

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Взаимодействие с газами

Взаимодействие с водой

Взаимодействие с технологическими средами

ЛИТИЙ

НАТРИЙ, КАЛИЙ, Na-K, ЦЕЗИЙ

СВИНЕЦ, ГАЛЛИЙ

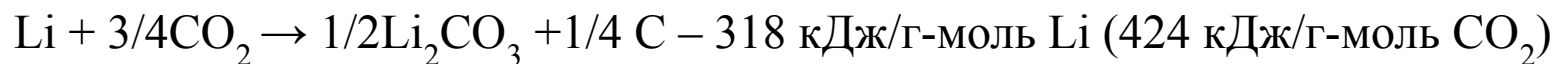
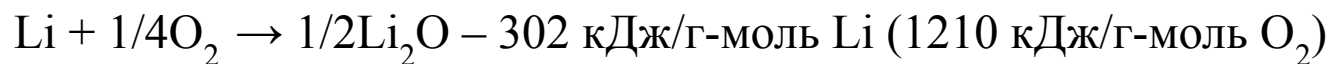
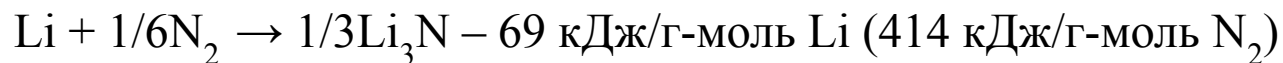
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЯ С КИСЛОРОДОМ,
АЗОТОМ, УГЛЕРОДОМ, ВОДОЙ
И ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Свойства лития

Литий взаимодействует с атмосферными газами. Это процесс зависит от состава газовой среды, влажности, температуры, наличия примесей в литии. Отличительной особенностью лития в ряду щелочных металлов является его взаимодействие с азотом. При контакте с литием азот реагирует даже при нулевой температуре.

Взаимодействие лития с O_2 , N_2 , CO_2 идет с выделением избыточного тепла по следующим реакциям (при $500^\circ C$):

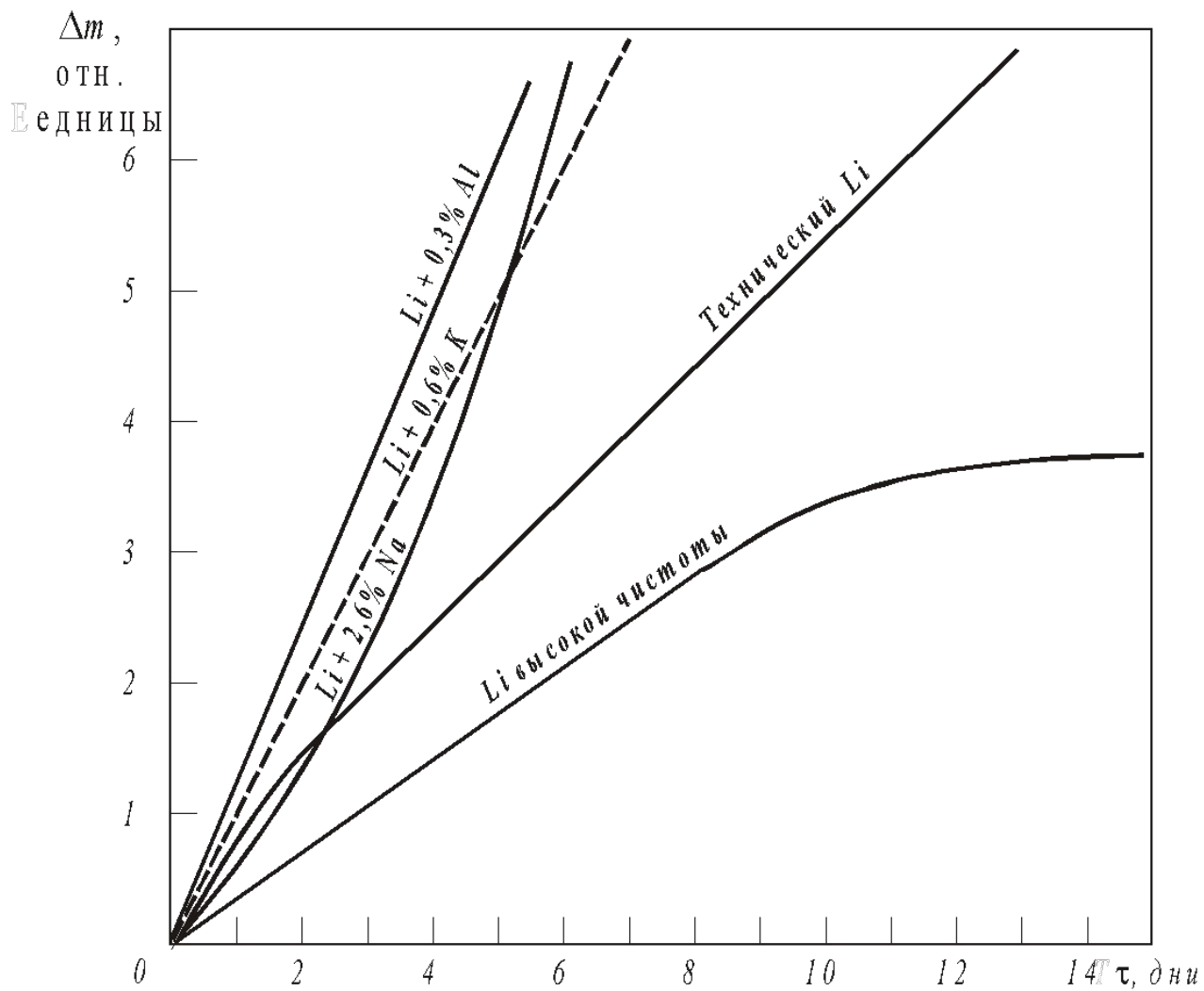


При нормальных условиях литий медленно взаимодействует с воздухом. Конечным продуктом взаимодействия является $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{OH}$.

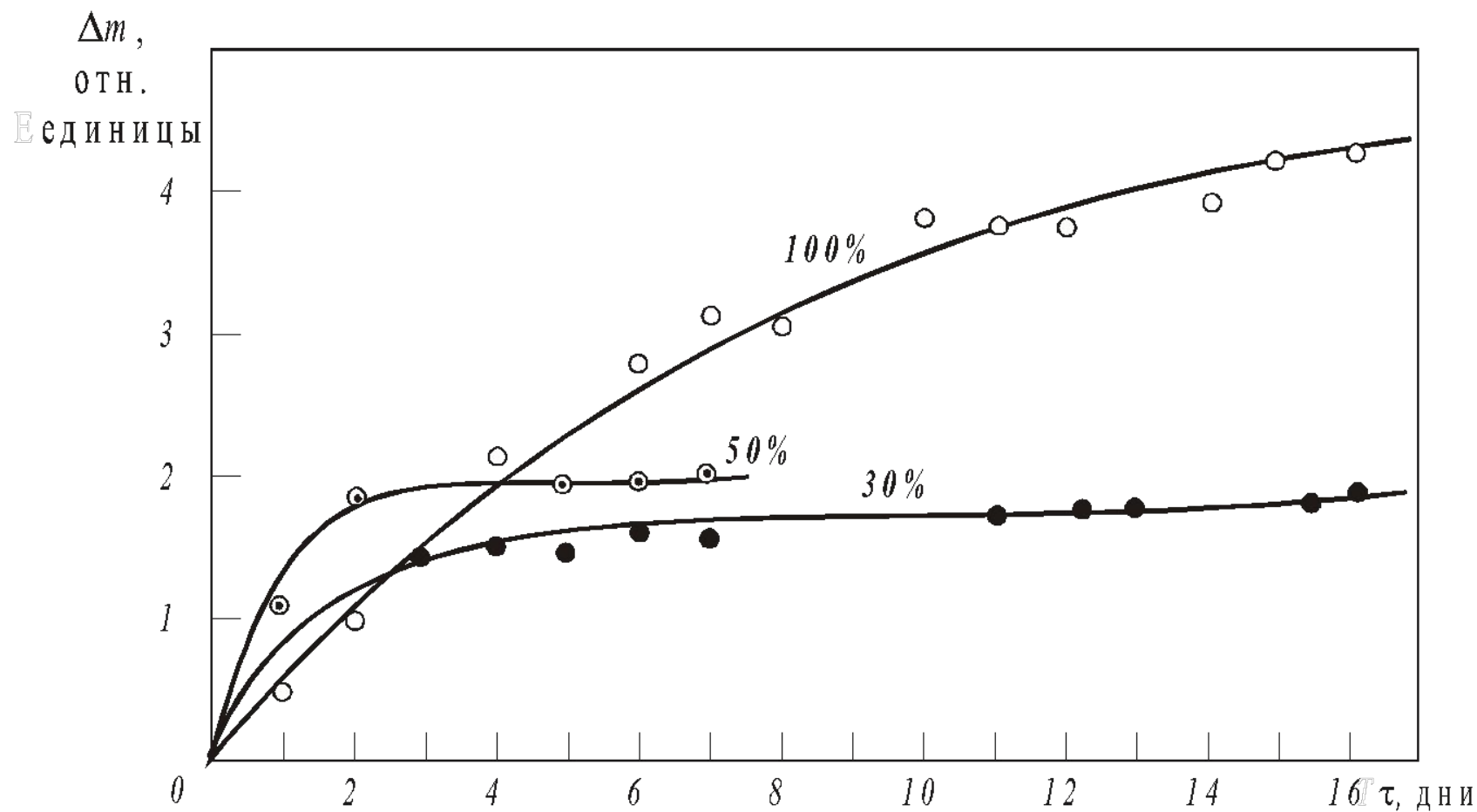
Взаимодействие твердого лития сильно зависит от состояния его поверхности, наличия в литии примесей, влажности, температуры. Примеси в литии существенно ускоряют процесс взаимодействия.

При нормальной температуре повышение влажности воздуха также ускоряет процесс взаимодействия. При влажности $< 80\%$ продуктом взаимодействия лития с воздухом является Li_3N , а при высокой влажности смесь Li_2CO_3 с LiOH в соотношении 1:3.

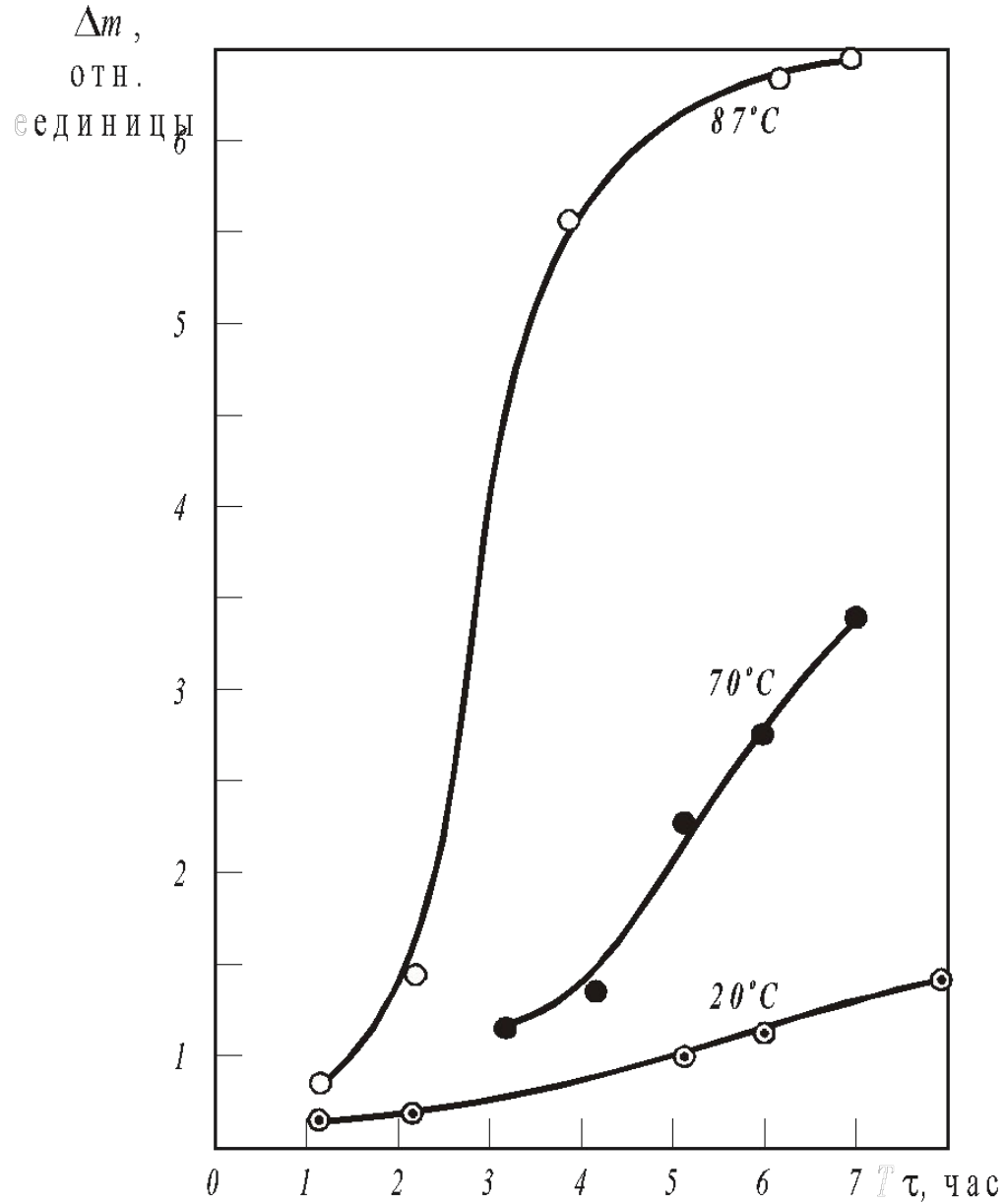
Влияние чистоты лития на его взаимодействие с воздухом при нормальной влажности



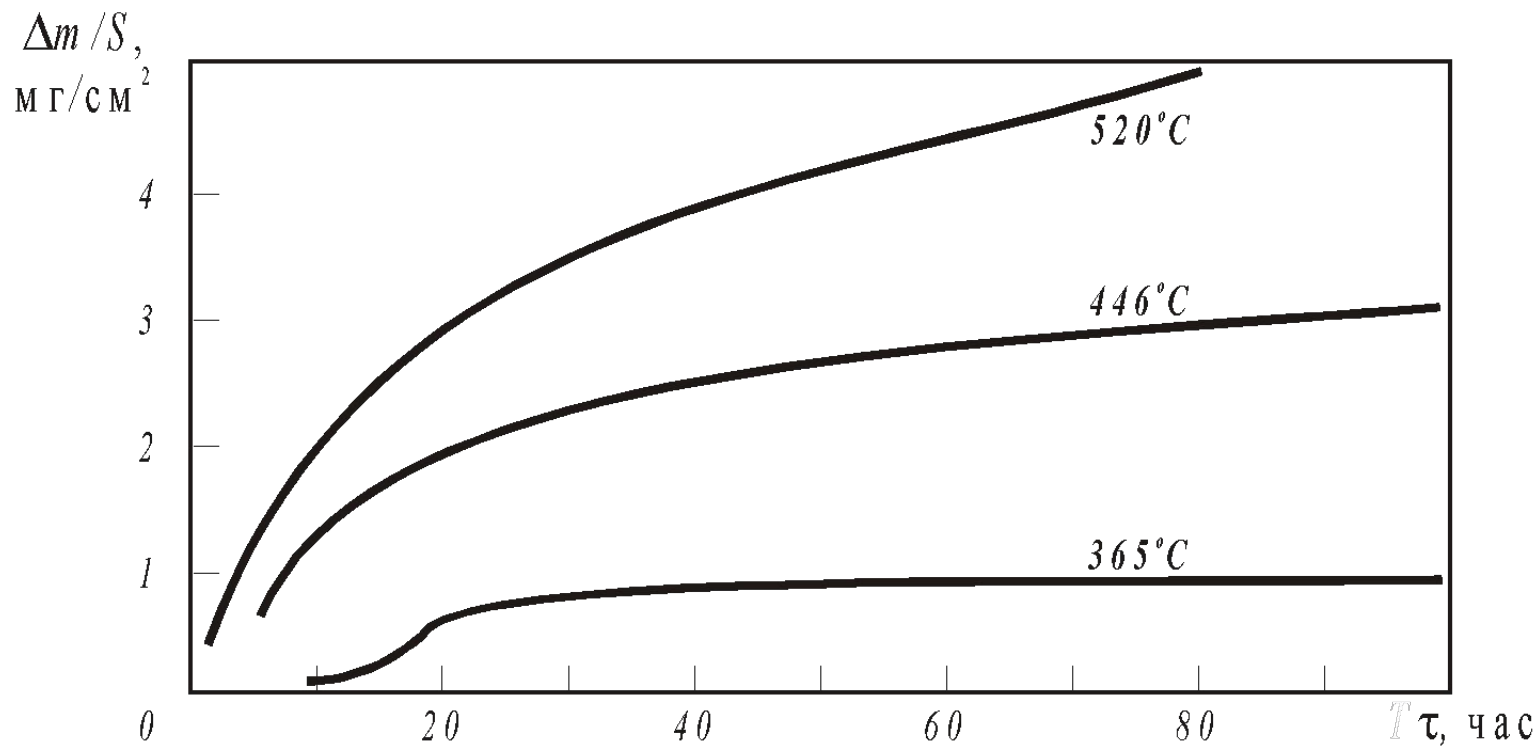
Кинетика взаимодействия лития с воздухом различной влажности при комнатной температуре



Влияние температуры на взаимодействие лития с воздухом

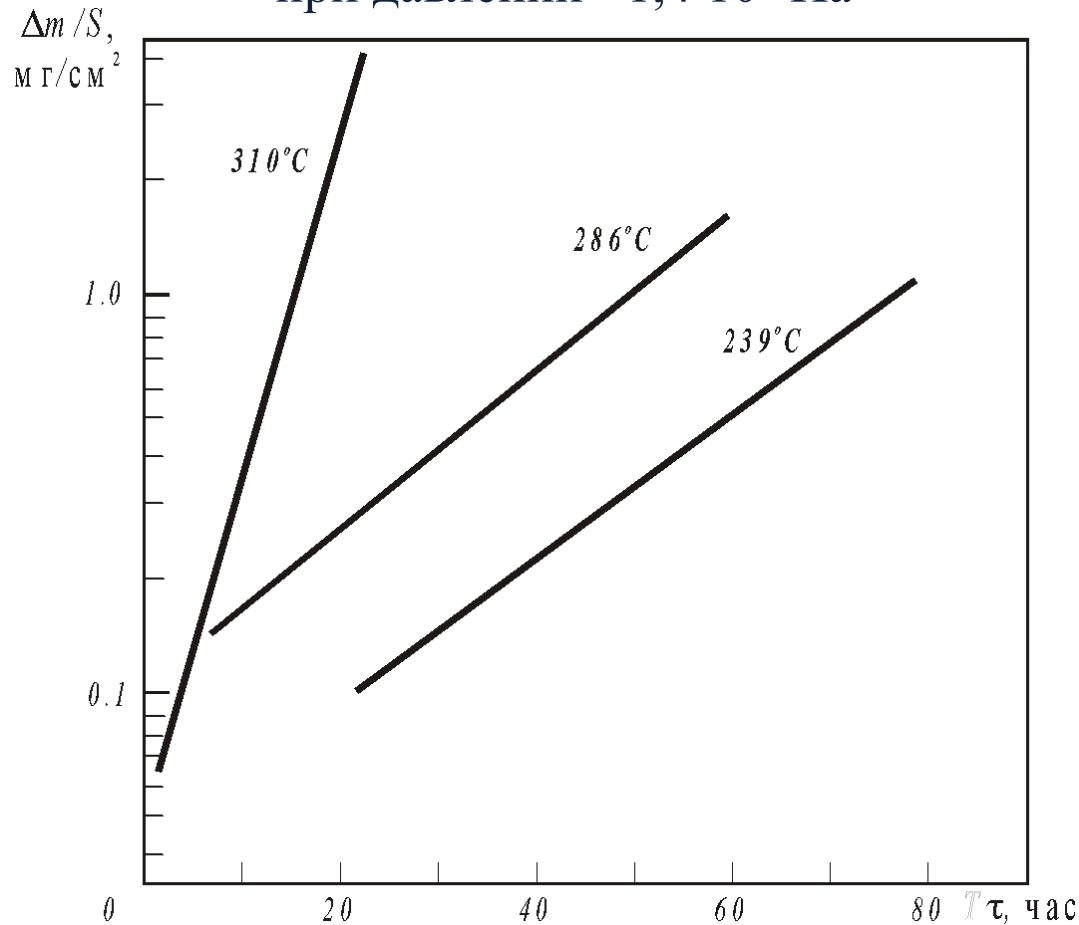


Влияние температуры на кинетику взаимодействия лития с кислородом при давлении $\sim 1,6 \cdot 10^4$ Па



На воздухе литий технической чистоты может воспламениться при 200-300°C, а литий высокой чистоты воспламеняется при температуре >600°C

Влияние температуры на взаимодействие лития с азотом при давлении $\sim 1,4 \cdot 10^4$ Па



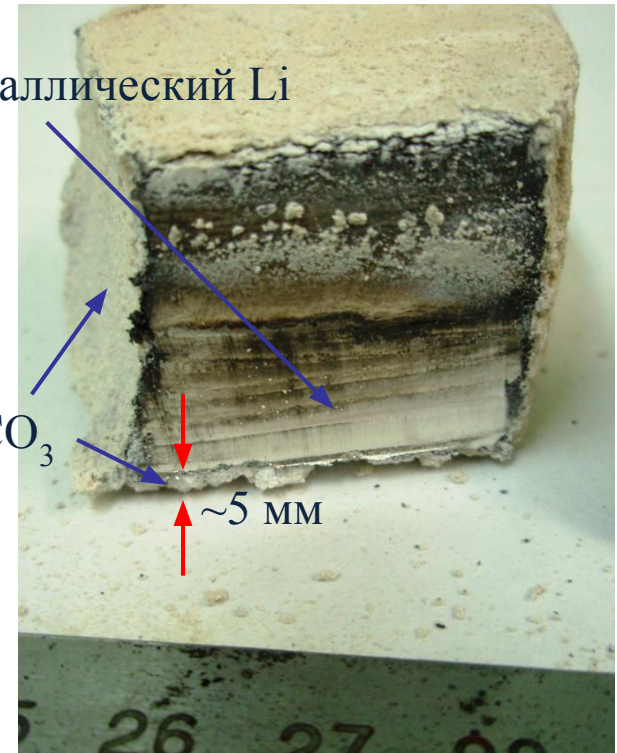
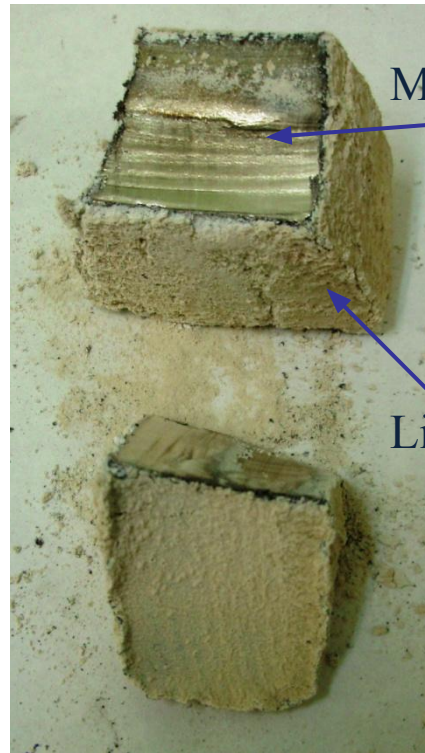
При температурах $>450^\circ\text{C}$ литий воспламеняется в среде сухого азота. Наличие в азоте кислорода (7-15%) или водорода (3-5%) снижают скорость взаимодействия лития с газовой средой практически до нуля. Присутствие влаги в азоте сильно ускоряет его взаимодействие с литием.

При взаимодействии открытой поверхности жидкого металла с воздухом при нормальной влажности происходит его горение, температура которого составляет 1000-1100°C и слабо зависит от исходной температуры литья. При взаимодействии литья с CO_2 температура горения может значительно превышать 1000°C. При горении на воздухе образуется большое количество продуктов горения в форме аэрозолей. Количество аэрозолей может составлять более 10% от исходного количества литья. Горение в среде азота происходит при более низкой температуре ($<1000^\circ\text{C}$) и почти без образования аэрозолей.

Взаимодействие Li с воздухом

Li марки ЛЭ-1 (>99,5% Li; основные примеси: Na, Ca, O, N ...)

Время экспозиции на воздухе и «плохом» вакууме приблизительно 2 года;
влажность воздуха составляла 25-60 %; температура - ~20-25°C



На поверхности слитка Li образовался толстый слой Li_2CO_3

Взаимодействие Li с воздухом

Li марки ЛЭ-1 (>99,5% Li; основные примеси: Na, Ca, Mg, O, N ...)

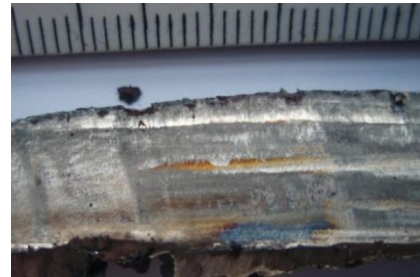
Влажность воздуха <25 %, температура - ~20°C

Образец Li

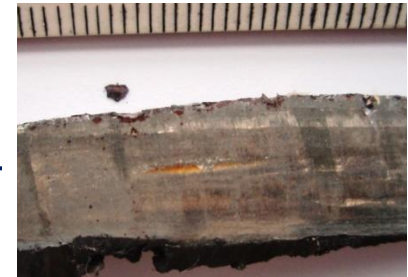
в исходном состоянии



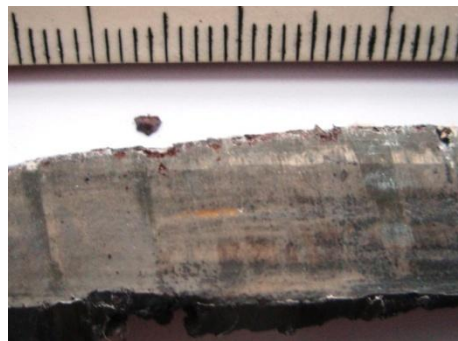
10 с
после
раз-
реза



45 с



1 час



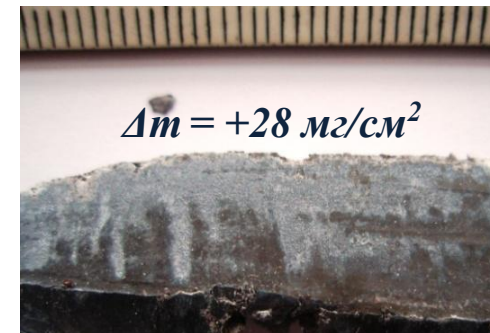
3 часа



3 дня



8 дней



17 дней

Взаимодействие Li с сухим воздухом весьма слабое

Взаимодействие Li с воздухом

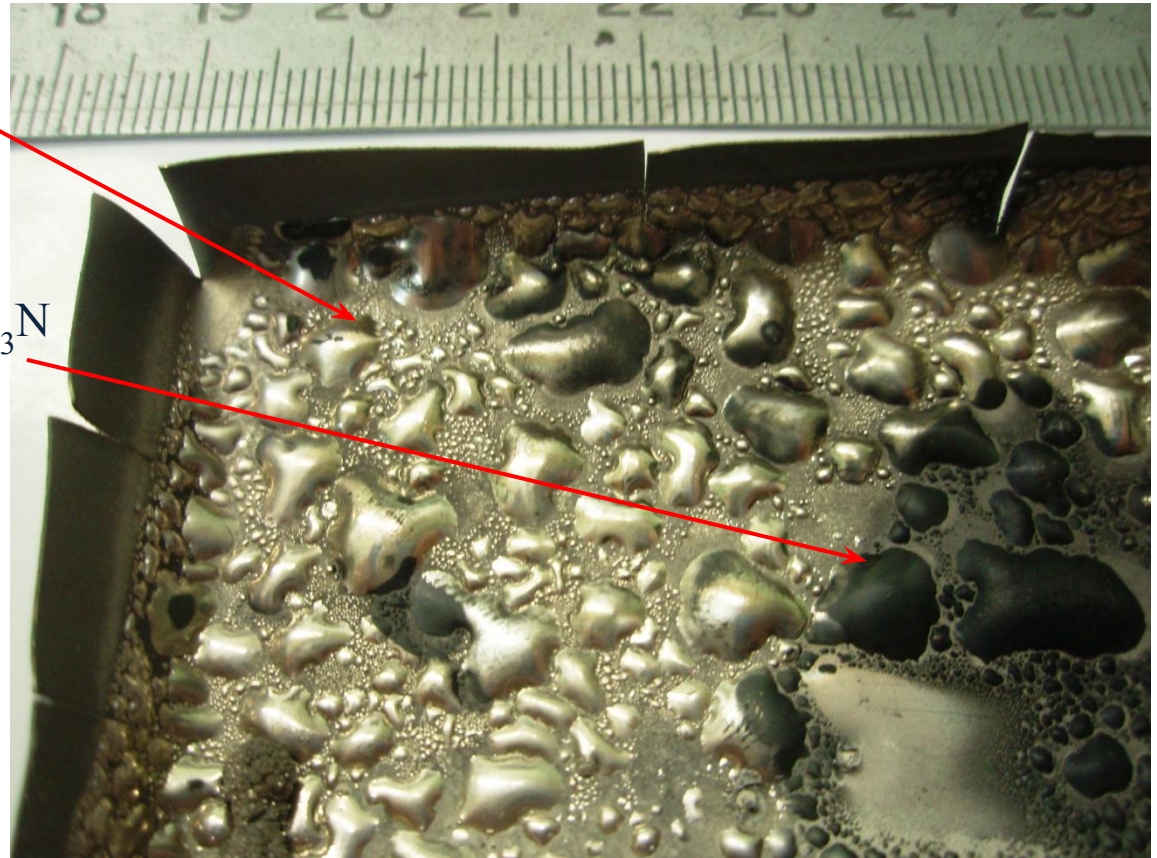
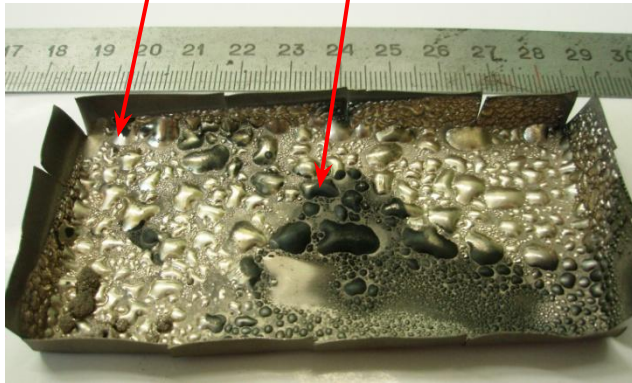
Конденсат Li на фольге из нержавеющей стали

Чистота Li >99.99% обеспечивалась низкой температурой испарения - $\sim 600^{\circ}\text{C}$)

Время выдержки на воздухе ~ 48 часов; влажность воздуха $\sim 25\%$; температура - 20°C

Чистая поверхность Li

Начальная стадия образования Li_3N



Скорость взаимодействия Li высокой чистоты с сухим воздухом очень низкая

Диаграмма состояния Li – Li₃N

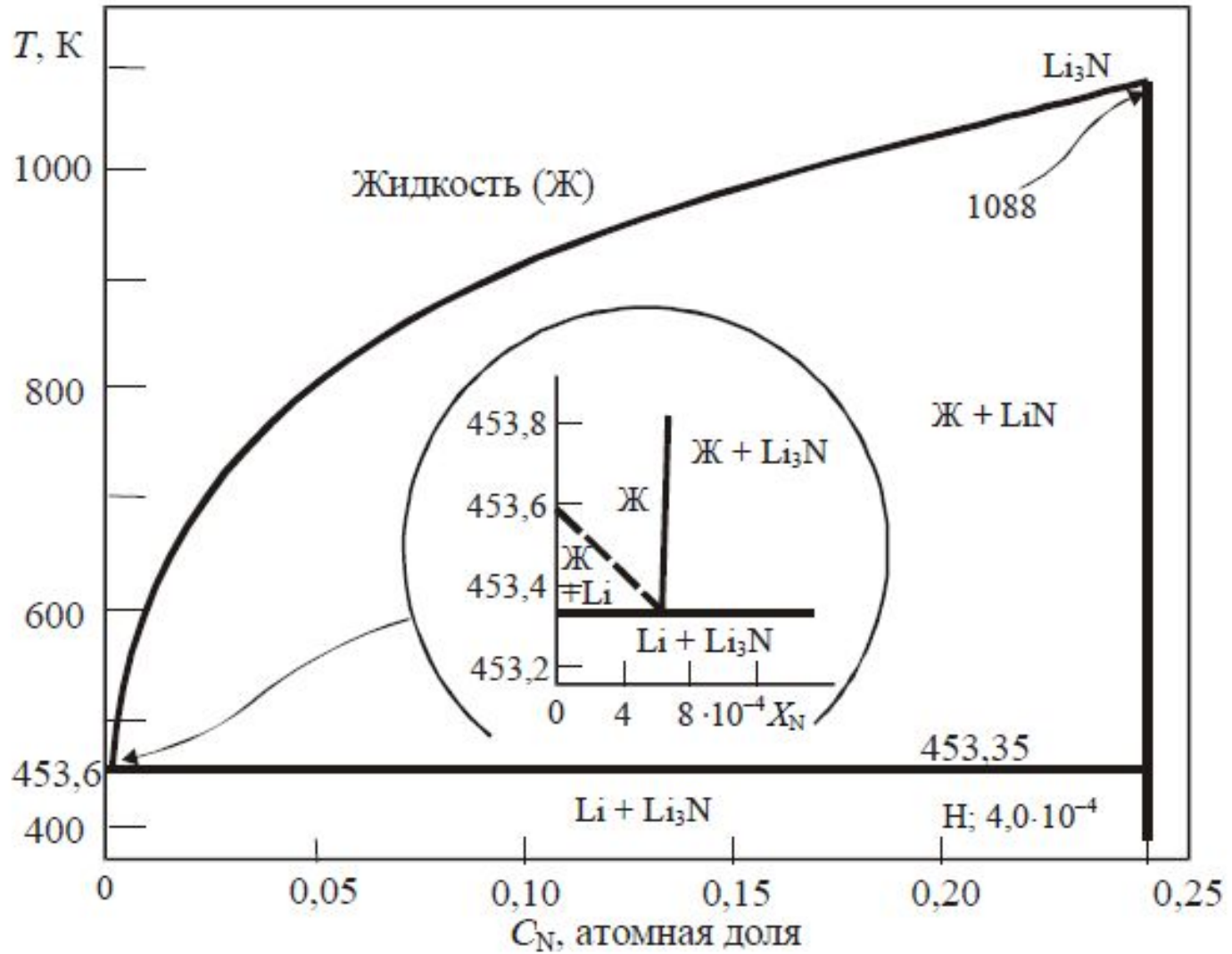


Диаграмма состояния Li – Li₂C₂

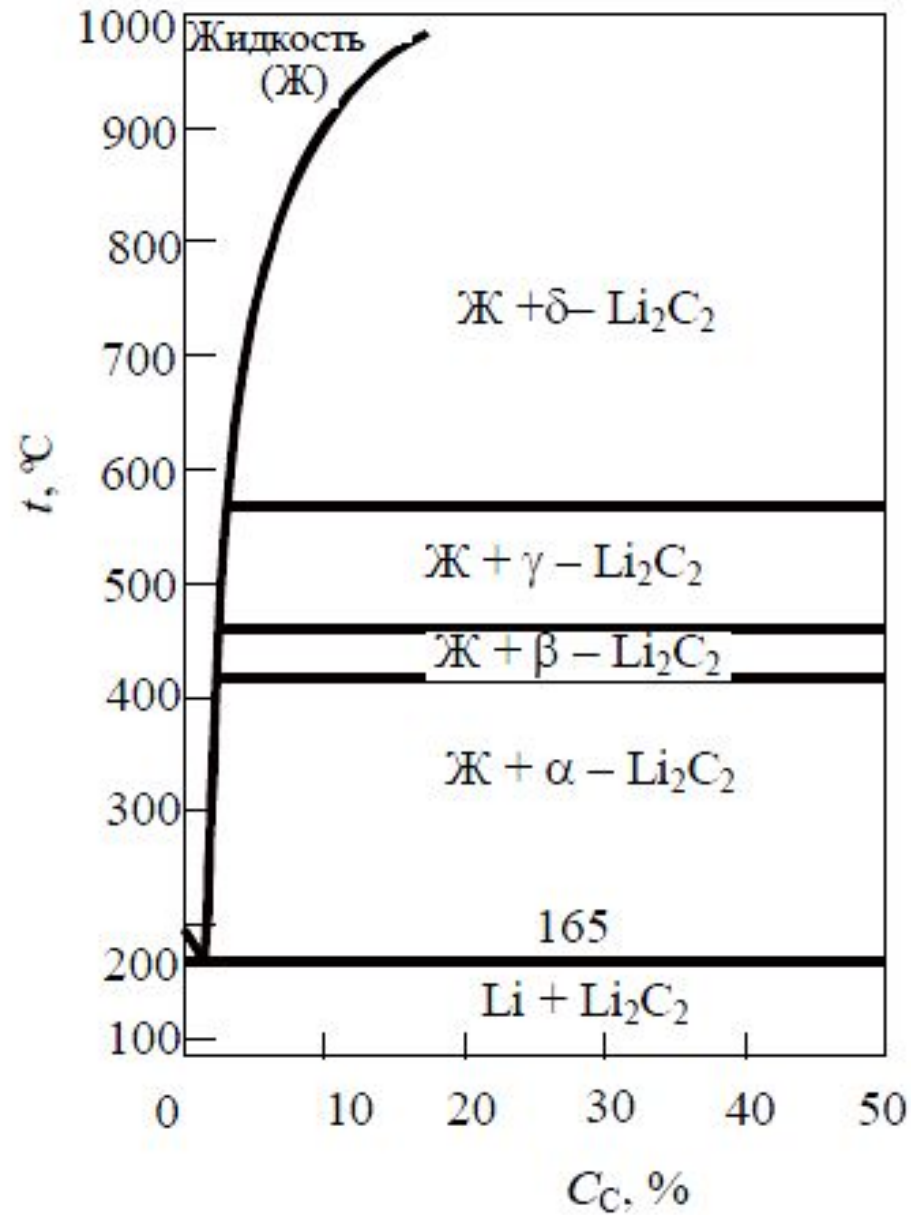


Диаграмма состояния Li – Li₂O

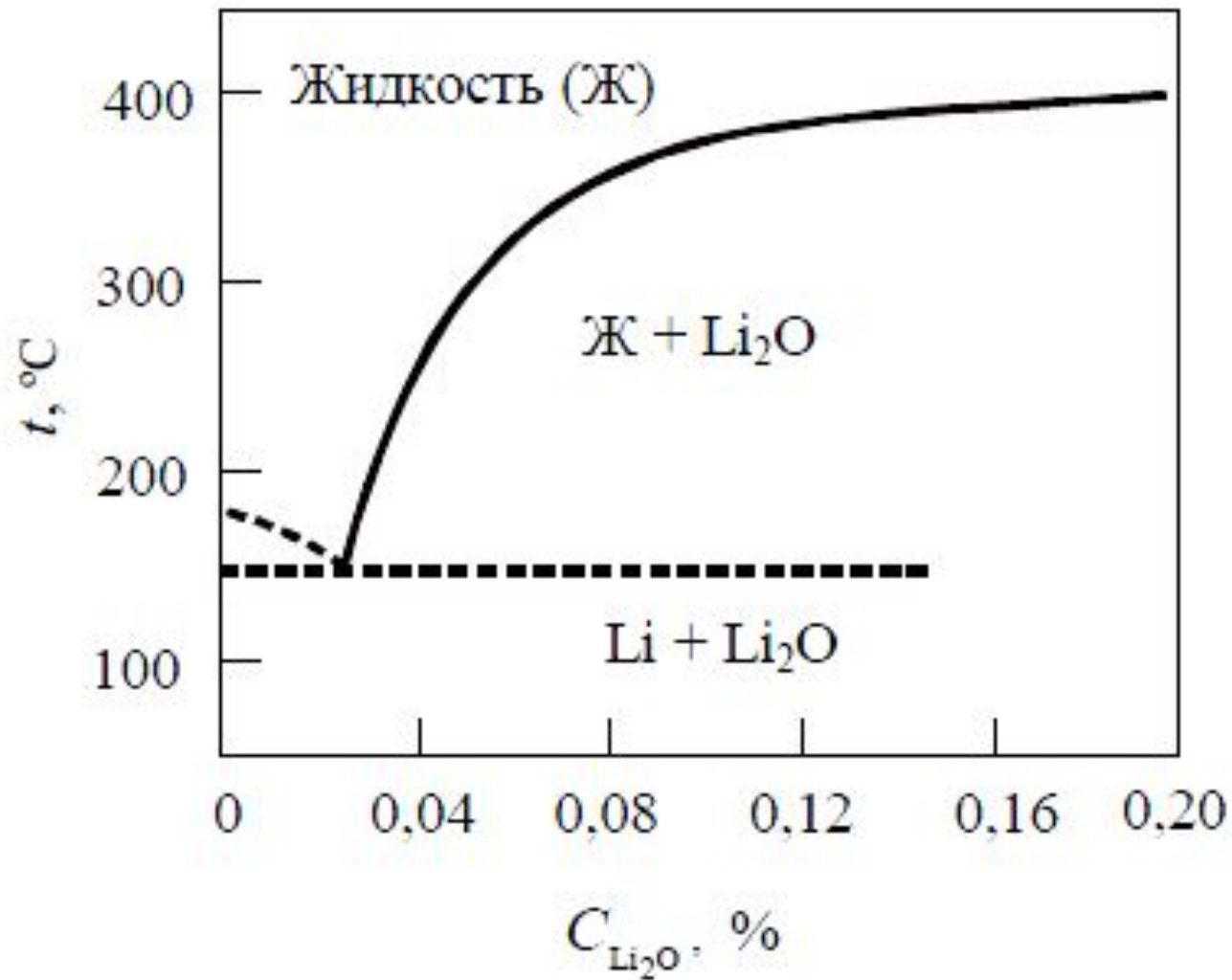
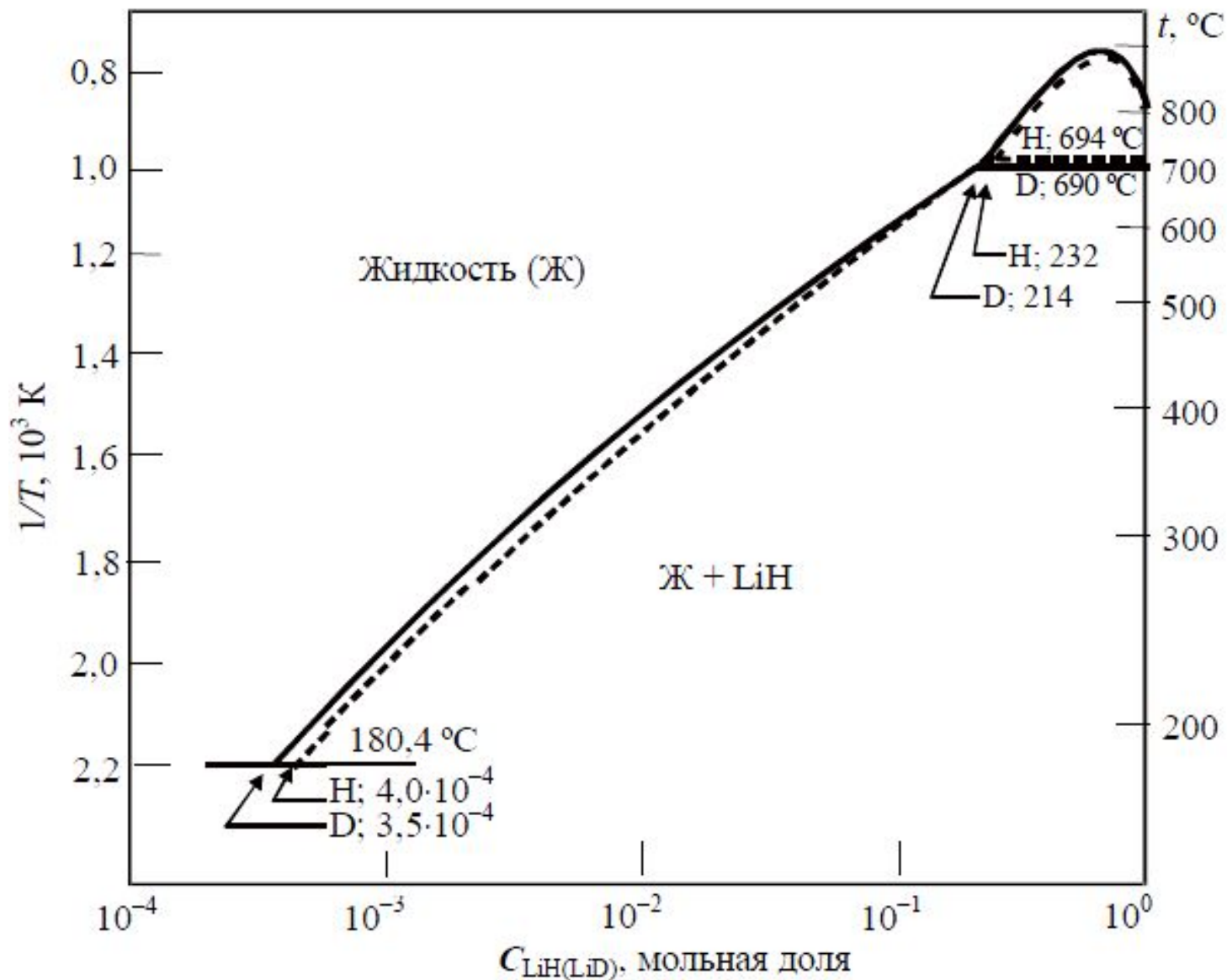


Диаграмма состояния Li – LiH (DH)



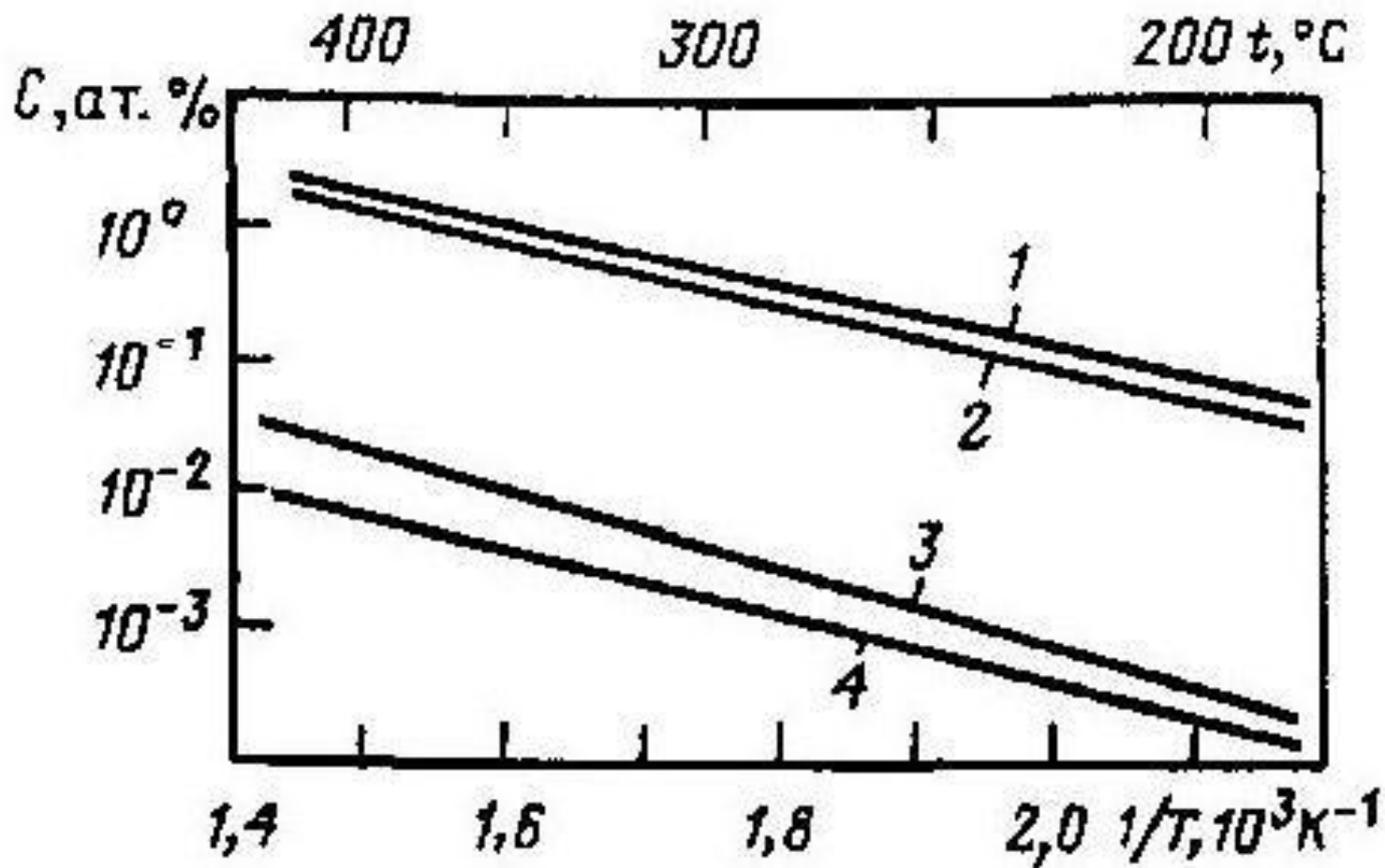
Зависимость растворимости неметаллических примесей, в литии и других жидких металлах в практически интересующем интервале температур описывается выражением вида

$$\ln C = A - B \cdot T^{-1},$$

где C — концентрация примеси в жидком металле в атомных долях, %;

T — температура, К; A и B - константы.

Растворимость кислорода, азота,
углерода и водорода в литии



Растворимость неметаллов в литии при различных температурах, %

Примесь	Температура, °С		
	180,5	200	600
Водород	0,0039	0,0064	1,180
Дейтерий	0,0087	0,00139	1,990
Углерод	0,0002	0.0003	0,080
Азот	0,0938	0,1455	14,50
Кислород	0,0004	0,0007	0,467

Основные свойства соединений лития

Соединение	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
Li ₂ O	2,01	1700
LiOH	1,43	450
Li ₃ N	1,29	813
Li ₂ C ₂	1,65	-
LiH	0,78	690
Li ₂ CO ₃	2,11	715

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТРИЯ, КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ

Свойства натрия

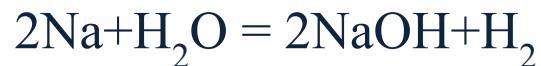
При непосредственном взаимодействии натрия с кислородом в зависимости от условий образуется оксид Na_2O или пероксид Na_2O_2 - бесцветные кристаллические вещества. Во влажном воздухе при комнатной температуре натрий быстро окисляется. Пленка оксида, поглощая влагу и углекислый газ из воздуха, превращается в NaOH и NaCO_3 .

Минеральные кислоты образуют с натрием соответствующие растворимые в воде соли, однако по отношению к 98-100%-ной серной кислоте натрий сравнительно инертен.

Реакция натрия с водородом начинается при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и приводит к получению гидрида NaN - бесцветного гигроскопического кристаллического вещества. С фтором и хлором натрий взаимодействует непосредственно уже при обычной температуре, с бромом - только при нагревании; с йодом прямого взаимодействия не наблюдается. С серой реагирует бурно, образуя сульфид натрия, взаимодействие паров натрия с азотом в поле электрического разряда приводит к образованию нитрида NaN_3 , а с углеродом при $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ - к получению карбида Na_2C_2 .

Взаимодействие натрия с водой, спиртом

Реагируя с водой Na образует гидроксид NaOH и H₂;
реакция может сопровождаться взрывом.



Если имеется избыток металла, то протекает вторая фаза реакции

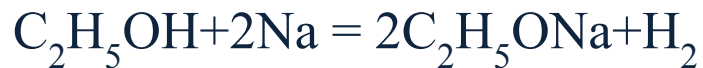
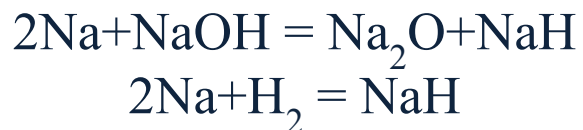
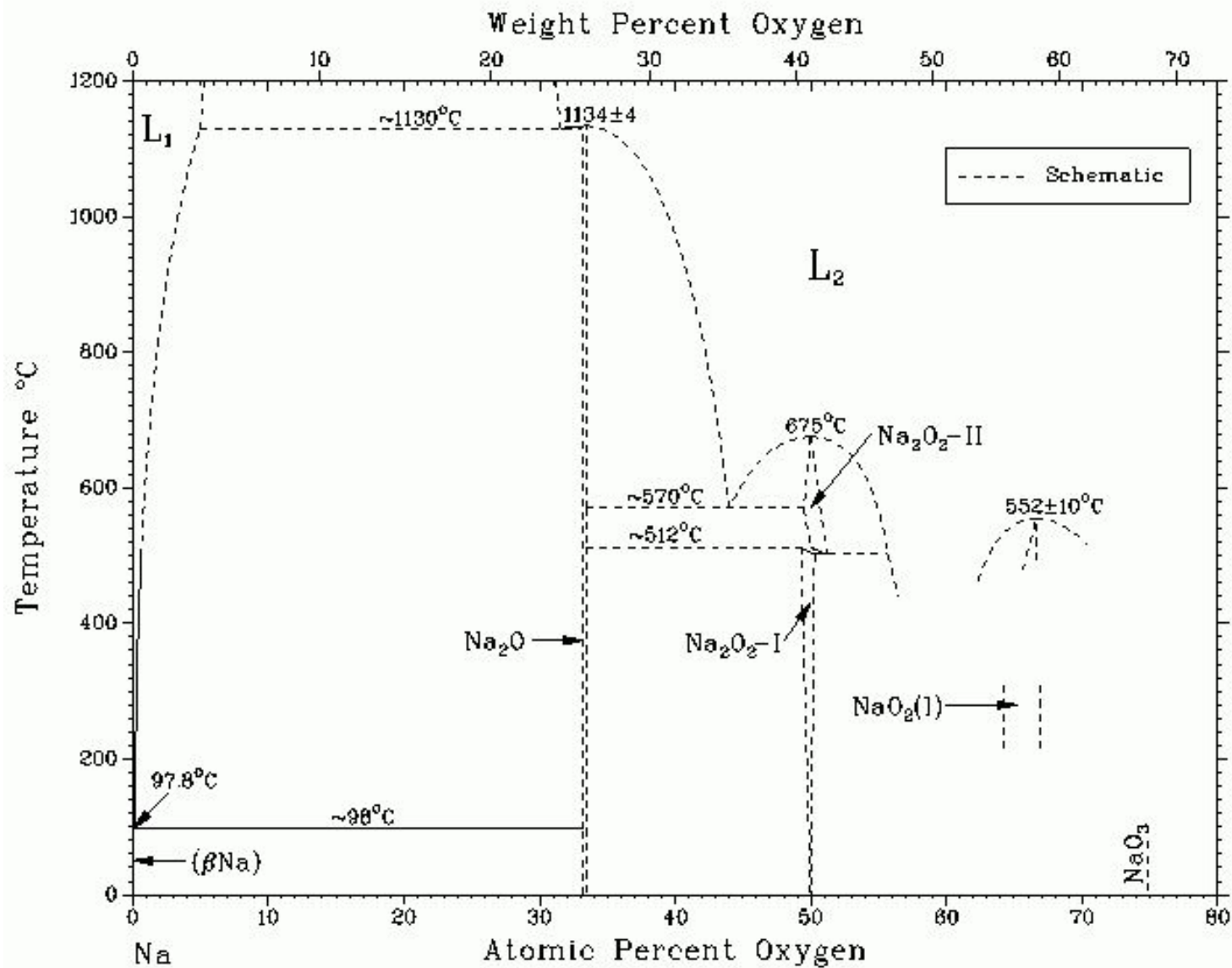


Диаграмма состояния Na - O



Зависимость растворимости кислорода в Na, Na-K и K от температуры

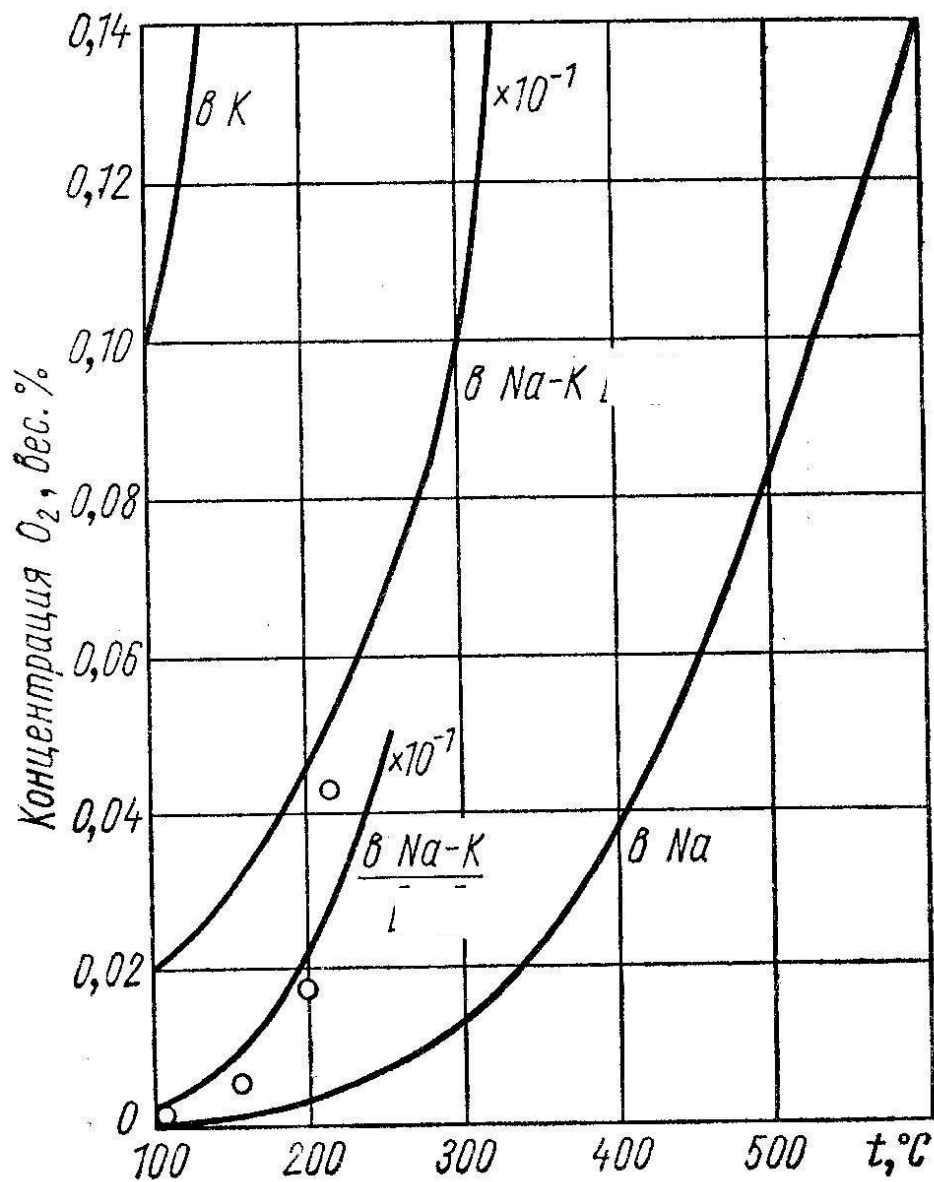
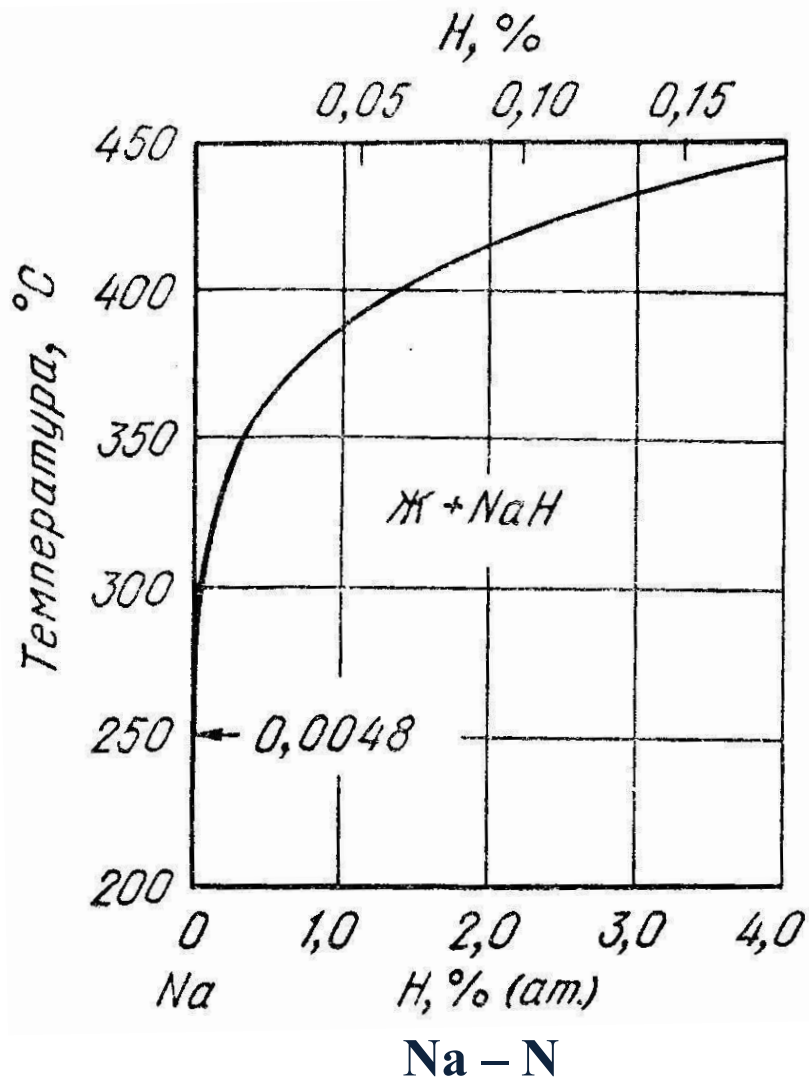


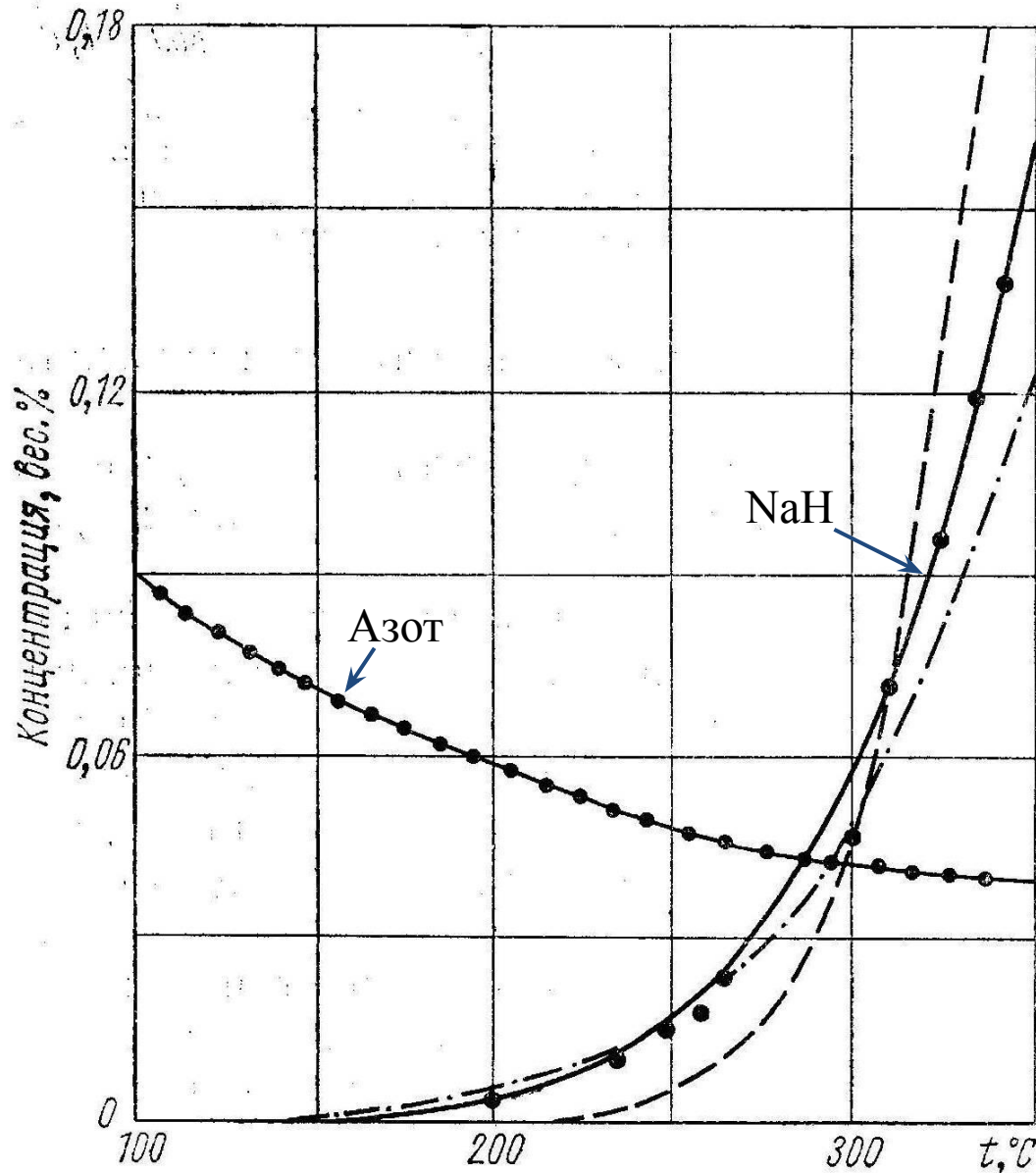
Диаграмма состояния Na - N



Жидкий натрий с газообразным азотом не взаимодействует

Известны соединения Na_3N и NaN_3

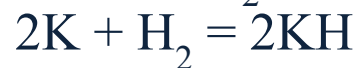
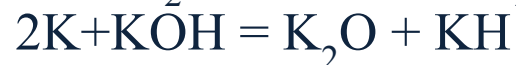
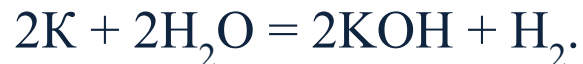
Растворимость водорода и азота в натрии в зависимости от температуры



Свойства калия

Валентный электрон атома калия более удален от его ядра, чем валентные электроны лития и натрия, поэтому химическая активность калия выше, чем этих двух металлов. На воздухе, особенно влажном, калий быстро окисляется. При комнатной температуре калий реагирует с галогенами. При нагревании выше 200°C в атмосфере водорода калий образует гидрид KH , самовоспламеняющийся на воздухе. Азот и калий не взаимодействуют даже при нагревании под давлением, но под влиянием электрического разряда эти элементы образуют азид калия KN_3 и нитрид калия K_3N . При нагревании калия с графитом получают карбиды KC_8 (при 300°C) и KC_{16} (при 360°C). В сухом воздухе (или кислороде) калий образует желтовато-белый оксид K_2O и оранжевый пероксид KO_2 .

Калий энергично, уже при температуре -100°C , со взрывом реагирует с водой, выделяя водород:



Свойства цезия

Цезий обладает очень высокой реакционной способностью. На воздухе мгновенно воспламеняется с образованием пероксида Cs_2O_2 и надпероксида CsO_2 ; при недостатке воздуха получается оксид Cs_2O ; известен также озонид CsO_3 . С водой, галогенами, углекислым газом, серой, четыреххлористым углеродом цезий реагирует со взрывом, давая соответственно гидроксид CsOH , галогениды, оксиды, сульфиды, CsCl . С водородом взаимодействует при 200-350 °С, образуя гидрид. Цезий при нагревании соединяется с фосфором, кремнием, графитом.

Цезий бурно реагирует с водой:



Эта реакция протекает начиная с температуры -116°С

Свойства основных соединений натрия

Соединение	Формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Удельная масса, г/см ³	Температура плавления, °С
Окись	Na ₂ O	61,99	2,27	1132
Перекись	Na ₂ O ₂	77,99	2,805	460*
Гидроокись	NaOH	40,01	2,130	318,4
Карбид	Na ₂ C ₂	70,01	1,575	<700
Карбонат	Na ₂ CO ₃	106,00	2,509	851
Гидрид	NaN	24,01	0,92	800*

Свойства основных соединений калия

Соединение	Формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Удельная масса, г/см ³	Температура плавления, °С
Окись	K ₂ O	94,19	2,32	—
Гидроокись	KOH	56,10	2,044	360,4
Карбонат	K ₂ CO ₃	138,2	2,428	891
Гидрид	KH	40,10	1,43	—

Свойства основных соединений цезия

Соединение	Формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Удельная масса, г/см ³	Температура плавления, °С
Окись	Cs ₂ O	281,82	4,36	360-400
Гидроокись	CsOH	149,92	3,675	272,3
Гидрид	CsH	133,92	2,7	—

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА

и



Свинец сравнительно мало активен химически.

С кислородом свинец образует оксиды Pb_2O , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 и Pb_2O_3 .

Металлический блеск свежего свинца постепенно исчезает на воздухе вследствие образования тонкой пленки PbO , предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

Далее под влиянием воздуха на поверхности свинца образуется пленка гидроксида $Pb(OH)_2$, который под воздействием SO_3 и CO_2 превращается в нерастворимые в воде, как и сам свинец, сернокислые или углекислые соединения.

Свинец хорошо растворим в разбавленной азотной кислоте, а в серной и соляных кислотах растворяется лишь при нагревании до 200-250°C. При этом образуются растворимые комплексные соединения состава $Pb(HSO_4)_2$ и $H_2(PbCl_4)$. Азотная, уксусная, а также некоторые органических кислоты (например, лимонная) растворяют свинец.

Чистый свинец устойчив в щелочах, аммиаке, некоторых органических кислотах.

ВЫВОД: свинец химически инертен

В свинце неметаллические примеси растворяются по сравнению с литием незначительно. Растворимость кислорода в свинце, весьма низка и составляет 0,10 % при 1000 °С и 0,135 % при 1200 °С.

Азот, сильно растворимый в литии, не образует со свинцом соединений и не растворяется в нем минимум до температуры 600 °С.

О взаимодействии свинца с углеродом информация ограничена. Сообщается о синтезе карбида PbC_2 .

При 350-500 °С растворимость углерода в свинце весьма низка, но достаточна, чтобы этот жидкий металл мог служить средой, переносящей углерод между разнородными материалами системы.

Теплота, выделяющаяся при взаимодействии лития и Li17Pb83
с водой и воздухом при 527 °С

	Плотность Li в расплаве, г/см ³	Исходный и конечный продукты реакции			
		Водяной пар, {LiOH}		Воздух, <Li ₂ O>	
Расплав		кДж/г Li	кДж/см ³	кДж/г Li	кДж/см ³
Литий	0,48	31,2	15,0	43,7	21,0
Li17Pb83	0,063	19,1	1,1	31,6	1,8

Основной закон, связывающий концентрацию C двухатомного диссоциирующего при растворении в металле газа с его давлением P над образующимся разбавленным раствором и абсолютной температурой T - закон Сиверта, имеет вид

$$C = K_S \xi \bar{P},$$

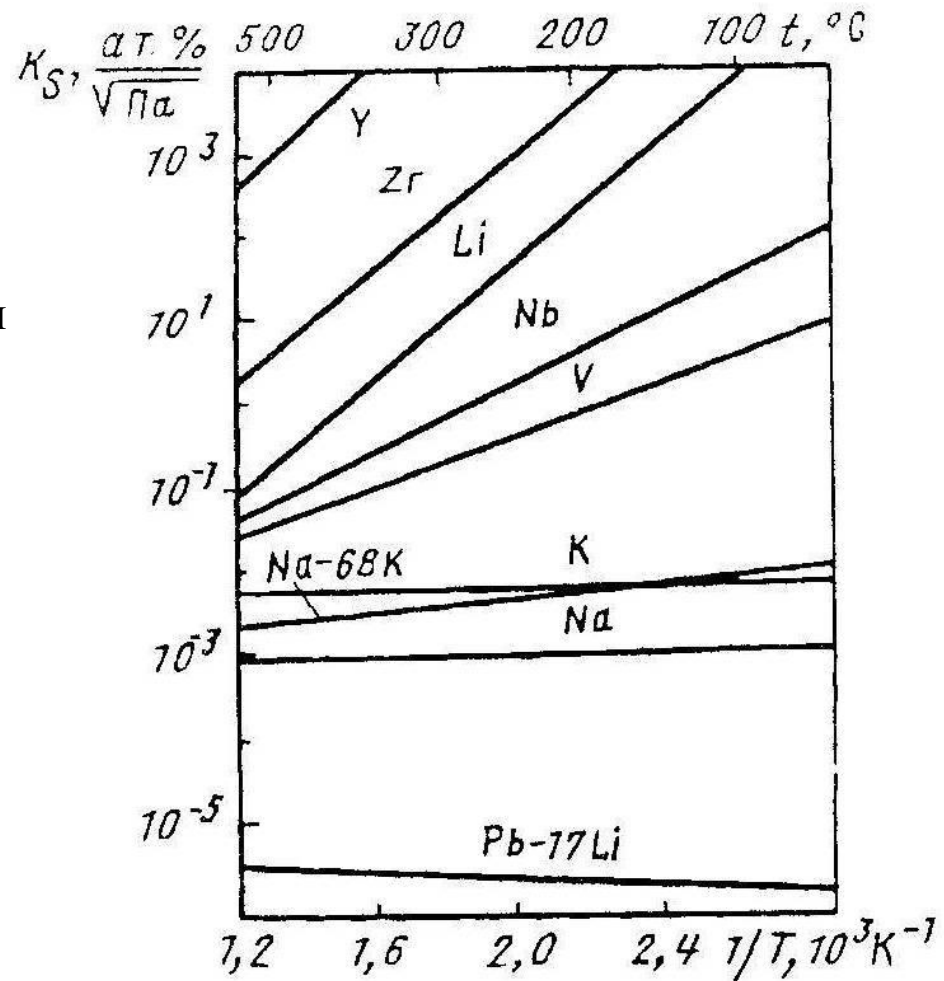
где K_S - константа Сиверта, зависящая от температуры по закону

$$K_S = K_S^0 \exp(-Q_S/RT),$$

где K_S^0 - константа;

Q_S - теплота растворения газа в металле.

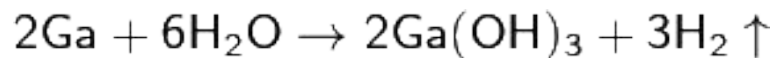
Растворимость водорода в металлах



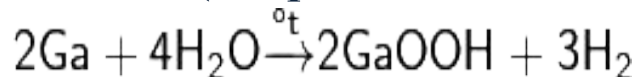
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛИЯ

Химические свойства галлия близки к свойствам алюминия. Оксидная плёнка Ga_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 1795^\circ\text{C}$), образующаяся на поверхности металла на воздухе, предохраняет галлий от дальнейшего окисления.

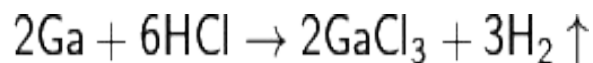
Галлий реагирует с горячей водой:



При реакции с перегретым паром (350°C) образуется соединение GaOOH (гидрат оксида галлия):



Галлий взаимодействует с минеральными кислотами с выделением водорода и образованием солей:



Галлий реагирует с галогенами: реакция с хлором и бромом идёт при комнатной температуре, с фтором — уже при $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (около $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ — с воспламенением), взаимодействие с йодом начинается при нагревании.

Галлий не взаимодействует с водородом, углеродом, азотом, кремнием и бором.

При растворении $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и Ga_2O_3 в кислотах образуются аквакомплексы $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, поэтому из водных растворов соли галлия выделяются в виде кристаллогидратов, например, хлорид галлия $\text{GaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ВЫВОД: галлий химически инертен

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ
С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СРЕДАМИ

ЛИТИЙ

Литий активно взаимодействует с разбавленными неорганическими кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , HF , HCl)

С концентрированными HNO_3 , HCl – реагирует со взрывом.

Со спиртами литий реагирует слабее, чем с водой. Скорость реакции уменьшается от первичных спиртов к вторичным и третичным.

По отношению к парафиновым углеводородам, эфирам, бензолу, бензину, керосину литий инертен.

НАТРИЙ, КАЛИЙ, Na-K

С разбавленными растворами неорганических кислот Na, K реагируют со взрывом. С органическими кислотами Na реагирует спокойно.

Со этиловым спиртом натрий взаимодействует активно. Со спиртами, имеющими большие молекулярные веса, реакции взаимодействия идут слабо. Начиная с амилового и изоамилового спирта реакции взаимодействия значительно замедляются.

Калий взаимодействует со спиртами аналогично натрию, но более активно.

Натрий и калий при определенных условиях могут реагировать со взрывом с галогенопроизводными углеводородов.

По отношению к парафиновым углеводородам, бензину, керосину, толуолу натрий и калий инертны.

ДЛЯ ТУШЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИМЕНЯЮТ:

ЛИТИЙ – графит, бариевый флюс ($MgCl_2$, KCl , $BaCl_2$, $NaCl$, $CaCl_2$, MgO), хлористый литий, порошкообразная медь

НАТРИЙ, КАЛИЙ, Na-K – кварцевый песок (SiO_2), кальцинированная сода, графит, бариевый флюс.

Инертные газы