

Рассчитанные константы устойчивости хорошо согласуются с приведенными в литературе и рассчитанными другими методами [10, 11].

1. *Moeller T., Martin D. F.* The coordination chemistry of yttrium and the rare earth metal ions. — Chem. Rev., 1965, 65, N 1, p. 1—50.
2. *Романенко Э. Д., Костромина Н. А.* Влияние метанола на устойчивость ацетилацетонатных комплексов РЗЭ. — Журн. неорган. химии, 1971, 16, № 5, с. 1267—1271.
3. *Давиденко Н. К., Горюшко А. Г., Яцимирский К. Б.* Спектры и строение β-дикетонатов празеодима, неодима, европия и эрбия в водно-метанольных растворах. — В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. — М.: Наука, 1978, с. 58—75.
4. *Костромина Н. А., Сало Н. И.* Исследование комплексообразования ионов редкоземельных элементов с ацетилацетоном в водно-метанольном растворе. — В кн.: Проблемы химии и применение β-дикетонатов металлов. — М.: Наука, 1982, с. 31—38.
5. *Корнилов М. Ю., Туров А. В.* Влияние пространственных помех на геометрию аддуктов трис-дипивалоилметаната европия (III) с алкилтиазонами. — Укр. хим. журн., 1974, 40, № 2, с. 214—215.
6. *Карасев В. Е., Кавун В. Я.* Исследование взаимодействия Eu (III) с рядом β-дикетонатов по данным ЯМР и люминесцентной спектроскопии. — Координац. химия, 1981, 7, № 6, с. 864—869.
7. *Kemlo J. A., Neilson J. D., Shepherd T. M.* Proton magnetic resonance spectra of $\text{Lu}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in solution. — Inorg. Chem., 1977, 16, N 5, p. 1111—1114.
8. *Костромина Н. А., Сало Н. И., Малабенский С. В.* Исследование состояния ацетилацетона в водных и водно-метанольных растворах методом ПМР. — Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 3, с. 414—418.
9. *Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.* Органическая химия. — М.: Химия, 1969.—Т. 1. 422 с.
10. *Grenthe L., Fernelius W. C.* Stability relationships among the rare earth, acetylacetonates. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, N 24, p. 6258—6260.
11. *Сало Н. И., Дудко В. В., Костромина Н. А.* Исследование ацетилацетонатных комплексов неодима в водных растворах. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 5, с. 454—459.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 03.01.83

УДК 669.71.871

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ

Л. Ф. Козин, В. А. Сахаренко, А. Н. Бударина

Металлический алюминий устойчив в обычных условиях и не подвергается заметной коррозии вследствие образования прочной и плотной окисной пленки на поверхности. О пассивном состоянии алюминия в воде и нейтральных растворах электролитов свидетельствует сдвиг стационарного потенциала коррозии алюминия и его сплавов в положительную сторону (примерно до $-0,571 \div -0,650$ В) по сравнению с термодинамическим электродным потенциалом, равным $-1,66$ В. Окисная пленка на свежей поверхности алюминия образуется с высокой скоростью и за 10^{-5} с достигает $\sim 10 \text{ \AA}$ [1]. На рост и конечную толщину окисной пленки на алюминии оказывают влияние окружающие условия: температура, влажность, состав раствора. Толщина пленки быстро увеличивается при погружении алюминия в воду. Считают, что толщина окисной пленки на алюминии составляет $20-45 \text{ \AA}$ [2] и $50-200 \text{ \AA}$ [3], а ее сопротивление примерно равно $4 \cdot 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ [4]. Скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия с водяным паром при температуре 252° составляет лишь $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ (н. у.) \times $\times \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [5]. Из-за образования тонкого слоя окиси, предохраняющего алюминий от дальнейшего окисления, он индифферентен и к воде, и даже к водяному пару при высоких температурах [6].

Однако алюминий может проявлять присущую ему высокую реакционную способность к воде при легировании его добавками галлия,

индия, олова [7, 8]. В данной работе рассмотрены кинетика и механизм взаимодействия алюминия с водой.

Металлический алюминий активировали введением в расплав определенных количеств галлия и таллия, галлия—олова, галлия—олова и индия при 800° при энергичном перемешивании и последующем охлаждении методом «термического удара в жидком азоте». Для приготовления сплавов использовали алюминий А-99, галлий Гл-99,9997, таллий Тл-000, олово ОВ4-000, индий ИН-00. Взаимодействие активированного алюминия с водой исследовали в реакторе высокого давления,

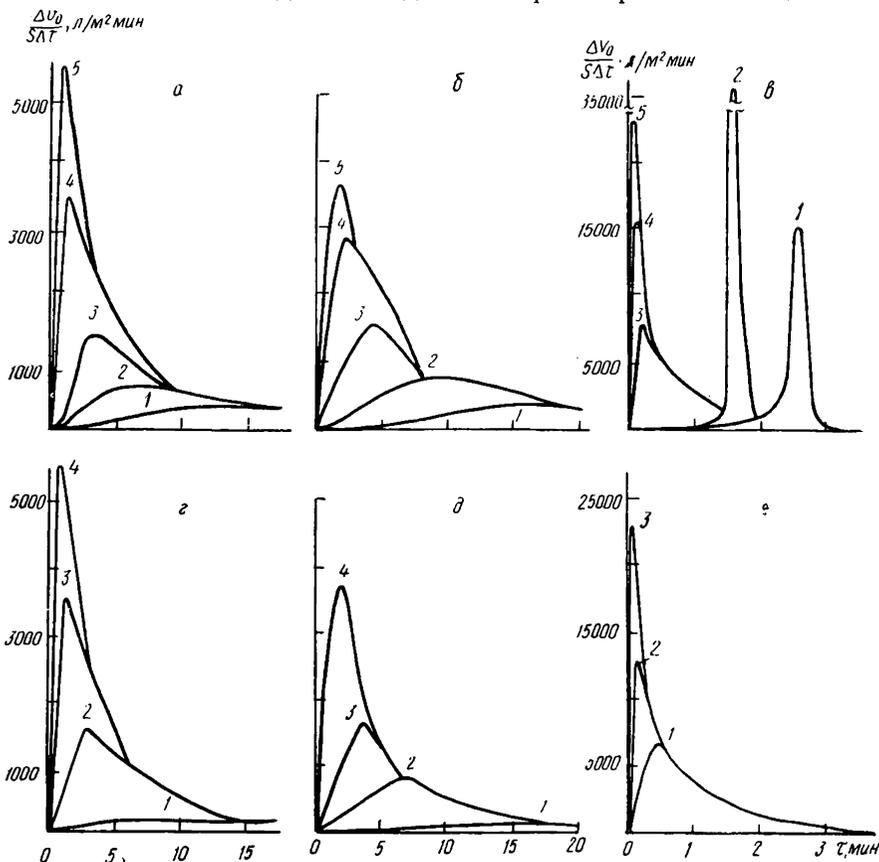


Рис. 1. Зависимость скорости выделения водорода от времени при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками металлов (по 10,0 % Ga и Tl (а), по 10,0 % Ga и Sn (б), по 5 % Ga, Sn и In (в)) при температурах 25 (1); 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200° (5) и различном содержании металлов-активаторов при температуре 200°, мас. %: 1 — 1,0; 2 — 3,0; 3 — 5,0; 4 — 10,0.

снабженного датчиком давления ДТ-200Г, устройством для регистрации давления и регулирования температуры реактора с точностью $\pm 0,5^\circ$. Рабочий объем реактора составлял 120 см³. Исследуемый образец алюминия с точно измеренной поверхностью и весом запаивали в вакуумированной стеклянной ампуле и закрепляли в специальном устройстве реактора. В реактор заливали 75 мл дистиллированной воды и удаляли кислород воздуха продувкой аргоном. После достижения заданной температуры ампулу разрушали за доли секунды с помощью специального устройства, обеспечивая мгновенный контакт воды с образцом. О скорости выделения водорода и его количестве судили по записываемым кинетическим кривым с помощью потенциометра КСП-4, отградуированного по реперным точкам с помощью датчика ДТ-200Г, и приведенных к нормальным условиям.

На рис. 1 приведены кинетические кривые взаимодействия алюминия, активированного добавками различных металлов (галлием и оловом, галлием и таллием, галлием, оловом и индием), с водой при

различных температурах. Как видно, кривые проходят через максимум и имеют вид, характерный для топохимических реакций [9, 10]. Скорость взаимодействия активированного алюминия (Al^*) зависит от температуры, количества добавок-активаторов и их природы. Так, скорость взаимодействия с водой сплавов на основе алюминия с добавками галлия и таллия при 200° достигает максимальных значений через 0,9 мин и составляет $5650 \text{ л/м}^2\cdot\text{мин}$, при введении галлия и олова — через 1,75 мин и составляет $3850 \text{ л/м}^2\cdot\text{мин}$, а при введении же галлия, олова и индия в алюминий скорость взаимодействия резко возрастает и достигает максимального значения, равного $22\,900 \text{ л/м}^2\cdot\text{мин}$ через 0,10 мин. Определяющим фактором, влияющим на характер продуктов реакции при взаимодействии алюминия с водой, как по-

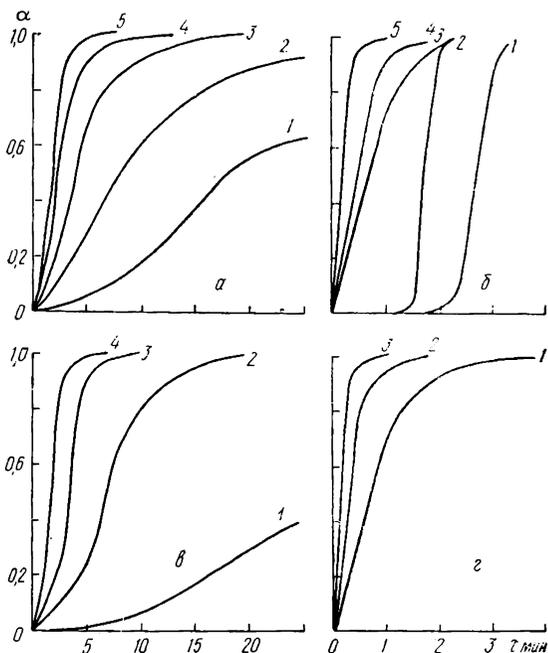
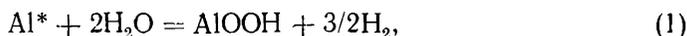


Рис. 2. Зависимость степени превращения α от времени при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками Ga и Sn (а) и Ga, Sn и In (б) при различных температурах и содержании металлов-активаторов (в), (г). (Обозначения см. на рис. 1.)

казал рентгенофазовый анализ, является температура. При температуре растворения алюминия $100\text{--}300^\circ$ основной составляющей продуктов реакции является бемит $AlOOH$ (80—95 %). При низкой концентрации добавок реакция растворения торцов ячеек кристаллов на поверхности алюминия протекает с образованием пленки бемита $AlOOH$



которая затрудняет доступ воды-реагента и отвод продуктов реакции от реакционной поверхности. Вследствие дегидратации бемита по реакции



на поверхности алюминия образуется пленка окиси алюминия по суммарному уравнению



которая приводит к значительному снижению скорости взаимодействия, а при малой концентрации примесей и к полной пассивации поверхности алюминия, что находит отражение на кинетических кривых (рис. 1, 2, а, б, в, г) в виде периода индукции. Поскольку взаимодействие алюминия с водой более интенсивно происходит на поверхности раздела зерен кристаллитов, то через определенный отрезок времени наблюдается увеличение скорости взаимодействия из-за разрушения образца и увеличения истинной реакционной поверхности (рис. 1, в). Механизм процесса следующий. Концентрация добавок металлов-активаторов на поверхности раздела зерен кристаллитов превышает объемную из-за того, что их коэффициенты распределения $k_{Al/Me}$ значительно меньше единицы. Так, $K_{Al/Ga} = 0,0526$, $K_{Al/Sn} = 0,306$, $K_{Al/In} = 0,198$, $K_{Al/Tl} = 0,456$.

Поэтому реакция взаимодействия проникает по границам раздела глубоко в объем кристалла. Поскольку объем образующихся продуктов окисления больше объема исходного металлического алюминия в 2,1 раза, то возникает расклинивающий эффект — образец рассыпается, реакционная поверхность возрастает. С увеличением температуры (рис. 1, 2, а, б, в) индукционный период сокращается, и поэтому, чем выше температура, тем за более короткий отрезок времени происходит

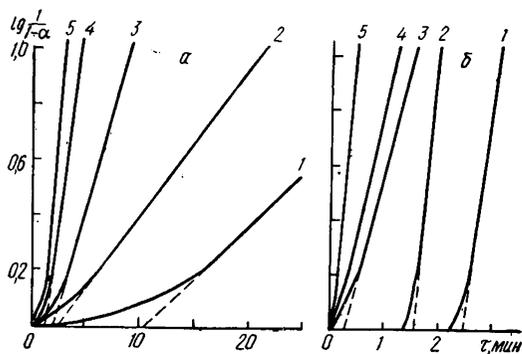
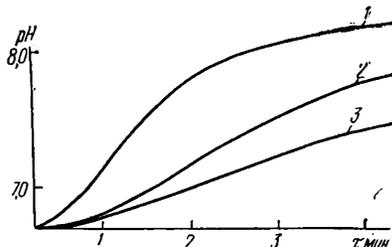


Рис. 3. Кривые в координатах $\lg 1/(1-\alpha) - \tau$ при различных температурах: 1 — 25; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 150; 5 — 200°. (а — Al—Ga—Sn (по 10,0 % каждого металла-активатора), б — Al—Ga—Sn—In (по 5,0 %)).

Рис. 4. Изменение pH растворов при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками Ga и Sn (по 3,0 % каждого): 1 — H₂O; 2 — 0,1 М KCl; 3 — 1 М KCl.



«всплеск» скорости взаимодействия активированного алюминия с водой. При температуре 150—200° индукционный период полностью исчезает (рис. 1, 2, кривые 4, 5). При температуре $\geq 150^\circ$ наблюдается равномерное растворение алюминия в воде с высокой скоростью. Следовательно, при взаимодействии активированного алюминия галлием, таллием, индием и оловом с водой проявляются два типа растворения: межкристаллитное по границам раздела по электрохимическому механизму и равномерное поверхностное растворение по химическому механизму.

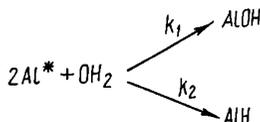
Константы скорости реакции взаимодействия Al* с водой рассчитывали по уравнению для гетерогенной реакции первого порядка [9, 11]

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = k_2^* \cdot \tau - C, \quad (4)$$

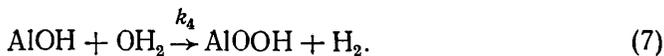
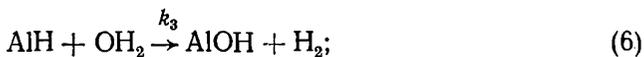
где k_2^* — эффективная константа суммарной скорости гетерогенной реакции; τ — время, мин; α — степень превращения; C — постоянная интегрирования, характеризующая ход кривой с учетом индукционного периода.

На рис. 3 приведены кинетические кривые в координатах $\lg 1/(1-\alpha) - \tau$ и показано, что при исследованных температурах зависимости линейны или имеют линейные участки. Константы скорости реакции взаимодействия активированного алюминия с водой для сплава Al—Ga—Sn (по 10 % Ga и Sn) и сплава Al—Ga—Sn—In (по 5 % Ga, Sn и In) приведены в таблице, где k_1^* (мин⁻¹) — константа скорости взаимодействия активированного алюминия с водой, рассчитанная из начального хода кривых в координатах $\lg 1/(1-\alpha) - \tau$; k_2^* (мин⁻¹) — значение констант скоростей, рассчитанных из линейных участков. Как видно, константы скорости зависят от природы металлов-активаторов, их концентрации и температуры. Поверхность активированного алюминия в противоположность чистому алюминию заряжена дискретно: кристаллит алюминия — положительно, а границы раздела алюминия — отрицательно. Поэтому молекулы воды на границе раздела фаз металл — вода ориентированы к алюминию кристаллита отрицательным концом диполя молекулы воды — кислородом, а отрицательно

заряженные границы раздела кристаллитов взаимодействуют с положительно заряженными атомами водорода молекулы воды. Вследствие взаимной поляризации происходит разрыв связей с образованием частиц интермедиатов $AlOH$ и AlH [12—14]



разложение которых протекает по последовательным реакциям



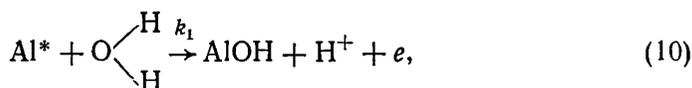
Скорость образования $AlOH$ описывается уравнением

$$\frac{d[AlOH]}{dt} = k_1 [OH_2] [Al^*]_s + k_3 [AlH] [OH_2] - k_4 [AlOH] [OH_2], \quad (8)$$

а скорость образования AlH —

$$\frac{d[AlH]}{dt} = k_2 [OH_2] \{ [Al^*]_s - [AlOH] \} - k_3 [OH_2] [AlH], \quad (9)$$

где $[Al^*]_s$ — поверхностная, постоянно возобновляемая концентрация активных частиц алюминия; $[OH_2]$ — активность воды в реакционном слое на границе раздела фаз. Однако такое написание уравнений (8) и (9) не точно, поскольку не учитывает, что один атом Al^* взаимодействует с OH -группой молекулы воды с образованием частицы $AlOH$



а второй — с протоном молекулы воды H^+ с образованием частицы AlH

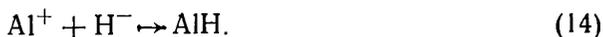


Причем реакция (11) — двухэлектронная: один электрон освобождается по реакции (10), а второй — при ионизации Al^* в процессе образования AlH . Реакция (11) — многостадийная и, вероятно, состоит

Зависимость эффективных констант скорости взаимодействия активированного алюминия с водой от температуры, значения энергии активации (E_a)

Константа	Температура, °C					E_a , кДж/моль
	25	50	100	150	200	
Al—Ga—Sn						
k_1^s	0,009	0,035	0,064	0,117	0,203	12,7
k_2^s	0,088	0,122	0,322	0,760	1,152	9,8
C	0,39	0,12	0,26	0,27	0,58	—
Al—Ga—Sn—In						
k_1^s	0,018	0,030	0,495	—	—	28,3
k_2^s	5,756	9,212	1,635	2,418	5,113	22,4
C	6,80	6,60	0,11	0	0	—

из следующей совокупности реакций:

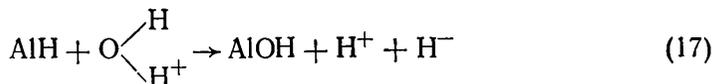


Протекание реакции (13) в две стадии



термодинамически невероятно, так как стандартный потенциал φ^0 реакции (15) по [15] равен $-2,10$ В. Это значение $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}^0}^0$ более электроотрицательно, чем $\varphi_{\text{Al}^+/\text{Al}^0}^0$ реакции (12), которое по нашим данным равно $-1,46$ В. По [16], $\varphi_{\text{Al}^+/\text{Al}^0}^0$ имеет более положительное значение ($-0,59$ В), значительно отличающееся от $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,66$ В [15]. Согласно [17], стандартный потенциал реакции окисления и образования гидроксида алюминия AlH_3 имеет более положительное значение, о чем свидетельствуют и данные [15]. Расчет $\varphi_{\text{AlH}/\text{Al}^+}^0$ с использованием принципов сравнительного физико-химического анализа [18], проведенный нами, показал, что стандартный потенциал реакции (11) равен $-1,31$ В. Если же воспользоваться значением $\varphi_{\text{Al}^+/\text{Al}^0}^0 = -0,59$ В [16], то получим $\varphi_{\text{AlH}/\text{Al}^+}^0 = -0,24$ В; судя по этой величине гидрид AlH должен быть устойчивым соединением.

В основе механизма реакции (6) взаимодействия AlH с водой, очевидно, лежит обменное равновесие с гидроксильным фрагментом молекулы воды

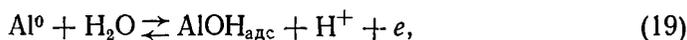


с сопряженной реакцией

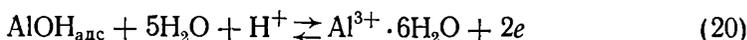


протекающей с высокой скоростью, и конкурирующей с реакцией отрицательного водорода с водой. По данным [19] продуктом реакции взаимодействия иона H^- с H_2O является ион гидроксила.

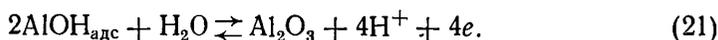
Интересно, что при изучении зависимости равновесного потенциала алюминия от концентрации ионов Al^{3+} при различном рН было установлено, что угловой коэффициент $d\varphi/d \lg C_{\text{Al}^{3+}} = -28 \pm 2$ мВ соответствует равновесной реакции с участием двух электронов на ион алюминия [17]. Автор работы [17] пришел к выводу, что в реакциях установления равновесия на поверхности алюминиевого электрода, находящегося в контакте с обескислороженными водными растворами, принимают участие две гидридные формы AlH_3 и AlH^{2+} . При изучении реакции взаимодействия алюминия (свежая поверхность алюминий-магниевого (7 мас. %) сплава с водой) было доказано образование моногидроксида алюминия [20]



который вступает в быстрые реакции с водой



или



Авторы работы [20] считают, что коррозия алюминия в воде протекает по электрохимическому механизму. Химическая природа коррозии алюминия в водных растворах описана в работе [21].

Как видно из уравнений (19) и (20), при растворении алюминия по вышеприведенному механизму рН раствора должен уменьшаться. В действительности при взаимодействии Al^* с водой происходит значительное увеличение рН (рис. 4). Именно характер изменения рН раствора в процессе растворения Al^* в воде является основным критерием протекания реакции (3) по электрохимическому или химическому механизму.

Исследования показали, что при введении хлор-ионов скорость взаимодействия Al^* с водой уменьшается, одновременно уменьшается и изменение рН. Применение хлоридов с различными катионами (Na^+ , K^+ , Rb^+) практически не влияет на ход кривых. Данные рис. 4 свидетельствуют также, что на скорость изменения рН большое влияние оказывает концентрация хлор-ионов. Это объясняется адсорбцией хлор-ионов на положительно заряженные поверхности Al^* и блокированием положительно заряженных ячеек кристаллитов алюминия, результатом которого является снижение их реакционной способности.

На основании изложенного можно сделать вывод, что реакции (10) и (11) протекают не только параллельно, но являются сопряженными и имеют сопоставимые скорости ω_1 и ω_2 (однако концентрации $[AlOH] \neq [AlH]$ и $k_1 \neq k_2$). Скорости накопления интермедиатов $AlOH$ и AlH , учитывая протекание реакций по уравнениям (6), (7), (10) и (11), описываются следующими уравнениями:

$$\frac{d[AlOH]}{dt} = k_1 [OH^-] [Al^*]_s + k_3 [AlH] [OH^-] - k_4 [AlOH] [OH_2]; \quad (22)$$

$$\frac{d[AlH]}{dt} = k_2 [H^+] \{ [Al^*]_s - [AlOH] \} - k_3 [OH_2] [AlH]. \quad (23)$$

Из уравнений (22) и (23) можно рассчитать стационарные концентрации интермедиатов AlH и $AlOH$

$$[AlH] = \frac{k_2 [H^+] \{ [Al^*]_s - [AlOH] \}}{k_3 [OH_2]}; \quad (24)$$

$$[AlOH] = \frac{\{ k_1 [OH^-] [OH_2] + k_2 k_w \} [Al^*]_s}{k_2 k_w + k_4 [OH_2]^2}. \quad (25)$$

Общая скорость растворения Al^* равна сумме скоростей по каждому направлению (реакции (10), (11), (17), (18))

$$\omega = \frac{d[AlOOH]}{dt} = \frac{d[AlOH]}{dt} + \frac{d[AlH]}{dt} \quad (26)$$

или, в соответствии с уравнением (7),

$$\omega = \frac{d[AlOOH]}{dt} = k_4 [AlOH] [OH_2]. \quad (27)$$

Поэтому скорость растворения Al^* с образованием бемита с учетом уравнения (25) будет отвечать выражению

$$\omega = \frac{d[AlOOH]}{dt} = \frac{\{ k_1 k_4 [OH^-] [OH_2]^2 + k_2 k_4 k_w [OH_2] \} [Al^*]_s}{k_2 k_w + k_4 [OH_2]^2}, \quad (28)$$

где k_w — ионное произведение воды ($[H^+] \cdot [OH^-] = k_w$). Если же AlH взаимодействует с молекулами воды по реакции (6), то стационарная концентрация $AlOH$ будет отвечать уравнению:

$$[AlOH] = \frac{\{ k_1 [OH^-] + k_2 [H^+] \} [Al^*]_s}{k_2 [H^+] + k_4 [OH_2]}. \quad (29)$$

В этом случае скорость растворения активированного алюминия с образованием $AlOON$ будет описываться выражением:

$$\omega = \frac{\{k_1 k_4 [OH^-] [OH_2] + k_2 k_4 [H^+] [OH_2]\} [Al^*]_s}{k_2 [H^+] + k_4 [OH_2]} \quad (30)$$

Анализ уравнений (5), (28) и (30) показывает, что только при $k_1 = k_2$ и $[OH^-] = [H^+]$ pH раствора в процессе растворения Al^* не будет изменяться. Если же $k_2 > k_1$, то $[OH^-]$ будет больше $[H^+]$, и pH раствора в процессе растворения Al^* будет возрастать. Как видно из рис. 4, в процессе реакции Al^* с водой концентрация ионов OH^- возрастает и, следовательно, $[OH^-] > [H^+]$ и $k_1 < k_2$. Известно, что время жизни молекул AlH равно $6,6 \cdot 10^{-7}$ с [22]. Поскольку $\tau_2 = 1/k_2$, то можно оценить значение k_2 , которое для $\tau = 6,6 \cdot 10^{-7}$ с равно $1,5 \times 10^6$ с $^{-1}$. Интересно, что близкое значение к этой величине имеет время образования монослоя оксида на поверхности алюминия ($1,5 \cdot 10^{-6}$ с), которое, очевидно, соответствует времени жизни частицы $AlOH$. Используя зависимость $\tau_1 = 1/k_1$, можно оценить значение k_1 , равное $6,6 \cdot 10^5$ с $^{-1}$.

Константы скорости k_3 и k_4 реакций (6) и (7) можно оценить из констант равновесия этих реакций [23], численные значения которых рассчитываются из стандартных электродных потенциалов $\varphi_{AlH/Al^+}^0 = -1,31$ В и $\varphi_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,80$ В. Оказалось, что константа равновесия реакции (6)

$$K_p = \frac{a_{AlOH}}{a_{AlH}} = 6,0 \cdot 10^{45}, \quad (31)$$

а реакции (7)

$$K_p = \frac{a_{AlOON}}{a_{AlOH}} = 1,9 \cdot 10^{63}. \quad (32)$$

Большие значения констант равновесия реакции (6) и (7) свидетельствуют о полном смещении их равновесия вправо. Значения k_3 и k_4 отличаются от обратных значений констант скоростей реакции (6) и (7) k_{-3} и k_{-4} , как следует из расчета, на 45 и 63 порядка. Расчет энергий активации растворения активированного алюминия в воде показал, что скорость процесса лимитируется диффузионными ограничениями (см. табл.). Следовательно, величины k_3 и k_4 имеют порядок $10^{10} - 11^{11}$ л/м·с, соответствующий предельным значениям для констант скоростей бимолекулярных реакций, скорость которых лимитируется диффузией [24, 25].

Поэтому предложенный в данной работе механизм растворения активированного алюминия в воде является вероятным.

1. *Коррозия*: Справочник / Под ред. Л. Л. Шрайера. — М.: Металлургия, 1967.—632 с.
2. Герасимов В. В. Коррозия алюминия и его сплавов.— М.: Металлургия, 1967.—273 с.
3. Синяевский В. С., Вальков В. Д., Будов Г. М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов.— М.: Металлургия, 1979.—224 с.
4. Бенар Ж. Окисление металлов.— М.: Металлургия, 1969.—500 с.
5. Беляков Ю. И., Звездин Ю. И., Курдюмов А. А. Проникновение водорода сквозь металлы, окисляющиеся в водном паре.— В кн.: Вопросы электроники твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, с. 6—35. (Ученые записки ЛГУ. Серия физ. наук, вып. 19, сб. 6.)
6. Реми Г. Курс неорганической химии.— М.: Мир, 1972.—Т. 1. 344 с.
7. Козин Л. Ф., Сармурзина Р. Г. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктура алюминий—галлиевых сплавов.— Журн. прикл. химии, 1981, 54, № 10, с. 2176—2180.
8. А. с. 535364 (СССР). Сплав на основе алюминия для получения водорода / Д. В. Сокольский, Л. Ф. Козин, Р. Г. Сармурзина и др.— Оpubл. в Б. И., 1976, № 42.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций.— М.: Мир, 1972.—556 с.
10. Розовский А. Я. Кинетический анализ реакций с участием твердых веществ.— Кинетика и катализ, 1970, 9, вып. 2, с. 357—366.
11. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов.— М.: Мир, 1976.—399 с.

12. *Лепинь Л. К.* Термодинамическая характеристика реакций металл—вода.— Докл. АН СССР, 1975, 225, № 2, с. 329—332.
13. *Лепинь Л. К.* Кинетика окисления металлов в воде и водных солевых растворах. 3. Механизм реакции металл+вода.— Изв. АН ЛатвССР, 1975, № 2, с. 155—168.
14. *Козин Л. Ф., Сахаренко В. А.* Кинетика и механизм взаимодействия сплавов на основе алюминия, галлия и таллия с водой.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 1, с. 9—15.
15. *Латимер В.* Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.—400 с.
16. *Эпельбойн И., Фроман М.* О начальной стадии анодного растворения алюминия в присутствии ионов ClO_4^- .— В кн.: Докл. 14 Междунар. съезда CITCE.— М.: Наука, 1963.—31 с.
17. *Perrault G. G.* The role of hydrides in the equilibrium of aluminium in aqueous solutions.— J. Electrochem. Soc., 1979, 126, N 2, p. 199—204.
18. *Карапетьянц М. X.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств.— М.: Наука, 1965.—404 с.
19. *Faraggi M., Désalos J.* Formation de l'hydrogène moléculaire par irradiation γ de solutions aqueuses de benzene—sulfonate de sodium.— Jnt. J. radiat. Phys. Chem., 1969, 1, N 1, p. 263—266.
20. *Ford F. P., Burstein J. T., Hoar T. P.* Bare surface reaction rates and their relation to environment controlled cracking of aluminium alloys.— J. Electrochem. Soc., 1980, 127, N 6, p. 1325—1331.
21. *Nguyen T. H., Foley R. T.* The chemical nature of aluminium corrosion.— Ibid., 1982, 129, N 1, p. 27—32.
22. *Baltayan P., Nedelec O.* Lifetimes and predissociation in $\text{AlH}(\text{AlD})\text{A}'\text{N}$.— J. Chem. Phys., 1979, 70, N 5, p. 2399—2408.
23. *Bascombe K. N., Cowperthwaite M., Shaw R.* Some rate constants from calculated equilibrium constants.— J. Chem. Soc., 1965, N 6, p. 3868—3871.
24. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций.— М.: Мир, 1971.— 592 с.
25. *Eigen M.* Ionen- und Ladungsübertragungsreaktionen in Lösungen— Ber. Bunsenges., 1963, 67, N 8, S. 753—762.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 02.03.83

УДК 620.187

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ *d*-МЕТАЛЛОВ С ПРИРОДОЙ ИХ ЭВТЕКТИК

В. В. Назаренко

Комплекс свойств сплавов, например высокотемпературных характеристик прочности и пластичности, тесно связан с фазовыми равновесиями, отражаемыми диаграммами состояния металлических систем, которые необходимо рассматривать с точки зрения электронного строения и физического взаимодействия между атомами компонентов.

Ранние представления об эвтектиках как о химических соединениях не нашли подтверждения. В исследовании механизма и кинетики кристаллизации эвтектик А. А. Бочвар допускает, что об эвтектике как о химическом соединении можно говорить только применительно к ее жидкому состоянию [1]. Однако данные рентгеноструктурного анализа ряда жидких металлических эвтектик не дают для этого оснований [2].

В работе [3] вопрос о природе эвтектики рассмотрен с точки зрения химической связи, как результат взаимодействия частиц, не образующих химического соединения. Это взаимодействие, согласно [3], сводится к большему или меньшему усреднению энергетических уровней электронов, или к их обобщению, не сопровождающемуся образованием электростатических связей между атомами. При тесном контакте атомов в расплаве разноименные атомы образуют общую электронную сферу, и поэтому электростатические силы в системе распределены равномерно или нейтрализованы. Образование сферы обобщенных электронов приводит к тому, что атомы, электроны которых занимают более высокий энергетический уровень, должны служить донорами электро-