил название вследствие разнообразия окраски его солей («иридий» в переводе с греческого «радуга»).

В земной коре содержится примерно $1 \cdot 10^{-7}$ % (по массе). Встречается, главным образом, в виде осмистого иридия, который является самостоятельным минералом, а также входит в состав самородной платины. Крайне редко встречается в самородном состоянии. Получают иридий по очень сложной технологии, первый этап которой заключается в обработке платиновых концентратов царской водкой. Полученный при этом осадок смешивают с кальцинированной содой, бурой, свинцовым глетом, древесным углем и плавят. Затем свинцовый сплав, в котором собираются благородные металлы, подвергают купелированию и последующей обработке азотной кислотой. Осадок сплавляют с бисульфидом натрия, растворяют в воде и фильтруют. Оставшийся осадок сплавляют с гидроксидом калия и нитратом калия или перекисью натрия. При этом иридий окисляется до нерастворимого оксида (IV) IrO_2 . Охлажденный сплав обрабатывают водой и осадок иридия растворяют в царской водке. При прибавлении к полученному таким образом раствору хлорида аммония выпадает осадок гексахлороиридата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. Эту неочищенную соль несколько раз перекристаллизовывают или же растворяют в разбавленном растворе сульфата аммония, который осаждает примеси в виде сульфидов. При применении второго способа полученный раствор обрабатывают азотной кислотой и хлоридом аммония, вновь осаждая гексахлороиридат более чистый от примесей. При прокаливании последнего при 1000°C в водороде получают чистый порошок иридия, химический состав, %, которого по ГОСТ 12338—81 приводится ниже:

Марка	Ir, не менее	Примеси не более							Всего
		Сумма платиновых	Pb	Fe	Si	Al	Ba	Кислород и летучие	
ИА—1	99,95	0,020	0,005	0,01	0,002	0,005	0,001	0,01	0,05
ИА—2	99,90	0,045	0,010	0,02	0,005	0,005	0,005	0,01	0,10

Химический состав, %, иридия, применяющегося в полуфабрикатах и изделиях приборостроения, аппаратостроения и в других областях промышленности (ГОСТ 13099—67):

Марка	Иридий, не менее	Примеси, не более							Всего
		Pt+Pd+Rh	Au	Fe	Pb	Si	Ba		
И99,9	99,90	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,005	0,10	
И99,8	99,80	0,09	0,03	0,03	0,02	0,02	0,010	0,20	

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 77, атомная масса 192,22 а. е. м., атомный объем $8,62 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,136 нм, ионный радиус Ir⁴⁺ 0,068 нм, конфигурация внешних электронных оболочек 5d⁷6s². Потенциалы ионизации иридия J (эВ): 9,2; 17,0; 27. Иридий имеет г. ц. к. решетку с периодом 0,38312 нм. Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}} = 641,5$ мкДж/кмоль. Состоит из двух устойчивых изотопов с массовыми числами 191 (распространенность в природе 38,5 %) и 193 (61,5 %). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $(440 \pm 20) \cdot 10^{-28}$ м², работа выхода электрона $\phi = 4,7$ эВ, электроотрицательность 1,55, сродство к электрону 2,0 эВ.

Плотность. Плотность иридия при 290 К $\rho = 22,42$ Мг/м³; расчетное значение плотности жидкого иридия при температуре 2716 К $\rho = 20,0$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ иридия:

T , К	273	298	373
σ , МСм/м	20,33	18,52	14,59

Удельное электрическое сопротивление ρ в зависимости от температуры:

T , К	ρ , мкОм·м	T , К	ρ , мкОм·м	T , К	ρ , мкОм·м
273	0,0462	873	0,1610	1473	0,3000
373	0,0646	973	0,1822	1573	0,3253
473	0,0830	1073	0,2038	1673	0,3757
573	0,1015	1173	0,2260	1773	0,3757
673	0,1201	1273	0,2503	1873	0,4009
773	0,1402	1373	0,2749	1973	0,4260

Температурный коэффициент электросопротивления иридия в интервале 273—373 К $\alpha = 4,30 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Коэффициент чувствительности электросопротивления $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dP}$ к давлению гидростатического сжатия P при

296 К:

P , ГПа	0,0001	1,0	3,0
$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dP} \cdot 10^{-11}$ Па ⁻¹	1,39	1,37	1,33

При температуре ниже 0,14 К иридий переходит в сверхпроводящее состояние. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. иридия e_1 по отношению к платине:

T , К	273	373	473	573	673
e_1 , мкВ/К	+0,8	+0,2	-0,1	-0,6	-0,9
T , К	873	1073	1273	1473	1773
e_1 , мкВ/К	-1,7	-2,4	-3,2	-4,7	-9,0

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\text{max}} = 1,8$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,8 кэВ.

Постоянная Холла при 293 К и магнитной индукции $B = 0,5—1,1$ Тл $R = +0,402 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Термомагнитные коэффициенты иридия при

323 К: $B = 0,5 - 1,1$ Тл; коэффициент Риги—Ледюка $S = 0,55 \cdot 10^3 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; коэффициент Эттингсгаузена — Нернста $Q = -0,5 \cdot 10^9 \text{ м}^2/(\text{К} \cdot \text{с})$.

Магнитная восприимчивость χ иридия для ряда температур:

$T, \text{ К}$	293	473	1123	1423
$\chi \cdot 10^9$	0,14	0,17	0,26	0,31

Тепловые и термодинамические. Температура плавления иридия $t_{\text{пл}} = 2447^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 4577^\circ\text{С}$, характеристическая температура по разным данным $\theta_D = 420 - 425 \text{ К}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 137,13 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{\text{субл}} = 3485,1 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 3186,4 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплоемкость c_p иридия в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	20	40	80	150	250
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	2	22,5	111	127,8	128
$T, \text{ К}$	400	600	1000	1500	
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	133	139	152	167	

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [3,27 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$. Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	100	200	300	400	500
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	175	151	148	143	139

Температурный коэффициент линейного расширения α иридия:

$T, \text{ К}$	50	100	200	273	473
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	2,0	4,1	6,1	6,5	6,8
$T, \text{ К}$	673	873	1073	1273	1773
$\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$	7,11	7,42	7,72	9,02	10,18

Молярная энтропия $s^\circ = 35,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Поверхностное натяжение жидкого иридия вблизи температуры плавления $\sigma = 2250 - 2400 \text{ мН/м}$, коэффициент чувствительности поверхностного натяжения к температуре $\frac{d\sigma}{dT} = -0,31 \text{ мН}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Взаимосвязь между давлением насыщенного пара p иридия и температурой, при которой оно устанавливается:

$T, \text{ К}$	1568	1648	1737
$p, 133,3 \text{ Па}$	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}

Скорость сублимации иридия в зависимости от температуры при давлении насыщенного пара.

$T, \text{ К}$	2071	2214	2379	2570
Скорость сублимации, $10^{-5} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	1,7	16	160	1500

Энергия дефектов упаковки 190 мДж/м^2 .

Оптические. Спектральный коэффициент излучения иридия при длине волны $\lambda = 65 \text{ мкм}$ при температуре плавления твердого иридия $\epsilon_\lambda =$

$=0,30$. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0	12,0
n_D , %	78	87	94	95	96	96

Механические свойства

Механические свойства иридия определить достаточно сложно из-за его хрупкости, поэтому литературные данные по свойствам противоречивы. Так, приводятся сведения, что температура перехода из пластичного состояния в хрупкое составляет для иридия 400°C при испытаниях на изгиб и 600°C при испытаниях на растяжение. Временное сопротивление разрыву при комнатной температуре $\sigma_b=490$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2}=88,2$ МПа, относительное удлинение $\delta=6\%$ и сужение площади поперечного сечения $\psi=10\%$. Твердость иридия по шкале Мооса колеблется в интервале 6,0—6,5, твердость по Бринеллю $HB=1600—2120$ МПа, по Виккерсу $HV=1960—2350$ МПа, модуль нормальной упругости $E=509,9—519,7$ ГПа, модуль сдвига $G=210$ ГПа, сжимаемость $\kappa=0,28 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$. Пластичность монокристаллического иридия значительно превосходит пластичность поликристаллического и достигает при комнатной температуре $\delta=70\%$. Упругие константы иридия обнаруживают заметную анизотропию, причем численные значения этих констант значительно выше обычно встречающихся в г. ц. к.-кристаллах:

Ориентировка	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	Поликристалл
E , ГПа	464,8	649,2	519,7
G , ГПа	266,7	199,6	209,8

Модуль нормальной упругости иридия монотонно снижается с температурой, не обнаруживая аномалий. Временное сопротивление разрыву при 1000°C $\sigma_b=117,7$ МПа, а относительное сужение (монокристалла) $\psi \sim 90\%$. Ползучесть иридия при сжатии характеризуется следующими параметрами: $\sigma_{1/24}^{1000}=90,2$ МПа; удельная прочность 420 м.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Ir}-3e \rightleftharpoons \text{Ir}^{3+}$ $\varphi_0=1,0$ В. Окислительно-восстановительный потенциал иридия в кислотных средах 0,957—0,973 В. В соединениях имеет степень окисления +3, +4, реже +1, +2, +6.

Иридий отличается большой стойкостью против действия химических реагентов. Обычные кислоты на него не действуют. В компактном состоянии он устойчив в царской водке и лишь в состоянии тончайшей дисперсности медленно в ней растворяется.

Сведений о взаимодействии иридия с водородом крайне мало. Диаграмма состояния иридий—водород не изучена, гидриды иридия не обнаружены. Растворимость водорода в иридии при высоких температурах:

t , $^\circ\text{C}$	1393	1432	1521	1530	1581
Растворимость, $10^{-5}\%$ (ат.)	1,30	1,46	1,63	1,79	2,23

Имеются данные, что лист иридиевой жести, подвергнутый катодной бомбардировке, поглощает 800-кратный объем водорода при комнат-

ной температуре. Иридиевая чернь поглощает 36 см^3 водорода на 1 см^3 иридия. Растворение водорода в иридии сопровождается охрупчиванием последнего.

При нагревании измельченного иридия в кислороде или на воздухе при 1070°C образуется оксид (IV) IrO_2 . Известен также оксид (III) Ir_2O_3 , который при нагревании до 400°C превращается в IrO_2 или Ir . Иридиевая чернь по составу представляет собой смесь порошков металлического иридия и его оксидов. Она как и платиновая чернь обладает большой способностью к каталитическим реакциям, например, превращает кислород в озон.

С азотом иридий не взаимодействует и не растворяет его.

В системе иридий — углерод при температуре 2295°C образуется эвтектика. Растворимость углерода при эвтектической температуре примерно $0,2\%$ (по массе); при 1256°C в иридии растворяется $0,0025\%$ C, а при 800°C — только $0,000328\%$. При охлаждении растворимость углерода уменьшается, он выделяется в виде графита. В целом диаграмма состояния иридий — углерод экспериментально не исследована.

Фтор, хлор и сера реагируют с иридием при температуре красного каления. С фтором иридий образует IrF_5 и IrF_6 . При действии хлора в зависимости от температуры и образуются IrCl , IrCl_2 и IrCl_3 . С серой иридий дает сульфиды IrS , Ir_2S_3 , IrS_2 и Ir_3S_8 , а также многочисленные сульфаты (квасцы), имеющие формулу $M\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Pb}, \text{Cs}$). Известны также многочисленные комплексные соединения иридия, например, аммиакаты различных составов с общей формулой $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ и моноамины, отвечающие формуле $M_2[\text{Ir}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$.

Со всеми металлами за исключением систем с $\gamma\text{-Fe}$, $\beta\text{-Co}$ и Ni , иридий практически не образует непрерывных твердых растворов во всем интервале температур и концентраций, а в системах с золотом и серебром наблюдается широкая область несмешиваемости даже в жидком состоянии. Область твердых растворов иридия с металлами невелика, однако возрастает по мере увеличения номера группы Периодической системы. Так, иридий растворяют 12% (ат.) Ti , 18% V , 16% Nb и Ta , 28% Cr , 22% Mo и W , 48% Mn , 35% Re и т. д. Характерной особенностью двойных систем иридия является наличие многочисленных промежуточных соединений при ограниченной растворимости основных компонентов. Такой тип диаграмм состояния характерен для иридия с церием, бором, алюминием, галлием, кремнием, фосфором, серой, актиноидами, ураном и пр. Типичными промежуточными соединениями являются фазы Лавеса (системы с кальцием, цирконием, стронцием), σ - и ϵ -фазы (системы с переходными тугоплавкими металлами) и промежуточные соединения с кубической структурой Cu_3Au (системы с ванадием, ниобием, танталом и хромом). Влияние легирующих элементов на свойства иридия изучено недостаточно.

Технологические свойства

Иридий поставляется в виде порошка, фольги, прутков и проволоки. Для изготовления иридиевых сплавов применяют дуговую, электронно-лучевую или индукционную плавку в среде аргона, гелия или в вакууме. В качестве исходного материала для плавки используют прессованный и спеченный аффинированный порошок или губку. Прессование порошка обычно ведут при давлении $390\text{--}600 \text{ МПа}$, последующее вакуумное спекание — при $1600\text{--}2100^\circ\text{C}$. Иридий — весьма хрупкий нетехнологичный металл, поэтому его обработку давлением следует проводить при достаточно высоких температурах. Как правило, температура горячей деформации иридия составляет $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ и лишь в отдельных слу-

чаях допускается ее снижение до 800 °С. Для повышения технологичности иридия и снижения температуры подогрева применяют оболочку из никеля. Показана также возможность вакуумной прокатки иридия при давлении 1,3—13,3 Па при температуре 1200 °С с обжатиями 30—40 % за проход. Отмечается, что повышение глубины вакуума или повышение температуры нагрева под прокатку в этом случае нежелательны, ибо при этом происходит налипание металла на валки и ухудшение качества поверхности прокатанных листов. Небольшие добавки циркония или окиси тория улучшают деформируемость иридия. Температура рекристаллизации холоднодеформированного иридия составляет 1200—1300 °С, поэтому при горячей деформации со степенью обжатия более 10 % иридий разупрочняется вследствие рекристаллизации.

Области применения

В чистом виде иридий применяют весьма ограничено: в виде фольги для неамальгирующихся катодов, для изготовления тиглей, иридирования поверхности изделий, и т. д. Основное применение иридий нашел в виде компонента сплава Pt—10 % Ir, из которого сделаны международные эталоны метра и килограмма и который применяется для изготовления специальных тиглей, контактов особо ответственных узлов в технике слабых токов и т. д.

Металлический порошок иридия обладает каталитическими свойствами; оксид (IV) иридия применяют для окраски фарфора в черный цвет. Иридий применяют в сплавах с осмием для изготовления опор стрелок компасов и других приборов, с родием и рутением — для приготовления термопар.

Для изготовления некоторых видов термопар, например, иридий — вольфрамовых или иридий — родий-иридиевых, применяют проволоку из чистого иридия.

8.9. ПЛАТИНА

[1—35, 198, 284, 304, 306, 309, 311]

Общие сведения и методы получения

Платина (Pt) — тяжелый тугоплавкий металл серебристо-белого цвета со слабым серым отливом.

Самородная платина в древности была известна в Египте, Эфиопии, Греции и Южной Америке. В XVI в. в Южной Америке вместе с самородным золотом обнаружили очень тяжелый белый тусклый металл, который назвали платиной (от испанского plata — серебро). Первоначально платину считали белым золотом, и самостоятельным металлом она была признана лишь в середине XVIII в. Первое научное исследование платины провел в 1748 г. У. Броунгринг. Известны сообщения о работах М. дель-Илья, который в 1773 г. получил ковкую платину. Патент на получение ковкой платины взят в 1773 г. Пьером-Франсуа Шабанэ. Однако, при тщательном изучении литературных данных установлено, что чистую платину впервые получил в 1803 г. Волластон.

Платина принадлежит к редким элементам: ее содержание в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-7}$ % (по массе). Основными источниками получения платины служат платиновые и сульфидные медно-никелевые руды.

Платиновые металлы встречаются совместно с такими сульфидными минералами как пирротин, петлантит и пирит. Встречается в виде вкраплений в минералах: поликсене (2,5—11,9 % Fe, <8,8 % Ir, <6,8 %

Rh, $\leq 6,0$ % Pd, $\leq 3,3$ % Cu, $\leq 2,3$ % Ru), ферроплатине (12,0—28,1 % Fe, $\leq 14,3$ % Ni, $\leq 14,0$ % Cu, $\leq 12,9$ % Pd, $\leq 7,5$ % Ir, $\leq 5,8$ % Rh, $\leq 3,0$ % Bi), иридной платине ($\leq 11,0$ % Os, $\leq 4,0$ % Pd, $\leq 2,5$ % Ru) и т. д. Встречается платина и в самородном виде, тогда она имеет вид зерен неправильной формы, редких мелких кристаллов или их сростков.

Технология получения платины включает обогащение руд, последующее их растворение и отдельное выделение из раствора различными реагентами (аффинаж). Технологическая цепочка получения платины из обогащенных исходных материалов включает следующие операции. 1. Растворение исходных материалов (шлихи, то есть платиновые концентраты с 70—90 % минералов платиновых металлов, платина самородная, негодные для употребления изделия из платины и т. п.) в царской водке. Платина, растворяясь, переходит в комплексное соединение $H_2[PtCl_6]$. 2. Восстановление Ir^{4+} до Ir^{3+} посредством добавления к раствору сахара (способ И. И. Черняева). 3. Осаждение платины из раствора в виде хлорплатината аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ для чего к раствору добавляют хлористый аммоний. 4. Фильтрация и промывка хлорплатината аммония, с последующей сушкой и прокалкой в результате чего образуется губчатая платина. 5. Прессование и сплавление губчатой платины.

Платину выпускают в виде порошка, слитков, листов, фольги, проволоки и различных изделий, например, тиглей, чашек для выпаривания и пр. Плавят платину и ее сплавы, в основном, в высокочастотных индукционных печах с тиглями из диоксида циркония, оксида магния, алюминия. Плавку чаще всего ведут в вакууме или инертной атмосфере.

Химический состав, %, платины аффинированной в слитках по ГОСТ 12341—81:

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛАТИНЫ АФФИНИРОВАННОЙ В СЛИТКАХ

Марка	Pt, не менее	Примеси, не более								
		сумма платиновых	Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al	Sb	Всего
ПлА-1	99,95	0,025	0,005	0,005	0,01	0,005	0,001	0,005	0,001	0,05
ПлА-2	99,90	0,050	0,005	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,10

Этот ГОСТ распространяется на платину, применяемую для изготовления сплавов, полуфабрикатов, химикалий и других целей.

Платина в полуфабрикатах и изделиях, применяемых в приборостроении, аппаратостроении и других отраслях промышленности, поставляется по ГОСТ 13498—79:

Марка	Pt, не менее	Примеси, не более					
		Ir+Pd+Rh	Au	Pb	Si	Fe	всего
Пл 99,93	99,93	0,04	0,008	0,006	0,005	0,01	0,07
Пл 99,9	99,90	0,07	0,01	0,005	0,006	0,01	0,10
Пл 99,8	99,80	0,13	0,01	0,006	0,006	0,03	0,20

Содержание газовых примесей в платине, выплавленной в электронно-лучевых печах практически составляет 0,0023 % O₂ и 0,00002 % H₂.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 78, атомная масса 195,09 а.е.м., атомный объем $9,09 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,139 нм, ионный радиус Pt⁴⁺ 0,065 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек 5d⁹6s¹. Значения потенциалов ионизации I (эВ): 8,96; 18,54; 28,5; электроотрицательность 1,44. Платина имеет г.ц.к. решетку с параметром $a=0,320$ нм. Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}}=510$ мкДж/кмоль. Известен ряд природных изотопов платины с массовыми числами 190, 192, 194 (распространенность в природе 32,9 %) 196 (25,5 %) и 198 (7,19 %). Изотопы с массовыми числами 190 и 192 слабо радиоактивны. Искусственно получены радиоактивные изотопы платины с массовыми числами от 188 до 199 и периодом полураспада от 31 мин до 10,5 сут. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для наиболее широко распространенных изотопов платины:

Массовое число	194	195	196	198
Сечение захвата, 10^{-28} м ²	$1,2 \pm 0,9$	27 ± 2	$0,7 \pm 0,7$	$4 \pm 0,5$

Среднее сечение захвата, полученное для максвелловского спектра нейтронов составляет $(8-10) \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi=5,32$ эВ.

Плотность. Плотность платины ρ при 293 К 21,37 Мг/м³. В жидком состоянии при 2042 К плотность 19,0 Мг/м³, а температурный коэффициент изменения плотности составляет $-2,9$ кг/(м³·К).

Электрические и магнитные. Удельная электрическая проводимость σ платины в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	273	298	373
$\sigma, \text{ МСм/м}$	10,19	9,71	7,63

Удельное электрическое сопротивление ρ платины в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	73	173	273	373	473	573
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,0174	0,0587	0,0981	0,1365	0,1738	0,210
$T, \text{ К}$	673	773	873	973	1073	1173
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,245	0,2788	0,8115	0,3430	0,3734	0,4027
$T, \text{ К}$	1273	1473	1573	1673	1773	
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,4307	0,4834	0,5080	0,5315	0,5538	

Температурный коэффициент электрического сопротивления α в интервале 273—373 К равен $3,923 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Коэффициент чувствительности электрического сопротивления к давлению гидростатического жатия $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dp}$ при 296 К:

$p, \text{ ГПа}$	0,0001	1,0	3,0
$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dp} \cdot 10^{-11}, \text{ Па}^{-1}$	1,92	1,88	1,78

Сверхпроводимость платины при температурах до 0,1 К не обнаружена. Абсолютный коэффициент т. э. д. с. платины e при различных температурах, вычисленный с помощью коэффициентов Томсона:

T, K	73	153	193	233	273	373
$e, \text{ мкВ/К}$	+5,88	+1,18	-0,92	-2,78	-4,42	-7,3
T, K	473	573	673	773	873	973
$e, \text{ мкВ/К}$	-9,2	-10,9	-12,5	-14,0	-15,6	-17,1
T, K	1073	1173	1273	1473	1673	1873
$e, \text{ мкВ/К}$	-18,6	-20,1	-21,6	-24,6	-27,1	-30,6

Коэффициент Томсона S для платины имеет следующие значения:

T, K	203	273	393
$S, \text{ мкВ/К}$	-9,6	-9,1	-9,2

Коэффициент вторичной электронной эмиссии σ_{max} составляет 1,8 и соответствует ускоряющему напряжению первичных электронов 0,8—1,0 кэВ. Постоянная Холла R платины чистотой 99,9 % при магнитной индукции $B=0,54$ Тл в зависимости от температуры:

T, K	83	273	573	873
$R \cdot 10^{10}, \text{ м}^3/\text{Кл}$	-0,203	-0,214	-0,253	-0,278

Термомагнитные коэффициенты платины при температуре 323 К: $B=0,5$ —1,1 Тл; коэффициент Риги—Ледюка $S=-0,21 \cdot 10^3 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Поперечный четный гальваномагнитный эффект dR/R поликристаллической платины в зависимости от температуры и напряженности магнитного поля H :

T, K	20,4	40,4	20,4	20,4	78	78	78
$H, \text{ МА/м}$	0,181	0,357	0,699	0,971	7,958	15,915	23,87
dR/R	120	360	990	1570	80	370	1020

Продольный четный гальваномагнитный эффект dR/R в поликристаллической платине при 20,4 К и напряженности магнитного поля $H=2,66$ МА/м равен 0,146. Удельная магнитная восприимчивость платины χ в зависимости от температуры:

T, K	20	100	200	298	623	973	1493
$\chi \cdot 10^9$	1,094	1,065	1,028	0,982	0,795	0,45	0,30

Тепловые и термодинамические. Температура плавления платины $t_{\text{пл}}=1772^\circ\text{C}$, температура кипения примерно $t_{\text{кип}}=3827^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D=235$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=100,97$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ при 298 К 2854,07 кДж/кг, а удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ при температуре кипения 2577,3 кДж/кг. Удельная теплоемкость платины c_p в зависимости от температуры при нормальном давлении:

T, K	10	20	40	80	150
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	1,26	7,74	38,19	87,91	118,41
T, K	250	400	600	1000	1500
$c_p, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	132,04	134,71	140,24	151,83	166,23

Зависимость теплопроводности платины λ от температуры:

T, K	100	200	300	400	500
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	85	79	74	73	73

Температурный коэффициент линейного расширения платины α при температурах ниже 10 К определяется выражением: $\alpha = [19T + 0,048T^3] \times 10^{-10}$, а при более высоких температурах имеет следующие значения:

T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
3	0,007	30	1,43	473	9,09
5	0,0155	65	5,01	573	9,30
10	0,071	85	6,09	673	9,42
20	0,51	283	8,92	773	9,53

Удельная электронная теплоемкость платины $c_p^{\text{эл}} = [6,43 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)] \cdot T$. Молярная энтропия s° 41,9 Дж/(моль·К). Взаимосвязь между давлением насыщенного пара платины p и температурой, при которой это давление устанавливается:

T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$	T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$	T, K	$p, 133,3 \text{ Па}$
1403	10^{-10}	1858	10^{-5}	2804	1
1475	10^{-9}	1988	10^{-4}	3130	10
1555	10^{-8}	2140	10^{-3}	3539	10^2
1644	10^{-7}	2322	10^{-2}	3980	760
1744	10^{-6}	2540	10^{-1}		

Скорость сублимации платины при давлении насыщенного пара зависит от температуры:

T, K	1858	1988	2140
Скорость сублимации, $\text{Мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	1,9	18,0	170,0

Энергия дефектов упаковки 120 мДж/м². Поверхностная энергия для грани (100) $\nu = 2480$ мДж/м², для грани (111) $\nu = 1580$ мДж/м². Параметры самодиффузии и взаимной диффузии в платине:

Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	Предэкспоненциальный множитель $D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	Энергия активации $E, \text{ кДж}/\text{моль}$
Pt	1523—1998	$0,22 \cdot 10^{-4}$	278,4
Ni	1316—1674	$7,8 \cdot 10^{-8}$	180,4
Cu	1314—1734	$4,8 \cdot 10^{-6}$	233,2
H	553—913	$6,03 \cdot 10^{-7}$	24,7

Оптические. Оптические свойства платины характеризуются ее коэффициентом излучения $\epsilon_{\lambda,T}$ в зависимости от длины волны λ :

$\lambda, \text{ мкм}$	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	1,0	2,0	4,0
$\epsilon_{\lambda,T}$	0,63	0,58	0,48	0,41	0,36	0,31	0,27	0,18	0,1

При температуре плавления и длине волны 0,65 мкм твердая платина имеет $\epsilon_{\lambda,T} = 0,33$, а жидкая 0,38. Если $\lambda = 0,66$ мкм, то при 1000 К $\epsilon_{\lambda,T} = 0,29$, а при 2000 К 0,31. Полная излучательная способность платины (интегральный коэффициент излучения ϵ_T) в зависимости от температуры:

T, K	300	375	500	775	900	1300	1800
ϵ_T	0,037	0,047	0,054	0,096	0,098	0,138	0,176

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) полнрованной поверхности платины в зависимости от длины волны λ :

λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %
0,251	33,8	0,420	51,8	0,800	70,3
0,288	38,8	0,450	54,7	1,00	72,1
0,305	39,8	0,500	58,4	2,00	80,6
0,326	41,4	0,550	61,1	3,00	88,8
0,357	43,4	0,650	66,5	4,00	91,5
0,385	45,4	0,700	69,0	9,00	95,1

Механические свойства

Механические свойства платины технической чистоты в различных состояниях:

	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{пц}$, МПа	δ , %	ψ , %
Литая	170—270	30—70	—	—	2,3—3,5
Холоднодеформированная	370	185	180	2	—
Отожженная	180	38—140	40	42	90

Твердость отожженной платины по Виккерсу $HV=460$ МПа, твердость по Бриеллю $HB=300$ МПа. Модуль нормальной упругости платины $E=147$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu=0,387$. Модуль сдвига G при различных температурах:

t , °C	—195	0	200	400	600	800
G , ГПа	62,2	72,4	72,4	72,0	69,4	57,4

Продолжение

t , °C	1000	1200	1400	1600	1700
G , ГПа	47,1	41,3	36,6	33,0	28,6

Коэффициент сжимаемости κ платины в зависимости от температуры:

t , °C	—189	0	133	164
$\kappa \cdot 10^{11}$ Па ⁻¹	0,274	0,392	0,401	0,404

Механические свойства платины различной чистоты в зависимости от температуры:

t , °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	t , °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
20	136—168	75—105	40—43	600	84—109	51—66	30—33
200	90—157	62—103	35—40	700	77—93	40—54	30—38
400	94—142	54—92	34—40	800	73—91	39—47	28—35
500	96—136	50—87	32—35	900	60—78	30—46	28—33

Длительная прочность платины при 100-ч нагружении σ_{100}^t и коэффициент ее разупрочнения, равный отношению пределов прочности при кратковременном и длительном нагружении $\sigma_{100}^t / \sigma_B$:

t , °C	σ_{100}^t	$\sigma_{100}^t / \sigma_B$	t , °C	σ_{100}^t	$\sigma_{100}^t / \sigma_B$
300	79,43	0,80	900	11,42	0,34
500	46,09	0,67	1100	5,00	0,28
700	22,66	0,36	1300	3,82	0,28

Предел ползучести $\sigma_{1/20}^{1000} = 1,37$ МПа. Удельная прочность платины при этой температуре равна 7,0 м.

Характеристики жаропрочности коррозионной стойкости платины при 1673 К в различных средах:

Исследуемый параметр	Воздух	Стекло	Аргон
Скорость установившейся ползучести $v \cdot 10^3, c^{-1}$	0,3	0,56	0,62
Время до разрушения $\tau \cdot 10^{-3}, c$	57,6	36	36
Относительное удлинение $\delta, \%$	23,0	23,0	30,0
Потеря массы $\Delta m, \text{мкг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	46,0	43,0	—

Атмосферная коррозия платины больше силикагной. Сопротивление ползучести и время до разрушения платины в стекле тем меньше, чем больше примесей содержится в керамической смеси. По сравнению с испытаниями на воздухе при испытаниях в аргоне скорость ползучести увеличивается, а время до разрушения уменьшается.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Pt} - 2e \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+}$ $\varphi_0 = +1,188$ В; окислительно-восстановительный потенциал платины в кислотных средах колеблется в пределах 0,39—0,792 В. Электрохимический эквивалент платины Pt^{2+} равен 1,010 мг/Кл. В соединениях проявляет степень окисления +2, +4 и значительно реже +1, +3.

Платина чрезвычайно устойчива к химическим воздействиям: не окисляется при нагревании на воздухе, не подвергается действию кислот, за исключением царской водки, при взаимодействии с которой образует платинохлористоводородную кислоту.

Платиновая чернь, получаемая восстановлением растворов платиновых солей, адсорбирует большое количество водорода, не образуя определенных соединений. Растворимость водорода в платине при разных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	309	727	933	1036	1139	1242
Растворимость, % (по массе)	0,006	0,009	0,021	0,036	0,055	0,084
Растворимость, % (объемн.)	0,014	0,022	0,050	0,086	0,131	0,201

При нагревании в атмосфере кислорода образуются непрочные оксиды платины, состав которых для температуры 1200 °С зависит от давления p :

$p, \text{МПа}$	36	36,6—113,3	113,3
Состав оксида	PtO_2	PtO_3	PtO_4

Все оксиды платины термически неустойчивы; наиболее высокая температура термической диссоциации соответствует составу PtO_2 .

Растворимость углерода в платине в твердом состоянии исчезающе мала. Форма выделяющегося графита зависит от условий кристаллизации и тигля, в котором проводится плавка. При использовании графитового тигля и плавке в высокочастотной электрической печи графит выделяется в виде игл, а при дуговой плавке он принимает шаровидную форму. Максимальная растворимость углерода в платине при 1700 °С 0,02 % (по массе).

Азот в платине практически не растворим.

Фтор образует с платиной фториды PtF_2 и PtF_4 , действием хлора на губчатую платину при 513—523 К можно получить хлорид $PtCl_2$, который, диссоциируя при 853 К, дает хлорид $PtCl$. При 623 К хлор с платиной дает хлорную платину $PtCl_4$. Известными солями платины являются хлороплатиниты, отвечающие комплексной кислоте H_2PtCl_4 и хлороплатинаты — соли платинохлористоводородной кислоты $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$. Получены также простые и комплексные бромиды и иодиды платины.

Платина достаточно активно взаимодействует с металлами. Системы с расслоением в жидком состоянии для платины неизвестны. Тугоплавкие металлы активно растворяются в платине. Легкие металлы (магний, цинк, кадмий, алюминий, индий и др.) растворяются в количестве до 10—15 % (ат.). Слабо растворимы в платине бериллий, барий, эрбий, неодим и другие. Образование твердых растворов в системах с платиной сопровождается образованием большого количества химических соединений. В таблице приводятся характеристики некоторых, наиболее богатых платиной соединений, встречающихся в двойных системах.

Систематические исследования влияния легирующих элементов на свойства платины показывают, что ее наиболее эффективными упрочнителями являются никель, осмий, серебро, рутений, а удельное сопротивление в максимальной степени повышается при легировании медью, серебром и рутением.

ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Легирующий элемент	Соединение	Тип структуры	Период решетки, им		
			a	b	c
Mg	$MgPt_7$	Кубическая сверхструктура	0,7824	—	—
La, Ce, Pr Sm, PЗМ Y, Pr, Nd	LaP_5	$CaCu_5$	0,5386	—	0,4376
	$EuPt_5$	$SmPt_5$	0,5305	0,9100	0,2636
	YPt	FeB	0,701	0,4471	0,5552
Sc, Lu Al	$ScPt_3$	Cu_3Pt	0,3954	—	—
	$Pt_{13}Al_3$ (Pt_4Al)	Тетрагональная сверхструктура	0,7732	—	0,7792
Ga	Pt_4Ga	Моноклинные искаженная тетрагональная	0,7688	—	0,8844
Tl	Pt_3Tl	Pt_3Tl	0,7174	0,7742	0,785
Ti	$TiPt_8$	$TiPt_8$	0,5645	—	1,3851
Si	Pt_3Si	U_3Si	0,831	—	0,389
Ge	Pt_2Ge	Fe_2P	0,546	—	0,786
Sn	Pt_3Sn	Cu_3Au	0,668	—	0,353
V	VPt_2	$MoPt_2$	0,401	—	—
			0,2724	0,8302	0,3786

В настоящее время успешно проводятся опыты по получению фольги и микронной проволоки из сплавов платины с магнием, цирконием, алюминием и некоторыми другими легирующими.

Как уже указывалось, платина обладает чрезвычайной устойчивостью против действия самых различных агрессивных сред. Не наблюдается ее заметной коррозии при температурах до 100 °С в концентрированной серной, 70 % и 95 %-ной азотной, фосфорной и селеновой кислотах; при

температуре 20 °С она устойчива в 40 %-ной плавиковой, 36 %-ной соляной, ледяной, уксусной и других кислотах, а также в царской водке, сухом и влажном хлоре, фторе, сухом и жидком бrome и иоде, влажном сероводороде и др. Однако платина подвержена значительному коррозионному воздействию со стороны некоторых элементов, которые носят название «платиновые яды». Сюда относят мышьяк, бор, фосфор, кремний, олово, цинк, сурьма и т. д. Также интенсивно корродирует платина в царской водке при кипении, а также бромистоводородной и иодистоводородной кислотах при 100 °С. Во всех этих случаях необходимо применять специальные меры защиты.

Технологические свойства

Платина — мягкий технологичный металл; по способности к механической обработке она превосходит другие металлы платиновой группы. Большинство полуфабрикатов и изделий из платины и ее сплавов получают, применяя холодную обработку давлением с промежуточными отжигами. Порошковые заготовки из платины компактируют осторожной ковкой при 1000 °С; слитки также обычно подвергают горячей ковке. Проволоку получают протягиванием через волокна из карбида вольфрама или алмазные. Протяжке подвергают заготовку, полученную предварительной прокаткой или ковкой в обжимках. Платину можно вытянуть в проволоку диаметром 1,3 мкм, используя серебряное покрытие, которое затем удаляют азотной кислотой. Температура перехода платины из пластичного состояния в хрупкое по данным испытания на изгиб составляет —196 °С. При холодной обработке платина может сильно упрочниться за счет наклепа. При этом твердость может возрасти от 392 до 1103 МПа. Именно поэтому после определенной степени холодной деформации следует проводить отжиг платины. Установлено, что наивысшая пластичность платины достигается после кратковременного отжига в инертной атмосфере при 800—1000 °С. Отжиг следует проводить в защитной атмосфере или вакууме, т. к. в противном случае окисная пленка, образовавшаяся на поверхности полуфабрикатов, может привести к возникновению дефектов. Температура рекристаллизации платины существенно зависит от ее чистоты; платина технической чистоты после 95 %-ной деформации рекристаллизуется при 800 °С; химической и физической чистоты — при 400 и 350 °С, соответственно.

Области применения

Около 90 % платины потребляется для научных и промышленных целей; 10 % — для приготовления ювелирных изделий. Из платины делают лабораторные приборы, применяемые в аналитических и физико-химических исследованиях. Платина служит материалом для фильтров, фильер, термопар для измерения высоких температур, термометров сопротивления, используется в качестве проволоки для обмотки печей электросопротивления и т. д. Уникальная каталитическая активность, достаточная пластичность и жаропрочность сделали платину наилучшим катализатором для процесса окисления аммиака до азотной кислоты и в процессах производства серной кислоты контактным способом, в реакциях гидрогенизации, восстановления, производства витаминов и др. Платина с небольшими добавками иридия является основным конструкционным материалом для емкостей оптического стекловарения. На основе платины разработан ряд сплавов с уникальными свойствами; для растяжек особо точных приборов, для изготовления магнитов сложной формы, для

различных узлов стеклоплавильных сосудов. Широко применяются также сплавы на основе платины в медицине для изготовления шприцев и зубных коронок. В последнее время установлено, что некоторые соединения платины оказывают сильное противоопухолевое действие.

В целом из всей платины, используемой для технических целей, 50 % применяется в качестве катализатора, около 25 % — в электротехнике, радиотехнике, автоматике, телемеханике и медицине, остальные 25 % — в различных отраслях промышленности.

9. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

9.1. ГЕЛИЙ [1—35, 312]

Общие сведения и методы получения

Гелий (He) — при нормальных условиях одноатомный газ без цвета, запаха и вкуса. Открыт в 1868 г. французским астрономом Жансеном и, независимо от него, английским астрофизиком Локьером в атмосфере солнца. Полученные ими спектроскопические снимки содержали яркую желтую линию, которую нельзя было приписать ни одному из известных в то время элементов. В 1871 г. Локьер объяснил происхождение этой линии наличием нового элемента, который назвали гелием от греческого слова *hēlios* — «солнце». На земле гелий впервые был выделен в 1895 г. англичанином Рамзаем из радиоактивного минерала клевеита.

Содержание гелия в атмосфере земли $5,24 \cdot 10^{-24}$ % (объемн.). По распространенности же во Вселенной гелий занимает второе место после водорода, и на его долю приходится 23 % космической массы.

Основные источники промышленной добычи гелия — свободные и растворенные в нефти гелионосные природные газы. От других газов гелий отделяют глубоким охлаждением, т. к. он сжижается труднее остальных газов. Все действующие установки получения гелия основаны на одном принципе. Природный газ, предварительно очищенный от примесей CO_2 , H_2S и паров воды, в несколько этапов охлаждается до температуры порядка -190°C , при которой все его компоненты, исключая гелий, конденсируются в жидкость. Газообразный гелий выводится через верхнюю часть разделительного аппарата. На достигнутом технико-экономическом уровне считается возможным осуществлять переработку природного газа, содержащего 0,05—0,2 % гелия.

По действующим стандартам промышленный гелий выпускается двух сортов: технический продукт, содержащий не менее 99,80 % He, и продукт высокой чистоты с содержанием гелия не менее 99,985 %. Гелий хранят и перевозят в стальных баллонах емкостью 40 л под давлением 15 МПа. Баллоны окрашивают в коричневый цвет, надпись белая. На заводах имеются надземные хранилища гелия в виде толстостенных стальных труб диаметром 250—270 мм и длиной 24,5 и 80 м, расположенных на бетонных опорах. Здесь гелий хранят под давлением 12—14 МПа.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 2, атомная масса 4,003 а. е. м., атомный объем $19,43 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,122 им, потенциалы ионизации *I* (эВ): 24,580 и 54,403; электронная конфигурация $1s^2$.

В газообразном состоянии представляет собой смесь изотопов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$, весьма близких по свойствам; однако, содержание ${}^3\text{He}$ составляет всего $1,3 \cdot 10^{-4} \%$ в общем объеме He. Жидкий гелий представляет собой легкую прозрачную бесцветную жидкость. Гелий остается жидким под давлением насыщенных паров вплоть до сколь угодно низкой температуры. Для перевода в твердое состояние жидкость подвергают давлению. Твердый гелий — бесцветная прозрачная масса. Оба изотопа в твердой фазе испытывают полиморфные превращения и могут иметь о. ц. к., г. п. у. и г. ц. к.-решетки. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов и среднее сечение рассеяния для максвелловского спектра нейтронов:

Массовое число	3	4	Естественный He
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, 10^{-28} , м ²	5400±200	0	—
Среднее сечение рассеяния, 10^{-28} , м ²	1,0±0,7	—	0,8±0,2

Сродство атома гелия к электрону очень мало и составляет 0,08 эВ. Сродство к протону 1,8 эВ. Энергия диссоциации молекулярного иона He_2^+ равна 2,24 эВ, подвижность иона He_2^+ в газовом разряде максимальна при 200 К и равна 0,0022 м²/(В·с); подвижность иона He^+ монотонно падает с температурой; максимальное значение порядка 0,0014 м²/(В·с) при 50 К. Коэффициент ион-электронной рекомбинации в гелии при давлении 133,3 Па и температуре электронов 0,03 эВ равен $1,7 \cdot 10^{-8}$.

Плотность. Плотность изотопа ${}^4\text{He}$ при 273 К и нормальном давлении $\rho = 0,17846$ кг/м³; в жидком состоянии при 4,77 К плотность гелия 0,1139 Мг/м³.

Динамическая вязкость η гелия при 298 К и различных давлениях p

p , МПа	0,098	6,76	13,4	20,1
η , мкПа·с	19,60	19,90	19,83	20,07
<i>Продолжение</i>				
p , МПа	26,8	40,1	53,4	66,8
η , мкПа·с	20,15	20,42	21,03	21,54

Динамическая вязкость гелия η при нормальном давлении и различных температурах:

T , К	53	73	173	273	373	473	573
η , мкПа·с	6,40	7,90	14,00	18,60	22,81	26,72	30,55
<i>Продолжение</i>							
T , К	673	773	873	973	1073	1273	
η , мкПа·с	34,15	37,50	40,70	43,70	46,60	52,40	

Поверхностное натяжение при 0 К для изотопов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ $\sigma = 0,15$ и 0,37 мН/м соответственно.

Растворимость гелия в воде и в сжиженных газах весьма мала. Так при 293 К в 1 л воды растворяется около 8,8 мл гелия.

При комнатной температуре гелий отличается плохой адсорбцией. Однако, в области температур жидкого гелия адсорбция резко возрастает, достигая сотен см³ на 1 г адсорбента.

Гелий отличается высокой проникающей способностью (различные стекла и органические вещества).

Сжимаемость гелия, выраженная через значения произведений объема на давление, отнесенные к тем же величинам при нормальных условиях, приведена ниже:

T К	pV/p_0V_0 при давлении МПа				
	0	0,1	1,0	5,0	10,0
20,2	0,0745	0,0745	0,0744	0,0891	0,1206
123,0	0,4506	0,4512	0,4558	0,4768	0,5042
223,0	0,8165	0,8171	0,8219	0,8434	0,8707
323,0	1,1824	1,1829	1,1876	1,2086	1,2348
373,0	1,3654	1,3658	1,3704	1,3907	1,4161
473,0	1,7313	1,7317	1,7361	1,7559	1,7805
573,0	2,0972	2,0975	2,1017	2,1204	2,1439
673,0	2,4631	2,4633	2,4674	2,4855	2,5081

Изотоп ^4He приобретает специфические свойства в результате перехода в сверхтекучее состояние. При давлении насыщенных паров этот, так называемый λ -переход происходит при температуре 2,172 К. При температуре λ -перехода происходит резкое изменение теплоемкости и плотности. Нормальное состояние ^4He обозначается He I, а сверхтекучее He II, которое является квантовой жидкостью, поскольку дебройлевская длина волны атомов сравнима с их межатомным расстоянием. Изотоп ^3He при низких температурах также образует квантовую жидкость, однако свойства этих двух квантовых жидкостей различны, поскольку квантовая жидкость He II состоит из бозе-, а квантовая жидкость ^3He из ферми-частиц. Раствор этих изотопов обладает свойствами обеих квантовых жидкостей. В жидкой фазе растворы расслаиваются, причем критическая точка расслоения соответствует 0,872 К и концентрации 66,9 % ^3He . В растворах, содержащих менее 6,37 % ^3He , расслоение не происходит. В этих случаях можно достичь температур, при которых примесные частицы испытывают сильное фермиевское вырождение и образуется своеобразный раствор ферми-жидкости в сверхтекучей бозе-жидкости.

Тепловые и термодинамические. При давлении 10 МПа температура плавления гелия $t_{\text{пл}} = -269,7^\circ\text{C}$. При нормальном давлении (0,1 МПа) температура испарения $t_{\text{исп}} = -268,94^\circ\text{C}$, температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 2,03$ К. Удельные теплоты фазовых переходов в указанных условиях: плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 5,22$ кДж/кг, испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 20,9$ кДж/кг, теплота сверхпроводящего перехода равна нулю. Изотоп ^3He испаряется при $t_{\text{исп}} = -271,5^\circ\text{C}$ и 0,02 МПа. Удельная теплота испарения в этом случае $\Delta H_{\text{исп}} = 11,9$ кДж/кг. Удельная теплоемкость гелия c_p при низких температурах и нормальном давлении в зависимости от температуры:

T, К	0,1	0,5	1,0	2,0	2,4	3,4	4,21
c_p (^4He), Дж/(кг·К) . .	—	3	1104	9802	5002	9304	400
c_p (^3He), Дж/(кг·К) . .	530	1060	1430	2500	—	—	—

В интервале температур 273—1273 К и давлений 0,1—20 МПа удельная теплоемкость гелия остается постоянной и равной 5190 ± 420 Дж/(кг·К). Отношение $c_p/c_V = 1,67$.

Теплопроводность гелия λ при различных температурах:

T, K	2,2	4,1	70	200
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,018	0,027	0,058	0,115

Продолжение

T, K	273	700	1500	4273
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,143	0,278	0,479	0,941

Коэффициент объемного расширения β гелия в зависимости от температуры:

$p, \text{МПа}$	T, K	$\beta \cdot 10^3, K^{-1}$	$p, \text{МПа}$	T, K	$\beta \cdot 10^3, K^{-1}$
<i>Жидкость</i>			<i>Газ</i>		
0,1	3,35	96,14	1,0	473	0,3680
0,5	3,35	53,10	1,0	573	0,3672
1,0	3,35	38,66	1,0	673	0,3668
<i>Газ</i>			10,0	73	0,356
0,1	173	3,658	10,0	173	0,3116
0,1	373	3,658	10,0	373	0,4161
0,1	473	3,658	10,0	473	0,3902
0,1	573	3,658	10,0	573	0,3813
0,1	673	3,658	10,0	673	0,3770
1,0	73	0,3805	100,0	373	0,8359
1,0	173	0,361	100,0	473	0,5944
1,0	373	0,3704			

Коэффициент Джоуля—Томсона μ для гелия при давлении 20 МПа:

T, K	83	123	173	273
$\mu, K/\text{МПа}$	-0,38	-0,52	-0,584	-0,616

Продолжение

T, K	373	473	573
$\mu, K/\text{МПа}$	-0,638	-0,641	-0,597

Коэффициент самодиффузии D гелия в интервале температур 14—296 К может быть подсчитан по уравнению $D=1,62 \cdot (T/273)^{1,71}$.

Коэффициент самодиффузии D при высоких температурах и нормальном давлении, полученный теоретически:

T, K	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$D \cdot 10^4, \text{м}^2/\text{с}$	13,3	46,7	98,6	16,7	167	250

Продолжение

T, K	7000	8000	10 000	12 000	14 000	15 000
$D \cdot 10^4, \text{м}^2/\text{с}$	467	595	898	1260	1670	1890

Взаимная диффузия в двухкомпонентной газовой смеси может быть описана одним из двух уравнений:

$$D = D_0 (T/273)^a \exp(-S/T - S'/T^2);$$

$$D = D_0 (T/273)^a \exp(-S/T),$$

где S и S' — эмпирические параметры, причем при $T > 200$ К в первом уравнении и при $T > 20$ К — во втором; предэкспоненциальные множители D_0 можно принять за единицу. Данные по взаимной диффузии газовых смесей, содержащих гелий, приведены в таблице:

Система	$D_0 \cdot 10^{-4}$ м ² /с	a	S , К	S' , К	T , К	Уравнение
³ He— ⁴ He	1,55	1,501	—0,963	1,894	1,74—10000	Первое
He—Ne	0,235	1,509	1,87	—	65—10000	»
He—Ar	0,635	1,552	1,71	—	77—10000	»
He—Kr	0,503	1,609	—32,65	2033	77—10000	»
He—Xe	0,391	1,644	—68,87	5416	169—10000	»
He—H ₂	1,32	1,510	—	—	90—10000	»
He—N ₂	0,613	1,524	—	—	77—10000	»
He—CO	0,613	1,524	—	—	77—10000	»
He—CH ₄	0,57	1,750	—	—	298—10000	Второе
He—O ₂	0,45	1,710	—	—	244—10000	»
He—воздух	0,62	1,729	—	—	244—10000	»
He—CO ₂	0,2	1,720	—	—	200—530	»
He—SF ₆	0,35	1,627	—	—	290—10000	»

Коэффициенты диффузии D метастабильных атомов гелия в собственном газе в зависимости от степени метастабильности:

T , К	20	40	77	150	300	500
$D \cdot 10^4$, м ² /с:						
атомов He (² S)	60	100	160	260	460	710
атомов He (¹ S)	45	75	120	210	370	570

Коэффициент диффузии D ионов H₂⁺ в чужом газе при нормальных условиях:

Основной газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$D \cdot 10^4$, м ² /с	0,044	0,21	0,098	0,076	0,059

Продолжение

Основной газ	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
$D \cdot 10^4$, м ² /с	0,28	0,098	0,103	0,094	0,078

Коэффициент диффузии D ионов гелия He⁺ в собственном газе при плотности частиц газа $2,7 \cdot 10^{25}$ м⁻³:

T , К	77	195	300
$D \cdot 10^4$, м ² /с	0,086	0,194	0,26

Области применения

Гелий применяют для создания защитной инертной среды при плавке, резке и сварке металлов, для хранения и транспортировки легко воспламеняющихся веществ. С помощью гелия получают низкие (4,2 К и ин-

же) температуры. Откачивание паров над жидкими изотопами ^3He и ^4He дает возможность получить температуры 0,2 и 0,7 К соответственно. Растворением изотопа ^3He в изотопе ^4He , а также кристаллизацией изотопа ^3He получают еще более низкие температуры. Изотопы ^3He и ^4He являются основными термометрическими веществами в газовых и конденсационных термометрах при температурах ниже 80 К. Широко применяется гелий в воздухоплавании; его подъемная сила составляет 0,92 подъемной силы водорода, им наполняют дирижабли, которые используют в качестве воздушных радарных станций. Значительным остается применение неуправляемых и привязных аэростатов, наполненных гелием, в метеорологической службе и для научно-исследовательских работ в атмосфере; возросло применение наполненных гелием неуправляемых воздушных шаров. Так в 1975 г. в США построили опытный летательный аппарат — гибрид дирижабля и самолета — с полезной нагрузкой 182 т, крейсерской скоростью 330 км/ч и дальностью полета до 16 тыс. км.

9.2. НЕОН [1—35, 312]

Общие сведения и методы получения

Неон (Ne) — инертный газ без цвета и запаха, состоит из одноатомных молекул. Открыт в 1898 г. англичанами Рамазаем и Траверсом при исследовании наиболее летучей фракции жидкого воздуха. Содержится главным образом в атмосфере [$1,8 \cdot 10^{-3}$ % (объемн.)]. В промышленности неон получают разделением воздуха при охлаждении. При этом используется летучесть неона, когда он вместе с гелием остается в газообразном состоянии, в то время как остальные составляющие воздуха «вымораживаются». В сыром неоне, помимо азота, содержится 40—60 % неона и гелия в соотношении 3 : 1; в нем может содержаться также 1—2 % водорода. Такой неон называют неоно-гелиевая смесь. В нашей стране смесь транспортируют в баллонах емкостью 40 л под давлением 15 МПа. Баллоны окрашивают в светло-коричневый цвет, надпись белая. Для получения чистого неона сырой газ вначале освобождают от азота и водорода, причем азот вымораживают в ванне с жидким воздухом под давлением 1—1,5 МПа, а водород удаляют с помощью оксида меди при нагревании до 700 °С. Оставшуюся смесь неона и гелия разделяют адсорбционными или конденсационными способами. В СССР выпускается особо чистый неон с содержанием неона не менее 99,888 % (объемн.). Содержание примесей % (объемн.) не более. 0,1 He; 0,001 O₂; 0,01 N₂, 0,001 H₂ при содержании влаги не более $0,02 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Неон особой чистоты поставляют в стальных баллонах, окрашенных в черный цвет, под давлением 15 МПа и с надписью белыми буквами «Неон особой чистоты».

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 10, атомная масса 20,179 а. е. м атомный объем $14,0 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,162 нм, электронная конфигурация $2p^6$. Атмосферный неон состоит из смеси стабильных изотопов с массовыми числами 20 (распространенность в природе 90,9 %), 21 (0,3 %) и 23 (8,8 %). Получено пять радиоактивных изотопов — все короткоживущие: например, у изотопов ^{17}Ne и ^{24}Ne периоды полураспада соответственно 0,1 с и 3,4 мин. В твердом состоянии неон имеет г. ц. к.-решетку с периодом $a = 0,4462$ нм (при 10 К). Потенциалы ионизации неона I (эВ) · 21,559; 41,07; 63,35.

Сродством к электрону не обладает. Сродство к протону 2,2 эВ. Подвижность иона Ne_2^+ в газовом разряде максимальна при 200 К и равна $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; подвижность иона Ne^+ в этих же условиях снижается с повышением температуры от значений порядка $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 50 К. Коэффициент ион-электронной рекомбинации в неоне при давлении 2—4 кПа и температуре электронов 0,03 эВ составляет $2 \cdot 10^{-7}$. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для естественного неона равно $(32 \pm 9) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$; экспериментально определенное сечение рассеяния для максвелловского спектра нейтронов равно $2,38 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Плотность. В критической точке $\rho = 0,484 \text{ мг/м}^3$, в тройной точке $\rho = 1,444 \text{ мг/м}^3$. Газообразный неон при 273 К и 0,1 МПа имеет плотность $\rho = 0,89994 \text{ кг/м}^3$; в жидком состоянии вблизи тройной точки $\rho = 1,207 \text{ Мг/м}^3$. В твердом состоянии в интервале 24—2 К плотность изменяется от 1,4394 до 1,5073 Мг/м³.

Динамическая вязкость неона η при нормальном давлении в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	53	73	173	273	373	473	573
$\eta, \text{ мкПа} \cdot \text{с}$	8,38	11,49	21,82	29,75	35,46	42,48	47,85

Продолжение

$T, \text{ К}$	673	773	873	973	1073	1273
$\eta, \text{ мкПа} \cdot \text{с}$	53,00	57,96	62,55	66,89	71,00	78,55

Поверхностное натяжение жидкого неона при 25 К $\sigma = 5,61 \text{ мН/м}$.

Сжимаемость неона, выраженная отношением произведения объема на давление к тем же величинам при нормальных условиях, приведена ниже.

$T, \text{ К}$	$p/V/p_0V_0$ при давлении, МПа				
	0	0,1	1,0	5,0	10,0
65	0,2388	0,2380	0,2300	0,196	0,185
123	0,4506	0,4507	0,451	0,454	0,465
173	0,6336	0,6340	0,637	0,649	0,667
223	0,8156	0,8177	0,821	0,838	0,861
273	0,9995	1,0000	1,0044	1,024	1,050
323	1,1825	1,1830	1,1879	1,209	1,236
373	1,3654	1,3659	1,3710	1,394	1,422
473	1,7313	1,7318	1,7371	1,761	1,791
573	2,0973	2,0977	2,1033	2,128	2,158
673	2,4632	2,4636	2,4691	2,494	2,524

Магнитная восприимчивость неона в газообразном состоянии при 293 К $\chi = -0,33 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Критическая точка неона лежит при температуре $-228,6 \text{ }^\circ\text{С}$ и давлении 2,56 МПа, тройная точка — при $-248,34 \text{ }^\circ\text{С}$ и 31,86 МПа. Температура кипения $t_{\text{кип}} = -245,93 \text{ }^\circ\text{С}$ температура плавления $t_{\text{пл}} = -248,52 \text{ }^\circ\text{С}$ характеристическая температура неона $\theta_D = 74,6 \text{ К}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 16,6 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения в точке кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 85,9 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации при 0 К $\Delta H_{\text{субл}} = 92,9 \text{ кДж/кг}$.

Газообразный неон: теплопроводность при 273 К и 0,1 МПа $\lambda = 0,0468$ Вт/(м·К), удельная теплоемкость при 298 К и нормальном давлении $c_p = 1030$ Дж/(кг·К).

Жидкий неон: теплопроводность при нормальном давлении и температуре 25,7 К $\lambda = 0,1298$ Вт/(м·К), удельная теплоемкость при тех же условиях $c_p = 1790$ Дж/(кг·К).

Твердый неон: теплопроводность вблизи тройной точки $\lambda = 0,3105$ Вт/(м·К).

Температурный коэффициент объемного расширения β в интервале температур 23—3 К снижается от $0,5154 \cdot 10^{-6}$ до $0,18 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Температурный коэффициент объемного расширения неона в зависимости от давления и температуры приведен ниже:

p , МПа	T , К	$\beta \cdot 10^3$, К ⁻¹	p , МПа	T , К	$\beta \cdot 10^3$, К ⁻¹
0,098	173	3,66	0,98	373	0,3708
0,098	373	3,659	0,98	473	0,3684
0,098	473	3,659	0,98	673	0,3672
0,098	573	3,659	0,98	773	0,407
0,098	673	3,656	9,8	173	0,334
0,098	773	3,810	9,8	373	0,420
0,98	73	0,385	9,8	473	0,3945
0,98	173	0,3635	9,8	673	0,3805

Теплопроводность λ газообразного неона при различных температурах и нормальном давлении:

T , К	25	30	90	273
λ , Вт/(м·К)	0,117	0,092	0,0205	0,0468

Продолжение

T , К	400	650	850	1300
λ , Вт/(м·К)	0,0598	0,0839	0,101	0,133

Коэффициент самодиффузии неона при нормальных условиях равен $D = 0,452 \cdot 10^{-4}$ м²/с. Коэффициент самодиффузии D при высоких температурах и нормальном давлении (получен теоретически):

T , К	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$D \cdot 10^4$, м ² /с	3,93	12,7	25,2	41,1	60,7	83,8

Продолжение

T , К	7000	8000	10 000	12 000	14 000	15 000
$D \cdot 10^4$, м ² /с	110	139	172	284	368	414

Коэффициент диффузии D метастабильных атомов неона (³P₂) в собственном газе при давлении 133,3 Па:

T , К	20	40	77
$D \cdot 10^4$, м ² /с	19	33	56

Коэффициент диффузии ионов неона Ne⁺ в собственном газе при плотности частиц $2,7 \cdot 10^{25}$ м⁻³:

T , К	77	195	300
$D \cdot 10^4$, м ² /с	0,013	0,0303	0,041

Коэффициент диффузии D ионов неона Ne^+ и Ne_2^+ в чужом газе при нормальных условиях:

Основной газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$D \cdot 10^4$, м ² /с, для иона:					
Ne^+	0,39	—	0,069	0,052	0,039
Ne_2^+	0,37	0,14	0,056	0,040	0,030

Продолжение

Основной газ	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
$D \cdot 10^4$, м ² /с, для иона:					
Ne^+	0,27	0,073	0,074	0,070	0,054
Ne_2^+	0,26	0,061	0,062	0,058	0,044

Механические свойства

Максимальное значение временного сопротивления разрыву твердого неона наблюдается при 10 К и составляет 0,01 МПа.

Химические свойства

В химическом отношении неон инертен; однако известны его соединения с водой, например, $\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворимость неона в воде составляет $14,0 \cdot 10^{-6}$ и $10,5 \cdot 10^{-6}$ м³/л при температуре 273 и 293 К соответственно.

Области применения

Неон применяют, главным образом, для заполнения ламп накаливания, газосветных и сигнальных ламп. Лампы, заполненные неоном, дают характерное красное свечение и используются в портах, на эдродромах и т. п. Перспективно применение неона в радиоэлектронике.

9.3. АРГОН [1—35, 312]

Общие сведения и методы получения

Аргон (Ar) при нормальных условиях одноатомный инертный газ без запаха, цвета и вкуса. Впервые выделен в 1894 г. английскими учеными Рэлеем и Рамзаем из атмосферного азота. В природе аргон встречается только в свободном виде. Его концентрация в воздухе 0,93 % (объемн.). В промышленности аргон получают в процессе разделения воздуха на азот и кислород при глубоком охлаждении. От примесей азота аргон очищают дополнительной ректификацией, а от примесей кислорода — химическими методами. Аргон может быть также получен как побочный продукт из продувочных газов колонны синтеза аммиака. Химический состав газообразного и жидкого аргона для использования в металлургических процессах, а также правила его поставки, приемки, анализа и хранения определяются ГОСТ 10157—79.

Содержание, % (объемн)	Норма для сорта	
	высший	первый
Аргон, не менее	99,992	99,987
Кислород, не более	0,0007	0,002
Азот не более	0,006	0,01
Концентрация водяного пара при 293 К и давлении 0,1 МПа, 10^3 кг/м ³ , не более .	0,007	0,01
Сумма углеродсодержащих соединений в пересчете на CO ₂ , не более	0,0005	0,001

Газообразным аргоном заполняют стальные баллоны или автореципиенты под давлением 15 или 20 МПа при 293 К. Жидкий аргон заливают в транспортные цистерны или в специальные цистерны с порошковой, вакуумно-порошковой или вакуумно-многослойной изоляцией. Газообразный и жидкий аргон транспортируют всеми видами транспорта в соответствии с Правилами перевозок опасных грузов и Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением Ростехнадзора. Хранят баллоны с аргоном в специальных складских помещениях или на открытых площадках под навесом, защищающим от атмосферных осадков и от прямых солнечных лучей. Гарантийный срок хранения газообразного аргона 12 мес со дня изготовления. По истечении гарантийного срока продукт перед использованием должен быть проверен на соответствие ГОСТ 10157—79. При пайке, сварке, резке и плавке особо ответственных изделий или материалов, обладающих повышенной активностью, рекомендуется применять газообразный аргон только высшего сорта

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 18, атомная масса 39,948 а. е. м, атомный объем $24,12 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,192 нм, потенциалы ионизации I (эВ): 15,755; 27,62. В твердом состоянии аргон имеет г. ц. к. решетку с периодом $a=0,5320$ нм при 20 К. Электронное строение изолированного атома $3p^6$. Известны стабильные изотопы аргона с массовыми числами 36, 38 и 40 (их содержание, соответственно, 0,337, 0,063 и 99,600 %), а также искусственные радиоактивные изотопы, например, ³⁵Ar, ³⁷Ar и ³⁹Ar с периодами полураспада 1,88 с, 34 дня и 265 лет соответственно. Преобладание тяжелого изотопа ⁴⁰Ar связано с его образованием при радиоактивном распаде одного из самых распространенных элементов — калия (⁴⁰K). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природного аргона составляет $(0,61 \pm \pm 0,03) \cdot 10^{-28}$ м², среднее сечение рассеяния, экспериментально определенное для максвелловского спектра нейтронов, равно $(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-28}$ м². Средством к электрону не обладает. Средство к протону 2,3 эВ. Энергия диссоциации молекулярного иона Ar_2^+ 1,1 эВ. Подвижность иона Ar_2^+ в газовом разряде максимальна при 150—200 К и равна $2,9 \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с); подвижность иона Ar^+ в этих же условиях монотонно снижается с температурой от значения $2,2 \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с), которое она принимает при 50 К. Коэффициент ион-электронной рекомбина-

ции в аргоне при давлении 2—4 кПа и температуре электронов 0,03 эВ равен $3 \cdot 10^{-7}$.

Плотность. Критическая плотность аргона $\rho = 0,536 \cdot 10^3$ кг/м³. В газообразном состоянии при температуре 273 К и давлении 0,1 МПа плотность $\rho = 1,78403$ кг/м³; в жидком состоянии при температуре 88 К (вблизи тройной точки) $\rho = 1,3998$ Мг/м³. В твердом состоянии в интервале 15—48 К плотность изменяется от 1,77 до 1,717 Мг/м³.

Растворимость аргона в воде зависит от температуры и составляет $52,4 \cdot 10^{-6}$ м³/л при 273 К и $18,1 \cdot 10^{-6}$ м³/л при 353 К. Растворимость снижается при добавлении в раствор электролитов.

Динамическая вязкость аргона η при 298 К в зависимости от давления p :

p , МПа	0,098	2,45	4,90	9,80
η , мкПа·с	22,50	23,20	24,25	26,80

Продолжение

p , МПа	14,7	19,6	29,4	39,2
η , мкПа·с	29,35	32,25	38,30	45,10

Вязкость при нормальном давлении в зависимости от температуры:

T , К	53	73	173	273	373	473	573
η , мкПа·с	4,70	6,30	14,05	20,85	26,95	32,23	36,80

Продолжение

T , К	673	773	873	973	1073	1273
η , мкПа·с	41,10	45,05	48,70	52,15	55,50	61,60

Поверхностное натяжение жидкого аргона при 85 К $\sigma = 13,2$ мН/м.

Магнитные. Магнитная восприимчивость газообразного аргона при 90 К $\chi = -0,49 \cdot 10^{-9}$, а при 293 К $-0,48 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Критическая точка аргона соответствует температуре $-122,15$ °С и давлению 4,7 МПа, тройная точка — температуре $-189,19$ °С и давлению 0,069 МПа, температура кипения $t_{\text{кип}} = -185,707$ °С, температура плавления $t_{\text{пл}} = -189,3$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 93,3$ К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 29,48$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 163,5$ кДж/кг.

Теплопроводность λ аргона в газообразном состоянии в зависимости от температуры:

T , К	90	200	280	400	1000	2000	3500	5000
$\lambda \cdot 10^2$, Вт/(м·К)	0,6	1,26	1,67	2,22	4,36	6,67	10,2	13,1

Удельная теплоемкость при постоянном давлении $c_p = 520$ Дж/(кг·К). Значения температурного коэффициента объемного расширения β приводятся ниже:

p , МПа	T , К	$\beta \cdot 10^3$, K^{-1}	p , МПа	T , К	$\beta \cdot 10^3$, K^{-1}
0,1	44—47	4,54	1,0	473	0,3680
0,1	173	3,648	1,0	573	0,3682
0,1	373	3,676	1,0	673	0,3683
0,1	473	3,673	10,0	373	0,3639
0,1	573	3,672	10,0	473	0,3822
0,1	673	3,671	10,0	573	0,3829
1,0	173	0,3952	10,0	673	0,3832
1,0	373	0,3658	100,0	373	1,1377

Коэффициенты Джоуля—Томсона μ для газообразного аргона приведены ниже:

T , К	μ (К/МПа) при давлении, МПа			
	0,1	1,0	1,5	2,0
123	18,1	—0,25	—0,46	—0,56
173	8,6	2,85	0,94	0,40
273	4,31	3,05	2,36	1,92
373	2,42	1,75	1,75	1,46
473	1,37	0,95	0,79	0,68
573	0,64	0,46	0,37	0,28

Коэффициент самодиффузии газообразного аргона в интервале температур 77—353 К может быть вычислен по уравнению $D=0,156 \times (T/273)^{1,92}$.

Коэффициент самодиффузии при высоких температурах и нормальном давлении, полученный теоретически:

T , К	$D_0 \cdot 10^4$, m^2/c	T , К	$D_0 \cdot 10^4$, m^2/c	T , К	$D_0 \cdot 10^4$, m^2/c
1000	1,51	5000	26,8	10 000	93,2
2000	5,03	6000	37,4	12 000	129
3000	10,4	7000	49,5	14 000	169
4000	17,8	8000	62,8	15 000	190

Параметры взаимной диффузии газовых смесей, содержащих аргон, могут быть подсчитаны по уравнениям, приведенным в разд. 9.1. Коэффициенты для использования этих уравнений в случае аргона приведены в таблице:

Система	$D_0 \cdot 10^4$, m^2/c	a	S , К	T , К	Уравнение
Ar—Kr	0,140	1,556	47,3	169—10000	Первое
Ar—Xe	0,122	1,563	59,9	169—10000	»
Ar—Ne	0,79	1,519	39,8	242—10000	»
Ar—N ₂	0,17	1,752	—	244—10000	Второе
Ar—CH ₄	0,172	1,785	—	307—10000	»
Ar—CO	0,17	1,752	—	244—10000	»
Ar—O ₂	0,167	1,736	—	243—10000	»
Ar—воздух	0,165	1,749	—	244—10000	»
Ar—CO ₂	0,177	1,646	89,1	276—1800	»
Ar—SF ₆	0,114	1,596	145,4	328—1000	»

Коэффициенты диффузии метастабильных атомов Ar (3P_2) в собственном газе при давлении 133,322 Па:

T, K	20	40	77	150	300
$D \cdot 10^4, m^2/c$	8	13	20	34	64

Коэффициент диффузии ионов аргона Ar^+ в собственном газе при плотности частиц газа $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$:

T, K	77	195	300
$D \cdot 10^4, m^2/c$	0,013	0,0303	0,041

Коэффициент диффузии ионов аргона Ar^+ и Ar_2^+ в чужом газе при нормальных условиях:

Основной газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$D \cdot 10^4, m^2/c$, иона:					
Ar^+	0,37	0,14	—	0,040	0,030
Ar_2^+	0,37	0,12	0,049	0,031	0,023

Продолжение

Основной газ	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2
$D \cdot 10^4, m^2/c$, иона:					
Ar^+	0,26	0,061	0,062	0,058	0,044
Ar_2^+	0,26	0,054	0,054	0,051	0,038

Механические свойства

Временное сопротивление на разрыв твердого аргона при $-233^\circ C$ $\sigma_b = 1,6$ МПа; твердость при $0^\circ C$ $HV = 3,7$ кПа.

Сжимаемость аргона, выраженная через значения произведений объема на давление, отнесенные к тем же величинам при нормальных условиях, приведена ниже.

T, K	pV/p_0V_0 при давлении, МПа				
	0	0,1	1,0	5,0	10,0
173	0,6345	0,6316	0,6048	0,4237	—
223	0,8173	0,8116	0,8010	0,7206	0,6669
273	1,001	1,000	0,9914	0,9503	0,9262
323	1,1842	1,1837	1,1795	1,1611	1,1529
373	1,3674	1,3673	1,3658	1,3619	1,3648
473	1,7339	1,7341	1,7361	1,7504	1,7659
573	2,1003	2,1008	2,1054	2,1321	2,1550
673	2,4668	2,4675	2,4736	2,5078	2,5351

Химические свойства

Аргон не образует каких-либо валентных соединений с другими элементами. Однако известны молекулярные соединения аргона, в которых связь атомов осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами. Наиболее полно изучен кристаллогидрат $Ar \cdot 6H_2O$.

Области применения

Аргон используют в металлургических и химических процессах, протекающих в инертной среде, в частности, при аргоно-дуговой сварке и резке алюминиевых и алюминиевомагниевого сплавов, термической обра-

ботке легко окисляющихся материалов, при получении урана, плутония, бериллия, тория, циркония и других металлов, для выращивания в его среде кристаллов полупроводниковых материалов. Кроме того, аргон применяют в светотехнике (в флуоресцентных лампах, лампах накаливания, разрядных трубках), в электронике (например, в тиратронах), в ядерной технике (ионизационные счетчики и камеры), в газовых лазерах, широко используемых в цветном телевидении, объемной фотографии и космической связи.

9.4. КРИПТОН [1—35, 312]

Общие сведения и методы получения

Криптон (Kr) — от греческого *Kryptós*, «скрытый» — инертный газ без цвета и запаха. Состоит из одноатомных молекул. Открыт в 1898 г. английскими учеными Рамзаем и Траверсом при спектроскопическом изучении труднолетучих фракций жидкого воздуха. Криптон — редкий рассеянный газ, встречающийся, главным образом, в атмосфере, где его содержание составляет $3 \cdot 10^{-4}$ %. Это означает, что при нормальных условиях 1 м^3 воздуха содержится около 3 см^3 криптона.

Криптон получают как побочный продукт при разделении воздуха. Криптон, как и ксенон, как наименее летучие компоненты, скапливаются вместе с кислородом в самой теплой части разделительного аппарата, откуда их и выделяют. Затем жидкий кислород подвергают ректификации, в результате чего получают криптоновый концентрат, содержащий 0,1—0,2 % криптона. Концентрат очищают от углеводов, сжижают и продолжают процесс ректификации. Затем операцию очистки и ректификации повторяют еще раз. В итоге получают криптон или криптоно-ксеноновую смесь. Химический состав криптона и криптоно-ксеноновой смеси по ГОСТ 10218—77:

Содержание, % (объема.)	Криптон		Криптоно-ксеноновая смесь
	чистый	технический	
Криптон	Не менее 98,9 %	Не менее 99,5 % (в сумме с ксеноном)	Не более 94,5 %
Ксенон	Не более 1 %	Не нормируется	Не менее 5 %
Кислород, не более	0,001	0,01	0,05
Азот в сумме с аргоном, не более	0,05	0,4	0,4
СО ₂ , не более	0,005	0,01	0,01
Углеводороды, не более	0,003	0,005	0,01
Водород, не более	0,001	0,005	Не нормируется
Водяные пары, г/м ³ , не более	0,03	0,076	0,076

Криптон и криптоно-ксеноновую смесь хранят в специальных баллонах малой и средней емкости, окрашенных в черный цвет. В случае заполнения криптоном баллоны имеют в верхней части одну желтую по-

лосу и надпись крупными желтыми буквами «криптон». В случае заполнения смеси, баллоны имеют в верхней части две желтые полосы и надпись желтыми буквами «криптон—ксенон». Гарантийный срок хранения продукта — 18 мес. со дня изготовления, после чего его следует заново проварить на соответствие ГОСТ 10218—77.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 36, атомная масса 83,80 а. е. м, атомный объем $27,90 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,197 нм, потенциалы ионизации I (эВ): 13,996; 24,56; 36,9. В твердом состоянии имеет г.ц.к. решетку с периодом $a=0,655$ нм (при 4,2 К) и 0,571 нм (при 89 К). Электронное строение изолированного атома $4s^2 4p^6$. Атмосферный криптон состоит из смеси шести стабильных изотопов с массовыми числами 78 (содержание 0,35%), 80 (2,27%), 82 (11,56%), 83 (11,55%), 84 (56,9%) и 86 (17,37%). Кроме того получено 15 радиоактивных изотопов криптона, наиболее долгоживущий из которых ⁸⁷Kr имеет период полураспада 77 мин. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природного криптона составляет $(31 \pm 2) \cdot 10^{-28}$ м² при экспериментально определенном среднем сечении рассеяния для максвелловского спектра нейтронов $(7,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-28}$ м². Средство атома криптона к протону 3,7 эВ.

Плотность. Плотность криптона при критической температуре $\rho = 0,908$ Мг/м³, в тройной точке $\rho = 2,826$ Мг/м³. При 273 К и давлении 0,1 МПа плотность газа 3,7493 кг/м³; в жидком состоянии $\rho = 2,413$ Мг/м³. В твердом состоянии плотность зависит от температуры и в пределах 114—12 К меняется от 2,799 до 3,092 Мг/м³.

Динамическая вязкость криптона η при нормальном давлении в зависимости от температуры:

T, K	273	373	473	573
$\eta, \text{мкПа} \cdot \text{с}$	23,30	30,60	37,25	43,25

T, K	673	773	873	<i>Продолжение</i>
$\eta, \text{мкПа} \cdot \text{с}$	48,50	53,50	58,40	

Растворимость криптона в воде зависит от температуры и составляет $99,1 \cdot 10^{-6}$ м³/л при 273 К и $28,5 \cdot 10^{-6}$ м³/л при 353 К.

При испарении 1 л жидкого криптона образуется 643,6 л газа. Сжимаемость криптона, выраженная значениями произведений объема на давление, отнесенными к тем же величинам при нормальных условиях:

$p, \text{МПа}$	$\rho V / \rho_0 V_0$ (284 К)	$p, \text{МПа}$	$\rho V / \rho_0 V_0$ (284 К)	$p, \text{МПа}$	$\rho V / \rho_0 V_0$ (546 К)
2,5	1,012	5,3	0,937	5,0	1,182
2,7	1,008	5,7	0,918	5,4	1,880
3,0	1,000	6,2	0,901	5,8	1,874
3,2	0,993	6,8	0,884	6,4	1,868
3,6	0,980	7,06	0,863	7,8	1,862
4,0	0,968	8,6	0,841	7,8	1,859
4,5	0,953	10,0	0,821	8,8	1,856
4,8	0,940	—	—	10,2	1,877

Скорость распространения звука в криптона при температуре 303 К и частоте 83,78 кГц равна 224,36 м/с.

Магнитная восприимчивость газообразного криптона $\chi = -0,35 \cdot 10^{-9}$. В жидком состоянии при 91 К она равна $-0,38 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Критическая температура криптона $-63,65^\circ\text{C}$ при давлении 5,4 МПа, тройная точка $-157,22^\circ\text{C}$ при давлении 0,073 МПа, температура кипения $t_{\text{кип}} = -153,2^\circ\text{C}$, температура плавления $t_{\text{пл}} = -156,45^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 71,7$ К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 19,535$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 0 К $\Delta H_{\text{субл}} = 133,3$ кДж/кг, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 107,9$ кДж/кг.

Теплопроводность λ газообразного криптона в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	125	225	300	500	700	900	1100
$\lambda \cdot 10^3, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.	4,2	7,2	9,7	14,9	19,6	23,8	27,5

Теплоемкость газообразного криптона при нормальных условиях $c_p = 248$ Дж/(кг·К), температурный коэффициент объемного расширения β при нормальном давлении:

$T, \text{ К}$	273	473	573
$\beta \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$. .	3,311	3,5935	3,6756

Теплопроводность жидкого криптона $\lambda = 0,089$ Вт/(м·К).

Теплопроводность λ твердого криптона в интервале температур 100—25 К изменяется от 0,209 до 1,5 Вт/(м·К). Теплоемкость при двух различных температурах:

$T, \text{ К}$	12	114
$c_v, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. .	99	257
$c_p, \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. .	99,5	422,5

Коэффициент самодиффузии криптона при нормальных условиях $D = 0,08 \cdot 10^4$ м²/с. Коэффициент самодиффузии D при высоких температурах и нормальном давлении, полученный теоретически:

$T, \text{ К}$	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$D \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	0,853	2,83	5,67	9,32	13,8	19,2

Продолжение

$T, \text{ К}$	7000	8000	10 000	12 000	14 000	15 000
$D \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	25,5	32,6	49,6	70,2	93,7	107,0

Параметры взаимной диффузии газовых смесей, содержащих криптон, могут быть подсчитаны по уравнениям разд. 9.1 при подстановке коэффициентов, приведенных ниже:

Система	$D_0 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$	a	$S, \text{ К}$	$T, \text{ К}$	Уравнение
Kr—Xe	0,0812	1,608	52,7	169—10 000	Первое
Kr—H ₂	0,664	1,564	26,4	77—10 000	»
Kr—N ₂	0,13	1,766	—	248—10 000	Второе
Kr—CO	0,13	1,766	—	248—10 000	»

Коэффициент диффузии ионов Kr⁺ в собственном газе, содержащем $2,7 \cdot 10^{25}$ частиц в 1 м³ при 300 К, $D = 0,022 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

Коэффициенты диффузии D метастабильных атомов криптона Kr(³P₂) в собственном газе при давлении 133,322 Па:

$T, \text{ К}$	40	77	150	300	500
$D \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$. . .	12	12	20	38	51

Коэффициент диффузии D ионов Kr^+ в чужом газе при нормальных условиях:

Основной газ . . .	He	Ne	Ar	Xe	H_2
$D \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$. . .	0,37	0,12	0,048	0,022	0,26

Продолжение

Основной газ . . .	N_2	O_2	CO	CO_2
$D \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$. . .	0,053	0,054	0,05	0,037

Механические свойства

Максимальное временное сопротивление разрыву твердого криптона при температуре -203°C $\sigma_b = 4$ МПа; твердость при температуре -243°C $HV = 2,5$ МПа.

Химические свойства

Криптон способен вступать в химические реакции. Известны фториды KrF_2 и KrF_4 , полученные при электрическом разряде и устойчивые только при пониженной температуре. Действием раствора $Ba(OH)_2$ на KrF_4 получен криптонат бария $BaKrO_4$. Подобно другим инертным газам, криптон образует соединения, связь в которых осуществляется межмолекулярными силами, например $Kr \cdot 6H_2O$; $Kr \cdot 3C_6H_5OH$. Эти соединения носят название соединений включения или клатратных соединений. Из других немногочисленных соединений криптона следует упомянуть о $KrF_2 \cdot 2SbF_5$ — веществе более устойчивом и менее летучем, чем KrF_2 .

Области применения

Криптон применяют, главным образом, в электровакуумной технике. Криптоновые лампы накаливания служат дольше обычных, поскольку тяжелые атомы криптона затрудняют испарение вольфрамовой нити.

9.5. КСЕНОН [1—35, 312]

Общие сведения и методы получения

Ксенон (Xe) от греческого «xépos» (чужой) — инертный газ. Открыт в 1898 г. английскими учеными Рамзаем и Траверсом. Газообразный ксенон не имеет цвета и запаха. Состоит из одноатомных молекул. На Земле присутствует, главным образом, в атмосфере. Ксенон — весьма редкий элемент. При нормальных условиях в 1000 м^3 воздуха содержится около 87 см^3 ксенона, т. е. его содержание составляет порядка $0,9 \times 10^{-5} \%$.

В промышленности ксенон получают при разделении воздуха методом глубокого охлаждения. Вследствие очень низкого содержания ксенона, объем его производства невелик. Действительно, чтобы получить 1 м^3 ксенона, необходимо переработать по меньшей мере $11 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ воздуха. Обычно ксенон получают способом ректификации из криптоно-ксеноновой смеси (см. разд. 9.4). Установки для выделения ксенона всегда миниатюрны, поскольку при суточной работе аппарата производительностью $35\,000 \text{ м}^3$ по кислороду, может быть получено не более $3,5 \text{ м}^3$ криптоно-ксеноновой смеси, из которой вырабатывается лишь 225 л газообразного или 40 л жидкого ксенона.

Содержание, % (объемн)	Высокой чистоты	Чистый
Ксенон, не менее	99,990	99,96
Криптон, не более	0,005	0,02
Азот, не более	0,002	0,01
Кислород, не более	0,0005	0,001
Метан, не более	0,0001	0,001
CO ₂ , не более	0,0002	0,001
Водяной пар при 293 К и давлении 0,1 МПа, г/м ³ , не более	0,005	0,01

Ксенон поставляют в стальных баллонах, окрашенных в черный цвет, и снабжают желтой надписью «ксенон». Гарантийный срок хранения продукта 18 мес со дня изготовления. При более длительном хранении перед использованием продукт должен быть проверен на соответствие ГОСТ 10219—77.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 54, атомная масса 131,3 а. е. м, атомный объем $36,76 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,218 нм, потенциалы ионизации I (эВ) · 12,127, 21,2; 32,1. У твердого ксенона г. ц. к. решетка, (при 10 К) $a=0,613$ нм. Относительно низкие значения первых потенциалов ионизации определяются экранирующим действием большого числа электронных оболочек. Электронная конфигурация изолированного атома $5s^25p^6$. Природный ксенон является смесью девяти стабильных изотопов, среди которых наиболее распространены ¹²⁹Xe (содержание 26,44 %), ¹³¹Xe (21,18 %) и ¹³²Xe (26,89 %). Получено также 15 радиоактивных изотопов ксенона, среди которых особенно важен ¹³⁵Xe (период полураспада 9,13 ч), имеющий очень большое эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ($2,72 \cdot 10^{-22}$ м²). Для природного ксенона это сечение существенно меньше и равно $(35 \pm 5) \times 10^{-28}$ м² при среднем сечении рассеяния для максвелловского спектра нейтронов $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-28}$ м². Энергия диссоциации молекулярного иона Xe₂⁺ равна 1,0 эВ

Плотность Плотность ксенона при критической температуре $\rho=1,1$ Мг/м³, в тройной точке $\rho=3,399$ Мг/м³, при температуре 273 К и давлении 0,1 МПа $\rho=5,8971$ кг/м³. В жидком состоянии плотность ксенона при нормальном давлении равна 3,057 Мг/м³. В интервале 160—20 К плотность твердого ксенона меняется от 3,407 до 3,795 Мг/м³.

Динамическая вязкость η ксенона при нормальном давлении в зависимости от температуры:

T, K	273	373	473	573	673	773
$\eta, \text{мкПа} \cdot \text{с}$	21,10	28,20	34,84	40,80	46,20	56,00

Растворимость ксенона в воде зависит от температуры и составляет $203,2 \cdot 10^{-6}$ м³/л при 273 К и $40,3 \cdot 10^{-6}$ м³/л при 353 К. Количество газа, образующегося при испарении 1 л жидкости, равно 518,9 л.

Сжимаемость ксенона, выраженная через значения произведений объема на давление, отнесенных к тем же величинам при нормальных условиях:

p , МПа	$\rho V/\rho_0 V_0$ (84 К)	p , МПа	$\rho V/\rho_0 V_0$ (284 К)	p , МПа	$\rho V/\rho_0 V_0$ (510 К)
2,5	0,697	3,6	0,628	5,3	1,397
2,6	0,691	3,8	0,612	5,8	1,389
2,7	0,685	4,0	0,598	6,3	1,377
2,8	0,677	4,3	0,576	6,9	1,375
3,0	0,670	4,6	0,552	7,7	1,359
3,1	0,659	4,9	0,522	8,8	1,354
3,2	0,650	5,3	0,537	10,2	1,357

Магнитная восприимчивость ксенона при 293 К колеблется от $-0,51 \cdot 10^{-9}$ до $-0,53 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Критическая температура ксенона соответствует $16,74^\circ\text{C}$ при давлении 5,6 МПа, тройная точка — температуре $-111,63^\circ\text{C}$ и давлению 0,08 МПа, температура кипения $t_{\text{кип}} = -107,96^\circ\text{C}$, температура плавления $t_{\text{пл}} = -111,65^\circ\text{C}$, характеристическая температура $\theta_D = 65$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 17,5$ кДж/кг, удельная теплота испарения в точке кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 96,6$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 0 К $\Delta H_{\text{субл}} = 122,5$ кДж/кг.

При температуре 273 К и давлении 0,1 МПа теплопроводность ксенона $\lambda = 0,05$ Вт/(м·К). Теплоемкость газа при постоянном давлении при 293 К $c_p = 150$ Дж/(кг·К), теплоемкость жидкости в интервале 163—165 К при давлении 0,1 МПа $c_p = 340$ Дж/(кг·К). Температурный коэффициент объемного расширения при том же давлении и 303 К $\beta = 3,552 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$; при 373 К он равен $2,977 \cdot 10^{-6}$, при 473 К $3,565 \cdot 10^{-6}$, а в интервале 160—20 К уменьшается от $12,96 \cdot 10^{-4}$ до $3,32 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$. Теплопроводность λ в интервале 180—25 К меняется от 0,226 до 1,81 Вт/(м·К), теплоемкость при постоянном давлении в интервале 150—11 К снижается с 250 до 70 Дж/(кг·К), а теплоемкость при постоянном объеме c_v с 160 до 70 Дж/(кг·К).

Коэффициент Джоуля—Томсона для ксенона:

T , К	μ , К/МПа, при давлении, МПа			
	0,1	10	100	200
298	18,7	1,88	-0,82	-0,94
323	16,2	5,77	-0,79	-0,934
373	12,8	8,04	-0,74	-0,934
423	10,2	7,25	-0,718	-0,1011

Коэффициент самодиффузии ксенона при нормальных условиях $D = 0,048 \cdot 10^{-4}$ м 2 /с. Коэффициент самодиффузии при высоких температурах рассчитанный теоретически:

T , К	1000	2000	3000	4000	5000	6000
$D \cdot 10^4$, м 2 /с	-0,502	1,65	3,32	5,42	7,97	10,9

T, K	7000	8000	10 000	12 000	14 000	15 000
$D \cdot 10^4, m^2/c$	14,4	18,2	27,2	37,7	49,4	55,7

Коэффициент взаимной диффузии в двойных газовых системах с ксеноном может быть подсчитан по уравнению (разд. 9.2), коэффициенты которого приведены ниже:

Система	$D_0 \cdot 10^4, m^2/c$	a	S, K	T, K
Хе—Н ₂	0,54	1,712	16,9	242—10 000
Хе—N ₂	0,106	1,789	—	242—10 000

Коэффициент диффузии ионов Хе⁺ в собственном газе при плотности частиц газа $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и температуре 300 К $D = 0,016 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$. Коэффициент диффузии метастабильных атомов ксенона (³P₂) в собственном газе при давлении 133,3 Па:

T, K	20	40	77	150	300	500
$D \cdot 10^4, m^2/c$	3	5	8	13	22	33

Коэффициент диффузии ионов Хе⁺ и Хе₂⁺ в чужом газе при нормальных условиях:

Основной газ	He	Ne	Ar	Kr	Хе
$D \cdot 10^4, m^2/c, \text{ иона:}$					
Хе ⁺	0,36	0,12	0,045	0,029	—
Хе ₂ ⁺	0,36	0,12	0,043	0,026	0,017

Продолжение

Основной газ	H ₂	N ₂	O ₂	СО	СО ₂
$D \cdot 10^4, m^2/c, \text{ иона:}$					
Хе ⁺	0,25	0,051	0,052	0,023	0,035
Хе ₂ ⁺	0,25	0,049	0,048	0,046	0,033

Химические свойства

Ксенон способен проявить степень окисления +1, +2, +4, +6, +8.

Ксенон — первый инертный газ, для которого получены соединения с гексафторидами платины, рутения, родия и плутония: ХеPtF₆, Хе(PtF₆)₂, ХеRuF₆, ХеRhF₆ и ХеPuF₆. Известны также фториды ксенона ХеF₂, ХеF₄, ХеF₆, ХеF₈. Для получения ХеF₄ достаточно простого пропускания ксенона и фтора через нагретую трубку. Синтез ХеF₂ возможен при облучении этой смеси ультрафиолетовыми лучами. Получить же фториды ХеF₆ и ХеF₈ можно только при высоких давлениях, порядка 20 МПа при температуре 327—527 °С. Фторид ХеF₄ является устойчивым и достаточно долгое время сохраняется при комнатной температуре. Наименее устойчив фторид ХеF₈, для сохранения которого необходимо снижение температуры до —196 °С. При осторожном уваривании раствора ХеF₄ в воде образуется весьма неустойчивый нелетучий окисел ХеО₃, являющийся сильным взрывчатым веществом. Действием раствора Ва(ОН)₂ на ХеF₆ можно получить довольно устойчивые ксенонаты ба-

рия Ba_3XeO_6 , натрия Na_6XeO_6 и др. Известны и соли, содержащие (VIII) ксенон — перкксенонаты, например $\text{Na}_4\text{XeO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Действуя на последний серной кислотой, можно получить высший окисел XeO_4 . Известны двойные соли $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{AsF}_3$ и другие. Синтезированы различные комплексные соединения фторидов ксенона с фторидами металлов и неметаллов: XeO , XeO_2 , XeOF_2 , XeO_2F_2 , XeOF_4 . В 1974 г. появилось сообщение, что получено соединение ксенона с азотом вида $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ — белое кристаллическое вещество (порошок), медленно разлагающееся с выделением ксенона и его дифторида.

Области применения

Ксенон применяют, главным образом, для производства ксеноновых газоразрядных ламп, используемых при киносъемках, в телевизионных студиях. В этих лампах электрическая энергия преобразуется в световую при горении дугового разряда в атмосфере ксенона. Характерные особенности таких ламп — непрерывный спектр излучения, близкий к солнечному, и большой диапазон яркости и мощности.

Ксеном находят применение также в медицине и в научных исследованиях. Благодаря высокой способности поглощать рентгеновское излучение он может быть использован как контрастное вещество при исследовании головного мозга. Фториды ксенона находят применение как мощные окислители и фторирующие агенты. В виде фторидов ксенона удобно хранить и транспортировать чрезвычайно агрессивный фтор.

9.6. РАДОН [1—35, 312]

Общие сведения и методы получения

Радон (Rn) — радиоактивный инертный газ, не имеющий при нормальных условиях цвета, запаха и вкуса. Жидкий радон — бесцветная фосфоресцирующая жидкость, а твердый испускает ярко-голубое свечение. Открытие радона — результат ранних работ по изучению радиоактивности. В 1899 г. американский физик Оуэнс обнаружил, что при распаде тория образуется некая радиоактивная субстанция, которую можно удалить из растворов тория потоком воздуха. Эту субстанцию Резерфорд назвал эманацией и доказал, что она представляет собой радиоактивный газ.

Радон — один из самых редких элементов. Содержание его в земной коре глубиной до 1,6 км около 115 т. Образующийся в радиоактивных рудах и минералах радон постепенно поступает на поверхность земли в гидросферу и атмосферу. Средняя концентрация радона в атмосфере $6 \cdot 10^{-17}$ % (по массе). Для получения радона (его изотопа ^{222}Rn) через водный раствор соли радия пропускают газ (азот, аргон). Прошедший через раствор газ содержит около 10^{-5} % радона. Для извлечения радона используют или его способность хорошо сорбироваться на пористых телах, например, на активированном угле, или специальные химические методы. Доступные количества чистого радона не превышают 1 мм³.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 86, атомная масса 222 а. е. м, атомный радиус 0,22 им, потенциалы ионизации I (эВ): 10,745; $21,4 \pm$

$\pm 1,8; 29,4 \pm 1,0$. Твердый радон имеет кубическую решетку. Электронное строение изолированного атома $6s^2 6p^6$. Три α -радиоактивных изотопа радона встречаются в природе как члены естественных радиоактивных рядов; ^{219}Rn (член ряда актиноурана, период полураспада 3,92 с); ^{220}Rn (ряд тория, период полураспада 54,5 с) и ^{222}Rn (ряд урана—радия, период полураспада 3,823 сут). Изотоп ^{219}Rn называется также актион (An), ^{220}Rn — торон (Tn), а изотоп ^{222}Rn называют истинным радоном и часто обозначают просто Rn. Искусственно с помощью ядерных реакций получено около 20 изотопов радона с массовыми числами от 201 до 222. Для синтеза нейтронодефицитных изотопов радона с массовыми числами 206—212 в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне создана специальная газохроматографическая установка. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов радоном равно $0,72 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Плотность. Плотность радона при 273 К и нормальном давлении равна примерно $9,9 \text{ кг/м}^3$, плотность при критической температуре $\rho = 1,2 \text{ Мг/м}^3$, плотность жидкого радона в тройной точке $5,7 \text{ Мг/м}^3$.

Динамическая вязкость в критической точке $\eta = 29,54 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$; вязкость при 298 К и 0,1 МПа $229 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$.

Растворимость радона в воде при 273 К составляет примерно 50 % (объемн.) или $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{л}$. При 293 К растворимость $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{л}$, а при 303 К снижается до $1,69 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{л}$. Растворимость в спиртах и жирных кислотах возрастает с увеличением их молекулярной массы.

Тепловые и термодинамические. Нормальная температура кипения $t_{\text{кип}} = -62^\circ\text{C}$, температура плавления $t_{\text{пл}} = -71^\circ\text{C}$, критическая температура $104,5^\circ\text{C}$ при критическом давлении 6,2 МПа, тройная точка соответствует температуре -71°C и давлению 0,07 МПа, удельная теплота плавления в тройной точке $\Delta H_{\text{пл}} = 14,7 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 73,9 \text{ кДж/кг}$. Теплоемкость радона при 298 К и нормальном давлении $c_p = 90 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$.

Химические свойства

Химически радон весьма пассивен, т. к. на его внешней оболочке находится 8 электронов. Как и ксенон, радон дает фторид вероятного состава RnF_2 , который при 500°C может восстанавливаться водородом до элементарного радона. Найдены также фториды RnF_4 и RnF_6 . Радон может образовывать клатратные (молекулярные) соединения с водой, фенолом, толуолом и пр. Препаративная химия радона очень сложна, поскольку, во-первых, недоступны сколько-нибудь существенные количества этого газа, а во-вторых, вследствие радиоактивного распада радон сильно разогревается. Может быть поэтому окислы и кислородсодержащие кислоты радона пока не выделены.

Несмотря на свою химическую инертность радон — один из наиболее токсичных ядов, что обусловлено его радиоактивными свойствами.

Области применения

Радон применяют в основном в медицине. На определении концентрации радона в поверхностном слое воздуха основаны эманационные методы геологической разведки, позволяющие оценить содержание урана и тория в прилегающих к поверхности горных породах. Радон применяют также в научных исследованиях. При работе с радоном необходимо использовать герметичные боксы и соблюдать меры предосторожности из-за его сильной токсичности.

Общие сведения и методы получения

Лантан расположен в Периодической системе элементов в III группе и 4-м длинном периоде под номером 57.

К лантаноидам относится семейство из 14 элементов с порядковыми номерами от 58 (церий) до 71 (лютеций), расположенных за лантаном. Очень близкие по своим физико-химическим свойствам, эти элементы в то же время имеют ярко выраженную индивидуальность. Каждому из них присущи особые физические, химические или атомные свойства.

Лантаноиды разделяются на две подгруппы: цериевую (лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий) и иттриевую (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций). Это деление сначала основывалось на различии в растворимости двойных сульфатов, образуемых лантаноидами, с сульфатами натрия или калия. В дальнейшем была установлена периодичность в изменении свойств в пределах лантаноидов, соответствующая их разделению на две подгруппы.

С увеличением атомного номера непрерывно уменьшаются радиусы атомов и ионов лантаноидов (лантаноидное сжатие). Непрерывно понижается основность элементов от лантана к лютецию, что обуславливает различие в растворимости солей лантаноидов и в устойчивости их комплексных соединений.

Лантаноиды имеют длительную историю открытия. Первыми были открыты «иттриевые земли» финским химиком Гадолином в 1794 г. в минерале, найденном в Швеции и названном позже гадолинитом. В 1803 г. Клапорт и Берцелиус одновременно выделили из тяжелого камня «бастенза» «иттриевую землю». В 1839 г. Мозандер выдслил из цериевых земель оксид (IV, III) церия, оксид (III) лантана и «дидим» — двойной (смесь оксидов (III) неодима и празеодима). Через четыре года он же получил из иттриевых земель тербиевую и эрбиевую земли. В 1878 г. Мариньяк выделил из эрбиевых земель иттербий, а в 1879 г. Клеве открыл в них эрбий, тулий и гольмий. Тербий, эрбий и иттербий — от названия селения Иттербю (Ytterby) в Швеции; тулий — от названия полулегендарной страны Туле (греч. Thulë); гольмий — латинское название Стокгольма — Holmia. В 1879 г. Лекок де Буабодран получил из цериевых земель самарий, а в 1880 г. Мариньяк — гадолиний. Впервые самарий был выделен из минерала самарскита, найденного на Урале. Гадолиний назван в честь финского химика Гадолина (1760—1852 гг.). Используя предложенный в 1873 г. Д. И. Менделеевым метод дробной кристаллизации, Ауэр фон Вельсбах в 1885 г. разделил «дидим» на неодим и празеодим. Празеодим — от греческого *prasios* — светло-зеленый (зеленый цвет соли) и неодим — от греческого *neos* новый. В дальнейшем были открыты диспрозий, европий и лютеций. Последним из-за отсутствия стабильных изотопов был получен элемент с атомным номером $Z=61$. Он был получен в 1947 году Маринским и Глендениным из осколков деления урана в ядерном реакторе и назван ими прометием. Прометий был получен также при нейтронном облучении неодима. В 1964 г. небольшие количества этого элемента были получены финскими учеными из фосфатных остатков. Открытие лантаноидов завершилось в начале XX в., но эффективные промышленные методы их разделения были разработаны в 50-е годы нашего столетия.

Суммарное содержание лантаноидов в земной коре относительно велико [0,01 % (по массе)]. Наиболее распространенными среди них являются лантан, церий и неодим. Элементы с нечетным атомным номером содержатся в земной коре в меньших количествах по сравнению с их ближайшими соседями с четными номерами. Содержание в земной коре одного из наименее распространенных редкоземельных металлов — европия — составляет $1,2 \cdot 10^{-4}$ % (по массе), что превышает содержание ртути и висмута. Известно более 250 минералов, содержащих лантаноиды, в 60—65 из них суммарное содержание лантаноидов достигает 5—8 % и выше. По химической природе минералы представляют собой фосфаты, фториды или фторкарбонаты, силикаты, силикотитанаты, ниоботанталаты, титано ниобаты. Несмотря на большое количество минералов, содержащих лантаноиды, промышленное значение имеют лишь некоторые из них: монацит (Ce, La, Th, Y)PO₄, бастнезит CeFCO₃, ксенотим YPO₄, апатит Ca₅(PO₄)₃F, эвксенит (минерал сложных оксидов, содержащий иттрий и элементы иттриевой подгруппы). Минералы могут содержать некоторое количество тория или урана. Соотношение между отдельными лантаноидами в минералах сильно колеблется. В монаците, бастнезите, лопарите преобладают элементы цериевой подгруппы; в ксенотиме, эвксените, гадолините — иттриевой подгруппы.

Один из основных источников получения элементов цериевой подгруппы — монацит.

Одним из основных источников сырья для извлечения элементов иттриевой подгруппы служат эвксенит, ксенотим и хвосты переработки урансодержащих руд. Потенциальным источником извлечения лантаноидов являются апатиты.

Процессы переработки концентратов в зависимости от способа разложения разделяются на следующие группы: разложение плавиковой кислотой; разложение серной кислотой; сплавление с щелочами (NaOH и KOH); хлорирование.

Получаемые в результате этих процессов хлориды, оксиды и сульфаты являются исходным материалом для получения индивидуальных редкоземельных металлов. С этой целью используют методы металлотермического восстановления безводных хлоридов, бромидов, фторидов с помощью металлического кальция, магния, калия, лантана, электролиз безводных хлоридов, расплавленных галоидов, восстановление водородом и т. д. Для разделения редкоземельных металлов используют: 1) реакции, связанные с изменением валентности РЗМ, 2) реакции осаждения, 3) фракционную кристаллизацию, 4) ионный обмен, 5) жидкостную экстракцию. Эффективная очистка редкоземельных металлов (лантаноидов) от примесей достигается дистилляцией и вакуумным переплавом.

10.1. ЛАНТАН [1—35, 150, 152, 245, 313, 314]

Лантан (La) — металл серебристо-белого цвета. В сухом воздухе покрывается тонкой пленкой оксида синеватого цвета, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Лантан кальциетермический трех марок ЛаМ-1, ЛаМ-2 и ЛаМ-3 выпускается по ТУ 48-4-218-72:

Марка	ЛаМ—1	ЛаМ—2	ЛаМ—3
Содержание суммы других РЗМ (Ce, Nd, Sm, Pr), %, не более	0,10	0,20	0,50

Содержание прочих контролируемых примесей, %, не более:

Fe	0,01	0,01	0,02
Ca	0,01	0,03	0,02
Cu	0,01	0,01	0,05
Ta, Mo или Nb	0,02	0,20	0,30

Дистилляция и электроннолучевая плавка снижают содержание примесей в лантане.

Каждый слиток лантана упаковывают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают. Пакеты с металлом упаковывают в деревянные ящики. Гарантийный срок хранения в упаковке 6 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 57, атомная масса 138,91 а.е.м., атомный объем $22,53 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1877 нм, ионный радиус La³⁺ 0,1040 нм, ионный радиус La⁴⁺ 0,090 нм, La²⁺ 0,114 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек изолированного атома: $4s^2p^6d^{10}f^05s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 5,577; ~11,06; 19,176; электроотрицательность 1,2.

Лантан имеет гексагональную структуру с соотношением осей $c/a \sim 3,2$, т.е. в 2 раза больше, чем для обычных гексагональных структур. Такие структуры называют двойными гексагональными структурами с последовательностью упаковки атомов АВАС.

Лантан существует в трех кристаллических модификациях: α , β и γ . При комнатной температуре устойчива α -модификация, имеющая гексагональную решетку с параметрами $a=0,3722$ нм, $c=1,2144$ нм. Энергия кристаллической решетки 369 мкДж/кмоль. Координационное число 6; 6. Высокотемпературные модификации: β с г.ц.к. решеткой ($a=0,5305$ нм), координационное число 12; γ с о.ц.к. решеткой ($a=0,426$ нм), координационное число 8.

Природный лантан имеет следующий изотопный состав: ¹³⁸La (0,089%) и ¹³⁹La (99,911%). Период полураспада радиоактивного изотопа ¹³⁸La — $3,2 \cdot 10^{11}$ лет, тип распада: β^+ , γ . В результате распада получается стабильный изотоп ¹³⁷Ba.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $8,9 \cdot 10^{-28}$ м².

Работа выхода электронов $\phi=3,3$ эВ.

Плотность α -La $\rho=6,166$ Мг/м³, плотность γ -La при 1160 К $\rho=5,97$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ лантана чистотой 98 %:

T, К	13	293	673	1193
ρ , мКОм·м	0,09	0,565	0,89	1,27
σ , МСм/м	11	1,77	1,12	0,78

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha=2,2 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв}=1,04$.

Лантан — сверхпроводник. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для α -La $T_c = 4,90 \pm 0,10$ К и β -La — $5,85 \pm 0,11$ К. С возрастанием давления до 2 ГПа наблюдается понижение T_c на 0,5 К, что связывается с $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом. С дальнейшим увеличением давления T_c возрастает до 11 К и в области 10—23 ГПа практически не меняется.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. лантана e изменяется в интервале 20—300 К от $-4,5$ до -2 мкВ/К.

Постоянная Холла для лантана $R = -0,8 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Лантан — парамагнетик, магнитная восприимчивость которого зависит от температуры. Для α -La магнитная восприимчивость при комнатной температуре $\chi = +0,729 \cdot 10^{-9}$. Отмечается возрастание обратной величины парамагнитной восприимчивости с повышением температуры.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления лантана составляет 920 °С; температура кипения 3454 °С; характеристическая температура $\theta_D = 135$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 44,7$ кДж/кг; теплота испарения $\Delta H_{исп} = 2897$ кДж/кг; удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 3102$ кДж/кг. Температура $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода 310 °С, $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода 861 °С. Удельная теплота перехода α -La \rightleftharpoons β -La 2,865 кДж/кг, β -La \rightarrow γ -La 22,92 кДж/кг.

Молярная энтропия s^0 лантана при различных температурах:

T , К	298	500	1000	1500
s^0 , Дж/(моль·К) .	56,90	71,59	92,47	116,02

			<i>Продолжение</i>	
T , К	2000	2500	3000	
s^0 , Дж/(моль·К) .	125,65	133,07	139,21	

Лантан имеет среди редкоземельных металлов одно из наиболее низких значений давления пара p при температурах, близких к температуре плавления:

T , К	1273	1373	1473	1573	1673
p , Па	$0,71 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-2}$	$0,94 \cdot 10^{-2}$

Продолжение

T , К	1773	1873	1973	2073	2173
p , Па	$0,52 \cdot 10^{-1}$	0,24	0,92	3,2	9,9

Удельная теплоемкость $c_p = 1886$ Дж/(кг·К). Удельная электронная теплоемкость α -La $c_p^{эл} = [10 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$, для β -La $c_p^{эл} = [11,3 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 10,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Теплопроводность λ -La:

T , К	100	300	500	700
λ , Вт/(м·К) . . .	14,15	20,95	24,05	29

Параметры самодиффузии (по объему зерна) в интервале 805—1044 К: предэкспоненциальный множитель $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ м²/с; энергия активации $E = 171$ кДж/моль.

Механические свойства

Лантан чистотой 98,2 % имеет твердость при комнатной температуре $HV=314$ МПа. С повышением температуры до 800°C твердость понижается до $34,2$ МПа. Особенно сильное размягчение наблюдается при 550°C , что связано с полиморфным превращением лантана.

При испытании на растяжение лантан при комнатной температуре имеет $\sigma_B=167$ МПа, $\sigma_{0,2}=114$ МПа, $\delta=8,2$ %. При испытании лантана на растяжение и сжатие в интервале температур $20-800^\circ\text{C}$ наблюдалось резкое возрастание пластичности при переходе в кубическую модификацию. Ударная вязкость $KCU=61,4$ кДж/м². Упругие свойства при 20°C : модуль нормальной упругости $E=38$ ГПа; модуль сдвига $G=14,9$ ГПа; коэффициент Пуассона $\nu=0,288$; сжимаемость $\kappa=4,12 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{La}-3e \rightleftharpoons \text{La}^{3+}$ $\varphi_0=-2,4$ В. В соединениях проявляет степень окисления +3, реже +4 и +2. В сухом воздухе покрывается тонкой пленкой окиси, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Во влажном воздухе постепенно окисляется и превращается в гидроксид. Заметное окисление начинается при 300°C . При 450°C в кислороде сгорает до оксида с выделением тепла.

Лантан образует оксид (III) La_2O_3 с температурой плавления 2300°C и теплотой образования $\Delta H_{\text{обр}}=1793$ кДж/моль, а также оксид LaO .

Лантан при комнатной температуре поглощает водород, а при температурах выше 300°C образует гидриды. Пределы растворимости [H] в β -La: $\lg c_{\text{max}}=2,4-1260/t$ ($300-750^\circ\text{C}$). При $800-1000^\circ\text{C}$ гидриды полностью разлагаются в вакууме.

Лантан активно взаимодействует с серой, образуя сульфиды. С хлором лантан активно взаимодействует при обычной температуре, с бромом и иодом вступает в реакцию только при нагревании. Лантан хорошо растворяется в минеральных кислотах и не взаимодействует со щелочами. Известны карбиды лантана: La_2C_3 с температурой плавления 1415°C (о. ц. к. тип U_2C_3) и LaC_2 , имеющий две модификации (δ - LaC_2 , тетрагональная объемноцентрированная ϵ - LaC_2 , кубическая, тип FeS_2 , $T_{\text{пл}}=2353^\circ\text{C}$). С медью, серебром, золотом лантан образует металлические соединения стехиометрического состава. Есть данные о несмешиваемости лантана со щелочными металлами, например, натрием. Большое количество металлических соединений стехиометрического состава наблюдается в системах лантана с элементами II и III групп Периодической системы с незначительной взаимной растворимостью в твердой фазе. Для систем лантана с тугоплавкими переходными металлами IVA-VIA групп характерны широкие области несмешиваемости в жидком состоянии и незначительная взаимная растворимость в твердом состоянии. Надо отметить, что в системах с германием, кремнием, оловом, свинцом лантан образует значительное количество металлических соединений, кристаллизующихся как непосредственно из расплава, так и по перитектическим реакциям. Аналогичный характер носит взаимодействие лантана с мышьяком, сурьмой, висмутом. С металлами VIII группы лантан также образует металлические соединения при незначительной растворимости в твердой фазе этих металлов. С железом лантан не образует металлических соединений, предполагается также наличие несмешиваемости в этой системе.

При комнатной температуре лантан поддается ковке и прессованию, но не обладает достаточной вязкостью. Из лантана дуговой или электроннолучевой плавки методом прессования могут быть получены прутки диаметром 1—5 мм, прессование проводят в стальных контейнерах на гидравлическом прессе. Для предохранения от окисления заготовки лантана нагревают в атмосфере инертного газа — аргона или гелия. В дальнейшем образцы можно деформировать на ленту и фольгу. В процессе деформации образцы следует подвергать промежуточному отжигу для снятия наклепа. Суммарное обжатие за проход может достигать 25—30 %. Из лантана была получена лента, а также проволока прокаткой в ручьевых валках и протяжкой через фильеры.

Готовую продукцию рекомендуется хранить в минеральном масле для предотвращения окисления и загрязнения, особенно при длительных сроках хранения, превышающих 5—6 мес.

Области применения

Лантан и его соединения находят применение в электронной технике в качестве геттеров, постоянных магнитов и т. д.

Сплав лантана с алюминием (72 % La) характеризуется высокой скоростью поглощения CO и N₂. Малая активность этого сплава по отношению к водороду позволяет использовать его в качестве геттера в водородных тиратронах, где необходимо максимальное поглощение всех газов, за исключением водорода. Перспективным материалом для катодов электронных приборов является гексаборид лантана, характеризующийся малой работой выхода и способностью к автоэлектронной эмиссии.

В электронике и плазменной технике применяют катоды из лантанированного вольфрама. Добавка лантана к вольфраму понижает рабочую температуру катода, а в плазмотронах обеспечивает стабильность горения дуги.

Фторид лантана является хорошей матричной решеткой, т. к. прозрачен для излучения от ультрафиолетовой области до инфракрасной.

Перспективным материалом для твердотельных лазеров является окись лантана, вещество химически стойкое, тугоплавкое и с хорошими оптическими свойствами. Удастся улучшить оптические свойства монокристаллов рубина путем добавления в расплав ионов лантана [до 1,5 % (по массе)].

Соединение LaNi₅ — перспективная основа для разработки аккумуляторов водорода, что очень важно в связи с энергетической и экологической проблемами. Одна молекула этого соединения может поглощать шесть атомов водорода.

10.2. ЦЕРИЙ [1—35, 150, 245, 312, 314, 315]

Церий (Ce) — металл серебристо-белого цвета, быстро корродирующий в сухом и влажном воздухе с образованием пленки. Церий кальциетермический трех марок: ЦеМ—1, ПеМ—2 и ПеМ—3 выпускается по ТУ 48—4—216—72:

Марка	ЦеМ—1	ЦеМ—2	ЦеМ—3
Содержание суммы других РЗМ (La, Nd, Sm), % не более	0,10	0,20	0,50

Содержание прочих контролируемых примесей, %, не более:

Fe	0,01	0,01	0,02
Ca	0,01	0,03	0,03
Cu	0,01	0,01	0,05
Ta, Mo или Nb	0,02	0,20	0,30

Металл может поставляться также при суммарном содержании остальных РЗМ не более 0,01 %. При поставке каждый слиток церия упаковывают в промасленную бумагу и помещают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают. Транспортировку производят в деревянных ящиках крытым транспортом.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 58, атомная масса 140,12 а. е. м., атомный объем $20,69 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1824 нм.

Ионный радиус Ce³⁺ 0,102 нм, Ce⁴⁺ 0,088 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек изолированного атома церия: $4s^2p^6d^{10}f^15s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 5,65; 10,85; электроотрицательность 1,2.

У церия четыре модификации: α , β , γ и δ . α -модификация (низкотемпературная) имеет г. ц. к. решетку с $a=0,485$ нм; β -модификация (промежуточная) — г. п. у. решетку ($a=0,3673$ нм, $c=1,1802$ нм); γ -модификация имеет г. ц. к. решетку с $a=0,51606$ нм (координационное число 12); высокотемпературная δ -модификация — о. ц. к. решетку с $a=0,411$ нм. При охлаждении ниже 0 °С высокотемпературная γ -фаза церия с г. ц. к. решеткой переходит частично в β -фазу с гексагональной решеткой и при дальнейшем охлаждении — в α -фазу с г. ц. к. решеткой. При этом количество β -фазы при комнатной температуре увеличивается в результате многократного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения. Энергия кристаллической решетки 356,1 мкДж/кмоль.

Церий имеет 4 стабильных и 12 искусственных изотопов. Природный церий состоит из следующих изотопов. ¹³⁶Ce (0,193 %), ¹³⁸Ce (0,25 %), ¹⁴⁰Ce (88,48 %), ¹⁴²Ce (11,07 %). Изотопный состав церия:

Массовое число	Период полураспада	Тип превращения	Массовое число	Период полураспада	Тип превращения
131	570 с	β^+ , К-з	141	32,5 сут	β^-
133	5,4 ч	β^+ , К-з*	143	33,4 ч	β^-
134	70 ч	К-з	144	275 сут	β^-
135	17 ч	β^+ , К-з	145	180 с	β^-
137	8,7 ч	К-з	146	660 с	β^-
139	140 сут	К-з			

* К-з — К-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов церия $0,7 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi=2,84$ эВ.

Плотность. Плотность γ -Ce $\rho = 6,76 \text{ Мг/м}^3$, плотность α -, β - и δ -Ce: 8,23, 6,66 и 6,70 Мг/м^3 соответственно.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ церия чистотой 98 %:

$T, \text{ К}$	24	298	1043
$\rho, \text{ мКОм}\cdot\text{м}$	0,34	0,753	1,23
$\sigma, \text{ МСм/м}$	2,94	1,33	0,81

Температурный коэффициент электрического сопротивления в температурном интервале 273—373 К $\alpha = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении $\rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{тв}} = 1,10$.

Церий — парамагнетик. Магнитная восприимчивость при 293 К $\chi = +17,30 \cdot 10^{-9}$.

Температура перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние (точка Нееля) $T_N = 12,5 \text{ К}$.

Постоянная Холла γ -Ce $R = +1,92 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Т. э. д. с. E в паре с медью:

$T, \text{ К}$. .	302,2—322,2	293—373	303—424	303—473,5
$E, \text{ мВ}$.	0,075	0,256	0,387	0,502

Тепловые и термодинамические. Температура плавления церия составляет $t_{\text{пл}} = 798 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 3257 \text{ }^\circ\text{С}$, характеристическая температура $\theta_D = 138 \text{ К}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 37 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 3105 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 3337 \text{ кДж/кг}$.

Тепловые характеристики полиморфных превращений:

Переход	$t, \text{ }^\circ\text{С}$	Теплота перехода, кДж/кг
$\alpha \rightarrow \beta$	—168	26,3
$\beta \rightarrow \gamma$	—23	1,94
$\gamma \rightarrow \delta$	726	20,93

Молярная энтропия s° церия при различных температурах:

$T, \text{ К}$	298	500	1000	1500
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.	69,62	85,31	110,21	133,72

Продолжение

$T, \text{ К}$	2000	2500	3000
$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.	143,39	160,84	156,95

Церий, наряду с лантаном и празеодимом, имеет среди редкоземельных металлов наиболее низкое значение давления пара p при температурах, близких к температуре плавления:

$T, \text{ К}$. . .	1273	1373	1473	1573	1673
$p, \text{ Па}$. . .	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$

Продолжение

$T, \text{ К}$. . .	1773	1873	1973	2073	2173
$p, \text{ Па}$. . .	1,6	6,10	19,7	56,9	153

Для γ -Ce удельная теплоемкость $c_p = 193 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [7,5 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)] \cdot T$. Теплопроводность церия в интервале 299—303 К $\lambda = 10,88 \pm 1,25 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

Значение температурного коэффициента линейного расширения церия при 298 К $\alpha = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а при 673 К $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Энергия дефектов упаковки г. ц. к. решетки церия 5 мДж/м².

Параметры самодиффузии церия (по объему зерна) в интервале 805—1044 К: предэкспоненциальный множитель $D_0 = 7,8 \cdot 10^{-7}$ м²/с; энергия активации $E = 85,7$ кДж/моль.

Механические свойства

Твердость церия при комнатной температуре $HB = 245,3$ МПа.

Механические свойства церия при комнатной температуре: $\sigma_B = 117,7—147$ МПа, $\sigma_{0,2} = 78—98$ МПа, $\delta = 30—35$ %.

Ударная вязкость церия при комнатной температуре $KCU = 29,9$ кДж/м².

Упругие характеристики церия (температура 20 °С): модуль нормальной упругости $E = 30$ ГПа, модуль сдвига $G = 12$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,248$, сжимаемость $\kappa = 4,17 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3 и +4. Церий образует прочные оксиды. Быстро окисляется ($t_{пл} = 1690$ °С, $t_{кип} = 3500$ °С) в сухом и влажном воздухе с образованием Ce_2O_3 . При температурах выше 180—200 °С Ce_2O_3 окисляется до CeO_2 ($t_{пл} = 2727$ °С). Предполагается существование CeO . При взаимодействии с водородом в температурном интервале 250—300 °С образуется гидрид. Давление диссоциации CeH_x : $\lg P_{H_2} = 8,68—10920/t$ (500—750 °С). Пределы растворимости [H] γ -Ce: $\lg C_{max} = 2,8—1560/t$ (550—650 °С). При 200 °С церий взаимодействует с галогенами. Карбиды церия образуются при 1600 °С. Они неустойчивы во влажном воздухе: Ce_2C_3 (о. ц. к., $t_{пл} > 700$ °С) и CeC_2 (тетрагональная, о. ц. к., $t_{пл} = 2300$ °С). Церий активно взаимодействует с азотом. При 750—1000 °С образуются тугоплавкие нитриды. Взаимодействие с серой приводит к образованию жаростойких и химически прочных сульфидов. Церий разлагает воду с выделением водорода, растворяется в соляной, серной и азотной кислотах. Мало растворим в плавиковой (фтористоводородной) и фосфорной кислотах вследствие образования защитной пленки. Церий, как и другие лантаноиды, пирофорный металл.

Церий образует химические соединения с металлами IB группы ($CeCu_4$, $CeCu_6$, $CeAg$, $CeAg_2$, $CeAg_3$). Предполагают, что с металлами IA группы церий, как и другие Р.З.М не взаимодействует как в жидком, так и в твердом состоянии.

Ряд соединений образуется при взаимодействии церия с элементами II группы — цинком, кадмием, магнием, а также с элементами III группы — алюминием, бором, галлием, индием, таллием и др. Интересно отметить, что при взаимодействии церия с другими Р.З.М, несмотря на близость физико-химических свойств этих элементов, во многих системах наблюдается образование промежуточных фаз, ограниченная растворимость в твердом состоянии, эвтектоидные превращения.

Системы церия с тугоплавкими металлами IVA—VIA групп характеризуются наличием областей несмешиваемости в жидком состоянии, отсутствием промежуточных фаз и ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Ограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях и отсутствием металлических соединений характеризуется система церий — уран. Церий неограниченно растворим в жидком плутонии и образует широкие области твердых растворов на основе ϵ и

δ-плутония. Неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях характеризуется и система Ce—Th.

Церий не образует металлических соединений с марганцем, технецием и рением, причем с марганцем установлена область несмешиваемости в жидком состоянии.

В отличие от лантана церий образует с железом два металлических соединения.

Взаимодействие церия с остальными металлами VIII группы Периодической системы также характеризуется образованием нескольких металлических соединений.

Технологические свойства

Церий — ковкий и вязкий металл, хорошо обрабатывается давлением, может деформироваться при комнатной температуре.

Способность церия к пластической деформации определяется в значительной мере степенью его чистоты. Для получения различных полуфабрикатов в виде прутков, проволоки, ленты используется церий, очищенный одно- или двухкратной дистилляцией с последующим электроннолучевым переплавом. Высокая активность церия к компонентам воздуха, особенно его сильная окисляемость, позволяет проводить обработку давлением в вакууме или в атмосфере инертных газов (аргон, гелий). Прессованием в стальных контейнерах исходных заготовок диаметром 10—20 мм могут быть получены прутки диаметром 1—5 мм. Температура нагрева исходных заготовок 300—450 °С.

Для получения проволоки или ленты в процессе холодной деформации необходимы промежуточные отжиги в инертной среде для снятия наклепа. Так же как и лантан, церий характеризуется интенсивным наклепом в процессе пластической деформации. Поэтому суммарная деформация между промежуточными отжигами не должна превышать 25—30 %, а деформация за один проход — 5—6 %. При получении проволоки заготовки прокатывают предварительно в ручьевых валках, а затем протягивают через фильеры. Получаемые изделия сохраняют технологическую пластичность, позволяющую изгибать их, свертывать в спираль и т. д.

Области применения

В лазерной технике в качестве матричных решеток используется фторид трехвалентного церия. Диоксид церия нашел применение в твердотельных лазерах, благодаря высокой химической стойкости, тугоплавкости и хорошим оптическим свойствам. Применение оксидов церия, а также других оксидов РЗМ позволило увеличить мощность твердотельных лазеров непрерывного излучения.

Церий является компонентом различных геттерных материалов, поддерживающих в электровакуумных приборах заданное остаточное давление и необходимый химический состав рабочей атмосферы. В качестве активаторов стартеров тлеющего разряда вместо магния использовали сплав церия с 20 % иттрия, что увеличило срок службы стартеров с 6000 до 15000 включений, обеспечивая высокую стабильность электрических параметров в течение всего срока службы стартеров. Предполагаются и другие композиции активаторов с участием церия.

Добавки церия и мишметалла оказывают эффективное модифицирующее воздействие на структуру чугуна, сталей, сплавов цветных металлов на основе алюминия, магния, меди, титана, повышают их технологическую пластичность, увеличивают выход годной продукции.

Добавки мишметалла (менее 1 %) к алюминиевым сплавам повышают их временное сопротивление на разрыв, жаростойкость, сопротивление вибрации, не увеличивая при этом электросопротивления, повышают технологическую пластичность этих сплавов. В США из этих сплавов изготавливают провода для линий электропередач.

Литейные алюминиевые сплавы с добавками церия и мишметалла характеризуются высокими прочностными свойствами, высоким сопротивлением износу и находят применение в автомобильной промышленности для изготовления деталей двигателей.

В СССР и за рубежом разработано большое количество магниевых сплавов, содержащих добавки РЗМ, главным образом лантана, церия и неодима. Основное назначение этих добавок — повышение прочностных свойств при комнатной и повышенных температурах. Добавки церия в сплавы МА8, МА20 повышают их прочность, пластичность, технологичность. Эти сплавы легко прокатываются в листы, хорошо свариваются. Сплавы магния с церием характеризуются одним из наиболее низких коэффициентов затухания ультразвука и поэтому могут использоваться как звукопроводные материалы.

Для крекинга нефти выпускаются катализаторы, исходным материалом для получения которых служит смесь хлоридов, содержащая оксиды церия, лантана, неодима и других РЗМ.

10.3. ПРАЗЕОДИМ [1—35, 150, 245, 312, 314, 315]

Празеодим (Pr) — металл белого цвета, тускнеющий на воздухе в результате образования оксидной пленки. Промышленностью выпускается празеодим кальциетермический трех марок ПрМ—1, ПрМ—2 и ПрМ—3 по ТУ 48—4—215—72:

Марка	ПрМ—1	ПрМ—2	ПрМ—3
Содержание суммы других РЗМ (La, Ce, Nd), % не более	0,20	0,80	1,80
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,01	0,02
Ca	0,01	0,03	0,03
Cu	0,01	0,01	0,05
Ta, Mo или Nb	0,02	0,20	0,30

Применяя многократную дистилляцию, дуговую или электроннолучевую плавки, удается повысить чистоту металла до 99,99 %. Празеодим выпускают в виде слитков. Каждый слиток упаковывают в промасленную бумагу и помещают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривается. Доставку осуществляют крытым транспортом. Гарантийный срок хранения металла — 6 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 59, атомная масса 140,907 а. е. м., атомный объем $20,81 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1828 нм, ионный радиус Pr³⁺ 0,100 нм.

Электроотрицательность 1,2.

Электронная конфигурация атома празеодима: $4s^2p^6d^{10}f^25s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации I (эВ): 5,42 и 10,55.

Празеодим существует в двух модификациях: низкотемпературная α -фаза с г. п. у. решеткой ($a=0,3664$ нм, $c=1,1807$ нм, $c/a=3,222$, координационное число 6, 6, энергия кристаллической решетки 354,7 мкДж/кмоль) и высокотемпературная β -фаза с о. ц. к. решеткой ($a=0,413$ нм, координационное число 8).

Празеодим имеет один стабильный изотоп ^{141}Pr . Сведения о наиболее распространенных радиоактивных изотопах приведены ниже:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
140	210 с	β^+ , К-з*	144	17,5 мин	β^-
142	19,1 ч	β^-	145	6 ч	β^-
143	13,5 сут	β^-	146	24,6 мин	β^-

* К-з — К-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет у празеодима $11 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi = 2,7$ эВ.

Плотность. Плотность α -Pr рентгеновская $\rho = 6,782$ Мг/м³; плотность пикнометрическая $\rho = 6,47$ Мг/м³. Плотность β -Pr рентгеновская при 1087 К $\rho = 6,64$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ празеодима чистотой 99,7 %:

T , К	5	25	50	100	150	300	1093
ρ , мкОм·м	0,024	0,130	0,26	0,40	0,50	0,70	1,32
σ , МСм/м	43,6	7,8	3,85	2,5	2,0	1,42	0,76

Температурный коэффициент электросопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 1,71 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении $\rho_{ж}/\rho_{тв} = 1,12$.

Празеодим — сильный парамагнетик. Магнитная восприимчивость α -Pr $\chi = +37,80 \cdot 10^{-9}$

Закон Кюри—Вейсса для празеодима выполняется только в интервале от 77 до 503 К.

Постоянная Холла $R = +0,709 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления празеодима составляет $t_{пл} = 931$ °С, температура кипения $t_{кип} = 3212$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 138$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 49,12$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 2523$ кДж/кг. Температура $t_{\alpha \rightarrow \beta} = 795$ °С, $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 22,6$ кДж/кг.

Молярная энтропия s° празеодима при различных температурах:

T , К	s° , Дж/(моль·К)	T , К	s^{at} , Дж/(моль·К)
298	73,01	2000	143,25
500	87,62	2500	150,75
1000	110,25	3000	156,82
1500	133,64		

Давление пара p в зависимости от температуры:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
1273	$0,526 \cdot 10^{-3}$	1773	3,87
1373	$0,507 \cdot 10^{-2}$	1873	$0,11 \cdot 10^2$
1473	$0,279 \cdot 10^{-1}$	1973	$0,325 \cdot 10^2$
1573	0,199	2073	$0,854 \cdot 10^2$
1673	0,891	2173	$0,207 \cdot 10^3$

Удельная теплоемкость празеодима $c_p = 191$ Дж/(кг·К), удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [7,28 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность α -Pr при 293 К $\lambda = 13,2$ Вт/(м·К).

Температурный коэффициент линейного расширения α -Pr при 298 К $\alpha = 6,79 \pm 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, на монокристалле проявляется резкая анизотропия этого свойства. Температурный коэффициент линейного расширения при 673 К вдоль оси a равен $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а вдоль оси c $\alpha = 11,3 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Параметры самодиффузии β -Pr (по объему зерна) при температурах > 1123 К: предэкспоненциальный множитель $D_0 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; энергия активации, $E = 169,5$ кДж/моль.

Параметры взаимной диффузии

Кристаллическая решетка	Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	$D_0 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж/моль}$
Г.Ц.К.	Со	743—1193	4,7	76,2
Г.Ц.К.	Au	743—1193	4,3	82,1
О.Ц.К.	Au	—	3,3	83,8

Механические свойства

Механические свойства празеодима при комнатной температуре: твердость НВ = 392 МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 98,1$ МПа, временное сопротивление разрыву $\sigma_b = 111,7$ МПа, удлинение $\delta = 12\%$, ударная вязкость КСУ = 64,5 кДж/м².

Празеодим характеризуется следующими упругими свойствами при 20 °С: модуль нормальной упругости $E = 32,6$ ГПа, модуль сдвига $G = 13,5$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,305$, сжимаемость $\kappa = 3,27 \times 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3.

Разлагает воду и растворяется в соляной, серной и азотной кислотах. Слабо растворим в плавиковой и фосфорной кислотах благодаря образованию на поверхности металла защитных пленок фторидов и фосфатов.

Празеодим быстро корродирует на воздухе, особенно активное окисление начинается при температурах выше 200 °С. Оксиды празеодима: Pr₂O₃ с гексагональной решеткой типа La₂O₃ или о. ц. к. решеткой типа Mn₂O₃ (температура плавления 1400 °С); оксиды Pr_{1,714}O₃, PrO_{1,778}, PrO_{1,800}, Pr_{1,818}O₃ с о. ц. к. решеткой типа Mn₂O₃, Pr₆O₁₁ и PrO₂ с г. ц. к. решеткой типа CaF₂. Празеодим поглощает водород при комнатной температуре. Этот процесс значительно активизируется при нагревании до 250—300 °С,

при этом происходит заметное увеличение объема металла. Пределы растворимости водорода: при 650 °С — 16,5 % (ат), при 850 °С — 33 % (ат.). Давление диссоциации PrH_x : $\lg P_{\text{H}_2} = 8,11 - 10446/t$ (600—800 °С). При нагревании до 900 °С празеодим взаимодействует с азотом с образованием нитрида — хрупкого аморфного вещества черного цвета, разлагающегося водой. С углеродом празеодим при нагревании образует карбиды: PrC_2 (тетр. о. ц. к., типа CaC_2 , $t_{\text{пл}} = 2535$ °С, Pr_2C_3 (о. ц. к., тип U_2C_3). Характер взаимодействия празеодима с простыми и переходными металлами Периодической системы аналогичен церию.

Технологические свойства

Празеодим высокой чистоты достаточно пластичен и может быть подвергнут обработке давлением, как лантан и церий. При токарных работах скорость вращения патрона или сверла не должна превышать 60 об/мин во избежание перегрева металла.

Области применения

Празеодим применяется в производстве специальных стекол, художественного стекла, эмалей, глазурей. Присадка празеодима к керамике придает ей приятный желтый цвет. Оксид празеодима входит в состав стекол с повышенными цветовыми и оптическими характеристиками, имитирующих драгоценные камни — александриты, аметисты, топазы, хризолиты, рубины и др. Оксиды празеодима выпускают четырех марок: ПО—0, ПО—1, ПО—2, ПО—3 с содержанием основного вещества соответственно 99,9; 99,5; 99,95 % (не менее).

Оксид празеодима используется в качестве исходного материала для катализаторов со структурой молекулярных сит для крекинга нефти. Оксид празеодима оказывает влияние на низкотемпературное окисление аммиака.

Празеодим используется в качестве модифицирующей и легирующей добавки к некоторым маркам сталей, а также сплавам на основе цветных и тугоплавких металлов.

10.4. НЕОДИМ [1—35, 150, 165, 245, 312, 314]

Неодим (Nd) — металл белого цвета с желтоватым оттенком. Неодим кальциетермический выпускается по ТУ 48—4—205—72 трех марок:

Марка	НМ—1	НМ—2	НМ—3
Содержание суммы других РЗМ (Pr, La, Ce, Sm), % не более . . .	0,10	0,50	1,80
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,01	0,05
Ca	0,01	0,03	0,10
Cu	0,01	0,05	0,05
Ta, Mo или Nb	0,02	0,20	0,30

Многokратной дистилляцией и последующими вакуумной дуговой или электроннолучевой плавками может быть получен неодим чистотой 99,99 %. Неодим выпускают в виде слитков. Каждый слиток неодима упаковывают в промасленную бумагу и в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают. Гарантийный срок хранения упакованных

слитком неодима — 6 мес. В компактном виде хранение и работа с неодимом не представляют опасности. Следует избегать контакта металла с влагой.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 60, атомная масса 144,24 а. е. м., атомный объем $20,59 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; атомный радиус 0,1822 нм, ионный радиус Nd³⁺ 0,099 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек изолированного атома неодима: $4s^2p^6d^{10}f^35s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации I (эВ): 5,49 и 10,73; электроотрицательность 1,3.

Неодим — полиморфный металл. Его низкотемпературная α -модификация имеет г. п. у. решетку с параметрами: $a=0,3659$ нм, $c=1,1799$ нм, $c/a=1,6122$, энергия кристаллической решетки 364,7 мкДж/кмоль. Координационное число 6; 6. Высокотемпературная β -модификация имеет о. ц. к. решетку с $a=0,413$ нм. Координационное число 8.

Неодим имеет 7 стабильных изотопов: ¹⁴²Nd (27,09 %), ¹⁴³Nd (12,14 %), ¹⁴⁴Nd (23,83 %), ¹⁴⁵Nd (8,29 %), ¹⁴⁶Nd (17,26 %), ¹⁴⁸Nd (5,74 %) и ¹⁵⁰Nd (5,63 %). Искусственным путем получены следующие радиоактивные изотопы:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
137	3300 с	β^+	147	11,9 сут	β^-
138	1320 с	β^+	149	1,8 ч	β^-
140	3,3 сут	β^+ ; К-з*	151	720 с	β^-
141	2,42 ч	β^+ ; К-з			

* К-з—К-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $48 \cdot 10^{-28}$ м².

Работа выхода электронов $\varphi=3,3$ эВ.

Плотность. Плотность (рентгеновская) α -Nd $\rho=7,003$ Мг/м³, β -Nd $\rho=6,80$ Мг/м³. Плотность α -Nd (пикнометрическая) $\rho=6,908$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ неодима чистотой 99,8 %:

T, K	23	293	673	873	1173
$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$	0,15	0,64	1,02	1,16	1,38
$\sigma, \text{МСм/м}$	6,67	1,56	0,975	0,865	0,726

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha=1,64 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

Постоянная Холла при комнатной температуре $R=+0,97 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл.

Неодим — парамагнетик. Его магнитная восприимчивость $\chi=+39,20 \cdot 10^{-9}$.

Точка Нееля (температура перехода от парамагнитного к магнитоупорядоченному состоянию) $T_N = 20$ К.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления $t_{пл} = 1016$ °С, температура кипения $t_{кип} = 3127$ °С. Характеристическая температура $\theta_D = 138$ К. Удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 49,52$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 2271$ кДж/кг.

Температура полиморфного превращения 855 °С, теплота полиморфного превращения $20,66$ кДж/кг.

Давление пара p неодима:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
1237	$0,201 \cdot 10^{-2}$	1773	$0,543 \cdot 10^1$
1373	$0,157 \cdot 10^{-1}$	1873	$0,157 \cdot 10^2$
1473	$0,901 \cdot 10^{-1}$	1973	$0,412 \cdot 10^2$
1573	0,316	2073	$0,988 \cdot 10^2$
1673	$0,123 \cdot 10^1$	2173	$0,216 \cdot 10^3$

Температурный коэффициент линейного расширения неодима при 298 К $\alpha = 9,98 \cdot 10^{-6}$. Для монокристалла α -Nd наблюдается сильно выраженная анизотропия коэффициента термического расширения. При 673 К вдоль оси a $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-6}$, а вдоль оси c $\alpha = 11,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Теплопроводность α -Nd в интервале $299-303$ К $\lambda = 12,96 \pm 1,25$ Вт/(м·К).

Удельная теплоемкость неодима $c_p = 1,90$ Дж/(кг·К), удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [8,57 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot K^2)] \cdot T$.

Механические свойства

Твердость НВ неодима, как и других редкоземельных металлов, зависит от содержания примесей:

Nd, % . . .	98	99	99,6
НВ, МПа . . .	491	313,9	196,2

Твердость монотонно понижается с повышением температуры.

Механические свойства неодима чистотой 99 % при 298 К: $\sigma_{0,2} = 158,9$ МПа, $\sigma_b = 183$ МПа, $\delta = 12,4$ %, $KCU = 142,2$ кДж/м².

Упругие свойства неодима: модуль нормальной упругости $E = 38$ ГПа, модуль сдвига $G = 14,51$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,306$, сжимаемость $\kappa = 3,06 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления $+3$.

По отношению к кислотам и другим реагентам неодим ведет себя аналогично лантану, церию и празеодиму. Но на воздухе окисляется значительно меньше, чем лантан и церий, т. к. покрывается пленкой оксидов, предохраняющей от дальнейшего окисления. Образуется оксид Nd_2O_3 ($t_{пл} = 2315$ °С). Максимальная растворимость водорода составляет: $\lg c_{max} = 2,5 - 1265/t$. С водородом неодим образует гидрид — NdH_3 с серой сульфид Nd_2S_3 . Давление диссоциации PtH_x : $7,25 - 9796/t$ ($600 - 800$ °С). При 900 °С неодим реагирует с азотом и образует нитрид.

В результате нагрева в углеродсодержащей среде образуется карбид неодима NdC_2 .

Общий характер взаимодействия неодима с простыми и переходными металлами аналогичен церию и празеодиму.

Технологические свойства

Неодим высокой чистоты хорошо деформируется при комнатной температуре (до 70 % обжатия без разрушения). Промежуточные отжиги в вакууме или атмосфере инертных газов позволяют повысить деформируемость неодима. Получение ленты и проволоки из неодима осуществляется путем предварительного прессования, прокатки в гладких или ручьевых валках и волочения. Температура рекристаллизации неодима чистотой 99,5 % не превышает 500 °С. Отжиг в течение 1 ч при 500 °С снимает наклеп и устраняет текстуру деформации. При 700 °С наблюдается интенсивный рост зерен.

Области применения

В составе мишметалла неодим используется как легирующая и модифицирующая добавка некоторых марок сталей. Известно благоприятное влияние неодима на механические свойства магниевых сплавов. По сравнению с лантаном, церием, празеодимом неодим наиболее эффективно повышает сопротивление ползучести и пластичность. Одновременно резко возрастает прочность магниевых сплавов при комнатной температуре и жаропрочность. Неодим используют также как легирующую добавку к алюминиевым сплавам. В жидком состоянии неодим применяют для экстракции плутония из жидкого урана.

Неодим используют для изготовления специальных стеклокерамических глазурей. Кривая спектрального пропускания стекла, содержащего 4,3 % и более оксида неодима, аналогична кривой минерала александрита. Оксид неодима входит в состав стекол, имитирующих драгоценные камни. Оксид неодима вместе с пятиокисью ванадия применяют при изготовлении оптического стекла для фотометров, призм и т. д.

Оксид неодима является составным компонентом материала для катализаторов со структурой молекулярных сит, используемых для крекинга нефти.

Неодим находит применение в радиотехнической промышленности и в производстве минеральных удобрений.

10.5. ПРОМЕТИЙ [1—35, 91]

Прометий (Pm) — радиоактивный металл, который был химически выделен в чистом виде из осколков деления урана. Выход изотопов ^{147}Pm и ^{149}Pm при делении составляет 2,6 и 1,3 % соответственно. При суточной работе реактора мощностью 100 МВт может быть получено около 1,5 г осколочного прометия.

Прометий в виде изотопа ^{147}Pm был получен в макроскопических количествах из осколков ураниевого деления с помощью метода ионного обмена и в хроматографических колоннах.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 61, атомная масса 147 а. е. м. Ионный радиус Pm^{3+} 0,099 нм.

Электроотрицательность 1,3. Электронная конфигурация внешних электронных оболочек изолированного атома прометия: $4s^2p^6d^{10}f^{14}5s^2p^6d^16s^2$.

Кристаллическая решетка — гексагональная (типа лантана) с периодами $a=0,365$ нм, $c=1,165$ нм, $c/2a=1,60$.

Наиболее распространенный изотопный состав прометия:

Массовое число	Период полураспада	Тип радиоактивного распада	Массовое число	Период полураспада	Тип радиоактивного распада
141	204 с	$\beta+$, $K\text{-з}^{*1}$	147	720 с	$\beta-$
142	19 ч	$\beta-$	148	120 с	$\beta-$
143	14 сут	$\beta-$	148	42 сут	$\beta-$
144	1020 с	$\beta-$	149	140 с	$\beta-$
146	1440 с	$\beta-$			

* $K\text{-з}$ — K -захват.

Потенциалы ионизации атома прометия I (эВ): 5,55 и 10,90.

Работа выхода электронов $\phi=3,07$ эВ.

Плотность. Плотность прометия (рентгеновская) $\rho=7,26$ Мг/м³, пикнометрическая $\rho=7,22$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Вычисленный магнитный момент изолированного трехвалентного иона прометия $\mu=2,68$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления прометия $t_{\text{пл}}=1080$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=2460$ °С, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=56,02$ кДж/кг, удельная сублимация $\Delta H_{\text{субл}}=2400$ кДж/кг.

Молярная энтропия s° в зависимости от температуры:

Т.К.	298	500	1000	1500
s° , Дж/(моль·К)	72,01	86,57	108,45	132,38

Т.К.	2000	2500	3000
s° , Дж/(моль·К)	142,01	149,46	154,73

Значение температурного коэффициента линейного расширения для прометия $\alpha=9 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3. По своим химическим свойствам — типичный редкоземельный металл. Образует оксид Pm_2O_3 с о. ц. к. решеткой типа M_2O_3 . Диаграммы состояния прометия с элементами периодической системы не изучены.

Области применения

Имеются данные об использовании ^{147}Pm для атомных миниатюрных батарей; ^{147}Pm дает мягкое излучение, не требующее специальной защиты, имеет период полураспада 2,7 года и дает β -излучение в 0,22 МэВ, что слабее радиевой смеси, нанесенной на некоторые светочувствительные приборы. Специалисты американских фирм разработали на его основе миниатюрную атомную батарейку, принцип действия которой за-

ключается в следующем: радиоактивное излучение улавливается фосфором, превращающим его в световую энергию, последняя воздействует на фотоэлемент и вызывает возникновение электрического тока. Указывается, что такая батарея размером с канцелярскую кнопку имеет необходимую номинальную мощность в 20 МВт, нечувствительна к изменению температуры, давления и других внешних воздействий. При повышенных температурах (524 °С) батарейка работает даже лучше, чем при комнатной температуре. Сообщается о возможности использования этих батарей в полупроводниковых схемах, малогабаритных приемниках, в аппаратуре, предназначенной для управляемых снарядов, для работы на больших высотах и для океанографических исследований.

10.6. САМАРИЙ [1—35, 150, 162, 165, 312, 316]

Самарий (Sm) — металл серого цвета. Промышленностью выпускается самарий лантанотермический по ТУ 48—4—207—72 трех марок: СММ—1, СММ—2 и СММ—3:

Марка	СММ—1	СММ—2	СММ—3
Содержание других РЗМ, %, не более:			
La	0,03	0,05	0,10
сумма Nd, Eu, Gd	0,10	0,20	0,50
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,01	0,01	0,02
Ta, Mo или Nb	0,02	0,20	0,30

Самарий выпускают в виде слитков. Каждый слиток упаковывают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают. Гарантийный срок хранения — 6 мес. Самарий при обычной температуре может храниться на воздухе без образования оксидной пленки.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 62, атомная масса 150,35 а. е. м., атомный объем $19,95 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1802 нм. Ионный радиус Sm³⁺ 0,097 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек атома самария: $4s^2p^6d^{10}f^55s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 5,63 и 11,07 эВ.

Электроотрицательность 1,3.

Самарий — полиморфный металл. Низкотемпературная α -модификация имеет ромбоэдрическую решетку с $a=0,3626$ нм, $c=2,618$ нм, $c/a=1,6049$. В усложненной гексагональной элементарной ячейке длина оси c в 4,5 раза превышает длину такой же осн в обычной гексагональной решетке, при этом соблюдается последовательность упаковки АСАВСВСВАВА. Подобную кристаллическую структуру больше не имеет ни один элемент Периодической системы.

β -модификация имеет о. ц. к. решетку ($a=0,407$ нм). Энергия кристаллической решетки 364,7 мкДж/кмоль.

В природе встречаются следующие изотопы самария:

Массовое число	144	147	148	149	150	152	154
Распространенность, %	3,15	15,09	11,35	13,87	7,47	26,55	22,43

Искусственным путем получены следующие радиоактивные изотопы:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
142	4380 с	β^+ ; $K\text{-з}^*$	146	$7 \cdot 10^7$ лет	α
143	540 с	β^+ ; $K\text{-з}^*$	151	80 лет	β^-
145	340 сут	$K\text{-з}$			

* $K\text{-з}$ — K -захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $5600 \times 10^{-28} \text{ м}^2$. Значение поперечного сечения захвата может изменяться для различных изотопов. Для ^{149}Sm оно составляет $(50000 \pm 20000) \times 10^{-28} \text{ м}^2$.

Работа выхода электрона самария $\phi = 3,2 \text{ эВ}$.

Плотность. Плотность $\alpha\text{-Sm}$ $\rho = 7,537 \text{ Мг/м}^3$, $\beta\text{-Sm}$ $\rho = 7,40 \text{ Мг/м}^3$. Плотность самария в зависимости от состояния металла (Мг/м^3): компактного 7,499; переплавленного 7,509; возгонного 7,495.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ самария чистотой 99,9 %:

Т, К	ρ , мКом·м	σ , МСм/м
73	0,52	1,92
123	0,74	1,35
293	1,05	0,995

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Самарий — парамагнетик. Магнитная восприимчивость $\alpha\text{-Sm}$ $\chi = 8,49 \cdot 10^{-9}$. Магнитный момент самария $\mu = 1,74 \text{ мкВ}$. Точка Нееля $T_N = 14 \text{ К}$. Коэффициент Холла при 298 К $R = -0,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления самария $t_{\text{пл}} = 1073 \text{ }^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 1778 \text{ }^\circ\text{С}$, характеристическая температура $\theta_D = 148 \text{ К}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 57,42 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 1097 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 1374 \text{ кДж/кг}$.

Температура полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ — перехода $855 \text{ }^\circ\text{С}$, теплота превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 20 \text{ кДж/кг}$.

Молярная энтропия самария s° при различных температурах:

Т, К	298	500	1000	1500
s° , Дж/(моль·К)	68,12	82,72	104,98	128,70

Т, К	2000	2500	3000
s° , Дж/(моль·К)	240	245,77	250,38

Давление пара самария $p=493$ и 1330 Па при температуре 1273 и 1373 К соответственно.

Удельная теплоемкость при 273 К $c_p=1800$ Дж/(кг·К); удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл}=[11,5 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)]\cdot T$; теплопроводность при 291 К $\lambda=13,3$ Вт/(м·К).

Среднее значение температурного коэффициента линейного расширения самария при 298 К $\alpha=10,4\cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$.

Механические свойства

Механические свойства самария, как и других Р.З.М. в значительной степени определяются остаточным содержанием примесей.

Самарий чистотой $98,2$ имеет $HV=784,8$ МПа, а чистотой $99,5\%$ — 343 — $441,4$ МПа.

Механические свойства самария чистотой $99,5\%$ при испытании на растяжение: $\sigma_{0,2}=111,8$ МПа, $\sigma_B=123,6$ МПа, $\delta=2,5\%$, $KCU=17,2$ кДж/м 2 .

Упругие свойства: модуль нормальной упругости $E=34,13$ ГПа, модуль сдвига $G=126,5$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu=0,352$, сжимаемость $\kappa=3,40\cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления $+2$ и $+3$. Как и все РЗМ, самарий активно взаимодействует с водородом, образуя гидриды SmH_2 и SmH_3 . Давление диссоциации SmH_x : $\lg P_{H_2}=6,496-9393/t$ (600 — 800 °С).

При взаимодействии с углеродом образуются карбиды Sm_3C (г. ц. к. решетка), Sm_2C_3 (о. ц. к.), SmC_2 (тетрагональная о. ц. к.). Известен силицид $SmSi_2$.

Самарий взаимодействует с азотом с образованием нитрида SmN . С кислородом самарий образует оксид Sm_2O_3 ($t_{пл}=2320$ °С, $t_{кип}=3527$ °С). Известны оксиды SmO и $SmO_{0,4}$. Окисление происходит при нагревании, при комнатной температуре самарий не окисляется.

По отношению к кислотам самарий ведет себя аналогично церию.

Установлено, что замена в соединении SmS 15 — 22% (ат.) самария атомами гадолиния и последующее охлаждение сульфида до -120 °С приводит к разрушению кристаллов со взрывом. Природа взрыва связана с резким расширением кристаллической решетки. Характер взаимодействия самария с простыми и переходными металлами, полупроводниковыми элементами в основном аналогичен церию, празеодиму, неодиму.

Технологические свойства

Самарий высокой степени чистоты можно подвергать пластической деформации при комнатной и повышенных температурах.

Области применения

Высокими магнитными характеристиками обладает соединение $SmCo_5$: точка Кюри, $T_K=997$ К, намагниченность насыщения при комнатной температуре составляет $0,9650$ Тл, поле анизотропии — 16716 — 23084 кА/м. $SmCo_5$ используется в качестве мощных постоянных магни-

тов, коэрцитивная сила которых превышает коэрцитивную силу других магнитов. Используется также в производстве ферритов — гранатов со специфическими магнитоэлектрическими свойствами.

Электроламповая промышленность выпускает в настоящее время стартеры с самариевыми активаторами. Применение самариевых активаторов в 2,5—3 раза увеличивает срок службы и надежность работы стартеров, значительно возрастает стабильность электрических параметров.

Работа нейтроноактивационных детекторов основана на избирательном поглощении нейтронов определенной энергии изотопом — мишенью, помещенным внутри детектора.

Для нейтронных измерений изотопы РЗМ должны обладать большим сечением захвата нейтронов. Одним из таких материалов является самарий. Его применяют также в производстве художественного стекла, огнеупоров, катализаторов, керамических материалов.

10.7. ЕВРОПИЙ [1—35, 150, 162, 165, 312, 317]

Европий (Eu) — металл серебристо-белого цвета. Промышленностью выпускается лантанотермический европий по ТУ 48—4—217—72 трех марок ЕвМ — 1, ЕвМ — 2 и ЕвМ — 3:

Марка	ЕвМ—1	ЕвМ—2	ЕвМ—3
Содержание суммы других РЗМ (La, Nd, Sm и Gd), % не более	0,13	0,25	0,58
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,02	0,01	0,02
Cu	0,01	0,01	0,02
Ta, Mo или Nb	0,02	0,2	0,3

Европий выпускают в виде слитков. Каждый слиток европия упаковывают в промасленную бумагу и помещают в двойной полиэтиленовый пакет. Гарантийный срок хранения упакованных слитков европия 3 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 63, атомная масса 151,96 а. е. м., атомный объем $28,93 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,2041 нм, ионный радиус Eu³⁺ 0,097 нм; электроотрицательность — 1,2.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек атома европия: $4s^2 p^6 d^{10} f^6 5s^2 p^6 d^1 6s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 5,63 и 11,07.

Европий имеет о. ц. к. решетку с $a = 0,4572$ нм. Координационное число 8. Энергия кристаллической решетки 364,7 мкДж/кмоль

Изотопы европия характеризуются высокими значениями эффективного поперечного сечения захвата тепловых нейтронов:

Массовое число изотопа . . .	151	152	153	154	155
Распространенность изотопов, %	47,8	—	52,2	—	—
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\cdot 10^{28}$ м ²	9000	5500	420	150	14000

Европий имеет среди Р. З. М. наиболее низкое значение работы выхода электрона $\phi = 2,54$ эВ.

Плотность. Плотность европия пикнометрическая $\rho = 5,30$ Мг/м³. Изменение плотности при плавлении европия 4,8 %.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ европия:

T, К	40	80	130	298
ρ , мкОм·м	0,18	0,78	0,75	0,813
σ МСм/м	5,55	1,28	1,33	1,23

Наблюдается резкое изменение характера температурной зависимости электрического сопротивления и его уменьшение при переходе из парамагнитного в антиферромагнитное состояние (100 К).

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 4,80 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

В температурном интервале 10—300 К абсолютный коэффициент т. э. д. с. европия e изменяется от -7 до 25 мкВ/К. При этом на кривой температурной зависимости т. э. д. с. обнаружены два минимума: при 20—25 и 88,8 К, которые связываются с наличием у европия антиферромагнитного превращения и влиянием растворенного водорода.

Европий — сильный парамагнетик. Значение его магнитной восприимчивости при комнатной температуре $\chi = +220 \cdot 10^{-9}$.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления европия $t_{пл} = 822$ °С, температура кипения $t_{кип} = 1597$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 121$ К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 60,77$ кДж/кг, удельная теплота сублимации $\Delta H_{субл} = 952$ кДж/кг.

Молярная энтропия s° европия в зависимости от температуры:

T, К	298	500	1000	1500
s° , кДж/(моль·К)	71,23	85,476	106,55	129,60

T, К	2000	2500	3000
s° , кДж/(моль·К)	228,65	233,59	238,24

Давление пара европия при 1273 К $p = 1333$ Па; удельная теплоемкость европия $c_p = 173$ Дж/(кг·К); удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [3,69 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Температурный коэффициент линейного расширения при 323 К $\alpha = 331 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, в температурном интервале от -200 до +780 °С $\alpha = 26 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) европия в виде пленки толщиной 0,2 мкм:

λ , мкм	n_D , %	λ , мкм	n_D , %
0,124	5	0,248	30
0,138	10	0,310	37
0,155	19	0,412	52
0,177	24	0,620	62
0,107	26	1,240	68

Механические свойства

Среди лантаноидов европий имеет минимальную твердость. Твердость европия чистотой 98 % $HV = 98,1-147,1$ МПа.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +2 и +3.

Европий окисляется на воздухе и в воде. При этом образуются оксиды EuO , $\text{Eu}_{16}\text{O}_{21}$, Eu_3O_4 и Eu_2O_3 ($T_{\text{пл}}=2593 \text{ K}$). Стабильность низших окислов дискусионна. Eu_2O_3 характеризуется низкой работой выхода — 2,6 эВ. Eu_3O_4 имеет температуру плавления 2323 K, теплоту образования $\Delta H_{\text{обр}}=3,93 \text{ кДж/моль}$

По отношению к кислотам европий ведет себя аналогично церию и другим РЗМ.

Известен карбид европия $\text{EuC}_{1,87\pm 0,5}$ с тетраэдрической объемно-центрированной решеткой типа CaC_2 .

При взаимодействии с водородом образуется EuH_2 с орторомбической решеткой, имеющий температуру плавления 826 °С.

Есть данные об образовании фосфида европия Eu_3P_2 , являющегося ферромагнитным полупроводником с $T_k=25 \text{ K}$.

Взаимодействие европия с элементами Периодической системы, в том числе с простыми и переходными металлами носит такой же характер, как и с РЗМ.

Технологические свойства

Металлический европий настолько мягок, что его можно резать ножом или бритвой. Из европия легко получают пруток или проволоку при комнатной температуре. Но получение тонкой проволоки путем волочения через фильеры вызывает большие трудности из-за низкого значения временного сопротивления разрыву.

Области применения

Благодаря большому эффективному поперечному сечению захвата тепловых нейтронов европий используют в материалах защитных экранов для регулирующих стержней ядерных реакторов в виде порошкообразного оксида или металлокерамики из оксида на основе нержавеющей стали. Регулирующие стержни, содержащие Eu_2O_3 , используют со специальными покрытиями или в стальных оболочках.

Люминофоры цветных телевизоров на основе оксида иттрия активируются европием. Это повышает примерно на 40 % яркость изображения, позволяет лучше воспроизводить цветовые оттенки. Сообщается об использовании европия для активации люминофоров из оксида гадолиния.

Европий применяют в производстве магнитных сплавов, специальных стекол, в медицине.

10.8. ГАДОЛИНИЙ [1—35, 150, 162, 312, 318]

Гадолиний (Gd) — металл серебристо-белого цвета. Выпускается гадолиний кальциетермический трех марок по ТУ 48—4—210—72 ГдМ—1, ГдМ—2 и ГдМ—3:

Марка	ГдМ—1	ГдМ—2	ГдМ—3
Содержание суммы других РЗМ (Eu, Sm, Tb, Y), % не более	0,1	0,08	1,3

Содержание других контролируемых примесей, % не более:

Fe	0,01	0,03	0,04
Ca	0,01	0,03	0,05
Cu	0,02	0,2	0,3

Гадолиний выпускают в виде слитков, которые помещают в заваренные полиэтиленовые пакеты. Срок хранения гадолиния 6 мес. Чистота гадолиния может быть повышена многократной дистилляцией, электронно-лучевой плавкой.

Рекристаллизационными методами из высокочистого гадолиния, подвергнутого предварительно дистилляции или электроннолучевой плавке, могут быть получены монокристаллы.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 64, атомная масса 157,25 а.е.м., атомный объем $19,91 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1801 нм.

Ионный радиус Gd^{+3} 0,094 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек свободного атома гадолиния. $4s^2p^6d^{10}f^75s^2p^6d^16s^2$.

Электроотрицательность 1, 3.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 5,98 и 12,1.

Гадолиний может существовать в двух модификациях: низкотемпературная α -модификация с г. п. у. решеткой ($a=0,3634$ нм, $c=0,5781$ нм, $c/a=1,5910$, координационное число 6; 6); высокотемпературная β -модификация с о. ц. к. решеткой ($a=0,406$ нм, координационное число 8). Энергия кристаллической решетки 364,7 мкДж/кмоль

Изотопный состав гадолиния:

Массовое число изотопа	Распространенность, %	Массовое число изотопа	Распространенность, %
152	0,20	157	15,64
154	2,16	158	24,96
155	14,68	160	22,01
156	20,36		

Искусственным путем были получены следующие радиоактивные изотопы гадолиния:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
148	84 года	α	153	242 сут	K -з
149	9 сут	α ; K -з*	159	18 ч	β -
150	$2 \cdot 10^6$ лет	α	161	220 с	β -
151	150 сут	α ; K -з			

* K -з — K -захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $46000 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Эти значения могут изменяться для отдельных изотопов. Для ^{155}Gd и ^{157}Gd они составляют соответственно $(70000 \pm 20000) \times 10^{-28}$ и $(16000 \pm 6000) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Работа выхода электрона составляет для гадолиния $\phi = 3,07 \text{ эВ}$.

Плотность. Плотность (рентгеновская) $\alpha = \text{Gd } \rho = 7,886 \text{ Мг/м}^3$, пикнометрическая $\rho = 7,96 \text{ Мг/м}^3$.

Плотность $\beta = \text{Gd } \rho = 7,80 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ гадолиния чистотой 99,7 %:

$T, \text{ К}$	73	273	373
$\rho, \text{ мКОм} \cdot \text{м}$	0,37	1,43	1,50
$\sigma, \text{ МСм/м}$	2,7	0,70	0,668

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

У монокристаллов гадолиния удельное электрическое сопротивление в значительной степени определяется кристаллографической ориентацией. Удельное электрическое сопротивление, измеренное перпендикулярно гексагональной оси $\rho_{\perp} = 139 \text{ мКОм} \cdot \text{м}$, параллельно гексагональной оси $\rho_{\parallel} = 122 \text{ мКОм} \cdot \text{м}$, коэффициент анизотропии $\rho_{\perp} / \rho_{\parallel} = 1,14$.

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. гадолиния e имеет отрицательное значение и в температурном интервале 10—320 К изменяется в пределах от -1 до -6 мкВ/К .

Гадолиний — ферромагнетик. Магнитная восприимчивость при 293 К $\chi = +2270 \cdot 10^{-9}$. Как и для других РЗМ у гадолиния наблюдается сильная температурная зависимость магнитной восприимчивости, а в случае монокристаллов проявляется и ориентационная зависимость.

Точка Кюри гадолиния $T_K = 293,2 \text{ К}$. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = 0,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Тепловые и термодинамические. Гадолиний имеет температуру плавления $t_{\text{пл}} = 1312 \text{ }^\circ\text{С}$, температуру кипения $t_{\text{кип}} = 3233 \text{ }^\circ\text{С}$, характеристическая температура $\theta_D = 155 \text{ К}$; удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 64,96 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 2,527 \text{ кДж/кг}$.

Молярная энтропия s° гадолиния в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
298	65,98	2000	137,66
500	62,01	2500	145,10
1000	103,89	3000	151,21
1500	118,12		

Температура полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения $1260 \text{ }^\circ\text{С}$, удельная теплота превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 25 \text{ кДж/кг}$.

Давление пара гадолиния p :

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
1273	$1,24 \cdot 10^{-4}$	1773	5,69
1373	$0,716 \cdot 10^{-3}$	1873	$3,0 \cdot 10$
1473	$1,08 \cdot 10^{-2}$	1973	$1,30 \cdot 10^2$
1573	$1,14 \cdot 10^{-1}$	2073	$4,96 \cdot 10^2$
1673	0,901	2173	$1,330 \cdot 10^3$

Удельная теплоемкость гадолиния $c_p = 175$ Дж/(кг·К); удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [9,2 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ монокристалла гадолиния в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	5	35	60	120	200	293	330
$\lambda_{\parallel c}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	5	18,0	16,6	14,0	11,7	10,0	11,0
$\lambda_{\parallel a}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	6,5	17,5	14,5	12,6	11,2	10,4	11,2

Температурный коэффициент линейного расширения α поли- и монокристаллического гадолиния:

$T, \text{ К}$	Ось a	Ось c	Средний α
298	—	—	8,28
673	6,3	13	8,9

Установлено, что для поликристаллического гадолиния α выше точки Кюри положителен, в точке Кюри и ниже ее до 220 К отрицателен, а при более низких температурах снова положителен.

У монокристаллов гадолиния вдоль оси a в интервале температур от 77 К до 298 К α положителен, вдоль оси c ниже 150 К он мал по величине и тоже положителен, затем изменяет знак и резко возрастает по абсолютной величине с температурой; минимальное значение α соответствует точке Кюри.

Механические свойства

Твердость HV гадолиния зависит от степени его чистоты:

Gd, %	98	99	99,6
$HV, \text{ МПа}$	686,7	588,6	442

Твердость гадолиния в различных состояниях $HV = 510,1 - 637,7$ МПа (литой); $HV = 951,6$ МПа (кованый); $HV = 559,2$ МПа (отожженный).

Механические свойства гадолиния при 20 °С при растяжении: $\sigma_{0,2} = 182,5$ МПа, $\sigma_B = 215,8$ МПа, $\delta = 10$ %, $KCU = 174,6$ кДж/м² (при 20 °С).

Влияние температуры на механические свойства гадолиния:

Состояние	Температура 208 °С			Температура 420 °С		
	$\sigma_B, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta, \%$	$\sigma_B, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta, \%$
Литой	123,6	107,9	6,8	96,1	83,4	11,3
Кованый	284,5	206	4,2	132,4	98,1	12,0

Временное сопротивление разрыву при сжатии $\sigma_{B, \text{ сж}} = 515$ МПа.

Упругие свойства гадолиния: модуль упругости $E = 56,2$ ГПа, модуль сдвига $G = 22,3$ ГПа; $\kappa = 2,61 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; коэффициент Пуассона $\nu = 0,259$.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3.

Гадолиний окисляется на воздухе. При длительном хранении на открытом воздухе он постепенно тускнеет, покрываясь оксидной пленкой. Известны оксиды гадолиния: Gd_2O , GdO , Gd_2O_3 ($t_{пл} = 2395$ °С).

При взаимодействии с углеродом образуются карбиды: Gd_2C , Gd_3C , Gd_2C_3 , GdC_2 .

Гадолиний активно взаимодействует с водородом, образуя гидриды GdH_2 и GdH_3 . Предельная растворимость водорода в гадолинии при $650^\circ C$ составляет 25 % (ат.) при $800^\circ C$ — 30 % (ат.).

Характер взаимодействия гадолиния с другими элементами Периодической системы в основном аналогичен лантану и другим лантаноидам.

Технологические свойства

Гадолиний характеризуется высокой технологической пластичностью. Его можно обрабатывать давлением при комнатной температуре, но более предпочтительна горячая прокатка при 700 — $900^\circ C$ в защитных оболочках. Гадолиний можно обрабатывать на токарных станках без применения охлаждающих сред.

Области применения

Атомная энергетика является одной из перспективных областей применения гадолиния (регулирующие стержни в атомных реакторах, материалы защитных экранов).

В электронной технике используется для катодов борид гадолиния GdB_6 . Применяется в производстве ферритов — гранатов для различных электронных приборов, обладающих специфическими магнитоэлектрическими свойствами.

Перспективны магнитные сплавы гадолиния с железом, никелем и магнием.

Гадолиний используют также в производстве специальных стекол, катализаторов и для получения сверхнизких температур (благодаря его высокой магнитной восприимчивости и высокой точке Кюри).

10.9. ТЕРБИЙ [1—35, 150, 312]

Тербий (Tb) — металл серебристого цвета. Промышленностью выпускается кальциетермический тербий трех марок по ТУ 48—4—209—72:

Марка	T6M-1	T6M-2	T6M-3
Содержание суммы других РЗМ (Gd, Dy, Y) % не более	0,1	0,2	0,5
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,01	0,03	0,05
Cu	0,03	0,05	0,001
Ta или Mo (в зависимости от материала и аппаратуры)	0,02	0,2	0,30

При необходимости рекристаллизационным отжигом предварительно дистиллированного или вакуумплавленного тербия могут быть получены монокристаллы. Тербий выпускают в виде слитков, которые упаковывают в двойной полиэтиленовый пакет. Гарантийный срок хранения тербия в упаковке 6 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 65, атомная масса 158,924 а. е. м., атомный объем $19,03 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1783 нм; ионный радиус Tb³⁺ 0,089 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек изолированного атома $4s^2p^6d^{10}f^85s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации I (эВ): 5,98 и 11,52, электроотрицательность 1,3.

Тербий — полиморфный металл. Низкотемпературная α -модификация имеет г. п. у. решетку ($a=0,3604$ нм, $c=0,5698$ нм, $c/a=1,5799$, координационное число — 6; 6). Высокотемпературная β -модификация имеет о. ц. к. решетку ($a=0,402$ нм, координационное число — 8). Энергия кристаллической решетки 864,7 мкДж/кмоль.

Тербий имеет один стабильный изотоп ¹⁵⁹Tb и 16 искусственно полученных радиоактивных изотопов:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
149	1 ч	α К-з*	157	150 ч	К-з
151	19 ч	α К-з*	158	10 ⁸ лет	β^- К-з*
152	17 ч	К-з, β^+	160	72 сут	β^-
153	55 ч	К-з*	161	72 сут	β^-
154	21 ч	β^+ , К-з*	162	460 с	β^-
155	5,4 сут	К-з*			
156	5 сут	К-з			

* К-з — К-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $45 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi=3,09$ эВ.

Плотность. Плотность α =Tb $\rho=8,234$ Мг/м³, β =Tb 8,12 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление и удельная электрическая проводимость тербия при 298 К $\rho=1,16$ мкОм·м и $\sigma=0,86$ МСм/м.

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления поли- и монокристаллического тербия характеризуется перегибом, который соответствует переходу из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Наблюдается также заметная анизотропия удельного электрического сопротивления для монокристаллического тербия.

Тербий — ферромагнетик. Магнитная восприимчивость α =Tb при комнатной температуре $\chi=+1210 \cdot 10^{-9}$. Температура перехода в ферромагнитное состояние (точка Кюри) $T_K=221$ К. Температура перехода в антиферромагнитное состояние (точка Нееля) $T_N=229$ К.

Постоянная Холла при комнатной температуре $R=4,3 \cdot 10^{-12}$ м³/Кл.

Тепловые и термодинамические. Тербий имеет температуру плавления $t_{пл}=1353$ °С, температуру кипения $t_{кип}=3041$ °С, характеристическую температуру $\theta_D=158$ К, удельную теплоту плавления $\Delta H_{пл}=64,85$ кДж/кг, удельную теплоту сублимации $\Delta H_{субл}=2,445$ кДж/кг.

Температура полиморфного перехода 1287 °С, теплота перехода — 32 кДж/кг.

Молярная энтропия тербия при различных температурах:

T, K	$s^\circ, Дж/(моль K)$	T, K	$s^\circ, Дж/(моль, K)$
298	73,05	2000	142,34
500	87,53	2500	149,79
1000	108,70	3000	259,92
1500	122,68		

Давление пара p тербия при различных температурах:

T, K	$p, Па$	T, K	$p, Па$
1273	$0,552 \cdot 10^{-4}$	1773	0,961
1373	$0,686 \cdot 10^{-3}$	1873	$0,362 \cdot 10^1$
1473	$0,608 \cdot 10^{-2}$	1973	$0,1196 \cdot 10^2$
1573	$0,408 \cdot 10^{-1}$	2073	$0,352 \cdot 10^2$
1673	0,217	2173	$0,936 \cdot 10^2$

Удельная теплоемкость тербия $c_p = 179 Дж/(кг \cdot K)$.

Удельная электроинная теплоемкость $c_p^{эл} = [12,17 мДж/(моль \cdot K^2)] \cdot T$.

Теплопроводность тербия при 291 К $\lambda = 10,2 Вт/(м \cdot K)$.

Температурный коэффициент линейного расширения α для поли- и монокристаллического тербия:

T, K	Ось a	Ось c	Средний $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
298	—	—	10,3
673	9,1	17,9	12,1

Механические свойства

Тербий чистотой 99,8 % имеет твердость $HB = 686,7 МПа$. Временное сопротивление разрыву тербия при 20 °С $\sigma_b = 166,8 МПа$, ударная вязкость $KCU = 3,5 кДж/м^2 (293 K)$.

Упругие свойства: модуль нормальной упругости $E = 63,2 ГПа$; модуль сдвига, $G = 25,4 ГПа$; коэффициент Пуассона $\nu = 0,243$. Сжимаемость тербия $\kappa = 2,5 \cdot 10^{-11} Па^{-1}$.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +2, +3.

При нагревании тербий окисляется, покрываясь оксидной пленкой. Наряду с оксидом Tb_2O_3 ($t_{пл} = 2387 °С$) образуются низшие оксиды — $TbO_{1,715}$, $TbO_{1,81}$, $TbO_{1,83}$.

Тербий взаимодействует с углеродом, образуя карбиды: Tb_3C (г. ц. к., тип Fe_2N), Tb_2C_3 (о. ц. к., тип U_2C_3), TbC_2 (тетр. о. ц. типа CaC_2).

Водород растворяется и в α - и в β -Тб; при этом образуются гидриды TbH_2 с г. ц. к. решеткой и TbH_3 с гексагональной решеткой

Известен фосфид тербия TbP .

Для тербия справедливы основные закономерности взаимодействия РЗМ с другими элементами Периодической системы,

Технологические свойства

Тербий — ковкий, вязкий металл. Может деформироваться при комнатной температуре. Для получения из него полуфабрикатов в виде ленты, прутков, проволоки желателен подогрев до 400—600 °С, при этом нагрев и деформацию проводят в защитной атмосфере.

Области применения

Тербий применяется в производстве специальных стекол, магнитных сплавов, катализаторов, фосфоров.

Предполагается использовать тербий в качестве легирующего компонента лазерных материалов, представляющих сложные оксидные соединения, в частности ортоалюмината иттрия $YAlO_3$.

Тербий можно использовать в качестве компонента материала — мишени в нейтроноактивационных детекторах, предназначенных для анализа нейтронных полей.

10.10. ДИСПРОЗИЙ [1—35, 165, 316, 319, 320]

Диспрозий (Dy) — серебристо-белый металл. Диспрозий кальциетермический выпускается трех марок по ТУ 48—4—214—72:

Марка	ДиМ-1	ДиМ-2	ДиМ-3
Содержание суммы РЗМ (Tb, Gd, Er, Y), % не более	0,10	0,20	0,50
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,01	0,02	0,05
Cu	0,03	0,05	0,10
Ta или Mo	0,02	0,20	0,30

Многokратной дистилляцией, электроиолучевой плавкой и последующим рекристаллизационным отжигом можно получать монокристаллы диспрозия чистотой 99,9 % и более.

Каждый слиток диспрозия упаковывают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают. Гарантийный срок хранения упакованных слитков диспрозия 6 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики Атомный номер 66, атомная масса 162,50 а. е. м., атомный объем $19,03 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1775 нм; ионный радиус Dy³⁺ 0,088 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек свободного атома: $4s^2p^6d^{10}f^95s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 5,93 и 11,67, электроотрицательность — 1,3.

Диспрозий — полиморфный металл. Низкотемпературная α -модификация имеет г. п. у. решетку ($a=0,3592$ нм, $c=0,5655$ нм, $c/a=1,5732$, координационное число 6; 6) высокотемпературная β модификация — о. ц. к. решетку ($a=0,398$ нм, координационное число 8). Энергия кристаллической решетки 364,7 мкДж/кмоль.

Изотопный состав диспрозия:

Массовое число	Распространенность, %	Массовое число	Распространенность, %
156	0,0524	162	25,53
158	0,0902	163	24,97
160	2,294	164	28,18
161	18,88		

Наиболее распространенные искусственные радиоактивные изотопы диспрозия:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
157	8,2 ч	β^+ ; К-з*	165	2,319 ч	β^-
159	136 сут	К-з	166	3,37 сут	β^-

* К-з — К-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1100 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Работа выхода электронов $\phi = 3,09 \text{ эВ}$.

Плотность. Плотность α -Dy рентгеновская $\rho = 8,540 \text{ Мг/м}^3$, пикнометрическая $\rho = 8,45 \text{ Мг/м}^3$. Плотность β -Dy $8,56 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ диспрозия:

T, K	ρ , мкОм·м	σ , МСм/м
23	0,030	33,4
273	0,90	1,11
393	1,05	0,95
750	1,35	0,74
1 30	1,68	0,595
1710	1,95	0,512

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления диспрозия характеризуется перегибом при 175 К, что соответствует переходу из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

Для монокристалла α -Dy характерна четко выраженная анизотропия удельного электрического сопротивления: $\rho_{\perp} = 1,15 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, $\rho_{\parallel} = 0,87 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, коэффициент анизотропии $\rho_{\perp} / \rho_{\parallel} = 1,3$.

Диспрозий — ферромагнетик. Магнитная восприимчивость диспрозия при комнатной температуре $\chi = +630 \cdot 10^{-9}$. Точка Кюри $T_K = 85 \text{ К}$; Точка Нееля $T_N = 178,5 \text{ К}$.

Для диспрозия, как и для других тяжелых РЗМ характерны большие значения магнитокристаллической анизотропии и магнитоstriction. При намагничивании вдоль оси a монокристалл диспрозия с гексагональной решеткой удлиняется в направлении оси a и сокращается в направлении оси b . Величина магнитоstriction при этом составляет

$4,5 \cdot 10^{-3}$ при 20 К. Вдоль оси *c* эффект в ферромагнитной области значительно меньше.

Постоянная Холла диспрозия при комнатной температуре $R = -2,7 \times 10^{-10}$ м³/Кл.

Тепловые и термодинамические. Диспрозий имеет температуру плавления $t_{пл} = 1409$ °С, температуру кипения $t_{кип} = 2335$ °С, характеристическую температуру $\theta_D = 158$ К, удельную теплоту плавления $\Delta H_{пл} = 64,20$ кДж/кг, удельную теплоту сублимации $\Delta H_{субл} = 1787$ кДж/кг

Температура полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения диспрозия 1384 °С, теплота превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 24,24$ кДж/кг

Молярная энтропия s° диспрозия в зависимости от температуры:

<i>T</i> , К	s° , Дж/(моль·К)	<i>T</i> , К	s° , Дж/(моль·К)
298	74,78	2000	143,77
500	89,16	2500	151,21
1000	110,13	3000	252,68
1500	123,89		

Давление пара p диспрозия при различных температурах:

<i>T</i> , К	p , Па	<i>T</i> , К	p , Па
1273	0,305	1673	285
1373	2,42	1773	965
1473	14,93	1873	1333
1573	71,6		

Удельная теплоемкость диспрозия $c_p = 169$ Дж/(кг·К); удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [9,12 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ , Вт/(м·К) монокристаллов диспрозия:

<i>T</i> , К	$\lambda_{\parallel a}$	$\lambda_{\parallel c}$	<i>T</i> , К	$\lambda_{\parallel a}$	$\lambda_{\parallel c}$
4,2	5,8	5,0	120	10,5	9,2
28	16,2	13,3	180	8,8	8,8
60	13,4	12,2	240	9,83	11,0
84	11,6	10,6	300	10,3	11,5

Температурный коэффициент линейного расширения α поли- и монокристаллического диспрозия:

<i>T</i> , К	Ось <i>a</i>	Ось <i>c</i>	Средний $\alpha \cdot 10^3, \text{К}^{-1}$
298			10
673	4,7	20,3	9,9

Механические свойства

Твердость диспрозия чистотой 98,5 % НВ=833 МПа, чистотой 99,6 % — 539,55 МПа.

Твердость диспрозия в различных состояниях. НВ=500 МПа (литой), НВ=844 МПа (степень деформации 17 %), НВ=450 МПа (отожженный).

Механические свойства диспрозия при испытании на растяжение:

Состояние	Температура 205 °С			Температура 425 °С		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Литой	211	143	8,3	—	—	—
Кованый	330,6	252	12,0	200	184	4,2

Ударная вязкость КСУ 22,3 кДж/м².

Упругие свойства диспрозия: модуль нормальной упругости $E = 63,18$ ГПа; модуль сдвига $G = 25,40$ ГПа; коэффициент Пуассона $\nu = 0,243$; сжимаемость $\kappa = 2,60 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3.

Диспрозий не окисляется на воздухе при комнатной температуре. При нагревании образует оксид Dy_2O_3 , который может иметь моноклинную структуру ($t_{пл} = 2340$ °С) и о.ц.к. структуру типа Mn_2O_3 ($t_{пл} = 2150$ °С).

С углеродом диспрозий образует карбиды Dy_3C , Dy_2C_3 и DyC_2 .

Диспрозий в α - и β -модификациях активно поглощает водород, известны гидриды DyH_2 с о.ц.к. структурой и DyH_3 с гексагональной структурой.

Характер взаимодействия диспрозия с элементами Периодической системы аналогичен другим лантаноидам.

Технологические свойства

В высокочистом состоянии диспрозий может подвергаться пластической деформации при комнатной температуре. Для получения полуфабрикатов рекомендуется проводить деформацию при нагреве до 300—400 °С и в защитной атмосфере.

Области применения

Диспрозий применяют в производстве высокоэрцитивных магнитных сплавов, специальных стекол, управляющих элементов.

Перспективно применение диспрозия в радиоэлектронике, для катализаторов и в производстве керамических материалов.

Диспрозий используется в качестве детектора слабых нейтронных потоков.

Оксид диспрозия применяют для окрашивания глазурей и эмалей.

10.11. ГОЛЬМИЙ [1—35, 245, 318]

Общие сведения и методы получения

Гольмий (Ho) — серебристо белый металл. Гольмий кальциетермический выпускается трех марок по ТУ—48—4—211—72:

Марка	Гом-1	Гом-2	Гом-3
Содержание суммы других РЗМ (Er, Dy, Y), % не более	0,1	0,2	0,5
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,01	0,03	0,05
Cu	0,03	0,05	0,10
Ta или Nb	0,02	0,20	0,30

Многokратной дистилляцией, электроннолучевой плавкой и последующим рекристаллизационным отжигом можно получить монокристаллы гольмия чистотой 99,9 % и выше.

Каждый слиток гольмия упаковывают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают. Гарантийный срок хранения упакованных слитков гольмия 6 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 67, атомная масса 164,930 а. е. м, атомный объем $18,78 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1767 нм.

Ионный радиус Ho^{3+} — 0,086 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек свободного атома: $4s^2p^6d^{10}f^{10}5s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 6,02 и 11,80 эВ соответственно; электроотрицательность 1,3.

Гольмий — полиморфный металл. Низкотемпературная α -модификация имеет г. п. у. решетку с параметрами $a=0,3578$ нм, $c=0,5629$ нм, $c/a=1,5702$, координационное число 6; 6; высокотемпературная β -модификация имеет о. ц. к. решетку с параметром $a=0,396$ нм, координационное число 8.

Гольмий имеет один стабильный изотоп. Наиболее распространенные искусственные радиоактивные изотопы приведены ниже:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
160	156 с	$\beta+$, К-з*	166	27 ч	$\beta-$
161	2,4 ч	$\beta+$, К-з	167	3 ч	$\beta-$
162	720 с	$\beta+$, К-з	169	260 с	$\beta-$

* К-з — К-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $64\text{X} \times 10^{-28}$ м².

Работа выхода электронов $\phi=3,09$ эВ.

Плотность. Плотность α -Ho $\rho=8,781$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ гольмия

T, K	273	633	1113	1593	1713
$\rho, \text{мКОм} \cdot \text{м}$	0,90	1,33	1,79	2,08	2,20
$\sigma, \text{МСм/м}$	1,11	0,75	0,55	0,48	0,45

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Для кривой температурной зависимости электросопротивления гольмия характерен излом в области перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

Гольмий в монокристаллическом состоянии характеризуется значительной величиной анизотропии удельного электрического сопротивления: $\rho_{\perp} = 102$, $\rho_{\parallel} = 61 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, $\rho_{\perp} / \rho_{\parallel} = 1,67$.

Гольмий — ферромагнетик. Его магнитная восприимчивость при комнатной температуре $\chi = +420 \cdot 10^{-9}$. Точка Кюри $T_K = 19,4 \text{ К}$. Точка Нееля $T_N = 132 \text{ К}$.

Гольмий, как и другие тяжелые РЗМ, характеризуется высокими значениями магнитокристаллической анизотропии и магнитострикции. Магнитострикция монокристалла гольмия как в базисной плоскости, так и вдоль оси c резко увеличивается при достижении критической напряженности поля. Величина магнитострикции насыщения при 45 К равна $\lambda_c = 3500 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_a = -2300 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_b = -160 \cdot 10^{-6}$ (см. диспрозий).

Постоянная Холла гольмия при комнатной температуре $R = 1,5 \times 10^{-10} \text{ м}^3 / \text{Кл}$.

Тепловые и термодинамические Гольмий имеет температуру плавления $t_{пл} = 1470 \text{ }^\circ\text{С}$, температуру кипения $t_{кип} = 2720 \text{ }^\circ\text{С}$, характеристическую температуру $\theta_D = 161 \text{ К}$, удельную теплоту плавления $\Delta H_{пл} = 85,86 \text{ кДж/кг}$, удельную теплоту сублимации $\Delta H_{субл} = 1823 \text{ кДж/кг}$. Температура полиморфного превращения гольмия — $1428 \text{ }^\circ\text{С}$, теплота превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 28,45 \text{ кДж/кг}$.

Молярная энтропия s° гольмия при различных температурах:

$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
298	74,36	2000	143,35
500	88,74	2500	150,79
1000	109,71	3000	252,26
1500	123,47		

Удельная теплоемкость гольмия $c_p = 165 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [7,9 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$

Теплопроводность λ монокристаллического гольмия, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$:

$T, \text{ К}$	20	50	130	200	300
$\lambda_{\parallel c}$	1,6	18,25	17,0	20,0	22,0
$\lambda_{\parallel a}$	14,1	15,1	11,9	12,6	14,0

Температурный коэффициент линейного расширения моно- и поликристаллического гольмия $\alpha \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$.

$T, \text{ К}$	Ось a	Ось c	Средний $\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
673	4,9	18,4	10,7

Механические свойства

Твердость гольмия чистотой 98,2 % $HV = 833,35 \text{ МПа}$, чистотой 99,5 % $HV = 490,5 \text{ МПа}$.

Влияние структурного состояния на твердость гольмия, МПа:

Литой	745,56
Деформированный (13 % обжатия)	912,33
Отожженный	442

Механические свойства гольмия при 20 °С (усредненные данные различных работ): $\sigma_{0,2}=21,092$ МПа, $\sigma_b=28,56$ МПа, $\delta=5,9$ %; КСЧ= $=97,1$ кДж/м².

Упругие свойства гольмия при 293 К: модуль упругости $E=67,10$ ГПа, модуль сдвига $G=26,68$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu=0,255$. Сжимаемость $2,52 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3. На воздухе при комнатной температуре гольмий устойчив к окислению. При нагревании образуется Ho_2O_3 с температурой плавления 2350 °С.

Карбиды гольмия: Ho_2C , Ho_3C , Ho_2C_3 и HoC_2 . В системе гольмий—водород наблюдаются широкие области твердых растворов в α - и β -модификациях и гидриды HoH_2 и HoH_3 .

По отношению к кислотам и другим реагентам гольмий ведет себя как и остальные РЗМ. Общие закономерности взаимодействия РЗМ с элементами Периодической системы справедливы в основном и для гольмия.

Технологические свойства

В высокочистом состоянии гольмий сравнительно мягок, пластичен, может подвергаться пластической деформации при комнатной температуре.

Области применения

Гольмий используют в производстве магнитных сплавов, сверхпроводниковых материалов, катализаторов, специальных огнеупоров.

10.12. ЭРБИЙ [1—35, 152, 317]

Общие сведения и методы получения

Эрбий (Er) — металл серебристого цвета. Эрбий кальциетермический выпускают трех марок по ТУ 48—4—212—72

Марка	ЭрМ—1	ЭрМ—2	ЭрМ—3
Содержание суммы других РЗМ (Dy, Ho, Tm, Yb, Y), % не более	0,1	0,2	0,5
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,01	0,03	0,05
Cu	0,03	0,05	0,10
Ta или Mo	0,02	0,20	0,30

Многokратной дистилляцией, электроннолучевой плавкой и последующим рекристаллизационным отжигом получают монокристаллы эрбия чистотой 99,9 %.

Эрбий выпускают в виде слитков, каждый из которых упаковывают в двойные полиэтиленовые пакеты. Гарантийный срок хранения упакованных слитков эрбия 6 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики Атомный номер 68, атомная масса — 167,26 а. е. м., атомный объем $18,49 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1756 нм.

Ионный радиус Er³⁺ 0,085 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек свободного атома эрбия: $4s^2p^6d^{10}f^{11}5s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ): 6,10 и 11,93, электроотрицательность 1,3.

Эрбий имеет г. п. у. решетку с параметрами: $a=0,3560$ нм, $c=0,5595$ нм, $c/a=1,5692$; координационное число 6; 6.

Изотопный состав эрбия: ¹⁶²Er, ¹⁶⁴Er, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁸Er, ¹⁷⁰Er.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 170×10^{-28} м².

Работа выхода электронов $\phi=3,12$ эВ.

Плотность Плотность (рентгеновская) эрбия $\rho=9,045$ Мг/м³, пикнометрическая $\rho=9,040$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ эрбия:

T, K	83	293	513	993	1473	1713
$\rho, \text{мкОм} \cdot \text{м}$	0,20	0,85	1,20	1,75	2,13	2,25
$\sigma, \text{МСм/м}$	5,0	1,18	0,83	0,57	0,47	0,44

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha=2,01 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

Монокристаллический эрбий характеризуется сильно выраженной анизотропией удельного электрического сопротивления: $\rho_{\perp c}=0,75$ и $\rho_{\parallel c}=0,44$ мкОм·м, $\rho_{\perp c}/\rho_{\parallel c}=1,72$.

На монокристаллах эрбия проявляется анизотропия абсолютного коэффициента т. э. д. с. е: для поликристалла $e=0,96$ мкВ/К, для монокристалла $e_c=0,87$, $e_a=1,11$ мкВ/К.

Эрбий — ферромагнетик. Его магнитная восприимчивость при комнатной температуре $\chi=+263 \cdot 10^{-9}$. Точка Кюри $T_K=19,6$ К; точка Нееля $T_N=85$ К.

Эрбий характеризуется высокими значениями магнитокристаллической анизотропии и магнитострикции (см. диспрозий и гольмий).

Постоянная Холла эрбия при комнатной температуре $R=-0,341 \times 10^{-10}$ м³/Кл.

Тепловые и термодинамические Эрбий имеет температуру плавления $t_{пл}=1522$ °С, температуру кипения $t_{кип}=2510$ °С, характеристическую температуру $\theta_D=163$ К, удельную теплоту плавления $\Delta H_{пл}=65,63$ кДж/кг, удельную теплоту сублимации $\Delta H_{субл}=1836$ кДж/кг.

Молярная энтропия s° эрбия при различных температурах:

T, K	$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	T, K	$s^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
298	73,14	2000	142,8
500	87,95	2500	150,25
1000	109,29	3000	257,2
1500	123,05		

Давление пара p эрбия при различных температурах:

T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
1273	$0,376 \cdot 10^{-1}$	1773	$0,333 \cdot 10^2$
1373	0,216	1873	$0,841 \cdot 10^2$
1473	0,988	1973	$0,193 \cdot 10^3$
1573	$0,367 \cdot 10^1$	2073	$0,400 \cdot 10^3$
1673	$0,1188 \cdot 10^2$	2173	$0,800 \cdot 10^3$

Удельная теплоемкость эрбия $c_p = 168$ Дж/(кг·К).

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [10,7 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ монокристаллического эрбия:

T, K	4,2	20	53	85	100	140	200—240
$\lambda_{\parallel a}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	6,0	8,5	9,5	10,0	10,8	12,4	12,5
$\lambda_{\parallel c}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	6,0	8,5	8,7	13,2	15,4	17,5	18,6

Температурный коэффициент линейного расширения α моно- и поликристаллического эрбия:

T, K	Ось a	Ось c	Средний $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
298	—	—	12,3
673	7,5	19,5	11,5

Механические свойства

Твердость эрбия чистотой 98,2 % $HV = 882,9$ МПа, чистотой 99,6 % $HV = 490,5$ МПа.

Влияние структурного состояния на твердость эрбия, МПа:

Литой	814
Деформированный (11 % обжатия)	1069
Отожженный	470

Механические свойства эрбия при 20 °С (усредненные данные различных работ): $\sigma_{0,2} = 215,8$ МПа; $\sigma_b = 28,56$ МПа, $\delta = 4,6$ %; $KCU = 15,8$ кДж/м². Временное сопротивление эрбия сжатию при 20 °С $\sigma_{в,сж} = 765,2$ МПа; относительное укорочение — 22 %.

Упругие свойства эрбия при 20 °С: модуль упругости $E = 73,38$ ГПа; модуль сдвига $G = 29,62$ ГПа; коэффициент Пуассона $\nu = 0,238$; сжимаемость $\kappa = 2,43 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3. При окислении эрбия образуется оксид Er_2O_3 ($t_{пл} = 2400$ °С). Карбиды эрбия: Er_2C (ромбоэдрическая), Er_3C (г. ц. к., тип Fe_4N), Er_2C_3 (тип Y_2C_3), ErC_2 (тетрагональная о. ц., тип CaC_2).

Эрбий активно взаимодействует с водородом, образуя гидриды ErH_2 (г. ц. к.) и ErH_3 (гексагональная). Предельная растворимость водорода в эрбии определяется уравнением $\lg c_{max} = 1,66 - 155/t$.

Характер взаимодействия эрбия с другими элементами Периодической системы аналогичен остальным лантаноидам

Технологические свойства

В высокочистом состоянии эрбий — пластичный металл, при комнатной температуре возможны обжатия более 20 %.

Области применения

Эрбий применяют в производстве магнитных сплавов, ферритов, управляющих элементов, стекол, поглощающих инфракрасные лучи.

10.13. ТУЛИЙ [1—35, 162]

Общие сведения и методы получения

Тулий (Tm) — металл серебристо-белого цвета. Тулий лантанотермический выпускается трех марок по ТУ 48—4—213—72:

Марка	ТуМ—1	ТуМ—2	ТуМ—3
Содержание других РЗМ, % не более:			
La	0,03	0,05	0,08
суммы Er, Yb, Lu	0,10	0,20	0,50
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,01	0,01	0,02
Cu	0,01	0,03	0,05
Ta, Mo или Nb	0,02	0,20	0,30

Каждый слиток тулия упаковывают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают. Гарантийный срок хранения в упаковке 6 мес.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 69, атомная масса 168,934 а. е. м, атомный объем $18,14 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1747 нм.

Ионный радиус Tm³⁺ 0,085 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек свободного атома: $4s^2p^6d^{10}f^{12}5s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома J (эВ): 6,18 и 12,05; электроотрицательность 1,3.

Кристаллическая структура г. п. у. с периодами: $a=0,25374$ нм, $c=0,5558$ нм, $c/a=1,5705$ (25 °С), координационное число 6; 6.

Тулий, встречающийся в природе, состоит из одного стабильного изотопа ¹⁶⁹Tm. Наиболее распространенные радиоактивные изотопы тулия приведены ниже:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
165	30 ч	К-з*, β+	170	134 сут	β-, К-з
166	7,7 ч	К-з, β+	171	690 сут	β-
167	9,6 сут	К-з			

* К-з — К-захват,

Эффективная поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $125 \times 10^{-28} \text{ м}^2$.

Работа выхода электронов $\phi = 3,12 \text{ эВ}$.

Плотность. Плотность тулия $\rho = 9,314 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление тулия чистотой 99,5 % при комнатной температуре $\rho = 0,90 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Тулий — ферромагнетик. Его магнитная восприимчивость при комнатной температуре $\chi = +154 \cdot 10^{-9}$. Точка Кюри $T_K = 22 \text{ К}$. Точка Нееля $T_N = 58 \text{ К}$.

Тулий характеризуется высокими значениями магнитокристаллической анизотропии и магнитострикции (см. диспрозий и гольмий).

Постоянная Холла при комнатной температуре $R = -1,8 \cdot 10^{10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Тепловые и термодинамические. Тулий имеет температуру плавления $t_{пл} = 1545 \text{ }^\circ\text{С}$, температуру кипения $t_{кип} = 1727 \text{ }^\circ\text{С}$, характеристическую температуру $\theta_D = 167 \text{ К}$, удельную теплоту плавления $\Delta H_{пл} = 104,66 \text{ кДж/кг}$, теплоту сублимации $\Delta H_{субл} = 1374 \text{ кДж/кг}$.

Молярная энтропия s° тулия при различных температурах:

$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
298	71,38	2000	139,33
500	85,61	2500	234,48
1000	106,15	3000	238,49
1500	119,57		

Удельная теплоемкость $c_p = 160 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [7,15 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ монокристаллического тулия:

$T, \text{ К}$	5	10	56	100	160	220	300
$\lambda_{\parallel a}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	13,0	25,0	8,8	11,4	12,7	13,6	14,0
$\lambda_{\parallel c}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	13,0	21,0	16,5	21,4	23,0	23,6	24

Температурный коэффициент линейного расширения α моно- и поликристаллического тулия:

$T, \text{ К}$	Ось a	Ось c	Средний $\alpha \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
298	7,5	19,7	13,3
673	—	—	25,0

Механические свойства

Твердость тулия чистотой 98,2 % $HV = 882,9 \text{ МПа}$, чистотой 99 % $HV = 539,6 \text{ МПа}$.

Влияние структурного состояния на твердость тулия, МПа:

Литой	774,99
Деформированный (9 % обжатия)	981
Отожженный	500

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3.

С кислородом тулий образует Tm_2O_3 ($t_{пл} = 2392 \text{ }^\circ\text{С}$). Карбиды тулия: Tm_3C (г. ц. к., тип Fe_2N), Tm_2C_3 (тип Y_2C_3), TmC_2 (тетрагональная о. ц.,

тип CaC_2). Тулий растворяет водород и образует гидриды TmH_4 (г. ц. к.) и TmH_3 (гексагональная). Известен нитрид тулия TmN .

Взаимодействие тулия с элементами периодической системы подобно взаимодействию других РЗМ. Тулий не образует амальгам с ртутью.

Области применения

Тулий используют в производстве катодолюминофоров, в электротехнике и радиоэлектронике.

Изотоп ^{170}Tm нашел применение в портативных рентгенопросвечивающих приборах и для дефектоскопии металлов.

10.14. ИТТЕРБИЙ [1—35, 165, 245]

Общие сведения и методы получения

Иттербий (Yb) — металл серебристо-белого цвета. Иттербий лантано-термический выпускается трех марок по ТУ 48—4—204—72:

Марка	ИтбМ—1	ИтбМ—2	ИтбМ—3
Содержание суммы других РЗМ (La, Er, Tm, Lu), % не более	0,13	0,25	0,58
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	$5 \cdot 10^{-2}$
Ca	0,01	0,03	$5 \cdot 10^{-2}$
Cu	0,01	0,01	$2 \cdot 10^{-2}$
Ta, Mo или Nb	0,02	0,02	$3 \cdot 10^{-1}$

Многokратной дистилляцией в высоком вакууме и электроннолучевой плавкой можно получить иттербий чистотой 99,9 %.

Каждый слиток иттербия улаковывают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 70, атомная масса 173,04 а. е. м, атомный объем $24,82 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус — 0,1993 нм.

Ионный радиус Yb^{3+} 0,081 нм.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек свободного атома: $4s^2 p^6 d^{10} f^{13} 5s^2 p^6 d^1 6s^2$.

Потенциалы ионизации I (эВ) 6,25 и 12,17. Электроотрицательность 1,2.

Иттербий — полиморфный металл. Существуют низкотемпературная α -модификация, имеющая г. ц. к. решетку ($a = 0,5483$ нм, координационное число 12) и высокотемпературная β -модификация с о. ц. к. решеткой ($a = 0,444$ нм, координационное число 8). Энергия кристаллической решетки 364,7 мкДж/кмоль.

Иттербий имеет 7 стабильных изотопов.

Изотопный состав иттербия:

Массовое число	168	170	171	172
Распространенность, %	140	3,034	14,34	21,88

Массовое число	173	174	176
Распространенность, %	16,18	31,77	12,63

Некоторые искусственные радиоактивные изотопы иттербия приведены ниже:

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
166	2,58 сут	$K\text{-}\alpha^*$	175	98 ч	β^-
169	32 сут	$K\text{-}\alpha$	177	1,8 ч	β^-

* $K\text{-}\alpha$ — K -захват.

Эффективное поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов $37 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Работа выхода электронов $\varphi = 2,59 \text{ эВ}$.

Плотность. Плотность $\alpha\text{-Yb}$ (рентгеновская) $\rho = 6,97 \text{ Мг/м}^3$, пикнометрическая $\rho = 7,02 \text{ Мг/м}^3$. Плотность $\beta\text{-Yb}$ при 1071 К $\rho = 6,56 \text{ Мг/м}^3$.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ иттербия:

$T, \text{ К}$	40	160	298
$\rho, \text{ мкОм}\cdot\text{м}$	0,06	0,20	0,27
$\sigma, \text{ МСм/м}$	16,7	5	3,7

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале $273\text{—}373 \text{ К}$ $\alpha = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Иттербий — парамагнетик. Магнитная восприимчивость иттербия при комнатной температуре $\chi = +0,41 \cdot 10^{-9}$. Постоянная Холла $R = +377 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Тепловые и термодинамические. Иттербий имеет температуру плавления $t_{\text{пл}} = 816^\circ \text{ С}$, температуру кипения $t_{\text{кип}} = 1193^\circ \text{ С}$, характеристическую температуру $\Theta_D = 118 \text{ К}$, удельную теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 44,3 \text{ кДж/кг}$, теплоту сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 878,9 \text{ кДж/кг}$. Температура полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения 792° С , теплота превращения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 10,1 \text{ кДж/кг}$.

Молярная энтропия s° иттербия при различных температурах:

$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$T, \text{ К}$	$s^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
298	62,76	2000	212,59
500	76,11	2500	217,24
1000	95,98	3000	221,13
1500	118,28		

Давление пара при 1273 К $p = 26,600 \text{ Па}$. Удельная теплоемкость иттербия $c_p = 149 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$. Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [3,8 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)] \cdot T$.

Температурный коэффициент линейного расширения иттербия при температуре 298 и в интервале от 298 до 973 $\alpha = 24,96 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha = 29,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ соответственно. Энергия дефекта упаковки для $\alpha\text{-Yb}$ $10\text{—}15 \text{ мДж/м}^2$.

Оптические. Отражательная способность (коэффициент отражения n_D иттербия в виде пленки толщиной 0,2 мкм:

λ мкм	n_D %	λ мкм	n_D %
0,113	6	0,248	32
0,124	10	0,310	48
0,138	16	0,412	64
0,155	17	0,620	75
0,177	18	1,240	78
0,207	22		

Механические свойства

Среди редкоземельных металлов иттербий, наряду с европием, характеризуется наиболее низкой твердостью: $HV=196$ МПа при 20°C (чистота металла 98 %).

Механические свойства иттербия при испытании на растяжение представлены ниже:

t °C	$\sigma_{0,2}$ МПа	σ_B МПа	δ , %
20	64,7	71,6	5,7
205	53,9	70,6	10,8

Ударная вязкость при 20°C КСУ 72,1 КДж/м².

Упругие свойства: модуль упругости $E=17,85$ ГПа, модуль сдвига $G=6,97$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu=0,284$, сжимаемость $\kappa=2,43 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Химические свойства

В соединениях проявляется степень окисления +2 и +3. Иттербий с кислородом образует оксиды YbO и Yb_2O_3 ($t_{\text{пл}}=2426^\circ\text{C}$).

Известны карбиды иттербия: Yb_3C , Yb_2C_3 , YbC_2 . YbC_2 диссоциирует при $p < 10^{-2}$ Па и 80°C .

С водородом иттербий образует гидрид YbH_2 . Имеются данные о других гидридных фазах — $\text{YbH}_{2,55}$.

С азотом известно соединение YbN .

Характер взаимодействия с элементами Периодической системы, в основном аналогичен другим РЗМ.

Технологические свойства

Иттербий — пластичный, мягкий металл. Легко деформируется при прессовании при комнатной температуре.

Области применения

Иттербий применяют в производстве магнитных и других специальных сплавов, катодлюминофоров, специальных стекол.

Находит применение в электротехнике и электронике.

Общие сведения и методы получения

Лютеций (Lu)—металл серебристо-белого цвета. Лютеций кальциетермический выпускается по ТУ 48-4-206-72 трех марок:

Марка	ЛюМ—1	ЛюМ—2	ЛюМ—3
Содержание суммы других РЗМ (Er, Yb, Tm), % не более	0,1	0,2	0,5
Содержание прочих контролируемых примесей, % не более:			
Fe	0,01	0,02	0,05
Ca	0,01	0,03	0,05
Cu	0,03	0,05	0,10
Ta, Mo или Nb	0,02	0,20	0,30

Многokратной вакуумной дистилляцией, электроннолучевой плавкой и последующим рекристаллизационным отжигом получают монокристаллы лютеция чистотой 99,9 %.

Каждый слиток лютеция упаковывают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 71, атомная масса 174,97 а. е. м., атомный объем $17,79 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, атомный радиус 0,1735 нм Ионный радиус Lu³⁺ 0,080 нм

Электронная конфигурация электронных уровней свободного атома: $4s^2p^6d^{10}f^{14}5s^2p^6d^16s^2$.

Потенциалы ионизации атома I (эВ)· 6,15 и 13,9. Электроотрицательность 1,3.

Лютеций имеет г. п. у. решетку с параметрами: $a=0,3505$ нм, $c=0,5553$ нм, $c/a=1,5832$; координационное число 6; 6. Энергия кристаллической решетки 364,7 мкДж/м²

Лютеций имеет два стабильных изотопа ¹⁷⁵Lu(97,412 %) и ¹⁷⁶Lu (2,588 %) и более 10 искусственных радиоактивных изотопов.

Массовое число	Период полураспада	Характер излучения	Массовое число	Период полураспада	Характер излучения
170	2 сут	β^+ , К-з*	174	3,5 года	К-з
171	8,2 сут	β^+ , К-з	177	6,7 сут	β^-
172	6,7 сут	К-з	177	6,98 сут	β^-
173	500 сут	К-з	178	4,6 года	β^-

* К-з—К-захват.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $111 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электронов $\phi=3,14$ эВ

Плотность. Плотность лютеция $\rho=9,835$ Мг/м³.

Электрические и магнитные Удельное электрическое сопротивление ρ и удельная электрическая проводимость σ лютеция:

$T, \text{ К}$	13	100	298
$\rho, \text{ мОм}\cdot\text{м}$	0,0471	0,207	0,68
$\sigma, \text{ МСм/м}$	21,3	4,84	1,47

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273—373 К $\alpha = 2,40 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Лютеций среди редкоземельных металлов характеризуется максимальной анизотропией удельного электрического сопротивления: $\rho_{\perp} / \rho_{\parallel} = 2,4$.

Лютеций — парамагнетик. Магнитная восприимчивость при комнатной температуре $\chi = +0,102 \cdot 10^{-9}$. Постоянная Холла лютеция в температурном интервале 40—320 К $R = -0,535 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Тепловые и термодинамические. Лютеций имеет температуру плавления $t_{\text{пл}} = 1663^{\circ} \text{ С}$, температуру кипения $t_{\text{кип}} = 3315^{\circ} \text{ С}$, характеристическую температуру $\Theta_D = 166 \text{ К}$, удельную теплоту плавления $-\Delta H_{\text{пл}} = 68,25 \text{ кДж/кг}$, удельную теплоту сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = 2443 \text{ кДж/кг}$.

Молярная энтропия s° лютеция при различных температурах:

$T, \text{ К}$	$s^{\circ}, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$T, \text{ К}$	$s^{\circ}, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
298	49,16	2000	117,32
500	63,39	2500	236,36
1000	83,93	3000	240,92
1500	97,28		

Давление пара p лютеция в зависимости от температуры:

$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$	$T, \text{ К}$	$p, \text{ Па}$
1273	$0,206 \cdot 10^{-5}$	1773	0,133
1373	$0,359 \cdot 10^{-4}$	1873	0,596
1473	$0,421 \cdot 10^{-3}$	1973	2,32
1573	$0,366 \cdot 10^{-2}$	2073	7,85
1673	$0,248 \cdot 10^{-1}$	2173	23,73

Удельная теплоемкость лютеция $c_p = 154 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$. Удельная электронная теплоемкость $c_p^{\text{эл}} = [3,26 \text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ монокристаллического лютеция, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$:

$T, \text{ К}$	4,2	20	60	120	200	300
$\lambda_{\parallel a}, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. .	8,0	20,0	16,3	13,4	13,0	12,9
$\lambda_{\parallel c}, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. .	30,0	40,0	28,8	26,4	24,1	24,5

Коэффициент термического расширения моно-и поликристаллического лютеция при 673 К: $\alpha = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (вдоль оси a) $\alpha = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (вдоль оси c), $\alpha = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (средний).

Механические свойства

Лютеций чистотой 98,2 % имеет твердость при комнатной температуре $\text{НВ} = 1177 \text{ МПа}$.

Упругие свойства лютеция при 20° С: модуль нормальной упругости $E = 84,36 \text{ ГПа}$, модуль сдвига $G = 33,84 \text{ ГПа}$, коэффициент Пуассона $\nu = 0,233$, сжимаемость $\chi = 2,43 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3.

Лютеций образует с кислородом оксид Lu_2O_3 ($t_{\text{пл}} = 2467^{\circ} \text{ С}$).

Известны карбиды лютеция. Lu_3C (г. ц. к., тип Fe_4N), Lu_2C_3 (тип

Y_2C_3), LuC_2 (тетр. о. ц., тип CaC_2 , а также гидриды лютеция LuH_2 , LuH_3 и нитрид лютеция LuN).

По отношению к другим элементам Периодической системы, а также к различным реагентам, например, кислотам, лютеций ведет себя практически аналогично остальным РЗМ.

Области применения

Лютеций используют при получении катализаторов и люминофоров.

11. АКТИНИЙ И АКТИНОИДЫ

11.1. АКТИНИЙ [1—35, 323—325]

Общие сведения и методы получения

Активный (Ac) от греческого *aktis*, что означает «луч» — радиоактивный химический элемент III группы Периодической системы элементов, металл серебристо-белого цвета. Из-за высокой радиоактивности светится в темноте голубым светом. Открыт в 1899 г французским химиком А Дебьерном при изучении отходов переработки урановой руды. Изотопы ^{227}Ac и ^{228}Ac (мезоторий II) встречаются в природе в рудах урана и тория как члены естественных радиоактивных рядов. Поверхностный слой земной коры толщиной 1,6 км содержит 11300 т изотопа ^{227}Ac , но по сравнению с другими элементами, содержание актиния очень мало (примерно $6 \cdot 10^{-10} \%$ (по массе)). Из-за чрезвычайной близости химических свойств актиния и лантана, выделение актиния в чистом виде из природных объектов, содержащих лантан и другие РЗМ, связано с большими трудностями. Поэтому миллиграммы ^{227}Ac получают искусственно при облучении нейтронами радия ^{226}Ra . Для выделения актиния применяют методы экстракции и хроматографии. Металлический активный получают восстановлением галогенидов парами щелочных металлов.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 89, атомная масса 227 а. е. м., радиус 0,203 нм, ионный радиус Ac^{3+} 0,111 нм, конфигурация внешних электронных оболочек $6d^17s^2$. Значения потенциалов ионизации актиния I (эВ): $6,89 \pm 0,6$; $11,5 \pm 0,4$; третий потенциал неизвестен. Активный имеет г. ц. к. решетку с периодом 0,5311 нм. Стабильных изотопов не имеет. Известно 23 радиоактивных изотопа актиния, наиболее долгоживущий из которых ^{227}Ac (период полураспада 21,8 года) дает излучение, состоящее на 98,8 % из β -частиц и 1,2 % α -частиц. Второй по устойчивости изотоп ^{228}Ac (период полураспада 6,13 ч). Его также называют мезоторий II, $MsThII$. Вероятность распада ^{227}Ac с испусканием α -частиц невелика, а энергия β -частиц очень мала (46 кэВ), поэтому обнаружить излучение, которое бы сопровождало радиоактивный распад ^{227}Ac долго не удавалось и до 1935 г. считали, что радиоактивный распад этого изотопа не сопровождается излучением. Современные приборы позволяют идентифицировать такое мягкое β -излучение, но проводить его количественное изучение и сейчас довольно трудно. Поэтому в опытах с небольшим количеством ^{227}Ac за его поведением, как правило, следят по изменению активности дочерних продуктов. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет $(510 +$

+40)·10⁻²⁸ м². Электроотрицательность 1,00. Работа выхода электро- на φ=2,7 эВ.

Плотность актиния ρ=10,1 Мг/м³.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления актиния по разным данным $t_{пл} = 1050—1200^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{кип} = \sim 3297^\circ\text{C}$, расчетные значения удельных теплот плавления $\Delta H_{пл} = 62,55$ кДж/кг, испарения $\Delta H_{исп} = 1748,9$ кДж/кг.

Теплоты образования $\Delta H_{обр}$ некоторых простых соединений трехвалентного актиния при стандартных условиях:

Соединение	AcF ₃	AcCl ₃	AcBr ₃	AcI ₃
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	1758,4±41,8	1088,6±41,8	921,1±41,8	707,6±41,8

Удельная теплоемкость c_p актиния в зависимости от температуры при нормальном давлении.

T, К	298	400	600	1000
c_p , Дж/(кг·К) .	119,8	123,8	130,8	145,8

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3.

Из-за высокой радиоактивности актиний слабо светится в темноте. На влажном воздухе покрывается белой пленкой оксида, препятствующего дальнейшему окислению. Почти все соли актиния белого цвета; в растворах бесцветны. Большинство из них, кроме AcPO₄, изоморфно с соответствующими соединениями лантана. Актиний образует те же нерастворимые соединения (гидроксид, фосфат, оксалат, карбонат, фтор-силикат), что и лантан; однако, гидроксид Ac(OH)₃ имеет более основной характер. Актиний является опасным радиоактивным ядом.

Области применения

В смеси с бериллием ²²⁷Ac служит для приготовления нейтронных источников, в которых нейтроны образуются при облучении ядер бериллия ⁹Be α-частицами, испускаемыми дочерними продуктами ²²⁷Ac.

11.2. ТОРИЙ [1—35, 323, 326, 327]

Общие сведения и методы получения

Торий (Th) — радиоактивный химический элемент, первый член семейства актиноидов, входящих в III-ю группу Периодической системы элементов — серебристо-белый пластичный металл. Открыт в 1828 г. Берцелиусом в Норвегии. Назван по имени бога грома в скандинавской мифологии — Тора, а минерал—силикат тория — торитом — характерный минерал верхней части земной коры — (гранитного слоя и осадочной оболочки), — где его содержится 1,8·10⁻³ и 1,3·10⁻³ % (по массе) соответственно. Это сравнительно мало мигрирующий элемент; в основном, он участвует в магматических процессах, накапливаясь в гранитах, щелочных породах и пегматитах. Способность тория к концентрации слаба. Известно 12 минералов тория, содержащихся в полиметаллических рудах. Торий содержится в таких рудах в виде силикатов, простых и сложных оксидов, фосфатов, карбонатов в количестве от сотых до десятых долей процента. Главные минералы тория монацит [3,5—10 % (по массе) ThO₂], торит [до 77 % (по массе) ThO₂], торанит [45—93 %

(по массе) (Th, U)O₂]. Торий постоянно присутствует в тканях растений и животных.

Основной промышленный источник тория — морские и континентальные монацитовые россыпи. Промышленное значение имеют два способа разложения таких концентратов. Первый из них — сульфатизация, т. е. обработка концентрированной серной кислотой при 200 °С; второй — обработка раствором щелочи при 140 °С. В сернокислые растворы продуктов сульфатизации переходят все РЗМ, торий и фосфорная кислота, так как в монацитовых концентратах торий содержится в виде фосфата. При доведении рН такого раствора до единицы фосфат тория осаждается. Осадок отделяют и растворяют в азотной кислоте, после чего нитрат тория экстрагируют органическим растворителем, из которого торий легко вымывается в виде комплексных соединений. При щелочном разложении концентратов в осадке остаются гидроксиды всех металлов, а в раствор переходит тринатрийфосфат тория. Осадок отделяют и растворяют в соляной кислоте. Поишая рН такого раствора до 3,6—5, осаждают торий в виде гидроксида. Из выделенных и очищенных соединений тория получают ThO₂, ThCl₄ и ThF₄. Эти вещества являются исходными для производства металлического тория металлотермическим методом или электролизом расплавленных солей. К металлотермическим методам получения тория относят восстановление ThO₂ кальцием в присутствии CaCl₂ в атмосфере аргона при 1100—1200 °С (кальциетермический метод), восстановление ThCl₄ магнием при 830—930 °С, восстановление ThCl₄ кальцием в присутствии ZnCl₂ с получением сплава тория и последующим отделением цинка нагреванием в вакууме при 1100 °С. Электролиз расплавленных солей ведется из электролитов, содержащих ThCl₄ на NaCl или ванн, состоящих из смеси ThCl₄, NaCl и KCl. Торий выделяется на катоде и отделяется затем от электролита обработкой водой или разбавленными щелочами. Во всех случаях торий получают в виде порошка и для перевода его в компактное состояние применяют методы порошковой металлургии или плавку в индукционных вакуумных печах в тиглях из ZrO₂ (или BeO) или дуговую плавку с расходуемым электродом. При применении метода порошковой металлургии производят вакуумное спекание порошка при 1100—1400 °С. Для получения тория особо высокой чистоты используют метод термической диссоциации иодида тория. Типичный химический состав тория полученного различными методами, приводится ниже:

Метод плавки	Содержание примесей, ·10 ⁻⁴ , % (по массе)										
	O ₂	N ₂	H ₂	C	Al	Si	Ni	Cr	Fe	Be	Zr
<i>Кальциетермический торий</i>											
Индукционная в тигле из BeO	1500	300	10	1000	100	50	75	100	75	1000	—
Индукционная в тигле из ZrO ₂	4400	270	—	250	400	550	600	300	600	—	1000
Дуговая с расходуемым электродом	1000	140	—	100	60	10	600	100	400	—	—
<i>Иодидный торий</i>											
Дуговая	50	20	10	200	50	100	10	50	100	10	—

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 90, атомная масса 232,038 а. е. м., атомный объем $19,79 \cdot 10^{-8}$ м³/моль, атомный радиус α -Th 0,180 нм, β -Th 0,178 нм, ионный радиус Th³⁺ 0,108 нм, а Th⁴⁺ 0,099 нм, конфигурация внешних электронных оболочек $5d^{10}5f^06s^26p^66d^07s^2$. Значения потенциалов ионизации I (эВ): $6,95 \pm 0,06$; $11,5 \pm 1,0$; 20. Торий имеет две модификации — низкотемпературную α с решеткой г. ц. к. и периодом $a = 0,5086$ нм и высокотемпературную β с решеткой о. ц. к. и периодом $a = 0,411$ нм. Природный торий практически весь состоит из одного долгоживущего изотопа ²³²Th — родоначальника одного из радиоактивных рядов. Период полураспада ²³²Th $1,39 \cdot 10^{10}$ лет. С ним в равновесии находится ничтожное ($1,37 \cdot 10^{-8}$ %) количество изотопа ²³⁸Th. Кроме того, известно четыре короткоживущих изотопа с массовыми числами 234 (период полураспада 24,1 сут), 230 ($8 \cdot 10^4$ лет), 231 (25,6 ч) и 227 (18,17 сут), причем первые два относятся к радиоактивному ряду урана—радия, а два последних — к ряду актиния. Из искусственно полученных изотопов наиболее устойчив ²²⁹Th, период полураспада которого равен 7340 лет. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для изотопа ²³⁰Th равно $(22,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-28}$ м², а для изотопа ²³²Th $(7,56 \pm 0,11) \cdot 10^{-28}$ м²; среднее сечение рассеяния, экспериментально полученное для максвелловского спектра нейтронов для ²³²Th составляет $12,5 \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi = 3,3$ эВ. Электроотрицательность 1,14—1,2.

Плотность. Плотность тория ρ при 298 К по данным различных источников колеблется в пределах 11,1—11,5 Мг/м³. В жидком состоянии при температуре 1964 К $\rho = 10,5$ Мг/м³.

Электрические и магнитные. Для тория, имеющего отношение электросопротивлений при комнатной и при температуре жидкого гелия 58,8, получены следующие зависимости удельного электрического сопротивления ρ температурного коэффициента электрического сопротивления α от температуры:

$T, \text{ К}$	273	293	293—2073
$\rho, \text{ мкОм} \cdot \text{м}$	0,191	0,1862	—
$\sigma, \text{ МСм/м}$	5,23	5,26	—
$\alpha \cdot 10^3 \text{ К}^{-1}$	3,3	3,3	2,1

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. тория e_1 измеренный по отношению к платине:

$T, \text{ К}$	673	773	873	973	1073	1173	1273	1373
$e_1, \text{ мкВ/К}$	—2,5	—4,5	—6,5	—9,5	—13	—16	—19	—23

Температура перехода тория в сверхпроводящее состояние $T_c = 1,4$ К. Постоянная Холла при магнитной индукции $B = 0,37—0,45$ Тл и температуре 293 К $R = 1,2 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Поперечный четный гальваномагнитный эффект в поликристаллическом тории при напряженности магнитного поля $H = 238,7$ кА/м для температуры 195 К $dR/R = 0,03$, а для температуры 80 К 0,157. Магнитная восприимчивость χ тория в зависимости от температуры по данным различных источников:

$T, \text{ К}$	90	293	130—300
$\chi \cdot 10^9$	0,66	1,92	0,41

Коэффициент вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max} = 1,14$ при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,6–1,0 кэВ.

Тепловые и термодинамические. Температура плавления тория по разным данным $t_{\text{пл}} = 1695—1757$ °С, температура кипения $t_{\text{кин}} = 3297—$

—4787 °С, характеристическая температура 180 К, температура полиморфного превращения 1327—1357 °С, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл} = 67,4$ кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{субл} = 2482,8$ кДж/кг, удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{исп} = 2202$ кДж/кг, удельная теплота полиморфного превращения 12,1 кДж/кг. Удельная теплоемкость c_p в зависимости от температуры при нормальном давлении:

T, K	20	40	80	150	250
$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	19,9	60,5	92,5	107,6	115,2

Продолжение

T, K	400	600	1000	1500
$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	126,2	142,4	175,3	216,2

Удельная электронная теплоемкость тория $c_p^{э\lambda} = [4,31 \text{ мДж}/(\text{моль} \times \text{К}^2)] \cdot T$.

Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

T, K	100	300	400	600	900	1300	1500	1700
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	40,4	35,6	33,3	28,6	21,7	12,0	7,5	2,8

Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha\text{-Th}$ в зависимости от температуры по данным различных источников:

Температурный интервал, К	57—293	293—373	293—573	293—873	303—1273
$\alpha \cdot 10^6, \text{К}^{-1}$	9,8	11,3	13,1	13,7	12,5

Взаимосвязь между давлением насыщенного пара p тория и температурой, при которой это давление устанавливается:

T, K	1706	1813	1935	2075
$p, 133,3 \text{ Па}$	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}

Молярная энтропия тория $s^\circ = 53,42$ Дж/(моль·К). Данные для подсчета коэффициента самодиффузии тория и коэффициента диффузии в нем некоторых элементов приводятся ниже:

Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	Предэкспоненциальный множитель $D_0, \text{м}^2/\text{с}$	Энергия активации E кДж/моль	Примечание
$\alpha\text{-Th}$	1373—1673	$7 \cdot 10^{-2}$	349,6	Самодиффузия
$\beta\text{-Th}$	1723—1823	10	417,4	
H	573—1173	$2,92 \cdot 10^{-7}$	40,82	Взаимная диффузия
C	1273—1473	—	159,1	
Pa	963—1183	$1,26 \cdot 10^{-2}$	312,0	
U	963—1183	2,21	332,0	Диффузия в $\alpha\text{-Th}$

Оптические. Спектральный коэффициент излучения твердого тория для длины волны 0,65—0,67 нм при температуре порядка 1673 К $\epsilon_\lambda = 0,36—0,38$ и колеблется, видимо, вследствие различного содержания газов в тории. Для жидкого тория $\epsilon_\lambda = 0,40$.

Механические свойства

Механические свойства тория сильно зависят от способа получения и чистоты:

Способ получения	Состояние и обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Кальциетермический	Литой	168—343	97—212	8—58	7—56
То же	Холодная прокатка с обжатием 25—50 %	409—460	385—433	5—11	16—39
»	То же и отжиг при 750 °С	278	213	—	52
»	Экструзия и отжиг при 750 °С	211—242	152—194	50—51	73—74
Иодидный	Холодная прокатка с обжатием 50—85 % и отжиг при 650—850 °С	122—150	48—79	36—44	60—62

Твердость переплавленного в дуговой печи иодидного тория после холодной деформации и отжига $HV=320—420$ МПа, тогда как у аналогичным образом обработанного кальциетермического тория она повышается до 650—1100 МПа. Растворение углерода в тории сопровождается значительным упрочением и снижением пластичности последнего. Примеси кислорода и азота вследствие малой растворимости не влияют на свойства тория. Зависимость модуля нормальной упругости E иодидного тория от температуры:

t , °С	20	300	500
E , ГПа	70,3	60,0	49,0

Коэффициент Пуассона тория $\nu=0,27—0,3$, модуль сдвига, определенный различными методами $G=27,7—32,5$ ГПа, предел выносливости при испытаниях на кручение: для литого тория $\sigma_R=84—88$ МПа, для холоднокатаного $\sigma_R=105$ МПа, для кованого при 873 К $\sigma_R=91$ МПа (наибольшая длительность испытаний $5 \cdot 10^8$ циклов). Влияние температуры на свойства кальциетермического тория при сжатии: $\sigma_{0,2}^c$ 168—183 и 97—120 МПа при температуре 25 и 300 °С соответственно. Динамический модуль упругости тория $t_{дин}=82,0$ и 59,0 МПа при температуре 25 и 650 °С соответственно.

Химические свойства

Торий наиболее часто проявляет степень окисления +4, реже +2 и +3.

Нормальный электродный потенциал реакции $\text{Th}—4e \rightleftharpoons \text{Th}^{4+}$, $\varphi_0 = -2,1$ В. Энтальпия образования иона Th составляет $-759,5$ кДж/моль. Торий активно взаимодействует с большинством элементов Периодической системы, причем по многим своим свойствам он близок к элементам IVa группы.

При температуре выше 473 К торий реагирует с водородом, образуя гидриды ThH_2 , ThH_3 и др. Растворимость водорода в тории растет

с температурой и составляет 13 % (ат) при 650 °С и около 23 % (ат) при 900 °С. Полного удаления водорода из тория можно достичь, нагревая последний в вакууме при 727—1027 °С.

Порошковый торий пирофорен на воздухе и в кислороде. Однако компактный торий при температуре до 230 °С окисляется медленно, покрываясь при этом защитной оксидной пленкой черного цвета. Выше 400 °С окисление идет быстрее, причем образуется оксид ThO_2 — единственный, который плавится при 3473 К и обладает высокой термической устойчивостью. Получают ThO_2 термическим разложением нитрата, оксалата или гидроксида тория. Теплота образования ThO_2 $\Delta H_{\text{обр}} = -1227,5$ кДж/моль. При 1400 °С в тории растворяется 0,9 % (ат) кислорода.

Растворимость азота в тории 0,8 % (ат) при 850 °С. Нитриды ThN и Th_2N_3 образуются при нагревании в азоте выше 730—830 °С.

Эти нитриды разлагаются водой. Теплота образования нитрида ThN $\Delta H_{\text{обр}} = -378,8$ кДж/моль, а нитрида Th_3N_4 $\Delta H_{\text{обр}} = -649,0$ кДж/моль.

С углеродом торий образует ряд промежуточных соединений, а также карбиды ThC и ThC_2 они разлагаются водой с выделением метана и ацетилена. Теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ различных соединений тория с углеродом:

Соединение	$\text{ThC}_{0,75}$	$\text{ThC}_{0,81}$	$\text{ThC}_{0,91}$	ThC	$\text{ThC}_{1,91}$
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	-69,4	-98,3	-118,7	-123,7	-125,0

При высоких температурах торий с карбидом ThC образует непрерывный ряд твердых растворов; при низких температурах растворимость углерода в α -Th также достаточно велика [0,2—0,5 % (по массе)], чем и объясняется его влияние на свойства.

Сульфиды различного состава могут быть получены путем нагревания тория с парами серы при 677—727 °С. Теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ различных сульфидов:

Соединение	Th_2S_3	ThS	Th_7S_{12}	ThS_2
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	-1081,4	-501,8	-2780,8	-710,9

Торий реагирует со фтором при комнатной температуре, с остальными галогенами — при нагревании. Образующиеся галогениды имеют общую формулу типа ThX_4 . Теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ некоторых галогенидов тория:

Соединение	ThF_4	ThCl_4	ThBr_4	ThI_4	ThOF_2
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	-2112,2	-1188,2	-963,8	-671,1	-1678,9

Наиболее важное промышленное значение имеют фторид ThF_4 и хлорид ThCl_4 . Фторид получают действием HF на ThO_2 при повышенных температурах. Он мало растворим в воде и минеральных кислотах. Все галогениды гигроскопичны и хорошо растворимы в воде. Для всех них известны кристаллогидраты, выделяемые кристаллизацией из водных растворов.

Наибольшее практическое значение имеют сплавы тория с ураном и плутонием. Растворимость урана в тории при 1050 °С менее 0,15 % (ат); максимальная растворимость примерно 2,5 % (ат) при 1450 °С. Сплавы торий—уран, облученные до высоких степеней выгорания, хорошо сопротивляются высокотемпературному распуханию. Плутоний хорошо растворим в α и β -Th: его предельная растворимость в α -Th при 610 °С достигает 33 % (ат) и снижается до 20 % (ат) ниже 400 °С. Однофазный сплав Th—15 % Pu отличается стабильностью размеров, а сплав Th—10 % Pu обладает хорошей радиационной стойкостью. Среди

нерадиоактивных элементов наибольший интерес по взаимодействию с торием представляет цирконий. Высокотемпературные β -модификации обоих элементов образуют непрерывный ряд твердых растворов, в то время как растворимость циркония в α -Th составляет лишь 10—15 % (ат). Это позволяет существенно изменять свойства ториево—циркониевых сплавов с помощью закалки и отпуска.

Из-за большого размера атома торий образует широкие или непрерывные области твердых растворов только со скандием, иттрием, лантаном и лантаноидами за исключением европия и иттербия.

Коррозионные свойства. Коррозионная стойкость тория при температуре 800 °С в течение 30 мин в различных газах:

Среда	Изменение массы, г/м ²
Воздух	60
Технический азот	44
Очищенный азот	20
Технический аргон	10
Очищенный аргон	7,5

При испытании тория в воде при 100 °С образуется прочная защитная пленка оксида. При температурах 177 °С и 200 °С эта пленка непрочна и легко отслаивается. В результате 768-ч выдержки в воде при 177 °С чистый торий потерял в массе 3480 г/м².

Коррозия в жидких металлах определяется величиной растворимости тория в соответствующих жидких металлах:

Жидкий металл	Растворимость тория, % (по массе) при температуре, °С					
	500	600	700	800	900	1000
Na	Н. р	—	—	—	—	—
Na—K	»	Н. р	Н. р	Н. р	—	—
Li	—	»	—	—	—	Н. р
Pb	—	—	0,1	0,44	1,2	П. р
Bi	0,1	0,5	0,8	1,7	3,6	»
Sn	—	0,05	0,2	1,9	4,3	—
Sb	—	—	0,05	0,3	1,0	—
In	—	Н. р	—	0,25	0,95	—
Tl	0,05	—	—	0,27	0,33	—
Al	—	—	26,9	32,7	—	—

Примечание. Н.р — не растворим; П.р — полностью растворим.

Технологические свойства

Плавка и обработка давлением. В производстве тория наиболее широкое применение получил метод дуговой вакуумной плавки с расходным электродом. С его помощью можно получать слитки диаметром свыше 250 мм, а плотность слитков, выплавленных этим методом, выше, чем в случае плавки в индукционной печи. Пластины относительно чистого иодидного тория могут быть прокатаны в холодную без промежуточных отжигов с суммарным обжатием до 99 %. Однако слитки тория, особенно полученного кальциетермическим способом, необходимо подвергать предварительной горячей деформации при температурах

640—950 °С. Для защиты тория от окисления его лучше всего нагревать в атмосфере инертных газов, вакууме или соляных ваннах. При черновой обработке массивных заготовок тория можно осуществлять нагрев и на воздухе, а образующуюся легко осыпающуюся окалину удалять обдувкой или травлением. Первичную обработку слитков кальциетермического тория обычно проводят посредством экструзии иликовки. Экструзия является наиболее надежным способом первичной деформации слитков; однако очень низкие антифрикционные свойства тория и его повышенная адгезионность на инструмент могут привести к повышению сопротивления деформации, задирам и разрушению поверхности заготовок. С целью устранения этого недостатка рекомендуется применять предварительные подогревы в соляных ваннах для образования пленки соли, играющей роль смазки при деформации, или экструдировать торий в оболочках. С помощью экструзии с подогревом до 700—960 °С из тория могут быть получены высококачественные прутки и трубы.

Ковка также является удовлетворительным способом обработки слитков тория. Во избежание растрескивания боковых кромок слитков рекомендуется их тщательная предварительная зачистка и удаление дефектов. Также весьма желательны небольшие (поверхностные) деформации на начальных стадияхковки и частые промежуточные отжиги.

Прокатке подвергают только слитки иодидного тория, ибо прокатка — наиболее опасный с точки зрения возникновения трещин процесс. Температура подогрева под прокатку 850—900 °С, единичные обжатия при прокатке достаточно чистых слитков могут достигать 90 %, однако практически, во избежание растрескивания не применяют обжатия более 20 %. Также как и при ковке, желательны частые промежуточные отжиги. Для получения прутков из тория можно использовать сортовые станы, предназначенные для прокатки стали. Необходимо учесть, что торий склонен к значительному уширению; поэтому желательно использовать закрытые, ромбические или квадратные калибры. С помощью волочения удалось получить ториевую проволоку различных диаметров вплоть до 0,08 мм. Основные проблемы и здесь связаны с высокой адгезионностью тория, что вынуждает применять специальные смазки или защитные оболочки. После первичной горячей деформации торий можно легко деформировать в холодную.

Температура рекристаллизации. Температура рекристаллизации тория определяется способом его производства:

Деформация (вытяжка)	Температура рекристаллизации, °С, тория	
	кальциетермического	иодидного
1,25	550—575/650	550—575/700
1,7	540—550/650	520/600
2,5	520/625	510—520/600
5,0	520/625	500/575

Примечание. В числителе приведена температура начала, а в знаменателе — конца рекристаллизации.

Практически для кальциетермического тория в литом и горячедеформированном состоянии рекомендуется часовой отжиг при 750 °С, а в холодноредеформированном состоянии — 640 °С, в результате чего в металле можно получить рекристаллизованную структуру с размером зерна 0,4—0,5 мм. Для иодидного тория рекомендуемые температуры, соответственно, равны 600—700 °С.

Обработка резанием. Торий легко обрабатывается на металлорежущих станках, шлифуется и режется пилой. Однако, вследствие значительного налипания, образования длинной витой стружки и выделения тепла, обработка резанием тория сопровождается интенсивным износом инструмента. Для большинства операций обработки необходимо использовать инструмент из быстрорежущей стали и выполнять требования по геометрии режущей кромки. Если торий имеет оксидную пленку или содержит значительное количество неметаллических включений, может быть использован твердосплавный инструмент. При резке тория на высокопроизводительных механических ножовках во избежание заедания полотна и самопроизвольного выгорания стружки, необходимо применять охлаждение эмульсией. Нарезать резьбу на изделиях из тория лучше всего однопрофильными токарными резцами (при использовании плашек стружка наволакивается на инструмент и рвет резьбу).

Плакирование. Плакируют торий в первую очередь алюминием и цирконием с целью предотвращения его коррозии. Установлено, что наиболее перспективным методом плакирования является нанесение покрытий с помощью обработки давлением. Так, плакирование алюминием осуществляется путем совместной прокатки ториевых и алюминиевых пластин при 260°C с суммарным обжатием до 75 %. Эти условия обеспечивают разрушение пленок на контактных поверхностях листов и образование прочного контакта оболочки с сердечником. Если начальную деформацию вести с малыми обжатиями, может произойти раскрытие пакета; поэтому единичные обжатия в первых пропусках не должны быть меньше 40 %. Прокатку тория, плакированного цирконием, ведут при $650\text{--}815^{\circ}\text{C}$ с суммарным обжатием 87,5 %. После прокатки плакированную полосу подвергают термической обработке при температурах, соответствующих β -области циркония. С целью повышения качества сцепления в этом случае может быть рекомендована прокатка при 980°C в танталовых оболочках. Необходимым условием высокого качества сцепления между оболочкой и сердечником во всех видах плакирования является тщательная подготовка поверхности раздела между торием и плакирующим элементом.

Области применения

Торированные катоды используют в электронных лампах, а оксидоториевые — в магнетронах и мощных генераторных лампах. Добавка 0,8—1,0 % ThO_2 к вольфраму стабилизирует структуру нитей ламп накаливания. Оксид тория ThO_2 используют как огнеупорный материал, для изготовления тиглей, стойких в расплавах химически активных металлов, а также как элемент сопротивления в высокотемпературных печах. Торий и его соединения широко применяют в составе катализаторов окисления в органическом синтезе, для легирования магниевых и других сплавов, а также как присадочный материал при сварке молибдена с целью повышения пластичности шва.

Основное применение торий нашел в качестве ядерного горючего, так как под действием нейтронного облучения природный торий ^{232}Th практически весь превращается в изотоп урана ^{233}U . При работе с торием необходимо соблюдать правила радиационной безопасности.

11.3. ПРОТАКТИНИЙ [1—35, 323, 324]

Общие сведения и методы получения

Протактиний (Pa) — радиоактивный химический элемент, относящийся к актиноидам, блестящий светло-серый металл. Первый изотоп протак-

тиния, точнее, ядерный изомер — короткоживущий ^{234m}Pa с периодом полураспада 1,18 мин был обнаружен в 1913 г. Фаянсом и Герингом в радиоактивном ряду урана — радия. В 1918 г. немецкий радиохимик Ган совместно с австрийским физиком Майтнер и, независимо от них, английские ученые Содди и Кростон получили долгоживущий изотоп ^{231}Pa , относящийся к радиоактивному ряду актиноурана. В этом ряду протактиний является предшественником актиния (изотоп ^{227}Ac образуется при распаде ^{231}Pa), что и отражено в его названии (от грече-

ского *protos* — первый). Протактиний — один из самых малораспространенных элементов. На его долю приходится лишь $1 \cdot 10^{-10}$ массы земной коры. О нахождении и миграции протактиния в биосфере известно очень мало. В морской воде концентрация Pa составляет около 1×10^{-19} г/л; в грунтах его значительно больше. В природе, как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{231}Pa и ^{234}Pa (специальное название последнего «уран-зет», символ UZ), а также ^{234m}Pa (уран-икс-2, UХ₂). Искусственный ^{233}Pa интенсивно аккумулируется растениями и животными. Получают протактиний преимущественно из отходов эфирной очистки урановых концентратов. Методы его выделения представляют собой различные комбинации соосадительных, экстракционных и ионообменных реакций, разрабатываемых для каждого сырьевого материала с учетом его конкретного состава. Необходимо помнить, что изотоп ^{231}Pa очень токсичен. Предельно допустимая концентрация его в воздухе $4 \cdot 10^{-11}$ г/м³. Работают этим изотопом в герметичных боксах со специальной фильтрующей системой.

Физические свойства

Атомный номер 91, атомная масса 231,036 а. е. м, атомный радиус 0,162 нм, ионные радиусы 0,106 нм для Pa^{3+} и 0,091 нм для Pa^{4+} , конфигурация внешних электронных оболочек $5f^2 6d^1 7s^2$. Значения потенциалов ионизации, начиная с 6-го I (эВ): 84; 100; 115; электроотрицательность 1,11—1,2. При низких температурах имеет тетрагональную, а при высоких — о. ц. к. решетку. Известны изотопы протактиния с массовыми числами 224—237 и ядерный изомер ^{234m}Pa . Наиболее устойчив изотоп ^{231}Pa , имеющий период полураспада $3,248 \cdot 10^4$ лет. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $(200 \pm 20) \cdot 10^{-28}$ м². Работа выхода электрона $\phi = 3,3$ эВ. Плотность при 293 К $\rho = 15,4$ Мг/м³. Температура плавления $t_{\text{пл}} = 1575 \pm 20$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}} = 4230$ °С. Удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 63,4$ кДж/(кг·К), удельная теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 1993,7$ кДж/кг·К. Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 11,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Температура полиморфного превращения $t_{\alpha \rightarrow \beta} = 1170$ °С. По твердости протактиний близок к урану. Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 2$ К.

Химические свойства

В соединениях протактиний проявляет степень окисления от +2 до +5, реже +4. В степени окисления +5 атомы протактиния не содержат $5f$ -электронов, поэтому в этом состоянии этот элемент похож не на актиноиды, а на ниобий или тантал. Поверхность металлического протактиния обычно покрыта пленкой оксида PaO. В зависимости от условий окисления могут быть получены PaO₂, Pa₆O₁₄, Pa₂O₅, а также фазы переменного состава. Оксид Pa₂O₅ можно сплавить с кислым сульфатом и с оксидами щелочных и щелочноземельных элементов. В первом слу-

чае он проявляет осивные, а во втором — кислотные свойства. Известны оксигалогениды протактиния, пента- и тетрагалогениды, фторпротактинаты, сульфопротактинаты и оксалаты. Расчетные значения теплот образования $\Delta H_{обр}$ некоторых твердых соединений протактиния:

Соединение	PaF_4	PaCl_4	PaBr_4	PaI_4	PaF_5
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	1925,9—1946,8	1122,1	887,6	602,9	2260,9

Области применения

Большой интерес к протактинию связан с возможным использованием тория для получения атомной энергии. При поглощении ядрами тория ^{232}Th нейтронов образуется изотоп ^{233}Th , который быстро распадается, давая радиоактивный β - ^{233}Pa .

11.4. УРАН [1—35, 323, 328—331]

Общие сведения и методы получения

Уран (U) — радиоактивный химический элемент III группы периодической системы, представитель семейства актиноидов, серебристо-белый блестящий металл, по внешнему виду похожий на сталь. Открыт в 1789 г. немецким химиком Клапротом и назван в честь планеты Уран. В металлическом состоянии получен в 1841 г. французским химиком Пелиго при восстановлении UCl_4 металлическим калием. Длительное время уран представлял интерес только для узкого круга химиков и находил ограниченное применение для производства красок и стекла. Промышленная переработка урановых руд началась в 1898 г. в связи с открытием радиоактивности. Уран — характерный элемент гранитного слоя и осадочной оболочки земной коры, где его содержание $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ (по массе). В кислых изверженных породах содержится $3,5 \cdot 10^{-4} \%$, в основных породах $5 \cdot 10^{-5} \%$, в ультраосновных породах мантии $3 \cdot 10^{-7} \%$. Известно около 100 минералов урана, главным из которых является разновидность уранинита — настуран или урановая смолка, содержащая 40—76 % урана. Все урановые руды по содержанию урана можно разделить на 5 сортов: очень богатые (свыше 1 %), богатые (1—0,5 %), средние (0,5—0,25 %), рядовые (0,25—0,1 %) и бедные (менее 0,1 %). По химическому составу нерудной составляющей среди этих руд различают силикатные (в основном из силикатных минералов), карбонатные (более 10—15 % карбонатных минералов), железоурановые, сульфидные (более 8—10 % сульфидных минералов), каустоболитные (состоящие, в основном, из органического вещества). Химический состав руд имеет решающее значение для выбора способа их переработки. Из силикатных руд уран выщелачивают кислотами, из карбонатных — содовыми растворами, железоурановые (или железокисные) руды подвергают доменной плавке, а каустоболитовые обогащают путем сжигания. В ходе геологической истории содержание урана в земной коре уменьшилось за счет радиоактивного распада, который играет важную роль в энергетике земной коры, являясь существенным источником глубинного тепла. В микроколичествах (10^{-5} — $10^{-8} \%$) уран обнаруживается в тканях растений, животных и человека.

Получают уран из урановых руд, содержащих 0,01—0,015 и даже 0,006—0,008 % урана (США). Руды, практически не обогащают, за исключением ограниченного способа равномерной сортировки, основанной

на γ -излучении радия, всегда сопутствующего урану. В основном, руды выщелачивают растворами серной, иногда азотной кислоты или раствором соды с переводом урана в кислый раствор в виде UO_2SO_4 или комплексных анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, а в содовый раствор — в виде $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Для извлечения и концентрирования урана из растворов и пульп, а также для очистки от примесей применяют сорбцию на ионообменных смолах и экстракцию органическими растворителями. Далее из растворов добавлением щелочи осаждают уранаты аммония или натрия или гидроксид $\text{U}(\text{OH})_4$. Для получения соединений высокой чистоты технические продукты растворяют в азотной кислоте и подвергают аффинажным операциям очистки, конечными продуктами которых является UO_3 или U_3O_8 . Эти оксиды при $650\text{—}800^\circ\text{C}$ восстанавливаются водородом или диссоциированным аммиаком до UO_2 с последующим переводом его в UF_4 обработкой газообразным фтористым водородом при $500\text{—}600^\circ\text{C}$. UF_4 может быть получен также при осаждении кристаллогидрата $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ плавиковой кислотой с последующим обезвоживанием продукта при 460°C в токе водорода. Основным способом получения урана в промышленности является его кальциотермическое или магнитотермическое восстановление с выходом урана в виде слитков массой до 1,5 т. Примерный состав слитков, полученных этим способом: 0,0045 % Fe, 0,001 % Si, 0,003 % C. Металлический уран получают также электролизом в соляных ваннах, содержащих UF_4 , при $800\text{—}1200^\circ\text{C}$. Черновой уран обычно подвергают рафинирующей плавке в графитовых тиглях в высокочастотных вакуумных печах. Очень важным процессом в технологии урана является обогащение его руды изотопом ^{235}U или выделение этого изотопа в чистом виде, так как он является основным ядерным горючим. Осуществляется это методами газовой термодиффузии, центробежным и другими методами, основанными на различии масс ^{235}U и ^{238}U . В процессах разделения уран также используется в виде летучего гексафторида UF_6 . Уран и его соединения радиационно и химически токсичны. Отравления ураном возможны на предприятиях по добыче и переработке уранового сырья и других промышленных объектах, где он используется в технологическом процессе. При попадании в организм уран действует на все органы и ткани, являясь общеклеточным ядом. Предельно допустимая доза при профессиональном облучении 0,05 Дж/(кг·год). В качестве профилактических мероприятий, предупреждающих возможное отравление ураном, могут быть рекомендованы непрерывность технологических процессов, герметичность используемой аппаратуры, предупреждающие загрязнения воздушной среды, очистка сточных вод перед их спуском в водоемы, медицинский контроль, соблюдение гигиенических нормативов содержания урана и его соединений в окружающей среде.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 92, атомная масса 238,029 а. е. м, атомный радиус 0,153 нм, ионный радиус $\text{U}^{3+} = 0,103$; $\text{U}^{4+} = 0,093$; $\text{U}^{5+} = 0,087$; $\text{U}^{6+} = 0,083$ нм, атомный объем $12,50 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Конфигурация внешних элементов оболочек $5f^3 6s^2 6p^6 d^1 7s^2$. Первый потенциал ионизации 6,2 эВ, последующие (с 7-го): 104, 121, 137 и 126 эВ. Уран имеет три аллотропические модификации: α (ромбическая решетка с периодами $a = 0,285$ нм, $b = 0,587$ нм и $c = 0,496$ нм); β (тетрагональная решетка с периодами при 1000 К: $a = 0,108$ нм, $c = 0,566$ нм) и высокотемпературную γ (о. ц. к. с периодом при 1123 К 0,354 нм). Энергия кристаллической решетки $E_{\text{реш}} = 524$ мкДж/кмоль. Природный уран состоит из смеси трех изотопов: ^{238}U с периодом полураспада

4,51·10⁹ лет (его количество 99,2739 %), ²³⁵U с периодом полураспада 7,13·10⁸ лет (0,7024 %) и ²³⁴U с периодом полураспада 2,48·10⁵ лет (0,0057 %). Из 11 искусственных радиоактивных изотопов с массовыми числами от 227 до 240 наиболее долгоживущий ²³³U (период полураспада 1,62·10⁵ лет), получаемый при нейтронном облучении тория. ²³⁵U и ²³⁸U являются родоначальниками двух радиоактивных рядов. Уран — радиоактивный элемент. Ядра ²³⁵U и ²³⁸U делятся спонтанно, а также при захвате как медленных (тепловых) (²³⁵U), так и быстрых (²³⁵U, ²³⁸U) нейтронов с энергией не менее 1 МэВ. ²³⁸U при захвате медленных нейтронов превращается в ²³⁹Pu ядерные свойства которого близки к свойствам ²³⁵U. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов и среднее сечение захвата, полученное для максвелловского спектра нейтронов для различных изотопов урана:

Массовое число	233	234	235	236	238
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, 10 ⁻²⁸ м ²	578±4	97±5	683±3	5,5±0,3	2,71±0,2
Среднее сечение захвата, 10 ⁻²⁸ м ²	12,4±1,4	—	15,2±2,3	—	—

Работа выхода электрона φ=3,3 эВ. Электроотрицательность 1,11—1,2.

Плотность. Плотность ρ урана, вычисленная по данным о величине периодов кристаллической решетки:

T, К . . .	293	298	373	473	573	673	773
Фаза . . .	α	α	α	α	α	α	α
ρ, Мг/м ³ .	19,06	19,05	19,01	18,92	18,82	18,70	18,59
T, К . . .	935	935	973	1000	1045	1045	1073
Фаза . . .	α	β	β	β	β	γ	γ
ρ, Мг/м ³ .	18,37	18,18	18,13	18,11	18,07	17,94	17,91
T, К . . .	1173	1373	t _{пл}	2000	3000	t _{кип}	
Фаза . . .	γ	γ	ж	ж	ж	ж	
ρ, Мг/м ³	17,79	17,56	17,90	17,28	17,25	15,01	

Экспериментально измеренная плотность оказывается ниже теоретической и при комнатной температуре колеблется в пределах 18,7—19,0 Мг/м³.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление ρ поликристаллического урана зависит от степени его чистоты:

ρ, мкОм·м при температуре, К			
остаточное	20,4	77	293
0,00762 (1,6 К)	0,0135	0,079	0,264
0,00955 (3,67 К)	0,016	0,085	0,283
0,0499 (5,2 К)	0,055	0,105	0,295

Температурный коэффициент электрического сопротивления при 293 К α=3,40·10⁻³ К⁻¹. Коэффициент чувствительности электросопротивления $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\rho}$ к давлению гидростатического сжатия ρ при 293 К:

ρ , ГПа	0,0001	1,0	3,0
$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\rho} \cdot 10^{-11}$, Па ⁻¹ .	4,88	4,56	4,10

Электросопротивление α -U анизотропно и, например, при 293 К имеет следующие значения в зависимости от кристаллографического направления $[hkl]$:

$[hkl]$	$[100]$	$[010]$	$[001]$
ρ , МкОм·м . . .	$0,364 \pm 0,036$	$0,251 \pm 0,005$	$0,311 \pm 0,006$

При температуре $0,68 \pm 0,2$ К уран переходит в сверхпроводящее состояние. С повышением гидростатического давления до 0,1 ГПа температура сверхпроводящего перехода возрастает до 2,3 К.

Уран термоэлектрически положительнее относительно меди и платины, однако, температурный коэффициент термопар Cu—U и Pt—U нестабилен. Так, при температуре менее 400 К абсолютный коэффициент т.э.д.с. e , термопары Cu—U колеблется в пределах 4,3—5 мкВ/К. Т.э.д.с. урана сильно зависит от текстуры.

Постоянная Холла урана в интервале температур 293—573 К и магнитных индукций $B=0,5—1,7$ Тл, $R=+0,34 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Уран является слабым парамагнетиком. Его магнитная восприимчивость χ в зависимости от модификации и температуры:

T , К	80	293	288—1193	288—1193
Фаза	α	α	β	γ
$\chi \cdot 10^9$	1,63	1,72	2,02	2,07

Тепловые и термодинамические. Температура плавления урана $t_{пл} = 1133$ °С, температура кипения $t_{кип} = 3862$ °С, характеристическая температура $\theta_D = 200$ К, температура фазовых переходов (по разным данным): $\alpha \rightarrow \beta$ 662—667 °С, $\beta \rightarrow \gamma$ 764—775 °С, теплоты фазовых превращений и соответствующие объемные изменения приведены ниже:

Тип превращения	Удельная теплота превращения, кДж/кг	Энтропия превращения, Дж/(моль·К)	$\Delta V/V$, %
$\alpha \rightarrow \beta$	11,9	3,00—3,05	1,0—1,12
$\beta \rightarrow \gamma$	2,5—19,0	4,52—4,65	0,6—0,7
$\gamma \rightarrow \delta$	$82,7 \pm 3,4$	—	7,6
Парообразование	$1876,9 \pm 1,7$	—	—
Сублимация при 298 К	$2207,6 \pm 44,1$	—	—

Удельная теплоемкость c_p урана в зависимости от температуры:

T , К	c_p , Дж/(кг·К)	T , К	c_p , Дж/(кг·К)	T , К	c_p , Дж/(кг·К)
20	14,2	150	103,6	600	144,9
40	51,8	250	113,15	1000	178,6
80	86,3	400	124,4	1500	160,9

Удельная электронная теплоемкость $c_p^{эл} = [11 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)] \cdot T$. Теплопроводность λ в зависимости от температуры:

$T, \text{ K} \dots \dots$	200	300	400	600
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K}) \dots$	17,8	22,5	26,5	31,8
$T, \text{ K} \dots \dots$	900	1200	1410	1500
$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K}) \dots$	32,4	22,4	13,7	13,8

Температурный коэффициент линейного расширения α поликристаллического изотропного урана в зависимости от температуры:

$T, \text{ K} \dots \dots$	13—423	423—923	933—1043	1053—1383
$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1} \dots$	10,7	19,2	10,9	19,4

Необходимо отметить две особенности термического расширения урана. Первая из них состоит в том, что температурные коэффициенты линейного расширения всех трех модификаций резко анизотропны. Поэтому при изменении температуры форма отдельных кристаллитов стремится к изменениям и возникают значительные внутренние напряжения. Вторая особенность — аномальное изменение коэффициентов термического расширения при температурах ниже 40—50 К, в результате чего при нагреве в области низких температур уран сжимается, а при охлаждении — расширяется. Обе указанные особенности иллюстрируются величиной температурных коэффициентов линейного расширения урана вдоль главных направлений $[hkl]$ для интервала 20—40 К:

Направление	[100]	[010]	[001]	Объемное расширение
$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1} \dots$	−114,6	−18,6	+35,6	−97,6

Молярная энтропия урана при 298 К $s^\circ = 50,2 \text{ Дж}/\text{K}$. Взаимосвязь между давлением насыщенного пара p и температурой, при которой это давление устанавливается:

$T, \text{ K} \dots \dots$	1265	1337	1409	1498	1600
$p, 133,3 \text{ Па} \dots$	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
$T, \text{ K} \dots \dots$	1717	1854	2014	2206	2439
$p, 133,3 \text{ Па} \dots$	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$T, \text{ K} \dots \dots$	2729	3097	3579	3955	
$p, 133,3 \text{ Па} \dots$	1	10	100	760	

Параметры, характеризующие самодиффузию в различных модификациях урана:

Фаза	$T, \text{ K}$	Предэкспоненциальный множитель $D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	Энергия активации, $E, \text{ кДж}/\text{моль}$
γ	1170—1200	$(1,17—2,33) \cdot 10^{-7}$	111,4—119,3
	1170—1380	$(1,0—11,0) \cdot 10^{-9}$	150,7—178,8
β	951—1023	$2,8 \cdot 10^{-7}$	185,1—191,8
	853—923	$2,0 \cdot 10^{-7}$	167,4
α	773—903	$4,5 \cdot 10^{-7}$	176,6—185,5

Параметры взаимной диффузии в уране:

Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	Предэкспоненциальный множитель D_0 , м ² /с	Энергия активации E , кДж/моль	Примечание
Cr	1053—1353	$5,47 \cdot 10^{-7}$	102,7	γ -U
Mn	1053—1353	$1,81 \cdot 10^{-8}$	58,2	γ -U
Fe	1053—1353	$2,65 \cdot 10^{-8}$	50,4	γ -U
Co	1053—1353	$3,51 \cdot 10^{-8}$	52,7	γ -U
Co	964—1036	$1,54 \cdot 10^{-6}$	115	β -U
Ni	1053—1353	$5,36 \cdot 10^{-8}$	65,6	γ -U
Cu	1053—1353	$1,96 \cdot 10^{-7}$	100,7	γ -U
Nb	1053—1353	$4,87 \cdot 10^{-6}$	165,5	γ -U
Au	1058—1343	$4,86 \cdot 10^{-7}$	127,88	γ -U
Sr	1073—1273	$2,38 \cdot 10^{-4}$	196,78	U
La	1123—1363	$1,17 \cdot 10^{-2}$	233,2	U

Важное значение имеет диффузия в уране инертных газов — криптона и ксенона, являющихся продуктами деления. Коэффициенты диффузии D этих газов в уране, облученном до выгорания 0,17 %:

T , К	573	673	773	973	1173
Газ	⁸⁵ Kr	⁸⁵ Kr	¹³⁷ Xe	¹³⁷ Xe	¹³⁷ Xe
$D \cdot 10^{22}$, м ² /с . . .	7	15	$8 \cdot 10^2$	$35 \cdot 10^2$	$800 \cdot 10^2$

Оптические. Спектральный коэффициент излучения урана ϵ_λ в жидком состоянии в вакууме равен 0,82. При температуре плавления и длине волны $\lambda = 0,670$ нм он равен 0,34, в интервале 366—1323 К 0,453, а в интервале 1323—1370 К 0,415. Коэффициент отражения чистой, оптически гладкой поверхности урана при длине волны $\lambda = 0,660$ нм $n_D = 0,735$. Расчетная спектральная эмиссионная способность $0,265 \pm 0,015$.

Механические свойства

Механические свойства урана зависят от вида обработки и чистоты. Ниже приведены механические свойства урана при комнатной температуре при испытаниях на растяжение по разным данным:

Вид обработки	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Литье	340—480	190—280	4—6	10—11
Горячая прокатка в γ -области с быстрым охлаждением	400	250	5—7	—
Закалка слитка из γ -области	600	460	4	6
Закалка слитка из β -области	580	460	4	8
Прокатка при 500 °С с обжатием 50 % (α -прокатка)	710	600	7	3
То же с обжатием 25 %	630	540	9	3
Прокатка при 300 °С с обжатием 25 %	980	—	35	27
Прокатка в α -области, отжиг в γ -области	390	180	5	10

Вид обработки	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Прокатка в α -области, закалка из β -области	580	250	9	12
Прокатка и отжиг в α -области (при 550—600 °С)	600	430	7	4

Таким образом, хотя прочность литого урана невысока, она может быть существенно повышена в результате закалки из β и γ -области, а также за счет деформационного наклепа. Механические свойства урана при растяжении при повышенных температурах существенно зависят от скорости деформации:

t , °С	700	700	700	850	850	850
Скорость деформации, 10^{-4} с^{-1}	43,7	2,9	0,2	43,7	2,9	0,2
σ_B , МПа	196,5	107,0	60,0	126,5	62,2	33,0
δ , %	31,5	42,3	36,7	52,9	68,1	50,5

Твердость α -U при комнатной температуре $HV=1960—2160$ МПа и снижается до 100—140 МПа при 600 °С. При фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ твердость при комнатной температуре возрастает примерно в 3 раза. Изменение ударной вязкости урана KCU при повышении температуры испытания:

t , °С	20	100	200	300	400
a_H , кДж/м ²	1,40	230	400	580	800

Продолжение :

t , °С	500	600	700	800	850
a_H , кДж/м ²	1170	270	200	240	1200

Температура перехода урана из пластичного состояния в хрупкое колеблется в широких пределах — от —196 до 100 °С и существенно зависит от чистоты, скорости деформации, геометрии зерен и т. п. Значения коэффициентов упругости монокристаллов α -U:

	Модули нормальной упругости, ГПа, при		Коэффициенты Пуассона при 298 К	
	298 К	4 К		
C_{11}	214,7	114,3	ν_{12}	0,243
C_{22}	198,6	211,1	ν_{21}	0,177
C_{33}	267,1	286,0	ν_{13}	—0,017
C_{44}	124,4	139,6	ν_{34}	—0,017
C_{55}	73,4	82,0	ν_{23}	0,390
C_{66}	74,3	89,2	ν_{32}	0,548
C_{12}	46,5	28,6		—
C_{13}	21,8	34,7		—
C_{23}	107,9	112,9		—

На основании данных об упругих коэффициентах монокристаллов при комнатной температуре рассчитаны модуль нормальной упругости E (199 ГПа), модуль сдвига G (82,2 ГПа) и коэффициент Пуассона ν (0,2087) полнокристаллического урана. Реальные значения этих коэффициентов зависят от вариантов термопластической обработки и колеблются в пределах 178—215 ГПа для модуля нормальной упругости, 71,4—85,0 ГПа для модуля сдвига и 0,20—0,25 для коэффициента Пуассона. Термический коэффициент модуля нормальной упругости урана равен $-5,6 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Данные о ползучести урана, так же как и другие его свойства, имеют значительный разброс, что связано с особенностями технологии получения материала, его текстурой и чистотой. Ниже приведена ползучесть урана при 300 и 500 °С:

Температура, °С	Обработка	Напряжение, МПа	Деформация при нагрузке, %	Скорость установившейся ползучести $\dot{\epsilon}$, %/с	Суммарная деформация ползучести, %
300	Литье	200	2,00	$6,38 \cdot 10^{-8}$	2,83
	Горячая прокатка	180	0,58	$2,77 \cdot 10^{-8}$	0,81
	Горячая прокатка и закалка из γ -области	180	0,08	$6,94 \cdot 10^{-9}$	0,17
	Прокатка при 500 °С	180	0,19	$8,08 \cdot 10^{-8}$	0,57
	Прокатка при 500 °С, отжиг при 600 °С	180	0,24	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,79
500	Литье	40	0,04	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,87
	Горячая прокатка	40	0,04	$9,7 \cdot 10^{-7}$	2,80
	Горячая прокатка и закалка из γ -области	40	0,08	$3,6 \cdot 10^{-6}$	26,7 (порвался)

Скорость ползучести урана при повышении температуры выше 673 К резко возрастает. Закалка из β - и γ -областей повышает сопротивляемость ползучести. Имеющиеся данные показывают, что предел выносливости урана при знакопеременной нагрузке не зависит от частоты колебаний действующей силы, состава атмосферы испытания и содержания примесей в металле. Деформация урана в α -области повышает предел выносливости, а отжиг — снижает его. Предел выносливости также зависит от направления деформации, в направлении прокатки образцов он выше, чем в поперечном направлении.

Влияние облучения на свойства урана

Использование урана в атомной промышленности и других областях предполагает его облучение. Изотоп ^{233}U имеет малый период распада, так что становятся заметными эффекты самооблучения. Поэтому ниже приводятся некоторые данные по влиянию облучения на свойства урана.

Коэффициент радиационного роста. Под влиянием облучения в реакторе происходит радиационный рост урана. Непосредственной причиной роста, т. е. изменения формы тела при неизменном объеме, является удлинение вдоль направления [010] при сокращении вдоль [100] и практической неизменности размеров вдоль [001]. Склонность урана к радиационному росту характеризуется коэффициентом радиационного роста, представляющим отношение относительного удлинения образца к его относительному выгоранию, т. е. относительному количеству атомов, претерпевших деление под действием облучения. Коэффициент радиа-

ионного роста зависит от температуры облучения, интенсивности деления атомов, характеристики облучаемых образцов, методики замера и т. д., вследствие чего изменяется в широких пределах. Общие закономерности изменения коэффициента радиационного роста:

1. Коэффициент радиационного роста поликристаллических текстурированных образцов урана в деформированном и рекристаллизованном состояниях при -196°C весьма велик. Так при выгорании 10^{-5} этот коэффициент вдоль оси $[010]$ составляет 11 500, однако снижается при температуре 75°C до 1200. Зависимость коэффициента радиационного роста вдоль различных направлений псевдомонокристаллов от температуры облучения:

$[hkl]$	$[010]$	$[010]$	$[010]$	$[010]$	$[100]$
$t, ^{\circ}\text{C}$	-268	-253	-203	277	-253
Коэффициент роста	52 500	47 100	8750	1600	-30 500
$[hkl]$	$[100]$	$[100]$	$[001]$	$[001]$	$[001]$
$t, ^{\circ}\text{C}$	-203	277	-253	-203	-203
Коэффициент роста	-2000	-1600	5000	600	600

2. При низких температурах облучения коэффициент радиационного роста резко зависит от дозы облучения, снижаясь при малых дозах.

3. Коэффициент радиационного роста резко возрастает при увеличении степени холодной деформации, приводящей к созданию текстуры $[010]$. В металле, прокатанном при более высоких температурах, радиационный рост уменьшается и может даже стать отрицательным.

4. Фазовая перекристаллизация α -U путем нагрева до области β или γ -фазы понижает коэффициент радиационного роста до 15—20 за счет устранения преимущественной ориентировки.

5. Измельчение зерна урана не снижает коэффициента радиационного роста, если не меняется текстура образца. Однако при этом улучшается качество поверхности за счет устранения «жеванности», т. е. местного складкообразования как результата неравномерного роста зерен.

Изменение свойств облученного урана. Под действием облучения при 100 — 200°C происходит резкое, в 50 — 100 раз, ускорение ползучести, значительно ускоряется релаксация внутренних напряжений, возрастает удельное электрическое сопротивление. Ниже приведен коэффициент пропорциональности K между величиной прироста удельного электросопротивления урана и выгоранием:

Уран	$K \cdot 10^7$ при температуре облучения, $^{\circ}\text{C}$		
	-268,5	-253	-196
Электролитический холоднодеформированный	56	12,5	—
Технической чистоты, холоднодеформированный	—	—	6,0
Электролитический, отожженный в α -области	17—20	13,0	2,9
Электролитический, закаленный из β -области	35	—	—
Электролитический, отожженный в γ -области	250	—	—
Технической чистоты, отожженный в γ -области	—	—	5,5

Влияние облучения и отжига после облучения на механические свойства урана:

Выгорание, % (ат.)	t , °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходный	—	680	265	19

Облучение

0,018	150	510—590	380—420	0,7—0,8
0,031	150	530—650	490—650	0,5—0,8
0,075	150	620	530—580	0,5
0,072	300—400	550	320	0,4

Отжиг после облучения (100 ч)

0,018	400	530	340	1,6
0,031	400	560	400	1,1
0,075	400	580	450	0,8
0,075	600	610	360	1,2
0,075	700	380	330	0,8

Таким образом, облучение существенно снижает прочностные, а особенно пластические свойства урана, тогда как предел текучести возрастает. Циклическая термическая обработка в интервале 227—527 °C предварительно облученных образцов снижает предел прочности при одновременном уменьшении плотности, так как при циклической термической обработке предварительно облученного урана в нем возникают и развиваются трещины. Повышенные значения предела текучести урана сохраняются до 450 °C, а низкие значения удлинения — до 650 °C. При облучении дозами 10^{20} — 10^{23} нейтрон/м² наблюдается 10 %-ное повышение твердости урана. Облучение также способствует выравниванию состава сплава (радиационная диффузия) и растворению избыточных, особенно мелкодисперсных выделений. Под действием облучения происходит разупрочнение упорядоченных сплавов и аморфизация интерметаллических соединений урана.

Распухание под действием облучения. Распухание урана под действием облучения происходит в связи с образованием продуктов деления, главным образом криптона (4 %) и ксенона (35 %). Увеличение объема составляет для α -U примерно 2,3 при выгорании 10 % атомов урана. Размер и количество пузырьков газов — продуктов деления, образующихся в уране под облучением:

Температура облучения, °C	415	520	620	715
Выгорание, % (ат.)	0,15	0,11	0,19	0,08
Количество пузырьков в 1 см ³ , 10^{14}	70	15	4	2,5
Средний размер пузырьков, нм	5	8—15	10—30	10—30
Увеличение объема за счет пузырьков, %	0,03	0,29	0,32	0,14

Увеличение объема, связанное с возникновением пузырьков, невелико и достигает насыщения при выгорании 0,05—0,1 % (ат). При более высоком выгорании [для температуры облучения 600 °C более 0,3 % (ат)] наблюдается резкое искажение формы и большие локальные увеличения объема, достигающие 100 %. Это так называемое разрушающее распухание или распухание второго рода, связанное с коалесценцией газовых пор, развитием и расширением трещин при выходе из них газа. Известны факты распухания облученного при низких температурах урана в процессе последующих отжигов при более высоких температурах. Распухание этого типа можно уменьшить кратковременным отжигом металла в β -области. Нагрев облученного урана сопровождается выделением криптона и ксенона, коэффициенты диффузии которых приведены в разд. 9.4 и 9.5. Выделение этих газов, особенно криптона, подчиняется законам диффузии только при сравнительно низких температурах, а при высоких температурах, порядка 1250 °C идет очень быстро.

Химические свойства

Проявляет степень окисления от +3 до +6, наиболее часто +6. Нормальный электродный потенциал реакции $U + 2H_2O - 6e \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+$, $\varphi_0 = -0,82$ В, а реакции $U - 3e \rightleftharpoons U^{3+}$, $\varphi_0 = -1,7$ В.

Окислительно-восстановительный потенциал реакции $U^{3+} \rightarrow U^{4+} + e$ в кислых растворах равен $-0,61$ В. Теплота образования $\Delta H_{обр}$ и энтропия s основных ионов урана при 298 К:

Степень окисления	U ³⁺	U ⁴⁺	UO ₂ ²⁺
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	513,3 ± 12,5	612,5 ± 12,6	1046,7 ± 8,4
s , Дж/(моль · К)	146,5	339,1 ± 29,3	83,7 ± 20,9

Уран растворяется в соляной и азотной кислотах и слабо — в концентрированной плавиковой кислоте. Для иона U⁶⁺ характерно образование иона уранила UO₂²⁺, соли которого окрашены в желтый цвет и хорошо растворимы в воде и минеральных кислотах. Соли U⁴⁺ окрашены в зеленый цвет и менее растворимы. Ион уранила чрезвычайно способен к комплексообразованию в водных растворах с органическими и неорганическими веществами. Наиболее важны для технологии карбонатные, сульфатные, фторидные, фосфатные и другие комплексы. Известно большое количество уранидов — солей не выделенной в чистом виде урановой кислоты — состав которых меняется в зависимости от условий получения. Ураниды плохо растворяются в воде.

При температуре 70 °C на поверхности урана в воде образуется пленка оксида (IV), оказывающая защитное действие. При температуре 100 °C уран медленно реагирует с водой, образуя O₂ и H₂. Еще более энергично эта реакция протекает с водяным паром при 200—250 °C.

Теплота образования некоторых соединений урана с галогенами:

Соединение	UF ₃	UCl ₃	UBr ₃
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	1469,6—1494,7	893,9 ± 8,4	721,4 ± 8,4
Соединение	UI ₃	UF ₄	UCl ₄
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	478,1 ± 8,4	1894 ± 20,9	1019,9 ± 2,5
Соединение	UI ₄	UF ₅	UCl ₅ UF ₆
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	509,1 ± 4,19	2057,8 ± 25,1	1094,8 ± ± 8,4 2188,0 ± ± 1,67

Наиболее активно уран реагирует с фтором. Тетрафторид UF_4 , имеющий вид зеленых игольчатых кристаллов, малорастворимых в воде, образуется при $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Вторым практически важным соединением является гексафторид UF_6 — белое кристаллическое вещество, возгорающееся без плавления при $56,4^\circ\text{C}$.

С серой уран образует ряд соединений, важнейшее из которых US является ядерным горючим. Теплота образования US $\Delta H_{обр} = 342,1 \pm \pm 20,9$ кДж/моль.

Уран взаимодействует с водородом уже при комнатной температуре, образуя гидрид UH_3 . Теплота образования этого гидрида $\Delta H_{обр} = 127,1 \pm 0,12$ кДж/моль. Растворимость водорода в технически чистом уране в значительной степени определяется содержанием примесей, которые насыщаются водородом в первую очередь.

При температурах $450\text{--}650^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении уран с азотом образуют нитрид U_4N_7 . Повышение давления в этом же температурном интервале приводит к образованию UN , U_2N_3 и UN_2 . Наибольший интерес в качестве ядерного топлива вызывает мононитрид, теплота образования которого $\Delta H_{обр} = 285,5$ кДж/моль. Реакция образования мононитрида наиболее интенсивно протекает при 800°C . Растворимость азота в уране при температуре плавления примерно $10^{-3}\%$ (по массе), а при температурах $427\text{--}927^\circ\text{C}$ — порядка $10^{-4}\%$ (по массе).

Сплавы системы $U\text{--}C$, содержащие менее $4,8\%$ (по массе) углерода, состоят из монокарбида UC и урана. При низких содержаниях углерода в системе образуется эвтектика при $1116,6^\circ\text{C}$ и $0,98\%$ (ат.) C . Растворимость углерода в γ -фазе при эвтектической температуре $0,3\%$ (ат.), но снижается с температурой до $0,09\%$ (ат.). Растворимость в β -фазе меньше $1 \cdot 10^{-3}$, а в α -фазе — меньше $3 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе). Помимо UC уран с углеродом образует карбиды UC_2 и UC_3 . Теплота образования некоторых карбидов урана при 298 K :

Соединение	$UC_{0,96}$	$UC_{0,996}$	$UC_{1,032}$	$UC_{1,90}$
$-\Delta H_{обр}$, кДж/моль	$87,9 \pm 4,19$	$97,5 \pm 3,8$	$96,3 \pm 4,19$	$88,3 \pm 5,86$

Уран активно взаимодействует с кислородом. В порошкообразном состоянии он пирофорен и горит ярким пламенем. Оксидная пленка на уране образуется при вылеживании на воздухе при комнатной температуре и имеет состав UO_2 . При окислении урана на воздухе при температуре выше $260\text{--}400^\circ\text{C}$ слои по толщине окалины располагаются в последовательности:



Энергия активации окисления урана сухим воздухом ниже 400°C равна в среднем $75,4$ кДж/моль, а выше этой температуры $19,3$ кДж/моль. Помимо указанных, уран дает оксиды U_3O_8 , UO_3 и U_2O_5 . Оксид урана (IV) при высоких температурах имеет широкую область гомогенности от $UO_{1,6}$ до $U_{2,27}$. Теплота образования важнейших оксидов урана:

Соединение	UO_2	U_4O_9	U_3O_7	U_3O_8
$-\Delta H_{обр}$, кДж/моль	$1084,8$	$4515,0$	$3412\text{--}3437$	$3576,4$

Растворимость кислорода в уране при температурах $1132, 1400, 2000^\circ\text{C}$ составляет $0,05; 0,10; 0,40\%$ (ат.) соответственно.

По степени взаимодействия с ураном все металлы можно разделить на две группы. В первую входят элементы с малой растворимостью во всех трех фазах урана (Be, Fe, Si, Ta, Cr и др.). Вторая группа включает элементы с высокой растворимостью в γ -фазе, причем Nb, Zr, Ti, Ru и Ni полностью растворимы, а Mo, V, Re и др. имеют растворимость более 10% (ат.). Наибольшее практическое значение имеют двойные и

тройные сплавы урана с молибденом, цирконием, алюминием, ниобием и хромом. Введение около 3 % (по массе) Мо позволяет полностью избежать образования β -фазы. В сплавах, содержащих 7 % (по массе) Мо, легко фиксируется метастабильная при комнатной температуре γ -фаза, имеющая о. ц. к. решетку, а соответственно и изотропные свойства. Добавки 1—2 % (по массе) Zr приводят к значительному упрочнению урана и снижению скорости ползучести, а добавки 1,5—2,0 % (по массе) Nb повышают радиационную стойкость сплавов урана.

Технологические свойства

Получение слитков урана. Известны многочисленные способы получения слитков металлического урана восстановлением или электролизом. Наибольшее распространение получили кальциетермический и особенно магниетермический методы восстановления тетрафорида урана. Эти процессы проводятся в специальных реакторах — бомбах. При магниетермическом способе внутрь реактора помещают графитовые тигли с загруженными прессованными брикетами из UF_4 и магниевой стружки. При кальциетермическом способе тигель изготовляют из фторида кальция, а брикеты — из UF_4 и кальциевой стружки. Из загруженных реакторов удаляют воздух, затем их промывают аргоном и проводят восстановление, помещая реактор в печь (магниетермический способ) или возбуждая реакцию специальным запалом (кальциетермический способ). В настоящее время освоена технология получения магниетермическим способом крупногабаритных (диаметр 450 мм) слитков урана массой до 2 т. Это позволяет во многих случаях исключить последующий переплав металла в печах. Последний производится с целью утилизации стружковых отходов урана, увеличения массы слитков и очистки от примесей. Для выплавки урановых слитков применяют главным образом плавку под флюсом, индукционную или дуговую плавку с плавящимся и неплавящимся электродами, а также электроннолучевой переплав. Плавка под флюсом служит для укрупнения слитка, который при этом способе производства может достигать 10 т, другие способы плавки позволяют получить уран повышенной чистоты.

Литье. Помимо получения крупногабаритных слитков, поступающих на обработку давлением, разработана технология получения литьем урановых сердечников ТВЭЛов. Литьем получают цилиндры диаметром 29, 10 и даже 4,0 мм и длиной до 450 мм. При отливке стержней столь малого диаметра для повышения жидкотекучести урана применяют перегрев жидкой ванны на 473—573 К. Макрослитки отливают в изложницы, которые изготовляют из графита и чугуна. Размеры изложниц обычно увеличивают по сравнению с размерами слитка (из-за усадки) для диаметра на 1,8, а для длины на 2,2 %.

Обработка давлением. Отливки диаметром 400—450 мм обычно подвергают ковке или прессованию (экструзией), а дальнейшую их обработку можно проводить всеми методами. Ковку отливок проводят как правило на прессах. Температура нагрева 635—640 °С, температура концаковки 527 °С. Нагрев и подогревы производят в соляных ваннах. Это позволяет добиться быстрого нагрева и прогрева заготовок, снизить потери на окисление и использовать соляную рубашку в качестве смазки. Продолжительность нагрева заготовки диаметром 450 мм составляет 3 ч, диаметром 175 мм — 45 мин. Ковку на молотах не применяют по соображениям техники безопасности из-за разбрызгивания соляного покрытия. Ковку ведут, сначала осаживая слиток вдоль его ося для разрушения первичной литой структуры, а затем в перпендикулярном на-

правлении от концов к центру, чтобы избежать растрескивания по торцам. При прессовании слитков различают γ - и α -прессование, причем γ -прессование ведут при очень высокой (947—1037 °С) температуре с достаточно большой скоростью движения прессштемпеля (не менее 40 мм/мин) и с применением мер против захлаживания (подогрев инструмента и теплоизоляция). В итоге сопротивления деформации сплава настолько малы, что прессование можно вести с очень высокими вытяжками, коэффициент вытяжки составляет порядка 125. Это резко увеличивает производительность, позволяет применять многоочковые матрицы, а также получать конечные заготовки из слитков без промежуточных операций. Кроме того, при прессовании без смазки загрязненные поверхностные слои остаются в прессостатке. Недостатком γ -прессования является изменение размеров полученных с его помощью прутков вследствие распухания. Поэтому при производстве методом прессования сердечников твэлов применяют α -прессование с последующей β -термообработкой для устранения изгиба и роста текстурированного урана. α -прессование проводится при температуре 632—637 °С. Исходные заготовки имеют диаметр 170—180 мм и длину 530 мм. Коэффициент вытяжки в этом процессе не более 22—25, а скорость движения прессштемпеля не выше 6—6,5 мм/с. Угол захода матрицы 90°. Время от выноса заготовки из печи подогрева до начала прессования не более 1 мин, так же, как и время процесса. Перспективно применение медных оболочек. Константы прессования урана: в режиме γ -прессования (при 870 °С) 45 МПа, в режиме α -прессования (при 590 °С) 280 МПа. При прокатке заготовок практически отсутствует проблема схватывания металла с рабочим инструментом. Поэтому в отдельных случаях можно отказаться от подогрева заготовок в соляных ваннах и заменить его нагревом в аргоне и даже на воздухе. При этом необходимо принимать во внимание возможности значительного загрязнения поверхностных слоев оксидами, даже при использовании аргона с небольшими примесями кислорода. Кроме того, возможно возгорание урана, если подогрев ведут до 600 °С. Технологичность урана при прокатке в зависимости от температуры изменяется немонотонно. В интервалах температур 500—640 °С и 767—1000 °С допустимы единичные обжатия до 80 %; при 300—500 °С они составляют 50—75 %; β -U удается прокатать с обжатиями до 30 %. Наиболее опасны с точки зрения разрушения температуры, близкие к температурам фазовых переходов. Поэтому необходимо тщательно контролировать скорость прокатки, превышение которой может привести к разогреву металла, фазовым переходам и разрушению. Так, скорость α -прокатки не должна превышать 1,3 м/с. Наряду со скоростью, необходимо следить за окислением, ибо развитие этого процесса также сопровождается повышением температуры. Прокатка урана при 600 °С и выше называется горячей, так как полученные при этой температуре заготовки имеют рекристаллизованную структуру. Теплую прокатку ведут при 200—400 °С. Большое распространение при производстве урановых заготовок получила сортовая прокатка, а также прокатка труб и листов. Разработана технология получения урановой фольги толщиной 25 мкм и менее. При этом горячую прокатку ведут до толщины 1,5—2,0 мм, после чего следует холодная прокатка с промежуточными отжигами. Иногда применяют прокатку порошковых заготовок урана и вакуумную прокатку. Волочение урана связано со значительными технологическими трудностями, особенно при больших диаметрах прутка порядка 25—50 мм. Прутки меньшего диаметра можно подвергнуть холодному волочению. Его следует осуществлять с небольшими обжатиями, частыми промежуточными отжигами с использованием в качестве смазки коллоидно-графитового препарата с различными наполнителями. Параметры волочения урановых прутков и проволоки:

Единичное обжатие, %	5,5	13,0	28,0	34,0
Напряжение волочения, МПа	14,0	24,0	38,0	39,4
Коэффициент запаса напряжения волочения	6,0	3,7	2,5	2,4
Коэффициент трения	0,20	0,22	0,25	0,25

Для получения заготовок урана диаметром от 0,25 до 100 мм можно применять ротационную ковку. Прутки диаметром 20 мм и меньше куют при 25 °С; при большем диаметре прутков их подогревают до 200—300 °С. Единичные обжатия 15—25 %, суммарное обжатие может достигать 90 %; однако, во избежание образования волокнистых структур, после 50—60 % обжатия следует отжиг. Глубокую вытяжку урана проводят при температуре порядка 250 °С. При теплой вытяжке уран выдерживает деформации порядка 40—50 %. Наилучшими смазками для этого процесса является смесь коллоидного графита с маслом. Давление прижима 4,9—7,7 МПа. При вытяжке резиной листов толщиной 0,75—2,5 мм напряженне равно 21—42 МПа.

Термическая обработка. Вид термической обработки зависит от назначения изделия и стадии технологического процесса. Сердечники твэлов обычно подвергают β -закалке для создания мелкозернистой квазиизотропной структуры. При изготовлении листов и проволоки используют отжиги для уменьшения наклепа и получения мелкозернистой рекристаллизованной структуры. β -термообработка заключается в нагреве урана до температур образования β -фазы, выдержке для обеспечения полноты $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и охлаждения до температур нижней области α -фазы. Рекомендуются проводить закалку сразу после окончания $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, чтобы избежать роста зерна. Однако на практике это время немного увеличивают, чтобы выровнять состав сплава и улучшить структуру при последующем охлаждении. Благодаря увеличению анизотропии, которым сопровождается $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение, решетка урана во время β -закалки испытывает сильную деформацию. Поэтому β -закаленный уран обычно отжигают при 500—580 °С для снятия напряжений. β -закалка является стандартным способом получения необходимых структуры и свойств сердечников твэлов. Для выравнивания режимов β -закалки необходимо ограничивать время пребывания изделий на воздухе при переносе их в закалочную среду и контролировать скорость охлаждения образца в закалочном баке. Если β -закалке подвергают изделия после α -деформации, основная задача β -закалки — снять текстуру. При термической обработке литых заготовок основная задача β -закалки — измельчение зерна.

Сварка. Сварка урана имеет ряд особенностей, связанных с его высокой окисляемостью, большой жидкотекучестью и низким поверхностным натяжением (1070 мН/м при температуре плавления). Сварку необходимо проводить в защитной атмосфере, желательно в нижнем положении электрода. Обязательна тщательная зачистка свариваемых поверхностей, причем сварку надо начинать не позже, чем через 30 мин после зачистки. Предпочтительно применение неплавящегося электрода из торированного вольфрама. В качестве защитного газа можно использовать гелий, аргон или их смеси. Для получения качественных сварных швов необходимо освобождать защитные газы от влаги, регулировать скорость подачи газа к поверхности (примерно 1,7 м³/ч) и применять специальные устройства для сварки

Пайка. Сведения о наиболее часто применяемых для пайки урана припоях приведены ниже:

Состав припоя, % (по массе)	Температура плавления, °С	Температура пайки, °С	Прочность соединения внахлестку на срез, МПа
Вi—17Sn—26In	78,9	78,9	0,1141
Sn—50In	115,6	126,7	0,0557
Sn—32,3Cd	177,0	177,0	0,0799

Обычно уран предварительно покрывают цинком. Паять уран с цинковым покрытием можно обычным свинцово-оловянным припоем. Наилучшие результаты при пайке дает ультразвуковой паяльник. Его звуковая активность способствует измельчению оксидов на поверхности урана, так что смачивание припоем осуществляется без использования флюса или покрытия.

Обработка резанием. Особенности обработки урана резанием связаны с его высокой налипаемостью на рабочие поверхности инструмента и быстрой наклепываемостью. Кроме того, уран токсичен и пирофорен. Поэтому при его обработке резанием необходимо выдерживать некоторые общие рекомендации. Предотвращение коробления, получение гладкой поверхности детали и увеличение стойкости инструмента достигается при мощном потоке охлаждающей жидкости (≥ 38 л/мин). Наилучшие результаты при точении урана дают резцы, армированные карбидными пластинками с полированными рабочими поверхностями для уменьшения налипания. Для фрезерования желательно использовать фрезы с карбидными зубьями, а для строжки — резцы с карбидными пластинками. Малые отверстия сверлят сверлами с твердосплавными пластинками, а для больших отверстий можно использовать быстрорежущие сверла. Образующуюся при всех операциях стружку необходимо держать под слоем охлаждающей жидкости или быстро смывать в бак с водой. Нарезание резьб в уране облегчается при применении в качестве смазок дисульфида молибдена или ацетилсалициловой кислоты. При ручном нарезании резьбы рекомендуется подогреть детали до 150°C . При бесцентровом шлифовании урана наилучшие результаты дают круги из остеклованного карбида кремния.

Прочие вопросы технологии. Обезжиривание урана с поверхности наилучшим образом осуществляется паром с трихлорэтиленом при $82\text{—}85^\circ\text{C}$ в течение $60\text{—}90$ с. Для травления поверхности как правило применяют 50 %-ную азотную кислоту или смесь ортофосфорной и азотной кислот, для электрополировки — серную кислоту с оксидом хрома. Покрытия на уран наносят электролитическим или химическим способом, а также методом погружения, путем заливки в изложницы, облицованные изнутри металлом покрытия.

Области применения

Металлический уран используют, главным образом, в ядерных реакторах, производящих плутоний и электроэнергию. Одним из примеров применения природного урана является его использование в твэлах магниевых реакторов, предназначенных для производства энергии, накопления плутония и форсирования стронтия быстрых реакторов. Обогащенный изотопом ^{235}U материал можно использовать в зоне воспроизводства быстрых реакторов, а также применять в качестве защитного материала против γ - и рентгеновского излучения. Уран можно применять в качестве геттера в вакуумных трубках, электродного материала в вы-

соко- и низковольтных выпрямителях, источниках ультрафиолетового излучения в электрических дугах. ^{235}U является источником энергии в ядерном оружии.

11.5. НЕПТУНИЙ [1—35, 323, 324]

Общие сведения и методы получения

Нептуний (Np) — искусственно полученный радиоактивный элемент семейства актиноидов. Представляет собой сравнительно мягкий металл с серебристым блеском. Открыт в 1940 г. американскими учеными Макмилланом и Эйблсоном, которые нашли, что изотоп урана ^{239}U , образующийся при облучении ^{238}U нейтронами, быстро распадается, испуская β -частицу и превращается в изотоп элемента с атомным номером 93. Название элемента происходит от названия планеты Нептун. Ничтожные количества элемента в виде ^{237}Np и ^{239}Np найдены в ураниовых рудах, где эти изотопы образуются непрерывно за счет ядерных реакций с нейтронами. Весомые количества ^{237}Np образуются в качестве побочного продукта при производстве плутония в ядерных реакторах. Металлический нептуний получают восстановлением фторида NpF_4 кальцием при нагревании в инертной среде.

Физические свойства

Атомный номер 93, атомная масса 237,048 а. е. м, атомный радиус 0,150 нм, ионные радиусы 0,102 нм для (Np^{3+}) и 0,088 нм для (Np^{4+}), конфигурация внешних электронных оболочек $5f^4 6s^2 6d^1 7s^2$. Потенциал ионизации нептуния I (эВ): 5,9; 11,7; 22,0. Атомный радиус нептуния 0,150 нм, ионный радиус Np^{3+} 0,102 нм, Np^{4+} 0,088 нм.

Известны α , β и γ -модификации нептуния, α -Np имеет ромбоэдрическую решетку с периодами $a=0,473$ нм, $b=0,49$ нм и $c=0,367$ нм; решетка β -Np тетрагональная с периодами $a=0,49$ нм и $c=0,339$ нм, а решетка γ -Np — о. ц. к. с периодом 0,353 нм. К настоящему времени известны 15 изотопов нептуния; самый долгоживущий ^{237}Np , испускающий α -лучи, с периодом полураспада $2,14 \cdot 10^6$ лет. В исследовательских работах широко используется β -радиоактивный изотоп ^{239}Np с периодом полураспада 2,346 сут. Изотоп ^{237}Np в результате ряда последовательных превращений дает стабильный изотоп ^{209}Bi . Цепочку этих превращений называют радиоактивным рядом нептуния. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет для ^{237}Np $(170 \pm 5) \cdot 10^{-28}$ м². Электроотрицательность 1,11—1,2.

Плотность нептуния ρ в зависимости от типа его кристаллической решетки:

Модификация	α	β	γ
T , К	293	586	873
ρ , Мг/м ³	20,45	19,46	18,0

Температура плавления нептуния $t_{\text{пл}}=637$ °С, температура кипения $t_{\text{кип}}=3900$ °С, температуры полиморфных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ 280 °С и $\beta \rightarrow \gamma$ 577 °С. Удельная теплота сублимации $\Delta H=1666,9$ кДж/кг. Теплопроводность нептуния при 300 К $\lambda=7,7$ Вт/(м·К). Температурный коэффициент термического расширения: α -Np $\alpha=4,1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при 273 К; изменение объема при плавлении 4,5 %. Чистый нептуний — ковкий и сравнительно мягкий металл.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления +3, +4, +5, +6, +7, но наиболее часто +5.

По химическим свойствам нептуний во многом сходен с ураном и плутонием. В образовании его химических связей участвуют $5f$, $6d$ и $7s$ электроны. В растворах солей нептуний образует ионы Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ , а также NpO_2^{2+} и NpO_5^{3-} .

Теплота $\Delta H_{обр}$ и энтропия s образования различных ионов нептуния при 298 К:

Ион	Np^{3+}	Np^{4+}	NpO_2^+	NpO_2^{2+}
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль . .	$528,3 \pm 0,8$	$553,9 \pm 1,3$	$978,0$	$860,4$
s , Дж/(моль·К) . .	$-129,8$	$-326,6$	$-26 \pm 8,4$	—

Наиболее устойчив из них ион NpO_2^+ . Ионы нептуния склонны к гидролизу и комплексообразованию. Из соединений четырехвалентного нептуния наиболее изучены оксид (IV) NpO_2 — коричневый кристаллический порошок, нерастворимый в кислотах, кроме смеси серной кислоты с броматом калия, и гидроксид $Np(OH)_4 \cdot nH_2O$ — легко растворимая в кислотах студенистая зеленовато-серая масса. Гидроксид нептуния получается при осаждении солей Np^{4+} аммиаком и используется для получения солей нептуния. Теплоты образования $\Delta H_{обр}$ некоторых простых соединений нептуния:

Соединение	NpF_3	$NpCl_3$	$NpBr_3$	NpI_3	NpF_4
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль . .	$1507,2 \pm 8,4$	$904,3 \pm$ $\pm 4,2$	$728,5 \pm$ $\pm 4,2$	$502,4 \pm$ $\pm 4,2$	$1791,9$
Соединение	$NpCl_4$	$NpBr_4$	$NpOCl_2$	NpO_2	
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль . .	$986,8 \pm 1,2$	$772,5 \pm 2,1$	$1028,3 \pm$ $\pm 1,2$	$1074,7 \pm$ $\pm 2,5$	

Нептуний легко образует сплавы с плутонием и ураном, а также заметно растворим в жидком кадмии. Получены его сплавы с алюминием, бериллием, марганцем, металлами семейства железа и платины. Помимо кислорода, нептуний легко вступает в реакции с водородом, азотом, серой и другими элементами. При комнатной температуре реакции с кислородом и азотом протекают очень медленно, а в соляной кислоте нептуний полностью растворяется лишь при наличии фторсиликат-ионов.

Области применения

Нептуний используют, в основном, для исследовательских целей. Изотоп ^{237}Np используют для получения изотопа ^{238}Pu , который применяют в космических исследованиях и микроэнергетике.

11.6. ПЛУТОНИЙ [1—35, 323, 331]

Общие сведения и методы получения

Плутоний (Pu) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов, при обычных условиях блестящий белый металл. Открыт в 1940—1941 г. американскими учеными Сиборгом,

Макмилланом, Кеинеди и Валем, получившими изотоп ^{238}Pu в результате облучения урана ядрами тяжелого изотопа водорода — дейтронами. Назван в честь планеты Плутон. Период полураспада всех изотопов плутония много меньше возраста земли и поэтому весь первичный плутоний, существовавший на планете в период ее формирования, полностью распался. Однако, ничтожные количества плутония ^{239}Pu постоянно образуются при β -распаде ^{239}Np , поэтому следы плутония обнаружены в урановых рудах.

В СССР первые опыты по получению ^{239}Pu были начаты в 1943—1944 гг., а в 1945 г. плутоний был уже выделен из облученного нейтронами урана. В 1949 г. начал работу первый в СССР завод по радиохимическому выделению плутония. Промышленное производство ^{239}Pu основано на взаимодействии ядер ^{238}Pu с нейтронами в ядерных реакторах. Последующее отделение плутония от урана, нептуния и их высокорадиоактивных продуктов деления осуществляют радиохимическими методами: соосаждением, экстракцией, ионным обменом и др. Металлический плутоний обычно получают восстановлением фторидов PuF_2 , PuF_4 или оксида PuO_2 парами бария, кальция или лития. Большое количество плутония ^{239}Pu получают в урановых ядерных реакторах.

Плутоний накапливается в морских организмах. Наземные растения усваивают плутоний, главным образом, через корневую систему и накапливают его до 0,01 % своей массы. В организме человека наиболее токсичный ^{239}Pu вызывает нарушение кроветворения, остеосаркомы и рак легких.

С 70 годов XX века доля плутония в радиоактивном заражении атмосферы возрастает.

Основная опасность при обработке плутония состоит в возможности попадания мелких частиц металла внутрь организма при дыхании. Установлен допустимый размер этих частиц, равный 0,6 мкг, что эквивалентно примерно 0,04 мкКи. Ввиду такой высокой токсичности плутония, все операции, при которых может образовываться пыль или выделяться пары, должны проводиться в закрытой аппаратуре. При работе с плутонием следует использовать защитные мероприятия, применяемые в бактериологических лабораториях. К сожалению до настоящего времени имеется мало обезвреживающих процедур и нет способа достаточно надежной очистки. Это заставляет или предупреждать распространение загрязнений тщательностью и аккуратностью при работе, или вести очистку с помощью комплексообразователей или сильных кислот.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 94. Имеет изотопы с массовыми числами от 232 до 246. Наиболее долгоживущий α -радиоактивный изотоп ^{244}Pu с периодом полураспада $7,5 \cdot 10^7$ лет. Наиболее практически важный ^{239}Pu имеет период полураспада 24360 лет. В пыли, собранной после взрывов термоядерных бомб, обнаружены следы изотопов ^{247}Pu и ^{255}Pu . Атомный радиус плутония 0,162 нм, ионный радиус Pu^{3+} 0,100, а Pu^{4+} 0,090 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек $5d^{10}5f^66s^26p^67s^2$. Электроотрицательность 1,11—1,2. Плутоний имеет шесть аллотропических модификаций, из которых α , β и γ обладают сложной кристаллической структурой с ярко выраженными связями ковалентного характера:

Фаза	Тип решетки и пространственная группа	Температура, °С	Периоды элементарной ячейки, 10 ⁻¹ нм			
			a	b	c	β°
α	Простая моноклинная, P2 ₁ /m	21	0,6183	0,4822	1,0963	101,79
β	Моноклинная объемноцентрированная, I2/m	190	0,9284	1,0463	0,7859	92,13
γ	Гранецентрированная ромбическая Fddd	235	0,3159	0,5768	1,0112	—
δ	Гранецентрированная кубическая Fm3m	320	0,46371	—	—	—
η	Объемноцентрированная тетрагональная I4/mmm	465	0,334	—	0,444	—
ε	Объемноцентрированная кубическая Im3m	490	0,36361	—	—	—

Атомные радиусы различных модификаций плутония при 298 К и при температурах их существования:

Фаза	α	β	γ	δ	η	ε
T, К	298	366	508	593	738	763
Атомный радиус, нм	0,158	0,160	0,1601	0,1640	0,1638	0,1622
Радиус при 298 К, нм	0,158	0,159	0,1589	0,1644	0,1644	0,1594

Эффективное поперечное сечение тепловых нейтронов для различных изотопов плутония:

Массовое число	238	239	240	241	242
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, 10 ⁻²⁸ м ²	403±10	1028±13	287±7	1400±80	18,6±0,8

Среднее сечение захвата ²³⁹Pu, полученное экспериментально для максвелловского спектра распределения нейтронов, равно (12,1±1,7) × 10⁻²⁶ м².

Плотность. Расчетная плотность ρ плутония при 293 К в зависимости от модификации:

Фаза	α	β	γ	δ	η	ε
ρ, Мг/м ³	19,86	17,70	17,14	15,92	16,00	16,51

Экспериментальное значение плотности твердого плутония при температуре плавления ρ = 16,24 Мг/м³. Плотность жидкого плутония достаточно точно подсчитывается по уравнению ρ = (17,63 - 1,52 · 10⁻³t) ± ± 0,04, где t — температура, измеряемая в °С.

Электрические и магнитные. Удельное электрическое сопротивление различных фаз плутония и их температурный коэффициент электрического сопротивления:

Фаза	T, K	ρ , мкОм·м	$\alpha \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹
α	26	0,648	+18,405 (26—50 K) и -0,418 (126—273 K)
α	50	1,280	
α	100	1,569	
α	150	1,535	
α	273	1,4645	—
α	376	1,414	—
β	420	1,085	-0,62
γ	505	1,078	-0,50
δ	625	1,004	+0,72
η	735	1,021	+4,43

Абсолютный коэффициент т. э. д. с. плутония ϵ в зависимости от температуры и модификации по данным различных источников:

Фаза	T, K	ϵ , мкВ/К	
		среднее значение	разброс по разным данным
α	20	1,75	1,5—2,0
α	100	9,8	8,2—11,5
α	300	11,5	7,0—15,5
β	400	9,1	7,0—10,7
γ	500	8,4	7,4—9,4
δ	600	3,0	2,3—3,7
η	725	2,3	—
ϵ	800	3,5	3,2—3,8

Постоянная Холла α -Pu, стабилизированного 3,4 % (ат) Al, и δ -Pu:

T, K	77	293
$R \cdot 10^{10}$, м ³ /Кл:		
α -Pu	-0,95±0,06	0,69±0,05
δ -Pu	1,62±0,15	0,11±0,1

Удельная магнитная восприимчивость χ различных фаз плутония при различных температурах:

Фаза	α	α	β	β	β	γ	γ
T, K	273	393	405	413	483	497	503
$\chi \cdot 10^9$	2,28	2,41	2,31	2,52	2,47	2,23	2,41
Фаза	γ	δ	δ	δ	η	ϵ	ϵ
T, K	573	603	631	703	723	753	853
$\chi \cdot 10^9$	2,40	2,35	2,13	2,33	2,223	2,41	2,34

Тепловые и термодинамические. Температура плавления плутония $t_{пл} = 639,7$ °C, температура кипения $t_{кип} = 3235$ °C, температуры, теплоты ΔH и энтропии s фазовых превращений:

Тип превращения	$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \delta$	$\delta \rightarrow \eta$	$\eta \rightarrow \epsilon$	$\epsilon \rightarrow \zeta$
t, °C	122	205	318	452	476	639,7
ΔH , кДж/кг	15,4	2,74	2,54	0,16	7,62	11,59
s, Дж/(моль·К)	9,50	1,38	1,04	0,04	2,47	3,09

Объем плутония при плавлении уменьшается на 2,5 %. Удельная теплоемкость c_p плутония в зависимости от температуры:

T, K	c_p Дж/(кг·К)	T, K	c_p Дж/(кг·К)	T, K	c_p Дж/(кг·К)
260	135,2	503	147,5	773	143,4
320	147,5	543	151,6	873	143,4
340	151,6	600	155,7	923	168,0
413	139,3	650	155,7	948	172,1
153	143,4	700	155,7		

Теплопроводность λ плутония при разных температурах:

T, K	100	200	300	400	500	600	800	1000
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	4,1	4,65	5,23	5,80	6,40	6,93	8,2	9,30

Зависимость среднего температурного коэффициента теплового расширения от температуры:

Температурный интервал, К	123—373	403—473	473—573	593—773	773—813	813—
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	42,4	20,9	60,0	-15,4	-27,5	36,4

Представленные данные показывают, что в интервале 593—813 К плутоний, в отличие от других элементов, сжимается

Давление пара плутония (Па) в диапазоне температур 1393—1373 К с точностью $\pm 5\%$ может быть подсчитано по формуле

$$p = \{ - [(17,587 \pm 7,3) / T] + 7,895 \pm 0,047 \} \cdot 133,322,$$

где T — температура в градусах К.

Параметры самодиффузии различных фаз плутония:

Фаза	δ	ϵ	ϵ
Температурный интервал, К	623—713	773—885	790—850
Предэкспоненциальный множитель $D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Энергия активации $E, \text{кДж}/\text{моль}$	99,6	77,4	$65,7 \pm 4,2$

Имеются данные по диффузии алюминия в плутоний. При температуре 623—790 К он может быть рассчитан по значениям предэкспоненциального множителя $D_0 = 2,25 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ и энергии активации $E = 106,5 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Механические свойства

Литой плутоний чистотой 99,8—99,96 % имеет при комнатной температуре $\sigma_b = 300—530 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 210—315 \text{ МПа}$. Твердость по Виккерсу составляет $HV = 2454—2748 \text{ МПа}$, микротвердость $\alpha\text{-Pu}$ и $H_{\mu} = 2200—3000 \text{ МПа}$, а $\beta\text{-Pu}$ 2700—3250 МПа. Предел текучести $\alpha\text{-Pu}$ при сжатии $\sigma_{0,2}^c$ примерно вдвое выше соответствующих значений при растяжении и составляет порядка 1200 МПа. Относительное удлинение δ плутония при комнатной температуре невелико и составляет 0,5—0,6 % при 273 К и 1,0 % при 100 °С, однако при более высоких температурах быстро возрастает. При 180 °С плутоний обнаруживает эффект сверхпластичности:

его удлинение составляет 500 % и выше. Однако температурная область этого эффекта довольно узка и уже при 190 °С удлинение падает до 300 %. Прочностные свойства α и β -Pu очень чувствительны к температуре. Так при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ превращения σ_b составляет всего 90 МПа, т. е. снижается в 3—5 раз по сравнению с комнатной температурой, а при 190 °С он составляет всего 20 МПа. Упругие свойства (модуль нормальной упругости E , модуль сдвига G , коэффициент Пуассона ν и модуль объемного сжатия K) плутония в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	Фаза	$E, \text{ГПа}$	$G, \text{ГПа}$	ν	$K, \text{ГПа}$
-170	α	122	51	0,20	67,7
-80		112,4	47	0,20	62,6
20		98,4	42,7	0,16	48,4
60		93,5	40,8	0,15	44,5
100		87,2	38,3	0,14	40,5
140	β	41,5	16,1	0,29	32,9
170		39,2	15,5	0,27	28,5
200		37,8	14,9	0,27	27,3
220	γ	37,1	15,0	0,24	23,8
260		34,7	13,8	0,25	23,1
300		32,2	10,7	0,25	21,5
330	δ	17,5	6,1	0,43	41,5
380		17,2	5,9	0,45	56,9
430		16,8	5,7	0,42	34,4

Сжимаемость плутония, определенная при комнатной температуре, для адиабатического процесса $\kappa = (1,84-2,14) \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, а для изотермического процесса $\kappa = (1,91-2,35) \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Данных о влиянии термической обработки на свойства высокотемпературных фаз плутония практически нет. По-видимому, термообработка оказывает слабое влияние. Однако скорость установившейся ползучести β -фазы, по крайней мере, на два порядка выше в том случае, если эта фаза получена из низкотемпературной α , а не из высокотемпературной γ -фазы плутония.

Химические свойства

В соединениях проявляет степень окисления от +2 до +7, наиболее часто +4.

В соответствии с основными валентностями плутония его ионы в растворе существуют в четырех состояниях окисления: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ (валентность +5) и PuO_2^{2+} (+6). Нормальный электродный потенциал $\varphi_0 = -2,07 \text{ В}$; окислительно-восстановительный потенциал двух реакций окисления плутония в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	63	64	25	35,2	45,1	45,2
Потенциал реакции $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}, \text{В}$	-0,95	—	-0,97	-0,98	-0,99	—
Потенциал реакции $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{6+}, \text{В}$	—	-1,03	-1,024	-1,02	—	-1,015

Значения термодинамических функций образования ионов плутония в различных кислотных средах:

Реакция	$Pu^0 \rightarrow Pu^{3+}$	$Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+}$	$Pu^0 \rightarrow Pu^{4+}$
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	—(593,7—594,1)	57,1—60,0	—(537,2—540,1)
s , Дж/(моль·К)	—25,1	—(113,0—126,4)	—154,9
Реакция	$Pu^{3+} \rightarrow PuO_2^+$	$PuO_2^+ \rightarrow PuO_2^{2+}$	
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	326,6—328,2	95,9—96,3	
s , Дж/(моль·К)	100,5—106,3	24,7	

Ионы плутония дают характерное окрашивание водных растворов: Pu^{3+} — синее, Pu^{4+} — от желтого до коричневого, PuO_2^+ — красно-фиолетовое, PuO_2^{2+} — розовато-коричневое. Все ионы могут находиться в растворе одновременно в равновесии. Ионы плутония всех степеней склонны к гидролизу и комплексообразованию. Наиболее устойчивый из гидроксидов — $Pu(OH)_4$ — бледно-зеленая студенистая масса. При ее взаимодействии с кислотами образуются различные растворимые соли плутония — сульфаты, нитраты, перхлораты и т. п. При прокаливании нитрата $Pu(NO_3)_4$ или сульфата $Pu(SO_4)_2$ образуется диоксид (IV) PuO_2 — желтовато-коричневый кристаллический порошок.

Плутоний активно взаимодействует с галогенами, особенно со фтором. Теплота образования $\Delta H_{обр}$ некоторых галогенидов плутония

Соединение	PuF_3	$PuCl_3$	$PuBr_3$	PuI_3	PuF_4	PuF_6
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	$1553 \pm 12,6$	$960,4 \pm 3,3$	$785,9 \pm 4,19$	$544,3 \pm 12,6$	$1779 \pm 33,5$	$1800 \pm 33,5$

К настоящему времени получены сульфаты трех и четырехвалентного плутония.

Гидриды PuH_2 и PuH_3 образуются непосредственным соединением плутония и водорода как правило при температурах порядка 100—200 °С. Гидриды могут также образовываться в результате коррозии металлического плутония во влажном воздухе. Реакция «плутоний—водород» представляет интерес как метод получения порошкового плутония, так как порошок гидроксида, приготовленный в результате взаимодействия водорода с массивным металлом, разлагается в вакууме при 400 °С с образованием мелкодисперсного металлического порошка.

С кислородом плутоний образует много соединений, включая двойные оксиды, пероксиды, гидроксиды и ряд более сложных оксидов, в которых плутоний присутствует вместе с другими металлическими элементами. Теплота $\Delta H_{обр}$ и энтропия s образования некоторых оксидов плутония при 298 К:

Соединение	Pu_2O_3	Pu_2O_3	$PuO_{1,61}$
Тип структуры	Гексагональная	о. ц. к.	о. ц. к.
ΔH , кДж/моль	$1711 \pm 12,6$	$1727,4 \pm 20,9$	$895 \pm 6,2$
s , Дж/(моль·К)	$142,3 \pm 20,9$	$144,0 \pm 12,6$	$80,4 \pm 10,5$

Помимо указанных, известны оксиды PuO , PuO_2 и фаза переменного состава Pu_2O_3 — Pu_4O_7 . Плутоний быстро окисляется при нагревании на воздухе, пирофорен; растворимость кислорода в твердом плутонии ничтожна.

Установлено существование только одного нитрида плутония PuN . Теплота его образования по разным данным колеблется в пределах 293,9—299,3 кДж/моль.

Добавки углерода практически не влияют на температуры полиморфных превращений плутония, что свидетельствует о его ничтожной рас-

растворимости. Установлено существование четырех карбидов плутония, причем PuC и Pu_2C_3 обнаружены в литых сплавах, а Pu_3C_2 и PuC_2 — только после соответствующей термообработки. Теплота образования $\Delta H_{обр}$ некоторых карбидов плутония:

Соединение	$PuC_{0,7}$	$PuC_{0,87}$	$PuC_{0,878}$	$PuC_{1,5}$
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	16,7	51,9	$47,7 \pm 2,8$	102,1

Несмотря на большое количество известных к настоящему времени двойных и более сложных диаграмм состояния плутония с другими металлами, общие принципы их классификации до сих пор не сформулированы. Известно, однако, что растворимость второго элемента в двойных системах с плутонием весьма мала или ничтожна. Наибольшую растворимость имеют элементы в δ -Pu. Растворимость в ней алюминия составляет примерно 11,0 % (ат.), галлия 12,5 % (ат.), циркония — до 70 % (ат.). Хорошо растворяются в δ -фазе Sc, Dy, Er и Lu. Растворимость циркония в γ -Pu равна 2—3 % (ат.), а в β -Pu 3 % (ат.). В ϵ -Pu растворяются Zr, Al, Ti, Zn, U в количестве более 5 % (ат.), а в α -Pu — только нептуий (>5 %). Легированные алюминием, галлием и железом сплавы плутония имеют промышленное значение.

Плутоний — наиболее химически активный металл актиноидной группы; он подвергается заметному разрушению на воздухе. Свежеочищенный плутоний, по цвету похожий на никель, быстро темнеет и окрашивается цветами побежалости, а если находится достаточно долго в агрессивных условиях, покрывается порошковым налетом PuO_2 оливково-зеленого цвета. В сухом воздухе массивный плутоний относительно инертен, и его можно сравнительно легко хранить и обрабатывать. Наилучшей атмосферой для хранения и обработки плутония является свободно циркулирующий сухой воздух. Попытки хранить металл в закрытом сосуде или уменьшить доступ кислорода приводят только к ускорению коррозии за счет взаимодействия с небольшим количеством влаги. Вероятность такого взаимодействия возрастает и при хранении металла в инертном газе. Снижение температуры также способствует возрастанию скорости коррозии из-за повышения относительной влажности. При низкотемпературной коррозии повышение влажности более вредно, чем повышение температуры. Для снижения склонности плутония к низкотемпературной коррозии, помимо покрытий, следует рекомендовать его легирование Al и Ga. Для повышения сопротивляемости высокотемпературной коррозии эффективно легирование Se. Концентрированная азотная кислота пассивирует плутоний, но растворяет PuO_2 .

Технологические свойства

Несмотря на относительно низкую пластичность α -Pu, его можно подвергать различным видам холодной деформации, включая прокатку и волочение. Сообщается в частности о том, что литой α -Pu можно прокатать при комнатной температуре до суммарной степени обжатия 90 %. Более надежными, однако, следует считать сообщения, когда прокатка слитков начиналась с температур, соответствующих β -области и только заканчивалась при комнатной температуре. Отличительной особенностью обработки плутония являются низкие скорости деформации. Деформированный таким образом металл не имеет признаков значительного наклепа: его твердость возрастает слабо, а уширения рентгеновских линий практически не наблюдается. В деформированном плутонии имеют место явная текстура и отчетливая рекристаллизация. Рентгенографически показано, что зерно плутония растет при нагреве уже до 120 °С. Термическая обработка плутония ограничена связанным с $\beta \rightarrow \alpha$ -превращением изменением объема на 9 %, низкой температурой превращения

и низкой пластичностью α -Pu. В результате совместного действия этих факторов количество микротрещин в металле значительно возрастает, что приводит к существенному снижению плотности. Высококачественным считается плутоний, имеющий плотность, равную 99 % теоретической. Так гидростатическое сжатие α -Pu под давлением до 60 МПа при 90 °С приводит к возрастанию плотности всего на 0,25 % выше теоретической и видимо связано, главным образом, с превращением остаточных фаз. Гидростатическое сжатие при 180 °С с последующим охлаждением под давлением до температур образования α -фазы приводит к возрастанию плотности уже на 0,5 % и более. Количество трещин, возникающих в результате $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, зависит от качества металла, его массы и скорости охлаждения. Сниженные скорости превращения и увеличение размеров образцов способствует более интенсивному трещинообразованию. В то же время развитие микротрещин не наблюдалось, когда превращение $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ происходило в процессе непрерывного охлаждения. Максимальное трещинообразование наблюдается в результате $\gamma \rightarrow \beta$ -превращения и последующей закалки до отрицательных температур.

Режимы термической обработки влияют также на размер зерна плутония. Повышение скорости охлаждения и повышение температуры нагрева под закалку приводят к резкому измельчению зерна. Необходимо, однако, иметь в виду, что мелкозернистый плутоний чрезвычайно хрупок. При проведении различных работ с плутонием следует принимать во внимание его исключительно высокую пирофорность при нагреве до 470—520 °С. Для снижения пирофорности плутония его следует легировать δ -стабилизаторами, в первую очередь, алюминием и кремнием.

Области применения

Плутоний ^{239}Pu используют в атомных реакторах. Энергия, освобождающаяся при расщеплении 1 г ^{239}Pu эквивалентна теплоте, выделяющейся при сгорании 4000 кг угля, т. е. ^{239}Pu — эффективный источник атомной энергии. Изотоп ^{238}Pu применяют для изготовления атомных электрических батареек, срок службы которых достигает 5 и более лет. Такие батарейки применяют, например, в генераторах тока, стимулирующих работу сердца.

11.7. АМЕРИЦИЙ [1—35, 323, 324]

Общие сведения и методы получения

Америций (Am) находится в 3-й группе VII периода Периодической системы элементов. Этот искусственно полученный радиоактивный элемент относится к актиноидам. Элементарный америций — металл серебристого цвета, синтезирован в конце 1944 — начале 1945 г. американскими учеными Сиборгом, Джеймсом, Морганом и Гиорсо в результате облучения плутония ^{239}Pu нейтронами. Название получил от слова «Америка» по аналогии с гомологом америция в ряду лантаноидов — европием, который занимает в ряду лантаноидов то же место, что америций в ряду актиноидов. Для извлечения америция из отработанного ядерного горючего используют соосаждение с солями лантана, хроматографические и экстракционные методы.

Физические свойства

Атомный номер 95, атомная масса 243 а. е. м., атомный радиус 0,184 нм, ионный радиус Am^{3+} 0,100 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек америция $5f^7 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$.

В зависимости от температуры америций существует в трех модификациях. При комнатной температуре устойчива α -модификация с двойной г. п. у. структурой, подобной структуре α -La с периодами $a = 0,345$ нм и $c = 1,124$ нм. При температуре 600°C устойчива фаза с г. ц. к. решеткой и периодом 0,489 нм. Определенных данных о третьей модификации пока нет. Предполагается, что она имеет о. ц. к. решетку. Потенциалы ионизации америция I (эВ): 5,5; 10,9; 23,9. Электроотрицательность 1,11—1,2.

Стабильных изотопов америций не имеет. Известны изотопы с массовыми числами 237—246 и ядерные изометры ^{242m}Am , ^{244m}Am , а также делящиеся ядерные изомеры $^{238mf}\text{Am}$, $^{240mf}\text{Am}$, $^{242mf}\text{Am}$, $^{244mf}\text{Am}$, быстрый радиоактивный распад которых (с периодами полураспада от 60 мкс до 14 мс) протекает путем спонтанного деления. Наиболее долгоживущий (период полураспада 7370 лет) изотоп ^{243}Am α -радиоактивен; его получение в миллиграммовых количествах связано с большими трудностями и было осуществлено только после 1960 г. Другой изотоп ^{241}Am , также претерпевающий α -распад с периодом полураспада 435 лет, образуется как побочный продукт в атомных реакторах из ^{239}Pu и может быть выделен из отработанного ядерного горючего в количествах, доступных для взвешивания.

Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для различных изотопов америция:

Массовое число	241	242	243
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 10^{-23} м ²	630 ± 35	8000 ± 1000	115

Плотность америция при нормальных условиях 13,671 Мг/м³.

Температура плавления америция $t_{\text{пл}} = 850^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 2610^\circ\text{C}$, теплота испарения при температуре кипения $\Delta H_{\text{исп}} = 981,9$ кДж/кг, температурный коэффициент линейного расширения при 293 К: вдоль оси a $\alpha = (7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, вдоль оси c $\alpha = (6,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Химические свойства

Проявляет степень окисления +3, +4, +5, +6, но особенно часто +3. Переменная валентность америция объясняется тем, что энергия связи $5f$ и $6d$ электронов с ядром оказывается весьма близкой, так что $5f$ -электроны становятся валентными.

Теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ различных ионов америция с учетом гидролиза в водном растворе:

Ион	Am^{3+}	Am^{4+}	AmO_2^+	AmO_2^{2+}
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	$679,5 \pm 12,5$	$488,2 \pm 25,1$	$869,6 \pm 12,1$	$715 \pm 11,3$

Почти все исследования по химии америция выполнены с использованием изотопа ^{241}Am . Под действием собственного α -излучения твердые соединения америция светятся в темноте. Америций — первый актиноид, для которого устойчива степень окисления +3. Растворы трехвалентного америция окрашены в серо-розовый цвет. Для 4-валентного америция известны твердые соединения AmO_2 , AmF_4 и KAmF_5 . В водной

среде Am^{4+} существует только как комплексный фторидный ион; в других условиях он быстро восстанавливается водой до 3-валентного иона.

Теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ некоторых простых соединений америция при 298 К:

Соединение	AmF_3	AmCl_3	AmB_3	AmI_3
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	1649,5	$1043,3 \pm 12,6$	845,7	611,3
Соединение	AmOCl		AmF_4	AmO_2
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	$1011,1 \pm 12,6$		1674,7	$1004,4 \pm 12,6$

При окислении иона Am^{3+} в слабо щелочной среде можно получить 5-валентный америций в виде иона AmO_2^+ . В сильно кислых растворах желтый ион AmO_2^{2+} распадается на Am^{3+} и желто-коричневый ион 6-валентного америция AmO_2^{2+} . Последний образуется также при окислении кислых растворов AmO_2^+ или при действии на Am^{3+} некоторых сильных окислителей. Как $^{241}\text{AmO}_2^+$, так и $^{241}\text{AmO}_2^{2+}$ в водных растворах энергично восстанавливаются под действием собственного сильного α -излучения. Металлический америций гораздо более электроположителен, чем уран, нептуний или плутоний, и может быть получен только при действии сильных восстановителей на его безводные соединения при высокой температуре. Наилучшие восстановители — барий и лантан. Подобно другим актиноидам, америций энергично реагирует с газообразным водородом.

Области применения

В смеси с бериллием ^{241}Am применяют для изготовления нейтронных источников. Этот изотоп служит также исходным материалом для получения в реакторах трансурановых элементов с высшими атомными номерами. Около 36 % α -распадов этого изотопа сопровождается γ -излучением с энергией около 60 кэВ, которое используют для многих измерительных и калибровочных приборов.

11.8. КЮРИЙ [1—35, 323]

Общие сведения и методы получения

Кюрий (См) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов, блестящий серебристый металл. В природе не встречается. Первый его изотоп $^{242}\text{См}$ был получен в 1944 г. американскими учеными Сиборгом, Джеймсом и Гиорсо по ядерной реакции, в которой ^{239}Pu облучали α -частицами. Назван в честь Кюри и Склодовской-Кюри — основателей науки о радиоактивности. В атомных реакторах некоторые изотопы кюрия, например $^{242}\text{См}$, $^{244}\text{См}$ можно накопить в килограммовых количествах за счет длительного облучения нейтронами плутония или урана. От других актиноидов кюрий можно отделить ионообменными методами.

Свойства и области применения

Атомный номер 96, атомная масса 247 а. е. м, конфигурация внешних электронных оболочек $5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$.

Потенциалы ионизации I (эВ): 6,1; 11,9; 21. Электроотрицательность 1,11—1,2. Металлический кюрий существует в двух модификациях: при комнатной температуре он имеет двойную г. п. у. решетку с периодами

$a=0,34\pm 0,01$ нм и $c=1,193\pm 0,002$ нм, при высокой температуре — г.ц.к. решетку с периодом 0,504 нм. Известен ряд изотопов кюрия, из которых самый долгоживущий ^{247}Cm имеет период полураспада $1,64\cdot 10^7$ лет. Периоды полураспада других изотопов кюрия:

Массовое число	242	243	244	245	246	248
Период полураспада, годы	16,5 сут	35	18	$2\cdot 10^4$	$6,6\cdot 10^3$	$4,2\cdot 10^5$

Эффективное сечение захвата тепловых нейтронов составляет для $^{243}\text{Cm}(500\pm 30)\cdot 10^{-23}$ м². Плотность кюрия $\rho=19,2$ Мг/м³. Температура плавления $t_{пл}=1340$ °С. Удельная теплота испарения $\Delta H_{исп}=1508$ кДж/кг.

В соединениях проявляет степень окисления +4 и +3, причем наиболее часто +3. Получены соединения трехвалентного (Cm_2O_3 , CmCl_2 др.) и четырехвалентного (CmC_2 , CmF_4) кюрия. Теплота растворения твердого кюрия в солянокислых растворах, протекающего с образованием иона Cm^{3+} , составляет 587 кДж/моль. Теплота образования хлорида трехвалентного кюрия CmCl_3 равна $\Delta H_{обр}=-947\pm 5,02$ кДж/моль. Сильное выделение тепла в препаратах кюрия, обусловленное его радиоактивным распадом, дает возможность использовать изотопы ^{242}Cm , ^{244}Cm и другие для создания малогабаритных источников электрического тока. Срок непрерывной работы таких источников достигает нескольких месяцев. Изотопы ^{246}Cm и ^{248}Cm используют при синтезе далеких трансурановых элементов с помощью ускоренных многозарядных ионов.

11.9. БЕРКЛИЙ [1—35, 323]

Общие сведения и методы получения

Берклий (Bk) — искусственно полученный в конце 1949 г. американскими учеными Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом радиоактивный химический элемент, относящийся к актиноидам. Впервые берклий получен в результате облучения на циклотроне оксида америция $^{241}\text{Am}_2\text{O}_3$; однако известно, что изотоп ^{249}Bk образуется также при многократном облучении нейтронами плутония или урана в атомном реакторе. Из облученного плутония американские ученые Каннингем и Томпсон в 1958 г. впервые выделили берклий в количестве, доступном для взвешивания (0,4 мкг). Элемент назван в честь города Беркли (Калифорния, США), где были проведены многочисленные опыты по синтезу и исследованию актиноидов, в том числе и самого берклия.

Химическую идентификацию берклия проводят методом ионообменной хроматографии.

Свойства и области применения

Атомный номер 97, атомная масса 247 а.е.м, строение внешних электронных оболочек $5f^86s^26p^6d^17s^2$. Металлический берклий имеет две модификации: г.ц.к с периодом $a=0,4997\pm 0,000$ нм и двойную г.п.у., подобную структуре α -La, с периодами $a=0,341$ нм и $c=1,107$ нм. Потенциалы ионизации I (эВ): 6,7; 12,4; 20,8. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы с массовыми числами 243—250 и ядерный изомер ^{248m}Bk . Наиболее долгоживущие изотопы: ^{247}Bk (период полураспада 1380 ± 250 лет; испускает α -частицы), ^{249}Bk (период полураспада 314 сут; испускает более 99 % β -частиц и $2,2\cdot 10^{-3}$ % α -частиц). Температура плавления берклия 987 °С.

Наиболее часто проявляет степень окисления +3, возможна я +4. Химические свойства берклия изучены очень слабо. В макроколичествах получен оксид (IV) $^{249}\text{BkO}_2$. Исследования, выполненные с индикаторными количествами берклия, показали, что 3-валентный берклиий сильными окислителями может быть переведен в состояние окисления +4. Изотопы берклия применяют для исследовательских работ в области ядерной физики.

11.10. КАЛИФОРНИЙ [1—35, 323]

Общие сведения и методы получения

Калифорний (Cf) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов. Впервые получен в 1950 г. американскими учеными Томпсоном, Гиорсо, Стритом и Сиборгом в виде изотопа ^{245}Cf , который образовывался в результате облучения мишени из ^{242}Cm ускоренными α -частицами. Назван по месту открытия (штат Калифорния, США). Ряд изотопов калифорния с массовыми числами 249—252 получают в массовых количествах в ядерных реакторах при длительном облучении плутония нейтронами.

Свойства и области применения

Атомный номер 98, атомная масса 257 а. е. м., расчетное значение ионного радиуса Cf^{3+} 0,0915 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек изолированного атома $5f^9 6s^2 6p^6 d^1 7s^2$. Потенциалы ионизации атома I (эВ): 6,7; 12,5; 21,6. Металлический калифорний существует в двух модификациях: г. ц. к. с периодом $a=0,574$ нм и г. п. у. с периодами $a=0,399$ и $c=0,689$ нм. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы с массовыми числами 242—256. Из них относительно устойчивы и могут быть получены в макроколичествах ^{249}Cf (период полураспада 470 лет), ^{250}Cf (период полураспада 10 лет), ^{251}Cf (700 лет) и ^{252}Cf (2,2 года). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для изотопа ^{249}Cf составляет $(900 \pm 400) \cdot 10^{-28}$ м². Температура плавления калифорния $t_{\text{пл}}=900$ °С.

Наиболее типична степень окисления +3, менее типична +2. Первые твердые соединения калифорния, имеющие формулы $^{249}\text{Cf}_2\text{O}_3$ и $^{249}\text{CfOCl}$, получены в 1958 г. К настоящему времени получены хлориды, фториды, бромиды, иодиды и другие соединения, в которых калифорний проявляет различную валентность.

Препараты ^{252}Cf могут быть использованы как источники нейтронов. Этот изотоп в 3 % случаев испытывает спонтанное деление, сопровождающееся испусканием нейтронов. 1 мг изотопов испускает $2,2 \cdot 10^9$ нейтронов в секунду, что позволяет создавать очень компактные и мощные источники.

11.11. ЭЙНШТЕЙНИЙ [1—35, 323]

Общие сведения и методы получения

Эйнштейний (Es) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов. Из трансурановых элементов он открыт седьмым, идентифицирован группой американских ученых во главе с Гиорсо в 1952 г. и назван в честь выдающегося физика Альберта Эйнштейна. Обнаруженный изотоп ^{253}Es с периодом полураспада 20,5 сут образовался при β -распаде ^{253}U и дочерних изотопов. В свою очередь, ^{253}U образовался в результате преимущественного и последо-

материала захвата 15-и нейтронов ядрами ^{236}U . Эйнштейний может быть получен восстановлением фторида EsF_3 литием.

Свойства и области применения

Атомный номер 99, атомная масса 254 а. е. м, строение наружных оболочек изолированного атома $5f^{14}6s^26p^6d^07s^2$; ионный радиус Es^{3+} 0,098 нм. Потенциалы ионизации I (эВ): 6,8; 12,6; 22,1. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы с массовыми числами от 243 до 256. Изучать эйнштейний можно используя макроколичества изотопов ^{253}Es (период полураспада 20,5 сут), ^{254}Es (276 сут) и ^{255}Es (38,3 сут). Эти изотопы получают путем облучения нейтронами образцов более легких элементов. Возможности получения эйнштейния ограничены, так как для получения эйнштейния требуется много последовательных реакций захвата нейтронов и, соответственно, длительное время пребывания образцов в реакторе с большой плотностью нейтронного потока.

До сих пор основные исследования эйнштейния проведены с наиболее доступным короткоживущим изотопом ^{253}Es , однако, возможно получение и изотопа ^{254}Es .

Кристаллический эйнштейний имеет г. ц. к. решетку. Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет для ^{254}Es $(2700 \pm 600) \cdot 10^{-28}$ м². Температура плавления эйнштейния $t_{\text{пл}} = 860$ °С. В соединениях проявляет степень окисления +3, но может проявлять и +2. Восстановительный потенциал реакции $\text{Es}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Es}^{2+}$ относительно нормального водородного потенциала составляет 0,2 В. В обычном водном растворе Es присутствует в виде иона Es^{3+} и окрашивает раствор в зеленый цвет. Синтезированы и изучены некоторые соединения эйнштейния, такие как Es_2O_3 , EsCl_3 , EsOCl , EsBr_2 , EsBr_3 , EsI_2 , EsI_3 .

Мишени из изотопа ^{253}Es используют для синтеза более тяжелых трансураниевых элементов.

11.12. ФЕРМИЙ [1—35, 323]

Фермий (Fm) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов. Впервые идентифицирован американским ученым Гиорсо в 1953 г. в виде изотопа ^{255}Fm с периодом полураспада 20,1 ч. Изотоп был продуктом β -распада ^{255}U , образовавшегося в результате последовательного захвата 17 нейтронов ядрами ^{238}U . Назван в честь итальянского физика Ферми, внесшего большой вклад в развитие современной теоретической и экспериментальной физики.

Атомный номер 100, атомная масса 257 а. е. м, ионный радиус Fm^{3+} 0,097 нм. Электронное строение наружных оболочек атома $5f^{12}6s^26p^6d^07s^2$. Степень окисления: +2 и, наиболее часто встречающаяся +3. Потенциалы ионизации I (эВ): 6,7; 12,5; 22,5. Стабильных изотопов не имеет. Известно существование изотопов с массовыми числами от 244 до 258. В заметном количестве изотопы пока не выделены, и поэтому все исследования проводили с его бесконечно малыми концентрациями. Установлено, что наиболее устойчив изотоп ^{257}Fm (период полураспада 100,5 сут); однако, получение его в ядерных реакторах, несмотря на большую плотность нейтронного потока, крайне ограничено, поскольку требует множества последовательных операций захвата нейтронов. Помимо уже упоминавшегося изотопа ^{254}Fm , есть сведения о существовании спонтанно делящегося изотопа ^{259}Fm с периодом полураспада 1,5 с. Восстановительный потенциал реакции $\text{Fm}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fm}^{2+}$ относительно нормального водородного потенциала равен $1,1 \pm 0,2$ В.

Мишени изотопа ^{257}Fm используют в исследовательских работах в области ядерной физики, в частности, для синтеза и изучения свойств более тяжелых изотопов фермия.

11.13. МЕНДЕЛЕВИЙ [1—35, 323]

Менделевий (Md) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов. Назван в честь великого русского ученого Менделеева. Первые атомы менделевия синтезировали в 1955 г. американские ученые Гиорсо, Харви, Чоппин, Томпсон и Сиборг, которые облучали ядра изотопа эйнштейния сильно разогнанными α -частицами. При этом протекала ядерная реакция $^{253}\text{Es}(\alpha, n)^{256}\text{Md}$. Учеными Объединенного института ядерных исследований в Дубне в 1962 г. для химических исследований были получены сотни атомов менделевия по реакции $^{233}\text{U}(^{22}\text{Ne}, p^{3n})^{256}\text{Md}$.

Атомный номер 101, атомная масса 258 а. е. м. Электронное строение внешних оболочек изолированного атома $5f^{13}6s^26p^66d^07s^2$. Ионный радиус Md^{3+} 0,096 нм. Потенциалы ионизации I (эВ): 6,4; 12,0; 23,1. Как и другие тяжелые актиноиды, менделевий способен в растворах проявлять степень окисления +3. Кроме того известны степени окисления +2 и +1. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы с массовыми числами 252, 254 и 258. Наиболее устойчив α -радиоактивный изотоп ^{258}Md , период полураспада которого 55 сут.

11.14. ЭЛЕМЕНТ 102 (НОБЕЛИЙ) [1—35, 323]

Нобелий (No) — элемент 102, искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов. Первой заявила о получении атомов этого элемента в 1957 г. международная группа ученых, работавших в Стокгольме (Швеция), которая и предложила назвать его в честь Нобеля, основателя фонда международных (Нобелевских) премий. Однако, последующие опыты, выполненные в Беркли (США) и Дубне (СССР), показали, что вывод стокгольмской группы был ошибочен. Первые надежные сведения об изотопах элемента 102 с массовыми числами 251—256 получены в 1963—1967 гг. группой советских физиков под руководством Флерова в Дубне. Для синтеза этих изотопов ядра U, Pu, Am и Cm облучали ускоренными ионами Ne, O и N. Советские ученые предложили дать 102 элементу название «Жолиотий» в честь Фредерика Жолио Кюри. Общепринятого названия элемента 102 пока нет. До последнего времени его изотопы получены лишь в микроколичествах.

Атомный номер 102, атомная масса 254 а. е. м, ионный радиус No^{3+} 0,095 нм. Строение внешних электронных оболочек $5f^{14}6s^26p^66d^07s^2$, степени окисления +2 и +3. Первый потенциал ионизации $I_1 = 5,8$ эВ. Получены изотопы с массовыми числами 251—259, наиболее долгоживущий из которых ^{259}No имеет период полураспада около 195 ч. Установлено, что летучесть хлорида нобелия близка к летучести хлоридов фермия и калифорния. Переход из типичной степени окисления +2 в +3 происходит под действием сильных окислителей.

11.15. ЭЛЕМЕНТ 103 (ЛОУРЕНСИЙ) [1—35, 323]

Лоуренсий (Lr) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент семейства актиноидов. Первые опыты по синтезу элемента 103 были выполнены в 1961 г. американскими учеными во главе с Гиорсо. Результаты их опытов в дальнейшем не подтвердились, но данное американскими учеными название элемента в честь Лоуренса — известного американского физика — пока сохраняется. В Периодической системе это название заключено в скобки, так как оно не принято за окончательное. Первые надежные сведения об изотопе ^{256}Lr получены в 1965 г.

советскими физиками в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне. Они получили этот изотоп при облучении мишени из америдия ^{243}Am ускоренными ионами ^{13}O . Установлено, что ядра ^{256}Lr испускают α -частицы и что период полураспада составляет около 35 с. В 1969 г. в Дубне был получен изотоп ^{255}Lr .

В 1971 г. американские физики сообщили о синтезе изотопов лоуренсия с массовыми числами 257—260. Все изотопы получены в ничтожно малых количествах.

Атомный номер 103, атомная масса 256 а. е. м, ионный радиус Lr^{3+} 0,094 нм. Электронное строение наружных оболочек изолированного атома $5f^{14}6s^26p^6d^17s^2$. Наиболее типична степень окисления +3. Первый потенциал ионизации $I_1=6$ эВ. Стабильных изотопов не имеет. Искусственно получены изотопы с массовыми числами 255—260. Наиболее долгоживущим из них является изотоп ^{260}Lr , имеющий период полураспада около 3 мии. Химические свойства впервые изучены советскими физиками в Дубне в 1969 г. Установлено, что хлорид LrCl_3 мало летуч и подобен хлоридам РЗМ. Лоуренсий, имеющий степень окисления +3, экстрагируется из водных растворов теноилфторацетоном.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка Н. А. Общая химия. Л.: Химия, 1979. 718 с.
2. Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1960, 582 с.
3. Кэй Дж. Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Пер. с англ. М.: Физматгиз, 1962. 247 с.
4. Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1971. 478 с.
5. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, т. 1, 1965, 518 с.; т. 2, 1967, 401 с.; т. 3, 1970, 415 с.
6. Свойства элементов. Справочник/Под ред. Самсонова Г. В. М.: Металлургия, ч. I — Физические свойства, 600 с.; ч. II — Химические свойства, 1976, 384 с.
7. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. Кикоина И. К. М.: Атомиздат, 1976, 1006 с.
8. Теплофизические свойства вещества/Под ред. Голубинского В. И. Киев: Наукова Думка, 1966. 173 с.
9. Теплофизические свойства газов/Под ред. Новикова И. И. М.: Наука, 1973. 207 с.
10. Теплофизические свойства твердых веществ/Под ред. Самсонова Г. В. М.: Наука, 1976, 140 с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. Глушко Н. М. М.: Наука, т. 1, 1978, 327 с.; т. 2, 1979, 870 с.
12. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
13. Физико-химические и теплофизические свойства металлов/Под ред. Рыкалина Н. Н. М.: Наука, 1976. 213 с.
14. Григорович В. К. Периодический закон Д. И. Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 285 с.

15. Энциклопедия неорганических материалов/Под ред. Федорченко И. М. Киев: Украинская Советская Энциклопедия, 1977, т. 1, 712 с.; т. 2, 814 с.
16. Бобылев А. В. Механические и технологические свойства металлов. М.: Металлургия, 1980, 285 с.
17. Андерсон О. — В кн.: Динамика решетки. Пер. с англ. М.: Мир, 1968, с. 100—121.
18. Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электронная структура металлов. М.: Изд-во МГУ, 1973, 332 с.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2/Гурвич Л. В., Хачкарузов Г. А., Медведев В. А. и др. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 916 с.
20. Справочник по ядерной технике/Под ред. Арцимовича Л. А. М.: Физматгиз, 1963. 632 с.
21. Бокий Г. В. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 399 с.
22. Келли А., Грове Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Пер. с англ. М.: Мир, 1974, 496 с.
23. Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 175 с.
24. Келоглу Ю. П., Захариевич К. М., Карташевская М. И. Металлы и сплавы. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1977. 264 с.
25. Популярная библиотека химических элементов. 3-е изд./Под ред. Петрянова—Соколова И. В. М.: Наука, 1977, с. 480—491.
26. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1969, ч. I—224 с.; ч. II — 495 с.; ч. III — 592 с.
27. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. М.: Химия, 1974, 200 с.
28. Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д. Как были открыты химические элементы. М.: Просвещение, 1980. 224 с.
29. Деми Г. Курс неорганической химии. Пер. с нем. М.: Мир, 1972. 824 с.
30. Крестов Г. А., Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л.: Физматгиз, 1963. 640 с.
31. Регель А. Р., Глазов В. М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 307 с.
32. Гришков Г. Н., Мавриди Д. И., Клейн Г. А. — В кн.: Вторично-эмиссионные и структурные свойства твердых тел. Ташкент: ФАН, 1970, с. 172—174.
33. Неймарк Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. М.: Наука, 1972. 259 с.
34. Диогенов Г. Г. История открытия химических элементов. М.: Учпедгиз, 1960. 72 с.
35. Смитлз К. Металлы. Справочник. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1974. 488 с.
36. Дриц М. Е. Металловедение легких сплавов. М.: Наука, 1965. 226 с.
37. Дриц М. Е., Бочвар Н. Р., Гузей Л. С. Двойные и многокомпонентные сплавы на основе меди. М.: Наука, 1979. 248 с.
38. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния/Дриц М. Е., Бочвар Н. Р., Падежнова Е. М. и др. М.: Наука, 1977, 227 с.
39. Вигли Д. А. Механические свойства металлов при низких температурах. Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 227 с.
40. Зеликман А. А. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1980. 328 с.
41. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамиче-

- ские константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 471 с.
42. *Киффер Р., Браун Х.* Ванадий, ниобий, тантал. Пер. с нем, М.: Металлургия, 1968. 312 с.
 43. *Коган Б. И.* Редкие металлы. М.: Наука, 1979. 356 с.
 44. *Кошелев Н. Ф.* Механические свойства металлов для криогенной техники. М.: Машиностроение, 1971. 361 с.
 45. *Мальцев М. В.* Металлография тугоплавких редких и радиоактивных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1971. 478 с.
 46. Механические свойства редких металлов/*Соколов Л. Д., Скуднов В. А., Соленов В. М. и др.* М.: Металлургия, 1972, 289 с.
 47. *Палиров И. И.* Структура и свойства сплавов бериллия М.: Энергоиздат, 1981. 267 с.
 48. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Металловедение сплавов тугоплавких редких металлов. М.: Наука, 1971. 356 с.
 49. *Савицкий Е. М., Бурханов Г. С.* Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение. М.: Наука, 1980. 255 с.
 50. *Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В.* Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1974. 488 с.
 51. Справочник по редким металлам/Под ред. *Плющева В. Е.* М.: Мир, 1965. 946 с.
 52. Физико-химия редких металлов/Под ред. *Тананаева И. В.* М.: Наука, 1972. 227 с.
 53. *Филянд Т. А., Семенова Е. И.* Свойства редких элементов. Справочник. М.: Металлургияиздат, 1964. 912 с.
 54. Химия металлических сплавов/Под ред. *Жаворонкова Н. М.* М.: Наука, 1973. 239 с.
 55. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 1—3/Под ред. *Большакова К. А.* М.: Высшая школа, 1976, 365 с.; 360 с.; 319 с.
 56. Цветные металлы. Свойства. Сортамент. Применение. Справочник/Под ред. *Баженова М. Ф.* М.: Металлургия, 1973. 2080 с.
 57. *Клинов И. Я.* Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы. 3-е изд. М.: Машгиз, 1960. 511 с.
 58. *Гиндин И. А., Лазарев Б. Т., Стародубов Я. Д.* — ФММ, 1960, т. 10, № 3, с. 472—479.
 59. Сверхлегкие конструкционные сплавы/*Дриц М. Е., Свидерская З. А., Елкин Ф. М., Трохова В. Ф.* М.: Наука, 1972. 142 с.
 60. Литий, его химия и технология/*Остроумко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеев В. В. и др.* М.: Атомиздат, 1960. 221 с.
 61. *Плющев В. Е., Степин Б. Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 408 с.
 62. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Наумкин О. П.* — Цветные металлы, 1961, № 5, с. 58—61.
 63. Свойства лития/*Гришин В. К., Глазунов М. Т., Аракелов А. Т. и др.* М.: Металлургияиздат, 1963. 242 с.
 64. Теплофизические свойства щелочных металлов/*Шпильрайн Э. Э., Якимовой К. А., Тоцкий Е. Е. и др.* М.: Изд-во стандартов, 1970. 486 с.
 65. *Ситтинг М.* Натрий, его производство, свойства, применение. М.: Атомиздат, 1961. 440 с.
 66. Натрий и калий/*Алабышев А. Ф., Грачев К. Я., Зарецкий С. А., Лантратов М. Ф. Л.* Госхимиздат, 1959. 391 с.
 67. *Перельман Ф. М.* Рубидий и цезий. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 138 с.
 68. Цезий/Под ред. *Плющева В. Е.* М.: ИЛ, 1963. 180 с.
 69. *Гринберг Н. М., Алексеев А. Н., Любарский И. М.* — ФММ, 1972, вып. 6, т. 34, с. 1259—1263.

70. Гринберг Н. М., Алексеев А. Н., Яковенко Л. Ф., Любарский И. М. Физико-химическая механика материалов, 1970, № 3, с. 18—20.
71. Иванова В. С. Усталостное разрушение металлов. М.: Metallurgizdat, 1963. 272 с.
72. Metallurgiya medi, nikelja i kobal'ta. Ч. I. Metallurgiya medi/ Худяков М. Ф., Тихонова А. И., Деев В. И., Набойченко С. С. М.: Metallurgiya, 1977. 292 с.
73. Пресняков А. А. — В кн.: Свойства меди и сплавов на ее основе. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 3—10.
74. Севрюков Н. Н. Metallurgiya cvetnykh metallov. М.: Metallurgiya, 1969. 408 с.
75. Мальшев В. М., Румянцев Д. В. Серебро. М.: Metallurgiya, 1970. 311 с.
76. Головин В. А., Ульянова З. Х. Свойства благородных металлов и сплавов. М.: Metallurgiya, 1964. 188 с.
77. Мальшев В. М., Румянцев Д. В. Золото. М.: Metallurgiya, 1979. 288 с.
78. Соболевский В. И. Благородные металлы. Золото. М.: Знание, 1970. 48 с.
79. Петровская Н. В. Самородное золото. М.: Недра, 1973. 347 с.
80. Максимов М. М. Очерк о золоте. М.: Недра, 1977. 125 с.
81. Бериллий. Пер. с англ./Под ред. Рейсмана М. Б. М.: ИЛ, 1960. 616 с.
82. Давиденков Н. Н., Сидоров Б. А., Шестопалов Л. М. и др. — Атомная энергия. 1965, т. 18, № 6, с. 608—616.
83. Займовский А. С. — Атомная энергия, 1965, т. 18, вып. 4, с. 395—400.
84. Кьеллгрэн Б. Р. — В кн.: Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М.: Мир. 1965, с. 47—80.
85. Папилов И. И. Бериллий — конструкционный материал. М.: Машиностроение, 1977. 160 с.
86. Папилов И. И., Тихвинский Г. Ф. Физическое металловедение бериллия. М.: Атомиздат, 1968. 452 с.
87. Папилов И. И. Окисление и защита бериллия. М.: Metallurgiya, 1968. 120 с.
88. Папилов И. И., Тихвинский Г. Ф. Пластическая деформация бериллия. М.: Атомиздат, 1973. 304 с.
89. Природа пластической деформации бериллия/Папилов И. И., Тихвинский Г. Ф., Христенко И. Н. и др. Киев. Наукова думка, 1977. 148 с.
90. Силина Г. Ф., Зарембо Ю. И., Бертина Л. Э. Бериллий. Химическая технология и metallurgiya/Под ред. Спицына В. И. М.: Атомиздат, 1960. 120 с.
91. Хальд И., Сиборг Г. Трансурановые элементы. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1959. 206 с.
92. Эверест Д. А. Химия бериллия. М.: Химия, 1968. 294 с.
93. Альтман М. Б., Лебедев А. А., Чухров М. В. Плавка и литье легких сплавов. М.: Metallurgiya, 1969. 680 с.
94. Беляев А. И. История магния. М.: Наука, 1974, 104 с.
95. Бондарев Б. И. Плавка и литье деформируемых магниевых сплавов. М.: Metallurgiya, 1973. 375 с.
96. Вяткин И. П., Кечин В. А., Мушков С. В. Рафинирование и литье первичного магния. М.: Metallurgiya, 1974. 191 с.
97. Дриц М. Е. Магниевые сплавы для работы при повышенных температурах. М.: Наука, 1964. 231 с.
98. Дриц М. Е., Гурьев И. И. — Технология легких сплавов. 1967, № 5, с. 87—89.

99. Магниеые сплавы. Справочник, т. 1. М.: **Металлургия**, 1978. 232 с.
100. Магниево-литиевые сплавы/*Дриц М. Е., Елкин Ф. М., Гурьев И. И. и др.* М.: **Металлургия**, 1980. 140 с.
101. *Рейнор Г. В.* **Металловедение магния и его сплавов.** Пер. с англ./Под ред. *Михеевой В. И.* М.: **Металлургия**, 1964. 486 с.
102. *Стрелец Х. А., Тайц А. Ю., Гуляницкий Б. С.* **Металлургия магния.** М.: **Металлургия**, 1970. 469 с.
103. *Тимонова М. А.* **Защита от коррозии магниевых сплавов.** М.: **Металлургия**, 1977. 159 с.
104. *Фавстов Ю. К., Шульга Ю. Н., Рахштадт А. Т.* **Металловедение высокодемпфирующих сплавов.** М.: **Металлургия**, 1980. 272 с.
105. *Эйдензон М. А.* **Металлургия магния и других легких сплавов.** М.: **Металлургия**, 1976. 191 с.
106. *Эмли Е. Ф.* **Основы технологии производства и обработка магниевых сплавов.** Пер. с англ./Под ред. *Дрица М. Е.* М.: **Металлургия**, 1972. 488 с.
107. *Доронин Н. А.* **Металлургия кальция.** М.: Атомиздат, 1959. 92 с.
108. *Доронин Н. А.* **Кальций.** М.: Госатомиздат, 1962. 191 с.
109. *Родяксен В. В.* **Кальций, его соединения и сплавы.** М.: **Металлургия**, 1967. 186 с.
110. *Бурков В. В., Подпорина Е. К.* **Стронций.** М.: Изд-во АН СССР, 1962. 179 с.
111. **Сплавы стронция**/*Бардин В. А., Вахобов А. В., Джураев Т. Д. и др.* М.: Гяредмет, 1974. 57 с.
112. *Погодин С. А., Либман Э. П.* **Как добыли советский радий.** М.: **Химия**, 1971. 119 с.
113. *Вдовенко В. М., Дубасов Ю. В.* **Аналитическая химия радия.** М.: Высшая школа, 1973. 213 с.
114. *Кудрявцев Н. Т.* **Электролитические покрытия металлами.** М.: **Химия**, 1979. 351 с.
115. *Лайнер В. И.* **Защитные покрытия металлов.** М.: **Металлургия**, 1974. 559 с.
116. *Лакерник М. М., Пахомова Г. Н.* **Металлургия цинка и кадмия.** М.: **Металлургия**, 1969. 488 с.
117. *Проскурин Е. В., Горбунов Н. С.* **Диффузионные цинковые покрытия.** М.: **Металлургия**, 1972. 247 с.
118. *Далиев И. И.* **Металлургия кадмия.** М.: **Металлургиздат**, 1962. 189 с.
119. *Чижиков Д. М.* **Кадмий.** М.: Изд-во АН СССР, 1962. 242 с.
120. *Козловский М. Т., Зебрева А. И., Гладышев В. П.* **Амальгамы и их применение.** Алма-Ата: Наука, 1970. 390 с.
121. *Мельников С. М.* **Металлургия ртути.** М.: **Металлургия**, 1971. 476 с.
122. **Теплофизические свойства ртути**/*Вукалович М. П., Иванов А. И., Фокин П. Р. и др.* М.: Изд-во стандартов, 1971. 390 с.
123. **Бор, его соединения и сплавы**/*Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигац А. Ф. и др.* Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 537 с.
124. **Бор. Получение, структура и свойства.** Материалы IV Международного симпозиума. М.: Наука, 1974. 268 с.
125. *Цагарейшвили Г. В., Тавадзе Ф. Н.* **Полупроводниковый бор.** М.: Наука, 1978. 77 с.
126. *Шеарц Е. М.* **Бор и его соединения.** Рига: Зинанте, 1966. 30 с.
127. **Элементы главной подгруппы III группы Периодической системы элементов.** Учебно-методическое пособие. М.: Изд-во МАТИ, 1970. 34 с.

128. *Беляев А. И.* Металлургия легких металлов. М.: Металлургия, 1970. 365 с.
129. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах/*Добаткин В. И., Габидуллин Р. М., Колачев Б. А., Макаров Г. С. М.*: Металлургия, 1976. 264 с.
130. *Елагин В. И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 246 с.
131. *Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
132. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочник/Под ред. *Фридляндера И. Н.* М.: Металлургия, 1971. 351 с.
133. Алюминий. Справочник Пер. с англ./Под ред. *Туманова А. Т., Квасова Ф. И., Фридляндера И. Н.* М.: Металлургия, 1972. 663 с.
134. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы. Справочник/Под ред. *Квасова Ф. И.* М.: Металлургия, 1972. 551 с.
135. Алюминиевые сплавы. Справочник. Пер. с нем./Под ред. *Дрица М. Е., Райтбарга Л. Х.* М.: Металлургия, 1970. 679 с.
136. *Фридляндер И. Н.* Алюминий и его сплавы. М.: Знание, 1965. 62 с.
137. *Фридляндер И. Н., Колачев А. А.* — Изв. АН СССР, Металлы, 1980, № 4, с. 38—41.
138. *Еремин Н. С.* Галлий. М.: Металлургия, 1964. 168 с.
139. *Иванова Р. В.* Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 394 с.
140. *Коган Б. И., Вершковская О. В., Славиковская И. М.* Галлий М.: Наука, 1973. 472 с.
141. *Пономарев В. Д.* Химия и технология редких металлов. т. 2, Избранные труды. Алма-Ата: Наука, 1974. 251 с.
142. *Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т.* Галлий. Киев: Гостехиздат, 1968. 296 с.
143. *Яценко С. П.* Галлий, взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974. 220 с.
144. *Macur G., Edwards R., Wahebeck P.* — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 9, p. 2956—2965.
145. Рассеянные металлы/Под ред. *Ивановой В. И.* М.: Мир, 1973. 94 с.
146. *Дарвойд Т. И.* Галлий и его применение в современной технике. Пер. с англ. М.: Цветметинформация, 1968. 72 с.
147. *Григорович А. Н.* Галлий и его промышленное получение. Алма-Ата: Изд-во КазССР, 1960. 173 с.
148. *Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фисенко В. В.* Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. Киев: Наукова Думка, 1971. 167 с.
149. *Коган Б. И., Названова В. А.* Скандий. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 304 с.
150. *Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.* Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 242 с.
151. *Бондаренко Б. В., Царев Б. М.* Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М.: Наука, 1964. 86 с.
152. *Гшнейдер К. А.* Сплавы редкоземельных металлов. Пер. с нем. М.: Мир, 1964. 426 с.
153. *Терехова В. Ф., Савицкий Е. М.* Иттрий. М.: Наука, 1964. 159 с.
154. *Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 256 с.
155. *Шулепов С. В.* Физика углеграфитных материалов. Челябинск: Изд-во Гос. пед. ин-та, 1972. 340 с.

156. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967, с. 22—27.
157. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 302 с.
158. Фоменко В. С., Подчерняева И. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. Справочник/Под ред. Самсонова Г. В. М.: Атомиздат, 1975. 300 с.
159. Ibach H. — Phys. Stat. Solidi, 1969, v. 31, № 2, p. 625—634.
160. Konti A., Varshhi Y. P. — Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 207.
161. Schumann P., Keenan W., Tong A., a. a. — J. Electrochem. Soc. 1971, v. 118, № 1, p. 145—151.
162. Waber J. T., Cramer D. T. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 12, p. 4116.
163. Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Metallургия редких металлов. М.: Metallургия, 1978. 560 с.
164. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Химическая термодинамика в цветной metallургии. т. 6. М.: Metallургия, 1974, с. 32—43.
165. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Пер. с англ. М.: Metallургия, 1980. 701 с.
166. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник/Под ред. Новоселовой А. В. и Лазарева В. Б. М.: Наука, 1979. 524 с.
167. Ploog K. I. — J. Less-Common Metals, 1973, v. 31, № 1, p. 15—34.
168. Metallургия олова/Мурач Н. Н., Севрюков Н. Н., Польшкин С. И., Быков Ю. А. М.: Metallургия, 1964. 351 с.
169. Самоделов А. П., Селиванов И. М., Михайлов В. В. Получение олова высокой чистоты. М.: Цветметинформация, 1970. 75 с.
170. Колодич С. М. Вторичное олово и переработка оловяниного сырья. М.: Metallургия, 1970. 234 с.
171. Лоскутов Ф. М. Metallургия свинца. М.: Metallургия, 1965. 528 с.
172. Лунев В. Е. Слово о свинце. М.: Metallургия, 1964. 107 с.
173. Семионов А. А., Коган В. А. Полиграфическое металловедение. М.: Книга, 1968. 295 с.
174. Лакерник М. М. Электротермия в metallургии меди, свинца и цинка. М.: Metallургия, 1971. 286 с.
175. Ловчиков В. С. Щелочное рафинирование свинца. М.: Metallургия, 1964. 150 с.
176. Производство свинца и цинка в капиталистических и развивающихся странах. Ч. III. Переработка свинцовых руд/ЦНИИ технико-экономич. исследов. М.: 1974. 108 с.
177. Корнилов И. И. Титан. М.: Наука, 1975. 305 с.
178. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Metallургия, 1979. 510 с.
179. Сергеев В. В., Безукладников А. Б., Мальшин В. М. Metallургия титана. М.: Metallургия, 1979. 264 с.
180. Применение титана в народном хозяйстве/Глазунов С. Г., Важеннин С. Ф., Зюков-Батырев Г. Д., Ратнер Ю. Я. Киев: Техника, 1975. 200 с.
181. Петрунько А. Н., Олесов Ю. Г., Дрозденко В. А. Титан в новой технике. М.: Metallургия, 1979. 160 с.
182. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Рябчиков Л. Н., Финкель В. А. — ФММ, 1972, т. 34, № 6, с. 1298—1300.
183. Metallургия циркония и гафния/Под ред. Нехамкина П. Г. М.: Metallургия, 1979. 208 с.
184. Блюменталь У. Б. Химия циркония. Пер. с англ. М.: ИЛ., 1963. 341 с.

185. *Дуглас Д.* Металловедение циркония. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1975. 360 с.
186. *Займовский А. С., Калашников В. В., Головнин И. С.* Тепло выделяющие элементы атомных реакторов. М.: Атомиздат, 1966, 520 с.
187. *Крупин А. В.* Прокатка металлов в вакууме. М.: Metallurgy, 1974. 246 с.
188. *Иванов Л. И., Янушкевич В. А.* — ФММ, 1964, т. 17, с. 112.
189. Материалы для ядерных реакторов/Под ред. *Сокурского Ю. П.* М.: Госатомиздат, 1963. 386 с.
190. *Осипов К. А., Сотченко А. Л.* — Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgy и топливо, 1962, № 5, с. 82.
191. *Рывкин Т. Ю., Розченков Б. С., Филатов В. М.* Прочность сплавов циркония. М.: Атомиздат, 1974. 160 с.
192. Metallurgy циркония и гафния/*Барышников Н. В., Гёгер В. Э., Денисова Н. Д.* и др. М.: Metallurgy, 1978. 208 с.
193. Metallurgy гафния. Пер. с англ./Под ред. *Перельмана Ф. Н.* М.: Metallurgy, 1967. 308 с.
194. *Тонков Е. Ю.* — В кн.: Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. с. 106—107.
195. *Варгартик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
196. *Григорович В. К., Шефтель Е. Н.* Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М.: Наука, 1980. 302 с.
197. *Везер В. Дж.* Фосфор и его соединения. Т. 1. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1962. 687 с.
198. *Рудницкий А. А.* Термоэлектрические свойства благородных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 148 с.
199. *Блам С.* — В кн.: Полупроводниковые соединения АIII BV. Пер. с англ. М.: Metallurgy, 1967, с. 123—133.
200. Вредные вещества в промышленности. Ч. II. Справочник Л.: Химия, 1971. 624 с.
201. *Розо М.* Полупроводниковые материалы. М.: Metallurgy, 1971. 156 с.
202. *Pace N., Saunders G., Sumangen Z.* — J. Phys. Chem. Solids 1970, v. 31, № 7, p. 1467—1476.
203. *Raisin C., Robin—Kandare S., Robin J.* — Compt. Rend., 1972, v. 274 B, № 8, p. 555—559.
204. *Rosenblatt G., Lee P.* — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 7, p. 2995—3006.
205. Сурьма/Под ред. *Мельникова С. М.* М.: Metallurgy, 1977. 534 с.
206. *Пресняков А. А.* Хладноломкость. Алма-Ата: Наука, 1967. 199 с.
207. *Шкляревский И. Н., Усоскин А. И.* — Оптика и спектроскопия. 1971, т. 31, № 4, с. 623—628.
208. *Cordes H., Kim K.* — J. Naturforsch, 1965, Bd. 20A, No. 9, S. 1197—1200.
209. *Aldred A., Pratt J.* — J. Chem. Eng. Data, 1963, v. 2, № 3, p. 429—436.
210. *Глазков В. Н.* Висмут. Ташкент: Наука, 1969, 115 с.
211. Metallurgy висмута/*Полывянный И. Р., Абланов Н. Д., Батырбекова С. А., Сысоев Л. Н.*, Алма-Ата: Наука, 1973. 133 с.
212. *Скуднов В. А., Соколов Л. Л., Гладких А. Н.* и др. — МиТОМ, 1968, № 12, с. 54—56.
213. *Бенгус В. З., Куклев В. А., Старцев В. А.* — Физика низких температур. 1976, т. 2, № 9, с. 1185—1196.
214. *White G.* — J. Phys. C. Solid State Phys., 1972, v. 5, № 19, p. 2731—2745.

215. Ефимов Ю. В., Барон В. В., Савицкий Е. М. Ванадий и его сплавы. М.: Наука, 1969. 254 с.
216. Ростокер У. Металлургия ванадия. М.: ИЛ, 1959. 194 с.
217. Haruriko S., Sygcsim — J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 22, № 12, p. 2735.
218. Lundy T., Mc. Harque C. — Trans. Met. Soc. AIME, 1965, v. 233, p. 243—244.
219. Peart R. — J. Phys. Chem. Solids, 1965, v. 26, No. 12, p. 1853—1861.
220. Горошенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. Киев: Наукова Думка, 1965. 483 с.
221. Прокошкин Д. А., Васильева Е. В. Сплавы ниобия. М.: Наука, 1964. 333 с.
222. Осипов К. А. Исследования по жаропрочным сплавам. Вып. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 28—32.
223. Корнилов И. И. — Изв. АН СССР. ОХН 1962, № 4, с. 8—10.
224. Лайнер Д. И., Цыпин Т. Н., Новиков А. В., Черкашина Н. В. — Цветные металлы. 1972, № 8, с. 70—71.
225. Rhines T. N., Wray P. I. — Trans. ASM, 1961, v. 54, № 2, p. 117—128.
226. Пресняков А. А., Черноусова К. Т., Чернышева Ю. П., Фридман Л. П. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, № 5, с. 142—146.
227. Тугоплавкие редкие металлы. Справочник/Карпачев Д. Г., Доронькин Е. Д., Таубкин М. Б. и др. М.: Металлургия, 1977. 238 с.
228. Кислород. Справочник. Т. 1/Под ред. Глизманенко Д. Л. М.: Металлургия, 1973. 463 с.
229. Кислород. Справочник. Т. 2/Под ред. Глизманенко Д. Л. М.: Металлургия, 1973. 463 с.
230. Глизманенко Д. Л. Получение кислорода. М.: Химия, 1965. 750 с.
231. Лекае В. М., Елкин Л. Н. Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы. М.: МХТИ, 1964. 161 с.
232. Немчинова Г. Л. Путешествие по шестой группе. М.: Просвещение, 1976. 128 с.
233. Бегналл К. Химия селена, теллура и полония. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1971. 216 с.
234. Кудрявцева А. А. Химия и технология селена и теллура М.: Металлургия, 1968. 339 с.
235. Hayes T., Arakawa E., Williams M. — J. Appl. Phys., 1968, v. 39, № 19, p. 5527—5532.
236. Adams A., Baumann F., Stuke — J. Phys. State Solids, 1967, v. 23, No. 1, p. k99—k104.
237. Блат Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 460 с.
238. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1964. 244 с.
239. Кажлаева Р. И., Кулиев А. А. — Изв. АН АзССР. Серия физико-математических и технических наук, 1963, № 1, с. 137—138.
240. Охотин А. С., Пушкарский А. С., Горбачев В. В. Теплофизические свойства полупроводников. М.: Атомиздат, 1972, с. 89—100.
241. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. с. 5—23.
242. Nakajima T., Ikede Y., Odajima A. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 30, p. 885
243. Radoff P., Dexter R. — Phys. State Solids, 1969, v. 35, p. 261.

244. Крестов Г. А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М.: Атомиздат, 1972. 264 с.
245. Gschneidner K. A. — J. Solid State Phys., 1964, v. 16, p. 275—426.
246. Witteman W. G. — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434—440.
247. Салли А., Брендз Э. Хром. М.: Metallургия, 1971. 360 с.
248. Плимер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лаппо С. И. Metallургия хрома. М.: Metallургия, 1965. 184 с.
249. Кожевников Г. Н., Зайков В. П. Электротермия сплавов хрома. М.: Наука, 1980. 188 с.
250. Эмиссионная электроника/Арифов У. А., Азизов У. В., Вахидов У. В., Қасымов А. Х. Рязань: Московский рабочий, 1974, с. 71—74.
251. Голубцов И. В., Несмеянов А. Н. — Вестник МГУ, Химия, 1965, № 5, с. 31—33.
252. Кириллова М. М., Номерованная Л. В., Носков М. М. — ЖЭТФ, 1971, т. 60, № 1, с. 2252—2259.
253. Сплавы молибдена/Моргунова Н. Н., Клыпин Б. А., Бояршинов В. А. и др. М.: Metallургия, 1975. 235 с.
254. Носкова Н. И., Павлов В. А., Немнонов С. А. — ФММ, 1965, т. 20, № 6, с. 920—925.
255. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. М.: Наука, 1972. 259 с.
256. Савицкий Е. М., Буров И. В., Литвак Л. Н. и др. — ЖЭТФ, 1966, т. 36, вып. 7, с. 1310—1312.
257. Савицкий Е. М., Буров И. В., Капустин В. И. — ДАН СССР. Физика. 1976, т. 231, с. 75—77.
258. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Сагитов С. И. и др. — ДАН СССР, Химическая технология. 1977, т. 234, № 3, с. 644—645.
259. Hoffman E., Harrison R. W. Refractory Metal Alloys. N. Y.: Plenum Press, 1968, p. 251—256.
260. Meckeiburg E. — Techn. Z61 Pract. Metallbearb, 1971, Bd. 65, № 3, S. 127—129.
261. Whitmire L. D., Brotzen F. R. — Trans. Met. Soc. AIME, 1967, v. 239, № 6, p. 824—827.
262. Jaffee R. I. — J. Metals, 1964, May, p. 410.
263. Агте Х., Вацек И. Вольфрам и молибден. М.: Энергия, 1964. 326 с.
264. Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Макаров П. В. Metallоведение вольфрама. М.: Metallургия, 1978. 250 с.
265. Электрические и эмиссионные свойства сплавов/Савицкий Е. М., Буров И. В., Пирогова С. В., Литвак И. Н. М.: Наука, 1978. 269 с.
266. Формообразование, сварка и пайка тугоплавких, редких металлов и сплавов/Мальцев М. В., Саксольцева В. Г., Жустарева Е. Н. и др. М.: Metallургия, 1971. 361 с.
267. Cezaizliyan A., Cleere J. — J. Res. NBS, Phys. and Chem., 1971, v. 75A, № 4, p. 289—290.
268. Chan I. S., Shin H. S., Byrne J. G. — Met. Trans., 1972, v. 3, № 12, p. 3093—4007.
269. Christensen N. E. — Phys. Rev. B., 1974, v. 10, № 6, p. 2349—2390.
270. Morcom W. R., Worrell W. L., Sell H. G., Kaplan H. T. — Metall Trans., 1974, v. 5, № 1, p. 155—161.
271. Properties of Selected Superconductive Materials, NBS, Techn., not. 724, United States Department of Commerce Publication, 1972, p. 91.
272. Барков С. А. Галогены и подгруппа марганца. М.: Просвещение, 1976. 112 с.
273. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Metallургия, 1967.

274. Химия галлоидных соединений фтора/Николаев Н. С., Суховерхов В. Ф., Шишков Ю. Д. и др. М.: Наука, 1968. 348 с.
275. Ролсбен Р. Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов. Пер. с англ. М.: Metallургия, 1968. 524 с.
276. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С., Заливин И. М. — ДАН СССР. Техническая физика, 1972, т. 204, № 3, с. 593—595.
277. Убеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 420 с.
278. Ehiert F. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, № 9, p. 2705—2710.
279. Schmitz—Pranghe N. Dunner P. — J. Metallkunde, 1968, Bd. 59, № 5, S. 377—382.
280. Редкие металлы в цветных сплавах/Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Грибуля В. Б., Казанская Н. К. М.: Наука, 1975, с. 31—43.
281. Спицын В. И., Голованов Ю. Н., Балаховский О. А., Цветаев А. А. — ДАН СССР, 1972, т. 205, № 6, с. 1421.
282. Trojnar E. Vazan C., Niemiec I. — Bull. Acad. Polon., Sci., Ser. Sci, Chem., 1965, 13. № 7p. 1035—1043.
283. Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов/Андреева Р. Т., Ипатова С. И., Розина Н. С. и др. М.: Энергия, 1973. 336 с.
284. Джаффи Р., Мейкат Д., Дуглас Р. Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1963. 115 с.
285. Лебедев К. Б. Рений. М.: Metallургиздат, 1963. 100 с.
286. Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами/Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Кондратов Н. М. и др. М.: Наука, 1975, с. 205—209.
287. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б. Сплавы рения. М.: Наука, 1965. 335 с.
288. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Левин А. М. Сплавы рения в электронике. М.: Энергия, 1980. 215 с.
289. Тылкина М. А., Савицкий Е. М. Исследование и применение сплавов рения. М.: Наука, 1975, с. 5—34.
290. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
291. Гольдшмидт Х. Дж. Metalлография железа. Т. 1. Пер. с англ. М.: Metallургия, 1972. 127 с.
292. Каменецкая Д. С., Пилецкая И. Б., Ширяев В. И. Железо высокой степени чистоты. М.: Metallургия, 1978. 248 с.
293. Основы металлургии. Т. II. М.: Metallургиздат, 1962. 786 с.
294. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. Пер. с нем. М.: Metallургия, 1966. 736 с.
295. Казаринова З. П. Никелевая и кобальтовая промышленность капиталистических и развивающихся стран в 1975 г. М.: Цветметинформация, 1977. 65 с.
296. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. М.: Наука, 1975, 215 с.
297. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallургия, 1966. 672 с.
298. Береговский В. И., Кистяковский Б. В. Metallургия меди и никеля. М.: Metallургия, 1972. 453 с.
299. Брабец В. И., Брабец О. А. — Цветные металлы, 1965, № 6, с. 72—76.
300. Волкогон Г. М. Производство слитков никеля и никелевых сплавов. М.: Metallургия, 1976. 96 с.
301. Гудима Н. В., Шейн Я. П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М.: Metallургия, 1975. 535 с.

302. *Матвеев Ю. А., Ейльман Л. С.* Никель и его сплавы вакуумной плавки. М.: Metallurgy, 1969. 176 с.
303. *Пресняков А. А., Червякова В. В.* Природа провала пластичности у металлических сплавов. Алма-Ата: Наука, 1970, 194 с.
304. *Ливингстон С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 366 с.
305. Сплавы благородных металлов/*Линецкий Б. Л., Крупин А. В., Савицкий Е. М. и др.* М.: Наука, 1977, с. 241—246.
306. Metallovedenie platinovykh spлавov/*Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б. и др.* М.: Наука, 1975. 422 с.
307. Сплавы благородных металлов/*Рошан Н. Р., Полякова В. П., Савицкий Е. М. и др.* М.: Наука, 1977, с. 103—109.
308. *Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А.* Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 213 с.
309. *Головин В. А., Ульянова Э. Х.* Свойства благородных металлов. М.: Metallurgy, 1964. 188 с.
310. Платина, ее сплавы и композиционные материалы/*Васильева Е. В., Волкова Р. М., Захарова М. И. и др.* М.: Metallurgy, 1980. 296 с.
311. *Рытвин Е. И.* Платиновые металлы и сплавы в производстве стекляного волокна. М.: Химия, 1974. 261 с.
312. *Финкельштейн Д. Н.* Инертные газы. М.: Наука, 1979. 199 с.
313. *Спеддинг Ф., Даан А.* Редкоземельные металлы. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 608 с.
314. *Parker I. G., Baroch C. T.* The Rare Earth Elements Ittrium and Thorium Mater. Surv. Bur. Mines, 1972, p. 356.
315. *Hirschnorm I. S.* — J. Chem. Technik, 1971, May, p. 314.
316. *Князев Ю. В., Носкова М. М.* — ФММ, 1970, т. 30, вып. 1, 214.
317. *Curry H., Ledvold S., Spedding F.* — Phys. Rev., 1960, v. 117, № 4, p. 971—973.
318. *Nellis W. I., Ledvold S.* — Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 581—590.
319. *Никитин С. А., Слободчиков С. С., Чистяков О. Д.* — ЖЭТФ, 1976, № 1, с. 104—114.
320. *Boys D. W., Ledvold S.* — Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 377—380.
321. *Arags* — J. Less-Common Metals, 1962, v. 4, p. 572—576.
322. *Busch G., Kaldis E.* Les elements des terres-rares, Paris-Grenoble, 1970, v. 1, No. 180, p. 359.
323. Лантанонды и актиноиды/*Келлер К., Браун Д., Фюже Ж. и др.* М.: Атомиздат, 1977, 287 с.
324. *Черноруков Н. Г.* Химия актиноидных элементов. Горький: Изд-во ГГУ, 1978. 173 с.
325. *Каралова З. К., Мясоедов Б. Ф.* Актиний. М.: Наука, 1982. 142 с.
326. *Бадаева Т. А.* Строение сплавов тория. М.: Наука, 1968. 115 с.
327. Торий. Пер. с англ./Под ред. *Меерсона Г. А.* М.: Госатомиздат, 1962. 301 с.
328. *Сокурский Ю. Н., Стерлин Я. М., Федорченко В. А.* Уран и его сплавы. М.: Атомиздат, 1971. 445 с.
329. *Уайэтт Л. М.* Материалы ядерных энергетических установок. Пер. с авгл. М.: Атомиздат, 1979. 253 с.
330. *Харрингтон Ч., Рюэле А.* Технология производства урана. М.: Госатомиздат, 1961. 586 с.
331. *Холден А. Н.* Физическое металловедение урана. М.: Metallurgizdat, 1962. 268 с.
332. Плутоний. Справочник. В 2-х томах. М.: Атомиздат. Т. 1, 1971, 423 с.; Т. 2, 1973, 448 с.
333. *Флеров Г. Н., Ильинов А. С.* На пути к сверхэлементам. М.: Педагогика. 1982. 128 с.

ТАБЛИЦА 1
АТОМНЫЕ СВОЙСТВА

Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса в е. м.	Атомный объем 10^3 м ³ /моль	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм
1	2	3	4	5	6	7
Азот	N	7	14,00670	$13,70 \cdot 10^3$	0,062	0,015(N ⁵⁺) 0,016(N ³⁺) 0,171(N ³⁻)
Актиний	Ac	89	227,00000	—	0,203	0,111
Алюминий	Al	13	26,98100	10,00	0,143	0,057(Al ³⁺)
Америций	Am	95	243,00000	—	0,184	0,100(Am ³⁺)
Аргон	Ar	18	39,94800	24,12	0,192	—
Астат	At	85	210,00000	—	—	0,227(At ⁻) 0,057(At ⁵⁺) 0,063(At ⁷⁺)
Барий	Ba	56	137,34000	38,21	0,221	0,138
Бериллий	Be	4	9,01300	4,89	0,113	0,034
Берклий	Bk	97	247,00000	—	—	0,100(Bk ³⁺)
Бор	B	5	10,81100	4,67	0,083	0,020(B ³⁺)
Бром	Br	35	79,90400	19,61	0,119	0,196(Br ⁻) 0,047(Br ⁵⁺) 0,039(Br ⁷⁺)
Ванадий	V	23	50,94200	8,35	0,134	0,072(V ²⁺) 0,067(V ³⁺) 0,061(V ⁴⁺) 0,040(V ⁵⁺)
Висмут	Bi	83	208,98000	21,33	0,182	0,120(Bi ³⁺) 0,213(Bi ³⁻) 0,074(Bi ⁵⁺)
Водород	H	1	1,00797	11,20	0,046	0,154(H ⁻)

Степень окисления	Кристаллическая решетка	Период решетки, нм	Первый потенциал ионизации ЭВ	Работа выхода, Ф. ЭВ	Электроотрицательность
8	9	10	11	12	13
+5; +4; +3; +2; —3	Куб. ($T < 35,4$ К); гекс. ($T > 35,4$ К)	$a = 0,566$; $a = 0,404$ $b = 0,663$	14,540	—	3,00
+3 +3; (+1; +2) От +3 до +6	Г.ц.к. Г.ц.к. Г.п.у. (α);	$a = 0,531$ $a = 0,405$ $a = 0,345$	6,890 5,984 5,500	2,70 4,25 —	1,00 1,50 1,11—1,20
—	г.ц.к. Г.ц.к. ($T = 4,3$ К)	$c = 1,124$; $a = 0,489$ $a = 0,532$	15,755	—	—
+1; +3; +5; +7	—	—	9,200	—	1,96
+2 +2	О.ц.к. Г.п.у. (α)	$a = 0,502$ $a = 0,228$ $c = 0,358$	5,910 9,320	2,49 3,92	0,90 1,50
+3; +4	Г.ц.к.; гексагон.	$a = 0,499$; $a = 0,341$ $c = 1,107$	6,700	—	—
+3; —3	Ромбоэдр. (α); ромбоэдр. (β); тетрагон.	$a = 0,506$ $\alpha = 58,1^\circ$; $a = 0,101$ $\alpha = 65,3^\circ$; $a = 0,101$ $c = 0,141$	8,300	4,50	2,01
+1, +3; +5; +7	Ромбич.	$a = 0,449$ $b = 0,668$ $c = 0,874$	11,840	—	2,90
+2; +3; +4; +5	О.ц.к.	$a = 0,303$	6,740	4,12	1,60
От +1 до +5	Ромбоэдр.	$a = 0,474$ $\alpha = 57,2^\circ$	7,237	4,40	1,90
+1	Г.п.у. ($T = 1,65$ К); г.ц.к. ($T = 4,20$ К)	$a = 0,376$ $c = 0,613$; $a = 0,535$	13,595	—	2,10

1	2	3	4	5	6	7
Вольфрам	W	74	183,92000	9,54	0,140	0,065(W ⁶⁺), 0,068(W ⁴⁺)
Гадолиний	Gd	64	157,25000	19,91	0,180	0,094
Галлий	Ga	31	69,72000	11,80	0,138	0,062(Ga ³⁺)
Гафний	Hf	72	178,49000	13,42	0,159	0,082
Гелий	He	2	4,00300	19,43	0,122	—
Германий	Ge	32	72,59000	13,64	0,139	0,065(Ge ²⁺) 0,044(Ge ⁴⁺)
Гольмий	Ho	67	164,93000	18,78	0,177	0,086
Диспрозий	Dy	66	162,50000	19,03	0,177	0,088
Европий	Eu	63	151,96000	28,93	0,204	0,097(Eu ³⁺)
Железо	Fe	26	55,84700	7,09	0,126	0,080(Fe ²⁺) 0,067(Fe ³⁺)
Золото	Au	79	196,96700	10,20	0,144	0,137(Au ⁺)
Индий	In	49	114,82000	15,76	0,166	0,130(In ⁺) 0,092(In ³⁺)
Иридий	Ir	77	192,22000	8,62	0,136	0,068(Ir ⁶⁺)
Иттербий	Yb	70	173,04000	24,82	0,194	0,081(Yb ³⁺)
Иттрий	Y	39	88,90500	19,88	0,181	0,097
Иод	I	53	126,90450	25,72	0,133	0,220(I ⁻) 0,094(I ⁵⁺) 0,050(I ⁷⁺)
Кадмий	Cd	48	112,40000	13,01	0,156	0,099
Калий	K	19	39,09800	43,50	0,236	0,133
Калифорний	Cf	98	251,00000	—	—	0,099(Cf ³⁺)
Кальций	Ca	20	40,08000	26,20	0,197	0,104

8	9	10	11	12	13
+4; +5; +6	О.ц.к.	$a = 0,316$	7,980	4,51	1,60 (W ⁴⁺) 2,00 (W ⁶⁺) 1,30
+3	Г.п.у. (α);	$a = 0,363$ $c = 0,578$;	5,980	3,07	
+1; +2; +3	о.ц.к. (β) Орторомб.	$a = 0,406$ $a = 0,453$ $b = 0,452$ $c = 0,766$	6,000	4,19	1,60
(+3; +2); +4	Г.п.у.	$a = 0,319$ $c = 0,505$	7,500	3,20	1,30
—	Г.п.у., о.ц.к. и г.ц.к.	—	24,580	—	—
+2; +4 (+1; +3)	Куб. типа ал- маза	$a = 0,566$	7,880	4,75— 4,95 (n- тип); 4,80 (p- тип)	2,00
+3	Г.п.у. (α);	$a = 0,358$ $c = 0,563$;	6,020	3,09	1,30
	о.ц.к. (β)	$a = 0,396$			
+3	Г.п.у;	$a = 0,359$ $c = 0,565$;	5,930	3,09	1,30
+2; +3	о.ц.к.	$a = 0,398$	5,630	2,54	1,20
+2; +3; +6	О.ц.к. (α);	$a = 0,457$ $a = 0,286$;	7,900	4,31	1,80
+1; (+2); (+3)	г.ц.к. (γ)	$a = 0,364$	9,223	4,53	2,40
+1; +2; +3	Г.ц.к. Г.ц. тетрагон	$a = 0,408$ $a = 0,458$ $c = 0,494$	5,785	3,80	1,70
От +1 до +6 +2; +3	Г.ц.к. Г.ц.к. (α);	$a = 0,383$ $a = 0,548$	9,200	4,70	1,55
	о.ц.к. (β)	$a = 0,444$	6,250	2,59	1,20
+3	Г. п. у. (α);	$a = 0,365$ $c = 0,573$;	6,380	3,30	1,20
	о.ц.к. (β)	$a = 0,408$			
-1; +3; +5; +7	Орторомб.	$a = 0,477$ $b = 0,725$ $c = 0,977$	10,440	2,80	2,60
+2	Г.п.у.	$a = 0,296$ $c = 0,563$	8,990	4,10	1,70
+1	О.ц.к.	$a = 0,525$	4,339	2,22	0,80
+3; (+2,	Г.ц.к.; г.п.у.	$a = 0,574$; $a = 0,399$ $c = 0,689$	6,700	—	—
+2	Г.ц.к.	$a = 0,556$	6,110	2,70	1,00

1	2	3	4	5	6	7
Кислород	O	8	15,99940	$10,89 \cdot 10^3$	0,066	0,013(O ²⁺)
Кобальт	Co	27	58,93300	6,70	0,125	0,064(Co ³⁺) 0,078(Co ²⁺)
Кремний	Si	14	28,08000	12,04	0,134	0,039(Si ⁴⁺)
Криптон	Kr	36	73,80000	27,90	0,197	—
Ксенон	Xe	54	131,30000	36,76	0,218	—
Курчатовий	Ku	104	—	—	—	—
Кюрий	Cm	96	247,00000	—	—	—
Лантан	La	57	138,91000	22,53	0,188	0,104(La ³⁺) 0,090(La ⁴⁺) 0,114(La ²⁺)
Лоуренсий	Lr	103	256,00000	—	—	0,094(Lr ³⁺)
Литий	Li	3	6,94100	13,10	0,157	0,068
Лютеций	Lu	71	174,97000	17,79	0,174	0,080(Lu ³⁺)
Магний	Mg	12	24,32000	14,00	0,162	0,074
Марганец	Mn	25	54,93810	7,36	0,130	0,091(Mn ²⁺) 0,070(Mn ³⁺) 0,052(Mn ⁴⁺) 0,046(Mn ⁷⁺)
Медь	Cu	29	63,54000	7,21	0,128	0,098
Менделевий	Md	101	258,00000	—	—	0,096(Md ³⁺)
Молибден	Mo	42	95,94000	9,42	0,139	0,068(Mo ⁴⁺) 0,065(Mo ⁶⁺)
Мышьяк	As	33	74,92160	12,98	0,148	0,047(As ⁵⁺) 0,069(As ³⁺) 0,191(As ³⁻)

8	9	10	11	12	13
(+2); -2	Ромбич. (α) ($T=16$ К)	$a = 0,540$ $b = 0,343$ $c = 0,509$ $\beta = 132,53^\circ$;	18,614	—	3,50
	ромбоэдр. (β) ($T=20$ К)	$a = 0,331$ $c = 1,126$;			
	куб. (γ) ($T=50$ К)	$a = 0,683$			
+2; +3	Г.п.у. (α);	$a = 0,251$ $c = 0,409$;	12,690	4,41	1,70
+4; (+2)	г.ц.к. (β) Куб. типа алмаза	$a = 0,354$ $a = 0,543$	8,149	4,20 (<i>p</i> -Si) 4,80 (<i>n</i> -Si)	1,90
—	Г.ц.к. ($T=89$ К)	$a = 0,571$	13,966	—	—
+1; +2; +4; +6 +8 +4	Г.ц.к. ($T=10$ К)	$a = 0,613$	12,127	—	—
+3; +4	Г.п.у.;	$a = 0,340$ $c = 1,193$;	6,100	—	1,11—1,20
+3; (+4); (+2)	г.ц.к. Г.п.у. (α);	$a = 0,504$ $a = 0,372$ $c = 1,214$;	5,577	3,30	1,20
	г.ц.к. (β); о.ц.к. (γ)	$a = 0,531$; $a = 0,426$			
+3 +1 +3	О.ц.к. Г.п.у.	$a = 0,350$ $a = 0,351$	6,000 5,390 6,150	— 2,38 3,14	— 0,97 1,30
+2	Г.п.у.	$c = 0,555$ $a = 0,320$ $c = 0,520$	7,640	3,64	1,20
+2; +3; +4 +7	Сл. куб (α); куб. (β);	$a = 0,891$;	7,432	4,52— 4,34	1,40 (Mn ²⁺) 1,50 (Mn ³⁺) 2,10 (Mn ⁴⁺) 2,50 (Mn ⁷⁺)
	г.ц.к. (γ);	$a = 0,386$;			
	о.ц.к. (δ)	$a = 0,293$			
+2 +3	Г.ц.к.	$a = 0,361$	7,730 6,400	4,40 —	1,90 —
+4; +5; +6 (+3; +2)	О.ц.к.	$a = 0,315$	7,290	4,29	1,60 (Mo ⁴⁺) 2,10 (Mo ⁶⁺) 2,00
+5; +3; -3	Ромбоэдр.	$a = 0,413$ $\alpha = 54,1^\circ$	9,810	5,11	

1	2	3	4	5	6	7
Натрий	Na	11	22,98900	23,80	0,192	0,098
Неодим	Nd	60	144,24000	20,59	0,182	0,099(Nd ³⁺)
Нептуний	Np	93	237,04800	—	0,150	0,102(Np ³⁺) 0,088(Np ⁴⁺)
Никель	Ni	28	58,70000	6,60	0,124	0,074(Ni ⁴⁺)
Нильсборий	Ns	105	—	—	—	—
Ниобий	Nb	41	92,90600	10,83	0,147	0,069(Nb ⁵⁺) 0,077(Nb ⁴⁺)
Нобелий	No	102	254,00000	—	—	0,095(No ³⁺)
Олово	Sn	50	118,69000	16,29	0,158	0,093(Sn ²⁺) 0,071(Sn ⁴⁺)
Осмий	Os	76	190,20000	8,49	0,136	0,065(Os ⁴⁺)
Палладий	Pd	46	106,40000	9,28	0,137	0,065(Pd ²⁺)
Платина	Pt	78	195,09000	9,09	0,139	0,065(Pt ⁴⁺)
Плутоний	Pu	94	244,00000	—	0,162	0,100(Pu ³⁺)
Полоний	Po	84	210,00000	—	0,153	0,056(Po ⁶⁺) 0,065(Po ⁴⁺)
Празеодим	Pr	59	140,90700	20,81	0,183	0,100(Pr ³⁺)
Прометий	Pm	61	147	—	—	0,099(Pm ³⁺)
Протактиний	Pa	91	231,03600	—	0,162	0,106(Pa ³⁺) 0,091(Pa ⁴⁺)

8	9	10	11	12	13
+1	О.ц.к.; г.п.у. ($T=5$ К)	$a = 0,429$; $a = 0,377$ $c = 0,615$	5,138	2,35	0,90
+3	Г.п.у. (α)	$a = 0,366$ $c = 1,180$;	5,490	3,30	1,30
+3; +4; +6 +7	о.ц.к. (β) Ромбич. (α);	$a = 0,413$ $a = 0,473$ $b = 0,490$ $c = 0,367$;	5,900	—	1,11—1,20
От +1 до +4 +5	тетрагон. (β); о.ц.к. (γ) Г.ц.к.	$a = 0,490$ $c = 0,339$; $a = 0,353$ $a = 0,352$	7,630	4,50	1,80
+1; +2; +3; +4 +5	О.ц.к. —	—	—	—	—
+2; +3 +2; +4	О.ц.к. —	—	5,800	—	—
+2; +3; +4; +5; +6; +8 +2	Куб.; тетрагон. ($T > 286,35$ К)	$a = 0,650$; $a = 0,583$ $c = 0,318$	7,332	4,38	1,80
+2; +4; (+1); (+3)	Г.п.у. Г.ц.к.	$a = 0,275$ $c = 0,432$	8,700	4,70	1,52
От +2 до +7	Г.ц.к. Г.ц.к.	$a = 0,388$ $a = 0,319$	8,330 8,960	4,80 5,32	1,35 1,44
	Моноклиная (α);	$a = 0,618$ $b = 0,482$ $c = 1,096$ $\beta = 101,8^\circ$;	5,500	—	1,11—1,20
	моноклиная (β);	$a = 0,928$ $b = 1,046$ $c = 0,786$ $\beta = 92,1^\circ$;			
	ромбич. (γ);	$a = 0,316$ $b = 0,577$ $c = 1,016$;			
	г.ц.к. (δ); тетрагон. (η);	$a = 0,464$; $a = 0,470$ $c = 0,449$;			
+6; +4	куб. (ϵ) Куб. (α); ромбоэдр. (β)	$a = 0,364$ $a = 0,335$; $a = 0,389$ $\alpha = 98,1^\circ$	8,200	4,80	2,00
+3	Г.п.у. (α);	$a = 0,366$ $c = 1,181$;	5,420	2,70	1,20
+3	о.ц.к. (β) Г.п.у.	$a = 0,413$ $a = 0,365$ $c = 1,165$	5,550	3,07	1,30
От +2 до +5	Тетрагон.; о.ц.к.	$a = 0,389$ $c = 0,342$; $a = 0,381$	—	3,30	1,11—1,20

1	2	3	4	5	6	7
Радий	Ra	88	226,02500	—	0,235	0,144
Радон	Rn	86	222,00000	—	0,222	—
Рений	Re	75	186,31000	8,85	0,137	0,052(Re ⁶⁺)
Родий	Rh	45	102,90500	8,37	0,134	0,068
Ртуть	Hg	80	200,59000	14,26	0,157	0,110(Hg ²⁺)
Рубидий	Rb	37	85,47000	55,48	0,253	0,149
Рутений	Ru	44	101,07000	8,28	0,134	0,067(Ru ⁴⁺)
Самарий	Sm	62	150,35000	19,95	0,180	0,097(Sm ³⁺)
Свинец	Pb	82	207,19000	18,27	0,174	0,132
Селен	Se	34	78,96000	16,42	0,160	0,198(Se ²⁻) 0,069(Se ⁴⁺) 0,035(Se ⁶⁺)
Сера	S	16	32,06400	15,38	0,104	0,174(S ²⁻) 0,037(S ⁺) 0,034(S ⁶⁺)
Серебро	Ag	47	107,86900	10,27	0,144	0,133
Скандий	Sc	21	44,96000	15,00	0,164	0,083(Sc ³⁺)
Стронций	Sr	38	87,62000	33,35	0,125	0,127
Сурьма	Sb	51	121,75000	18,19	0,161	0,062(Sb ⁵⁺) 0,090(Sb ³⁺)
Таллий	Tl	81	204,37000	17,24	0,171	0,149(Tl ⁺) 0,105(Tl ³⁺)
Таитал	Ta	73	180,94800	10,88	0,146	0,066(Ta ⁵⁺) 0,077(Ta ⁴⁺) 0,088(Ta ²⁺)
Теллур	Te	52	127,61000	20,02	0,170	0,056(Te ⁶⁺) 0,089(Te ⁴⁺) 0,211(Te ²⁻)
Тербий	Tb	65	158,92400	19,03	0,178	0,089(Tb ³⁺)
Технеций	Tc	43	99,00000	—	0,136	0,057(Tc ⁷⁺) 0,072(Tc ⁴⁺) 0,095(Tc ²⁺)
Титан	Ti	22	47,90000	10,80	0,145	0,080(Ti ²⁺) 0,062(Ti ⁴⁺)

8	9	10	11	12	13
+2	О.ц.к.	—	5,280	3,20	0,97
—	Куб.	—	10,745	—	—
От +7 до -1	Г.п.у.	$a = 0,276$ $c = 0,446$	7,870	4,99	1,80 (Re^5+) 2,10 (Re^6+) 2,20 (Re^7+)
+3	Г.ц.к.	$a = 0,379$	7,460	4,75	1,45
+1; +2	Ромбоэдр.	$a = 0,299$ $\alpha = 70,5^\circ$	10,430	4,52	1,44
+1	О.ц.к.	$a = 0,570$	4,176	2,16	0,80
От +2 до +8	Г.п.у.	$a = 0,271$ $c = 0,428$	7,360	4,60	1,42
+2; +3	Ромбоэдр. (α);	$a = 0,899$ $\alpha = 23,3^\circ$	5,630	3,20	1,30
+2; (+4)	о.ц.к. (β);	$a = 0,407$	7,415	4,00	1,90
-2; +4; +6	Г.ц.к. Гекс.	$a = 0,495$ $a = 0,436$ $c = 0,495$	9,750	4,72	2,40
-2; +1; +4	Ромбич,	$a = 1,046$ $b = 1,267$ $c = 2,449$	10,357	—	2,60
+1; (+2); (+3)	Г.ц.к.	$a = 0,409$	7,574	4,30	1,90
+3; +2	Г.п.у.;	$a = 0,331$ $c = 0,526$ $a = 0,454$	6,560	3,30	—
+2	г.ц.к. Г.ц.к. (α); гексагон. (β);	$a = 0,609$ $a = 0,432$ $c = 0,706$;	5,690	2,35	1,00
+3; +5	о.ц.к. (γ) Ромбоэдр.	$a = 0,485$ $a = 0,451$ $\alpha = 57,1^\circ$	8,640	4,08	1,90
+1; +3	Г.п.у.;	$a = 0,345$ $c = 0,551$ $a = 0,387$	6,106	3,70	1,80
+1; +2; +3	о.ц.к. (при $T = 506$ К)	$a = 0,331$	7,700	4,12	1,50
+4; +5	О.ц.к.				
+6; +4; -2	Гекс.	$a = 0,446$ $c = 0,592$	9,010	4,73	2,10
+2; +3	Г.п.у. (α);	$a = 0,360$ $c = 0,570$;	5,980	3,09	1,30
+7; +6; +5	о.ц.к. (β)	$a = 0,402$	7,230	4,40	1,90(Tc^5+) 2,30(Tc^7+)
+4; +2	Г.п.у.	$a = 0,274$ $c = 0,439$			
+2; +4	Г.п.у.	$a = 0,295$ $c = 0,468$	6,830	4,00	1,50

1	2	3	4	5	6	7
Торий	Th	90	232,03810	19,79	0,359 (α) 0,356 (β)	0,108(Th ³⁺)
Туллий	Tm	69	168,93400	18,14	0,175	0,085(Tm ³⁺)
Углерод	C	6	12,01150	3,42	0,077	0,020(C ⁴⁺)
Уран	U	92	238,02900	12,50	0,153	0,103(U ³⁺)
Фермий	Fm	100	257,00000	—	—	0,097(Fm ³⁺)
Фосфор	P	15	30,97380	13,93	0,134	0,035(P ⁵⁺) 0,044(P ³⁺)
Франций	Fr	87	233,00000	95,49	0,280	0,186(Fr ⁺)
Фтор	F	9	18,99840	14,61	0,071	0,133(F ⁻) 0,009(F ⁷⁺)
Хлор	Cl	17	35,45300	17,38	0,099	0,181(Cl ⁻) 0,026(Cl ⁷⁺)
Хром	Cr	24	51,99600	7,23	0,128	0,064(Cr ²⁺) 0,035(Cr ³⁺)
Цезий	Cs	55	132,90500	67,84	0,274	0,165
Церий	Ce	58	140,12000	20,69	0,182	0,102(Ce ³⁺) 0,088(Ce ⁴⁺)
Цинк	Zn	30	65,37000	9,15	0,139	0,083
Цирконий	Zr	40	91,22000	13,97	0,159	0,082
Эйнштейний	Es	99	254,00000	—	—	0,098
Эрбий	Er	68	167,26000	18,49	0,176	0,085

8	9	10	11	12	13
+2; +3; +4	Г.ц.к. (α)	$a = 0,509;$	6,950	3,30	1,11—1,20
	о.ц.к. (β)	$a = 4,11$			
+3	Г.п.у.	$a = 0,254$ $c = 0,556$	6,180	3,12	1,30
+4; (+2); (-4)	Гекс. (графит); Куб. (алмаз)	$a = 0,246$ $c = 0,670;$ $a = 0,357$	11,264	4,70	2,50
От +3 до +6	Ромбич. (α); тетрагон. (β); о.ц.к. (γ)	$a = 0,285$ $b = 0,587$ $c = 0,496;$ $a = 0,108$ $c = 0,566;$ $a = 0,354$	6,20	3,30	1,11—1,20
+2; +3	—	—	6,700	—	—
+3; +5	Куб.	$a = 1,851$	10,550	—	2,10
+1	—	—	3,980	1,80	0,70
-1	Куб. ($T < 55$ К)	$a = 0,667$	17,418	—	4,00
+1; +3; +4 +5; +7	Ромбич ($T = 113$ К)	$a = 0,448$ $b = 0,624$ $c = 0,826$	13,01	—	3,00
+2; +3; +6 (+4); (+1)	О.ц.к.	$a = 0,288$	6,746	4,58	1,60
+1	О.ц.к.	$a = 0,614$	3,893	1,81	0,70
+3; +4	Г.ц.к. (γ); о.ц.к. (δ)	$a = 0,516;$ $a = 0,411$	5,650	2,84	1,20
+2	Г.п.у.	$a = 0,266$ $c = 0,495$	9,390	4,24	1,60
+4	Г.п.у.; о.ц.к.	$a = 0,322$ $c = 0,515;$ $a = 0,361$	6,840	3,90— 4,10	1,40
+3	Г.ц.к.	—	6,800	—	—
+3	Г.п.у.	$a = 0,356$ $c = 0,559$	6,100	3,12	1,30

ТЕПЛОВЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Элемент	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	θ_D, K	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/кг}$
1	2	3	4	5
Азот	-210	-196	—	25,7
Актиний	1200	~3297	—	62,5
Алюминий	660	2520	432	389,4
Америций	850	2610	—	—
Аргон	-189	-186	93	29,5
Астат	304	334	—	113,7
Барий	710	1640	96	56,0
Бериллий	1287	2450	1060	1625,0
Берклий	987	—	—	—
Бор	2075	3707	1219	2090,0
Бром	-7	59	—	67,6
Ванадий	1917	3392	339	345,4
Висмут	271	1557	117	54,7
Водород	-259	-252	—	58,0 (H) ₂
Вольфрам	3380	5367	384	192,0
Гадолиний	1312	3233	155	64,9
Галлий	30	2205	333	80,2
Гафний	2230	5225	178	122,0
Гелий	-270	-269	—	5,2
	при 10 МПа	(0,1 МПа)		
Германий	937	2734	406	443,0
Гольмий	1470	2720	161	85,9
Диспрозий	1409	2335	158	64,2
Европий	822	1597	121	60,8
Железо	1538	2872	478	272,0
Золото	1064	2877	162	64,4
Индий	156	2050	109	28,5
Иридий	2447	4577	420—425	137,1
Иттербий	816	1193	118	44,3
Иттрий	1520	3337	235 (по c_p) 192 (по ρ)	193,1
Иод	114	183	—	62,2
Кадмий	321	766	213	57,0
Калий	63	759	90	59,5
Калифорний	300	—	—	—
Кальций	852	1484	220	216,0
Кислород	-218	-183	—	13,9
Кобальт	1494	2957	445	263,2
Кремний	1417	3249	645	1773,0
Криптон	-156	-153	72	19,5
Ксенон	-111	-108	65	17,5
Кюрий	1340	—	—	—

$H_{исп}$, кДж/кг при $t_{кип}$	c_p , Дж/(кг·К), при 298 К	λ , Вт/(м·К), при 298 К	α 10 ³ , К ⁻¹
6	7	8	9
—	1040,0	0,2	—
1748,9	119,8	—	—
10885,8	903,8	221,5	23,4
981,9	—	—	6,2—7,5
163,5	520,0	0,1	3676,0
430,5	0,3	—	—
1289,0	0,2	—	18
34395,0	1976,0	194,0	12 (с)
—	—	—	9 (⊥ с)
51935,0	1025,8	26,0 (300 К)	1,1—8,3
187,6	473,8	—	1110,0 (объемн.)
8974,9	0,5	31,0	8,7
857,5	129,0	8,4	13,4
450,0 (H ₂)	14208,0	0,2	2950,0 (объемн.)
4007,0	136,0	160,0	4,5 (473 К)
2527,0 (субл.)	175,0	10,2	8,3
3917,1	1364,0	33,0 (300 К)	20,0
—	143,0	22,2 (373 К)	6,6 (300 К)
20,9	5190,0	0,1 (273 К)	3658,0 (объемн.)
4700,3	322,0	60,7 (n-типа)	5,7
1823,0	165,0	57,0 (p-типа)	10,7
(субл.)	—	22,011 а	—
1834,0	169,0	14,01 а	10,0
(субл.)	—	10,9	—
952,2	178,0	—	33,1
6095,0	0,5	74,0	12,1
—	0,130	310,0	14,0
2026,4	238,6	87,0 (250 К)	30,0
3136,4	128,0 (250 К)	148,0 (300 К)	5,7
880,0	149,0	—	24,9
4420,5	0,3	15,8	7,6
164,4	214,5	0,4	93,0 (273 К)
886,0	231,0	103,0	30,0
2082,0	765,0	97,1	84,0
—	—	—	—
3830,0—4169,0	625,0 (250 К)	125,0	22,0
—	918,0	0,02	—
6502,0	406,0 (250 К)	70,9	12,0 (273 К)
13709,0	714,0	152,0 (300 К)	2,4
107,9	248,0	0,01	1000,0 (70 К)
966,0	150,0	0,05	3552,0 (373 К)
1508,0	—	—	—

1	2	3	4	5
Лантан	920	3454	135	44,7
Литий	180	1342	370	416,0
Лютеций	1663	3315	166	68,2
Магний	650	1107	386	357,0
Марганец	1244	2119	450	267,0
Медь	1083	2573	345	239,0
Молибден	2622	4804	380	382,0
Мышьяк	817	615	285	290,9
Натрий	98	278	160	117,0
Неодим	1016	3127	138	49,5
Неон	—248	—246	75	16,6
Нептуний	637	3900	—	—
Никель	1455	2915	476	302,0
Ниобий	2469	4842	276	296,6
			(по упругим пост.) 238 (по c_p)	
Олово	232	2270	200 (белое) 212 (серое)	59,6
Осмий	3047	5000	500	140,9
Палладий	1554	2877	275	156,9
Платина	1772	3827	235	100,9
Плутоний	639	3235	—	11,6
Полоний	246	962	—	59,7
Празеодим	931	3212	138	49,1
Прометий	1080	2460	—	56,1
Протактиний	1575	4230	—	63,4
Радий	700—960	1140—1500	—	37,1
Радон	—71	—62	—	14,7
Рений	3180	5630	415	178,0
Родий	2053	3627	362—480	219,6
Ртуть	—39	357	357	11,7
Рубидий	39	686	55	27,4
Рутений	2523	4350	580	222,8
Самарий	1073	1778	148	57,4
Свинец	327	1745	105	23,4
Селен	217	657	89	69,1
Сера	113	445	180	49,8
Серебро	960	2167	225	104,6
Скандий	1530	2700	231	—
Стронций	770	1380	129	960,0
Сурьма	630	1635	204	162,4
Таллий	303	1457	79	21,1

6	7	8	9
3102,0 (субл.)	188,6	20,9	10,4
21290,0	3517,0	76,1	56,0
2443,8	154,0	18,1	12,5 (673 K)
5498,0	1047,5	167,0	26,0
5057,0	478,0	157,0	22,3
4790,0	384,2	397,2 (350 K)	16,7
6191,0	248,0	138,0	5
424,4	329,5	—	3,9
(субл. 615 °C)			
3869,0	1224,0	150,0 (273 K)	72,0
2271,0 (субл.)	190,0	12,9	10,0
85,9	1030,0	0,05	0,5
1666,9 (субл.)	—	7,7 (300 K)	41,0
6376,0	450,0	88,5	13,5
7359,1	269,0	53,2	7,1
2446,7	222,0 (белое)	65,0	26,2
	217,0 (серое)		
4121,9	129,0 (273 K)	86,0 (300—500 K)	6,1 (273 K)
3399,0	238,0 (250 K)	76,2	12,8 (289—773 K)
2577,3	132,0 (250 K)	74,0 (300 K)	8,0 (82—289 K)
1578,6	143,4 (260 K)	4,6 (200 K)	42,4
480,0	125,0	—	20,8
2523,0 (субл.)	191,0	13,2	6,8
2400,0	—	—	9,0
1822,0	—	—	11,2
1993,7	—	—	—
716,9	136,0	18,6	—
73,9	90,0	—	—
3822,0	138,0	71,0—59,0	6,6
4800,8	234,0 (250 K)	152,0 (300 K)	8,7 (273—473 K)
304,6	141,1 (233 K)	8,4	41 (195—234 K)
	139,0 (293 K)		
	367,0	35,6	90,0
5857,0	0,273 (250 K)	116,3	9,9
1374,0	180,0	13,3	10,4
—	127,6	35,0	28,3
885,5	320,0	0,5	25,5 (273 K)
287,2	984	0,3	74,0
	237,0	453,0	18,8 (300 K)
—	558,0	15,5	11,4
1763,0	737,0	—	23,0
1371,7	209,0	18,8	10,8
795,1	129,8	38,9	28,0

1	2	3	4	5
Тантал	2997	5287	26 (по упругим пост.) 240 (по ϵ_p) 216 (по ρ)	173,7
Теллур	450	1012	129	137,2
Тербий	1353	3041	158	64,8
Технеций	2200	4700	—	232,0
Титан	1668	3169	430	3583,0
Торий	1695— 1757	3297—4787	180	67,4
Тулий	1545	1727	167	104,7
Углерод	4000	4200	1860 (алмаз)	—
Уран	1133	3862	200	82,7
Фосфор	44	280	—	81,0
Франций	27	677	—	94,0
Фтор	—220	—188	—	13,4
Хлор	—101	—34	—	90,4
Хром	1877	2200	357	265,6
Цезий	28	670	39	16,1
Церий	798	3257	138	37,0
Цинк	419	907	305—320	110,0
Цирконий	1852	3600—3700	237—310	220,0
Эйнштейний	860	—	—	—
Эрбий	1522	2510	163	65,6

ТАБЛИЦА 3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Элемент	$\rho \cdot 10^6$, Ом м при 298 К	$\sigma \cdot 10^{-6}$, Ом/м при 298 К	$\alpha \cdot 10^3$ К ⁻¹ при 298—398 К
1	2	3	4
Азот	—	—	—
Алюминий	0,0262	38,2	4,33
Аргон	—	—	—
Барий	0,50	1,67	—3,6
Бериллий	0,066	15,2	3,6
Бор	10^{10}	10^{-10}	—79
Бром	$1,3 \cdot 10^{17}$	—	—

6	7	8	9
—	140,3	45,2	6,6 (373 K)
820,9	202,0	1,8 (350 K)	0,2
2445,0 (субл.)	179,0	10,2	10,3
6560,0 (субл.)	245,0	49,8	8,1
9790,0 (субл.)	521,0	21,9	9,5
2202,0—2844,0	1152,0 (250 K)	35,6 (300 K)	11,3
1374,0 (субл.)	160,0	18	13,3
59700,0 (субл.)	710,0	545,0 (алмаз)	27,3 (270 K)
1876,0	113,1 (250 K)	22,5 (300 K)	10,7
1891,9	769,1	0,6	376,0
—	136,5	—	—
178,9 (T-85,2 K)	828,0	0,02 (273 K)	—
1288,1	497,9	0,008	3830,0 (объемн.)
1798,0	474,0	88,6	4,4
494,0	236,0	19,0	97,0
3105,0	271 (γ -Ce)	10,9	8,5
—	193,0	—	—
1765,0	394,0	119,0	31,0
6357,0	289,0	29,5	5,9
—	—	—	—
1863,0 (субл.)	168,0	14,4	12,3

e , мкВ/К	T_c , К	$R \cdot 10^{10}$ м ² /Кл при 298К	σ_{max} при ускоряю- щем напряжении первичных электро- нов	$\chi \cdot 10^6$, при 298 К
5	6	7	8	9
—	—	—	—	—0,43
—1,6	1,175	—0,33 (273K)	1,0 (0,3 кэВ)	0,6276
—	—	—	—	—0,480
—	—	—	0,83 (0,4 кэВ)	+0,15
—3,3	0,03	+7,7	0,53 (0,2 кэВ)	—1,0
520—630 (400 K)	—	$(7 \pm 1,5) \cdot 10^7$	1,2 (0,15 кэВ)	—0,62
—	—	—	—	—0,4

1	2	3	4
Ванадий	0,22	4,55	3,4
Висмут	1,2	0,83	4,2
Водород	—	—	—
Вольфрам	0,056	17,9	3,11
Гадолиний	1,43 (273 K)	0,70 (273 K)	1,76 (273—373 K)
Галлий	0,136 (273 K)	7,35	3,96
Гафний	0,41	2,44	4,4
Гелий	—	—	—
Германий	(0,48—0,65) × × 10 ⁶	1,54—2,09	1,4 (273 K)
Гольмий	0,90 (273 K)	1,11 (273 K)	1,7 (273—373 K)
Диспрозий	0,90 (273 K)	1,11 (273 K)	1,19 (273—373 K)
Европий	0,813	1,23	4,80 (273—373 K)
Железо	0,0971	10	6,57
Золото	0,023 (273 K)	43,5	3,70
Индий	0,0845	11,9	4,904
Иридий	0,054	18,52	4,30
Иттербий	0,27	3,7	1,30 (273—373 K)
Иттрий	0,650	1,54	3,6
Иод	1,3 · 10 ¹⁹	7,7 · 10 ⁻²⁰	—
Кадмий	0,0757	13,3	4,24
Калий	0,0623 (273 K)	15,0	5,81 (273 K)
Кальций	0,038	25	4,57
Кислород	—	—	—
Кобальт	0,0624	17,22	6,04
Кремний	23 · 10 ⁸	4,35 · 10 ⁻⁴	—1,8 ÷ 1,7
Криптон	—	—	—
Ксенон	—	—	—
Лантан	0,565	1,77	2,2 (273—373 K)
Литий	0,0943	10,7	4,50
Лютеций	0,68	1,47	2,40 (273—373 K)
Магний	0,047	25	4,25
Марганец	2,58	0,388	1,7
Медь	0,0168	58,8	4,33 (273 K)
Молибден	0,057	20	4,23
Мышьяк	0,35	2,86	3,9

5	6	7	8	9
1,0 —70	5,31 7	+0,7 —6,33·10 ³ (0,393 K)	— 1,15 (0,55 кэВ)	+5,0 —1,34
— +1,07 —1÷—6 (10—320 K)	— 0,0154 —	— +0,856 0,95	— 1,42 (0,7 кэВ) —	—2,7 (T=20K) +0,32 +2270
1,5 — —	1,0845 0,128 2,03	—0,63 +0,43 —	1,080 (0,5 кэВ) 1,16 (0,7 кэВ) —	—0,31 0,42 —0,505± ±0,02 1,434
600—800	—	10 ⁹	—	—
— —	— —	+1,5 —2,7	— —	+420 +630 +220
—7÷+25 (10—300 K)	— —	— —	— —	— —
+17,0 1,1 +2,4 0,8 (273 K)	— — 3,405 0,11—0,14	8,00 —0,69 —0,24 0,402	1,3 (0,35 кэВ) 1,46 (0,75 кэВ) 1,41 (0,5 кэВ) 1,8 (0,8 кэВ)	— —0,142 —0,56 0,14
— +2,2	— 1,2—2,7 (12—17 ГПа)	+377 —1,25	— 0,93 (0,35 кэВ)	+0,41 +2,18
— +2,8 —15,6 —8,2	— 0,54 — —	— +0,531 —4,2 —1,78	— 1,1 (0,4 кэВ) 0,75 (0,2 кэВ) 0,60 (0,2 кэВ)	—0,35 —0,176 0,53 +1,0
— —20,0 (273 K)	— —	— 5,88	— 1,2 (0,7 кэВ)	+107,8 —
+600÷800	7,1 (на пленках при 12,0— 13,0 ГПа)	—10 ¹²	—	—0,112
— —	— —	— —	— —	—0,346± ±0,005
—2	4,90 α 5,85 β	—0,8	—	—(0,51÷ ÷0,53) +0,729
+12,2	—	—2,0	0,5 (0,085 кэВ)	+2,04
—	—	0,535	—	+0,102
—1,2	—	—0,9	0,95 (0,3 кэВ)	0,50
—	—	+0,844	—	+9,63
+1,7	—	—0,52	1,14 (0,6 кэВ)	—0,0860
+5,57	0,90—0,98	+1,8	1,27 (0,375 кэВ)	+0,93
—	0,31—0,5 (14÷22 ГПа)	+450	—	—0,073

1	2	3	4
Натрий	0,0480	21,1	4,34
Неодим	0,64	1,56	1,64 (273—373 К)
Неон	—	—	—
Никель	0,0684	13,3	6,75
Ниобий	0,15	6,67	3,95
Олово	0,128	8,85	4,5
Осмий	0,0966	10,36	4,20
Палладий	0,130	10,04	3,79
Платина	0,0981 (273 К)	10,19	3,923
Плутоний	1,46	0,685	—0,418
Празеодим	0,705	1,42	1,71 (273—373 К)
Протактиний	—	—	—
Радий	1,71 (ж)	—	—
Рений	0,19	5,28	3,5
Родий	0,0394 (273 К)	20,2	4,57
Ртуть	0,958	1,04	0,89
Рубидий	0,1125	8,65	4,7
Рутений	0,074	13,48	5,40
Самарий	1,05	0,995	1,48 (273—373 К)
Свинец	0,190	5,27 (273 К)	4,2
Селен	$8,0 \cdot 10^4$	12,5	0,6
Сера	$1,91 \cdot 10^{21}$	$5 \cdot 10^{-22}$	—
Серебро	0,0162 (273 К)	62,0 (273 К)	4,10
Скандий	0,64	1,57	4,25
Стронций	0,20	5,0	5,2
Сурьма	0,39	2,56	4,73
Таллий	0,15 (273 К)	6,65	5,177
Тантал	0,150	6,67	3,47
Теллур	$3,7 \cdot 10^3$	$0,27 \cdot 10^3$	3,79
Тербий	1,16	0,86	—
Технеций	0,169	5,9	—
Титан	0,58 (300 К)	1,73 (300 К)	3,0
Торий	0,1862	5,26	3,3
Тулий	0,90	1,11	1,95 (273—373 К)
Углерод	13,000 (графит) $1 \cdot 10^{18}$ (алмаз)	0,07 (графит) $1 \cdot 10^{-18}$ (алмаз)	0,4
Уран	0,264	3,1 (273 К)	3,4
Фосфор	$1,54 \cdot 10^{15}$	10^{-15}	45,6
Франций	0,450	—	—
Фтор	—	—	—
Хлор	10^{14}	—	—
Хром	0,15 (300 К)	6,67 (300)	3,01
Цезий	0,1830 (273 К)	5,52 (273 К)	6,0
Церий	0,753	1,33	0,9 (273—373 К)
Цинк	0,0592	16,4	3,7
Цирконий	0,46	2,18	4,35
Эрбий	0,85	1,18	2,01 (273—373 К)

5	6	7	8	9
-4,4	—	-2,3	—	0,70
—	—	+0,97	—	+39,20
—	—	—	—	-0,33±
—18,0	—	-0,6	1,3 (0,55 кэВ)	±0,008
-0,5	9,25	+0,72	1,2 (0,375 кэВ)	0
+0,1 (ТВ)	3,722	-0,048	1,43 (0,6 кэВ)	+2,2
—	0,71	<0	1,7 (0,75 кэВ)	+0,026
-9,6	—	-0,854	1,62 (0,55 кэВ)	0,052
-4,4	—	-0,214	1,8 (0,8—1,0 кэВ)	5,27
-11,5	—	0,69±0,05	—	0,982
—	—	+0,709	—	2,28 (273 K)
—	2,0	—	—	+37,80
—	—	—	—	—
—	1,7	+3,15	1,60 (0,7 кэВ)	1,05
0,9	0,002	0,505	—	+0,368
-3,4	4,154 (α)	-7,5	1,6 (0,3—0,5 кэВ)	0,988
—8,26	3,949 (β)	—5,9	0,9 (0,35 кэВ)	-0,118
-29,7	0,47	2,2	—	(80 K)
(473 K)	—	—0,2	—	0,198
—	0,47	—	—	0,427
—4,4	(0,578 A/м)	+0,09	1,1 (0,5 кэВ)	8,49
+914	7,19	—	1,4 (0,4 кэВ)	-0,111
—	—	—	—	-0,469
1,42 (273 K)	—	0,9	1,5 (0,8 кэВ)	-0,485
-3,6	—	-0,67	0,83 (0,25 кэВ)	-0,181
—	—	—	0,72 (0,4 кэВ)	0,236
+35	2,6—2,7	+210	1,19 (0,6 кэВ)	+1,05
+0,4	2,39	+0,24	1,40 (0,8 кэВ)	-0,91
-5,0	4,47	0,98	1,35 (0,51 кэВ)	-0,249
300—500	2,05	+0,24	1,22 (0,45 кэВ)	+0,849
—	(4,3 ГПа)	—	—	-0,31
—	—	4,3·10 ⁻²	—	+1210
—	8,22—11,20	—	—	+2,7
—	0,387	-2,4	0,9 (0,28 кэВ)	3,2
-2,5	1,40	-1,2	1,14 (0,6—1 кэВ)	1,92
(673 K)	—	—1,8	—	+154
—	—	-487	1,0 (0,3 кэВ)	-0,492
11,06	—	—	—	—
4,3—5,0	0,68±0,2	0,34	—	1,72
—	—	—	—	-0,86
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	-0,57
—	—	3,63	—	+3,5
0,2	—	-7,8	0,72 (0,4 кэВ)	0,22
—	—	+1,92	—	+17,30
2,9	0,875	+0,9	1,41 (0,7 кэВ)	-0,175
+9,5	0,75	+2,15	1,1 (0,35 кэВ)	+1,34
0,96	—	-0,341	—	+263

**Михаил Ефимович Дриц,
Петр Борисович Будберг, Геннадий Сергеевич Бурханов,
Александр Михайлович Дриц, Виктор Михайлович Пановко**

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Справочник

**Под общей редакцией
Михаила Ефимовича ДРИЦА**

**Редакторы издательства Л. М. Гордон, Г. А. Карцева
Художественный редактор Ю. И. Смурьгин
Технический редактор В. М. Курпяева
Корректоры Н. П. Собко, Ю. И. Королева**

ИБ № 2704

Сдано в набор 22.06.84. Подписано в печать 26.11.84. Т-19266. Формат бумаги 84×108^{1/32}. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 35,28. Усл. кр.-отг. 35,49. Уч.-изд. л. 50,07. Тираж 6500 экз. Заказ 879. Цена 2 р. 90 к. Изд. № 0384

**Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»,
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14**

**Владимирская типография Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7**