

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
"Брестский государственный технический университет"
Кафедра инженерной экологии и химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

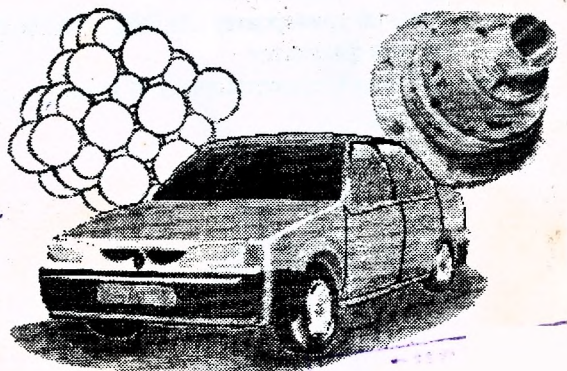
к лабораторным и практическим работам курса

«Химия»

по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов»

для студентов специальностей:

- Т.03.01 "Технология, оборудование и автоматизация машиностроения",
- Т.04.02 "Эксплуатация транспортных средств",
- Т.10.03 "Вычислительные машины, системы и сети",
- Т.11.03 "Автоматизация технологических процессов и производств",
- Т.19.01 "Промышленное и гражданское строительство",
- Т.19.02 "Производство строительных изделий и конструкций",
- Т.19.03 "Строительство дорог и транспортных объектов",
- Т.19.06 "Водоотведение, водоснабжение, очистка природных и сточных вод",
- С.04.02 "Мелиорация и водное хозяйство"



Брест
2001

Методические указания содержат сведения о химических и физических свойствах металлов, их нахождению в природе и методам получения в свободном состоянии. Особое внимание уделено практическому применению металлов и их сплавов в машиностроении и автомобилестроении, методам защиты металлов от коррозии. Сообщаются сведения об экологической активности ионов металлов. В практической части приведены методики определения ионов металлов в растворах и с помощью трибохимических реакций. Составленные контрольные задания способствуют закреплению у студентов полученных теоретических знаний.

Составители: П.П. Строкач, профессор, к.т.н.,
В.А. Халецкий, старший преподаватель,
С.В. Басов, доцент, к.т.н.,
Э.А. Тур, доцент, к.т.н.

Рецензенты: Белорусский государственный университет
Химический факультет
Кафедра неорганической химии
Заведующий кафедрой, академик НАНБ,
профессор, д.х.н.,
В.В. Свиридов,
доцент, к.х.н.,
Е.И. Василевская

1. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

1.1. Физические свойства металлов. Металлическая связь

Слово металл произошло от греческого слова *μεταλλο*, что в переводе означает "шахта". Важнейшим критерием для отнесения какого-либо элемента к металлам является наличие у него так называемых металлических свойств, а именно:

- способности хорошо отражать световые волны ("металлического блеска"),
- пластичности (ковкости),
- высокой электропроводности.
- высокой теплопроводности.

В настоящее время границу между металлами и неметаллами в Периодической системе элементов принято проводить по диагонали Be-B, Al-Si, Ge-As, Sb-Te, Po-At. Согласно этому делению к металлам относятся все s-элементы, все d-элементы, все f-элементы и часть p-элементов. Однако резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя, поскольку некоторые элементы, расположенные вдоль условной разграничительной линии, проявляют в своем поведении определенную двойственность. Так, германий имеет металлический блеск, но одновременно обладает полупроводниковой проводимостью. Свойства некоторых элементов сильно зависят от температуры, например, олово при высоких температурах - типичный металл, однако ниже -33°C переходит в полупроводниковую модификацию.

Характерной особенностью металлов является *металлическая связь*, характеризующаяся тем, что их кристаллическая решетка образована положительными ионами, а валентные электроны свободно перемещаются по всему объему решетки. Структуру металла можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в "электронный газ" из делокализованных электронов, который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов.

С точки зрения *зонной теории* у металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются. Число незанятых орбиталей в зоне проводимости велико. Поскольку энергии орбиталей в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, электроны при очень незначительном воздействии легко переходят с одной орбитали на другую, обеспечивая тем самым высокую тепло- и электропроводность. При повышении температуры все большее число электронов переходит в зону проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных орбиталей в зоне проводимости и соответственно снижению тепло- и электропроводности. Среди всех металлов наибольшую электропроводность имеют серебро, медь, золото, алюминий, наименьшую - ртуть, марганец, ванадий, хром, стронций.

1.2. Классификация металлов

Существует несколько подходов к классификации металлов: по физическим свойствам, по использованию в технике и т.д. Наиболее часто используется техническая классификация металлов, согласно которой металлы делят на следующие группы:

1. Черные - Fe и сплавы на его основе,
2. Тяжелые цветные - Cu, Pb, Zn, Ni и Sn,
3. Младшие цветные - Co, Sb, Bi, Hg и Cd,
4. Легкие - Al, Mg, Ca и др.,
5. Драгоценные - Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru,
6. Легирующие - Mn, Cr, W, Mo, Nb, V и др.,

7. Редкие - Ce, Eu, Pm и др.,
8. Радиоактивные - U, Th, Pt и др.

Основным недостатком технической классификации является то, что некоторые металлы можно одновременно отнести к различным группам.

По температуре плавления металлы принято разделять на тугоплавкие, чья температура плавления ($t_{пл}$) выше 1500°C и легкоплавкие. К тугоплавким металлам относятся вольфрам ($t_{пл} = 3407^{\circ}\text{C}$), тантал ($t_{пл} = 2997^{\circ}\text{C}$), молибден ($t_{пл} = 2620^{\circ}\text{C}$), железо ($t_{пл} = 1535^{\circ}\text{C}$), хром ($t_{пл} = 1857^{\circ}\text{C}$) и др. К легкоплавким металлам относятся ртуть ($t_{пл} = -39^{\circ}\text{C}$), галлий ($t_{пл} = 30^{\circ}\text{C}$), цинк ($t_{пл} = 420^{\circ}\text{C}$), свинец ($t_{пл} = 327^{\circ}\text{C}$), висмут ($t_{пл} = 271^{\circ}\text{C}$), щелочные и щелочноземельные металлы и др.

По плотности металлы принято делить на легкие, чья плотность меньше 5 г/см^3 , и тяжелые. К легким металлам относятся литий ($\rho = 0.53 \text{ г/см}^3$), магний ($\rho = 1.74 \text{ г/см}^3$), алюминий ($\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$), титан ($\rho = 4.54 \text{ г/см}^3$), кальций ($\rho = 1.55 \text{ г/см}^3$) и др. Высокую плотность имеют осмий ($\rho = 22.59 \text{ г/см}^3$), иридий ($\rho = 22.42 \text{ г/см}^3$), платина ($\rho = 21.45 \text{ г/см}^3$), золото ($\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$) и др.

В химии все металлы разделяют в зависимости от строения внешней и предвнешней электронной оболочки на:

1. s-металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra),
2. p-металлы (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po),
3. d-металлы (все d-элементы),
4. f-металлы (все f-элементы).

В свою очередь из этих групп можно выделить более узкие семейства: *щелочные металлы* (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), *щелочноземельные металлы* (Ca, Sr, Ba, Ra), *платиновые металлы* (Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru), *редкоземельные элементы* (Sc, Y, La и все f-металлы).

1.3. Распространенность металлов в природе

Средний состав земной коры крайне неравномерен. На долю 9 элементов приходится 99% от массы всей земли. Самым распространенным элементом земной коры является кислород, чья масса составляет 45.2% от массы земной коры, затем следуют кремний (27.2%), алюминий (8.0%), магний (2.8%), натрий (2.3%), калий (1.7%) и титан (0.7%). Содержание других элементов существенно ниже. Например, доля меди в земной коре составляет всего 0.0047%, ртути - 0.0000045%, золота - 0.00000008%. В связи с этим металлы по содержанию в земной коре принято подразделять на два класса: *редкие металлы*, с распространенностью ниже 0.1%, и *распространенные*, чья масса превышает 0.1% от массы земной коры.

Подавляющее большинство элементов в природе находится в связанном состоянии. Форма природных соединений металлов, зависит от стандартного электродного потенциала металла. Чем выше химическая активность металла, тем более ярко выраженный солеобразный характер имеют его природные соединения. Так, щелочные металлы находятся в природе в виде хорошо растворимых в воде галогенидов, сульфатов, нитратов, реже, карбонатов. Щелочноземельные металлы и магний встречаются в природе в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов. Алюминий, железо, марганец, титан образуют в основном оксидные руды. Менее активные металлы (никель, кобальт, свинец, молибден и др.) образуют преимущественно сульфидные соединения в составе полиметаллических руд. Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений после водорода (медь, серебро, золото, ртуть), встречаются в природе не только

в форме руд, но и в самородном состоянии. В таблице 1.1. приведены формулы основных, промышленно значимых, рудных минералов.

Важнейшей проблемой, возникающей при использовании редких металлов, является несоответствие сложившейся структуры потребления и их реального содержания в земной коре. Большая часть редких металлов в земной коре - более 99,9% входит в состав породообразующих минералов в виде примесей и лишь оставшаяся часть способна накапливаться в виде рудных месторождений. Причем для многих редких металлов до сих пор не установлены нетрадиционные источники в виде крупных месторождений низкосортных руд. Уже в настоящий момент возникают проблемы с обеспечением промышленности в требуемых объемах серебром, ртутью, вольфрамом, оловом.

Для распространенных металлов (титан, марганец, алюминий, железо, магний) в будущем использование не будет ограничено добычей руды, поскольку их содержание в земной коре очень велико. Тем не менее, при получении алюминия в последние годы все чаще вместо бокситов приходится переходить на другие виды сырья.

1.4. Промышленное получение металлов. Металлургия

Мировое производство металлов приближается к 1 миллиарду тонн в год. Область науки и отрасли технологии, которые включают производство металлов из природного сырья или из отходов, получение сплавов, обработку металлов и сплавов в холодном или горячем состоянии, их сварку и нанесение металлических покрытий называют *металлургией*.

Металлургическое производство - сложный процесс. Его первая стадия включает в себя подготовку и обогащение руды для отделения пустой породы и увеличения концентрации металла. Исходное сырье измельчают, иногда промывают, а затем выделяют металлическую руду с помощью флотации, магнитной сепарации или других методов.

На следующей стадии сырье переводят в соединение (чаще всего оксид), из которого наиболее удобно выделить чистый металл. Так, медные сульфидные руды обжигают при высоких температурах для получения оксидов. Титансодержащие руды обрабатывают хлором, чтобы перевести титан в хлорид титана (IV).

Затем производят непосредственное получение чистого металла. Поскольку все металлы (за исключением благородных) находятся в природе в окисленном состоянии их выделение сводится к восстановлению. Чем более активным является металл, тем более активный восстановитель для него требуется. Типичными восстановителями для металлургии являются водород, углерод, активные металлы (Al, Zn, Mg, Ca, щелочные металлы). Возможности их практического применения для получения металлов представлены в таблице 1.2.

Выбор подходящего восстановителя определяется не только возможностью протекания самой окислительно-восстановительной реакции ($\Delta G^0 < 0$), но и протеканием возможных побочных реакций. Так, многие металлы можно восстанавливать с помощью углерода, но с некоторыми он образует устойчивые химические соединения, которые могут существенно изменить свойства чистого металла.

Восстановление металлов происходит, как правило, при высокой температуре. Такие процессы называются *пирометаллургией*. Пирометаллургическим способом получают весь чугун и сталь, большую часть меди, свинца, никеля, титана. Если в качестве восстановителя в пирометаллургии используется углерод, то процесс носит название *карботермия*, если активные металлы, то - *металлотермия*. (Теоретические основы пирометаллургических процессов рассмотрены в Методических указаниях к лабораторным и практическим работам курса "Общая химия" по теме "Химическая термодинамика", Брест, БрПИ, 1999. - с.10-13).

Таблица 1.1. Основные рудные минералы

Элементы	Основные рудные минералы	Элементы	Основные рудные минералы	
I. Геохимически распространенные металлы		Кобальт	Линнеит Co_3S_4	
			Замещает железо в пирите	
Железо	Магнетит Fe_3O_4	Ртуть	Киноварь HgS	
	Гематит Fe_2O_3		Метакиноварь HgS	
	Гётит FeOOH	Серебро	Акантит Ag_2S	
	Сидерит FeCO_3		Замещает медь и свинец в их минералах	
Алюминий	Гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$	Висмут	Висмутин Bi_2S_3	
	Диаспор AlOOH		Б. Самородные металлы	
	Бемит AlOOH		Золото	Калаверит AuTe_2
	Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$			Креннерит $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$
Титан	Сильванит AuAg_3Te_2			
Титан	Ильменит FeTiO_3	Платина	Сперилит PtAs_2	
	Рутил TiO_2		Браггит $(\text{Pd}, \text{Pt})\text{S}$	
Марганец	Пиrolозит MnO_2	Палладий	Куперит PtS	
	Псиломелан $\text{BaO} \cdot 9\text{MnO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Арсенопалладинит Pd_3As	
	Криптомелан $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$		Майченерит PdBiTe	
	Родохрозит MnCO_3		Фрудит PdBi_2	
Магний	Магнезит MgCO_3	Браггит $(\text{Pd}, \text{Pt})\text{S}$	Браггит $(\text{Pd}, \text{Pt})\text{S}$	
	Доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$			
II. Геохимически редкие металлы				
A. Металлы, образующие сульфидные минералы		Родий	-----	
		Иридий	-----	
Медь	Ковеллин CuS	Рутений	Лаурит RuS_2	
	Халькозин Cu_2S	Осмий	-----	
	Дигенит Cu_9S_5	B. Металлы, образующие кислородсодержащие соединения		
	Халькопирит CuFeS_2	Бериллий	Берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	
	Борнит Cu_5FeS_4	Хром	Хромит FeCr_2O_4	
	Тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Ниобий	Колумбит FeNb_2O_6	
Цинк	Сфалерит ZnS	Пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2(\text{F})\text{O}_6$		
Свинец	Галенит PbS	Тантал	Танталит FeTa_2O_6	
Никель	Пентландит $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$	Олово	Касситерит SnO_2	
	Гарниерит $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Вольфрам	Вольфрамит FeWO_4	
Сурьма	Стибнит Sb_2S_3	Шеелит CaWO_4		
Молибден	Молибденит MoS_2	Уран	Уранинит UO_2	
Мышьяк	Арсенопирит FeAsS		Карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
	Аурипигмент As_2S_3		Ванадий	Замещает железо в магнетите
Кадмий	Реальгар AsS			
	Замещает цинк в сфалерите			

* В каждой группе металлы расположены в порядке убывания их мирового производства

Восстановление металлов происходит, как правило, при высокой температуре. Такие процессы называются *пирометаллургией*. Пирометаллургическим способом получают весь чугун и сталь, большую часть меди, свинца, никеля, титана. Если в качестве восстановителя в пирометаллургии используется углерод, то процесс носит название *карботермия*, если активные металлы, то - *металлотермия*. (Теоретические основы пирометаллургических процессов рассмотрены в Методических указаниях к лабораторным и практическим работам курса "Общая химия" по теме "Химическая термодинамика", Брест, БрПИ, 1999. - с.10-13).

Важной разновидностью пирометаллургии является восстановление расплавов соединений металлов с помощью электрического тока (электролиз). Таким образом получают Al из Al_2O_3 , Mg из $MgCl_2$, Ta из Ta_2O_5 и др.

В последнее время все чаще используется извлечение металлов из сырья с использованием химических реакций в водных растворах - *гидрометаллургия*. В качестве восстановителей при этом используют водород, некоторые активные металлы. Гидрометаллургические методы пригодны для извлечения металлов из бедных руд. При этом по сравнению с пирометаллургией существенно упрощается схема процесса, уменьшается загрязнение окружающей среды. Гидрометаллургию используют для получения меди, кобальта, бериллия, циркония, гафния, золота, урана и других металлов.

Металлургическое производство большинства металлов обязательно включает стадию *рафинирования*, т.е. очистки металла от примесей с помощью физических или химических методов.

Современная металлургия является одним из важнейших источников загрязнения окружающей среды. Поэтому очень актуальной является разработка новых экологически полноценных технологий производства металлов. Например в странах Европейского Союза, Японии отказались от выплавки стали мартеновским способом, дающим большое количество выбросов в виде твердых частиц, в пользу кислородно-конверторного и электросталеплавильного методов.

Таблица 1.2. Некоторые восстановители, используемые в металлургии.

Восстановитель	Исходная форма металла	Получаемые металлы
Водород	Оксиды, галогениды, соли	Ga, In, Ge, Mo, W, Re
Углерод	Оксиды, соли	Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pb, Sn, Zn, Cd, Cu, As, Sb, Bi, Mo, W
Алюминий	Оксиды	Cr, Fe, Co, Ni, Mn, щелочноземельные металлы
Цинк	Галогениды, соли	Ag, Au
Магний	Оксиды, галогениды	Be, Ti, Zr, Hf
Кальций	Оксиды, галогениды	U, V, Nb, Ta,
Щелочные металлы	Оксиды	Nb, Ta, Ti, Zr, Hf
Электролиз (катод электролизера)	Галогениды, соли	Щелочные, щелочноземельные металлы, Al, Ga, In, Ti, Be, Mg, Zn, лантаноиды, Pb, Nb, Ta, Mn, Cu

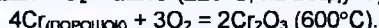
1.5. Химические свойства металлов

На внешнем электронном слое у атомов типичных металлов находится небольшое количество электронов, относительно слабо связанных с ядром. По этой причине металлы обладают низкими значениями первого потенциала ионизации и в окислительно-восстановительных реакциях они являются восстановителями (доноры электронов). В ионных химических соединениях и их водных растворах для металлов характерно образование положительно заряженных ионов - катионов. Электроотрицательность атомов металлов ниже, чем у атомов неметаллов, поэтому атомы металлов в составе химических соединений имеют положительную степень окисления.

Металлы (кроме золота, серебра) окисляются кислородом, однако скорость реакции, условия ее протекания, механизм и продукты сильно зависят от природы металла. Так, щелочные металлы (кроме лития) при сгорании на воздухе образуют *пероксиды*:



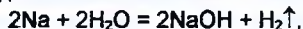
В остальных случаях образуются оксиды:



Большинство металлов энергично взаимодействуют с галогенами (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), образуя соответствующие галогениды (*фториды, хлориды, бромиды, иодиды*):

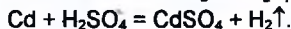
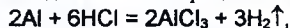


Химическая активность металлов и их соединений в водных растворах определяется их стандартными электродными потенциалами. Щелочные и щелочноземельные металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше -0.413 В, окисляются водой с выделением водорода:



При нагревании с водой реагируют бериллий и магний. Цинк и железо реагируют с водяным паром при высоких температурах.

Металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, взаимодействуют с кислотами-неокислителями (соляной, разбавленной серной) с образованием соответствующих растворимых солей и выделением водорода:



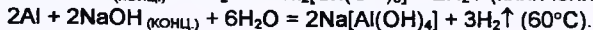
Кислоты, обладающие сильными окислительными свойствами (концентрированная серная, азотная), способны растворять некоторые металлы с положительными электродными потенциалами:



Для перевода в раствор малоактивных металлов (золото, платина, палладий и др.) используется смесь кислоты-окислителя (азотная, серная) и кислоты, анионы которой способны выступать в качестве лигандов (соляная, фтороводородная):



Ряд металлов (бериллий, алюминий, цинк, олово, галлий) способны растворяться в концентрированных растворах щелочей за счет образования гидроксокомплексов:



Важным свойством металлов является их способность разрушаться под действием окружающей среды - *коррозия металлов*, которая будет подробно рассмотрена в разделе 2.

Между собой металлы могут образовывать непрерывные твердые растворы (например, в системах Ni-Pt, Pt-Ir, Re-Ru, V-Cr, Cu-Au); ограниченные твердые растворы (Mn-Re, Al-Ni, Cu-Ag, Sn-Ag), *интерметаллические* соединения, обладающие металлической связью и физико-химическими свойствами металлов (VFe_3 , $FeAl_2$, $CoSn$, Ni_3Ga , $PtGa_2$). Некоторые металлы вообще нерастворимы друг в друге ни в жидком, ни в твердом состоянии (Be-Mg, Li-Al, Na-Al).

1.6. Использование металлов в машиностроении и автомобилестроении

Для использования металлов в качестве конструкционных материалов важнейшее значение имеет сочетание механических свойств - пластичности и вязкости со значительной прочностью, твердостью и упругостью. Каждый металл обладает специфическими химическими и физическими свойствами, которые в сочетании со стоимостью и распространенностью в природе определяют его сферу применения в промышленности. Рассмотрим применение в машиностроении и автомобилестроении некоторых наиболее важных металлов.

Алюминий (Al) Серебристо-белый металл, на воздухе покрывается тонкой прочной пленкой оксида ($\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 660^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 2467^\circ\text{C}$, $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1.66 \text{ В}$).

Чистый алюминий имеет плохие литейные свойства, трудно поддается резке и сварке, поэтому в промышленности в основном используется в виде сплавов с другими элементами. Наиболее важным сплавом алюминия является *дюралюминий*, в состав которого входят помимо алюминия медь, магний и кремний. Алюминий в виде гранул используется в качестве раскислителя чугуна и восстановителя при получении хрома, марганца, кальция. Порошок алюминия является компонентом твердых ракетных топлив, пиротехнических составов, лакокрасочных материалов. Алюминий разрешен к применению в ряде стран в качестве пищевой добавки (E-173).

В строительстве и транспортном машиностроении расходуется 24% чистого алюминия и его сплавов, в производстве упаковочных материалов и консервных банок - 17%, в электротехнике - 10%, в производстве потребительских товаров - 8%.

Ванадий (V) Серебристо-серый металл ($\rho = 6.11 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 1887^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 3377^\circ\text{C}$, $E^\circ(V^{2+}/V) = -0.12 \text{ В}$). Пластичный, при нагревании свыше 300°C становится хрупким.

Большая часть производимого в мире ванадия (свыше 85%) используется в качестве легирующей добавки для сталей, резко повышающей их прочность, сопротивление усталости и износоустойчивостью. Ванадий является также компонентом сплавов для постоянных магнитов, жаропрочных, твердых и коррозионно-стойких сплавов, а также служит конструкционным материалом для ядерных реакторов.

Вольфрам (W) Серовато-белый блестящий твердый металл ($\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 3407^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 5657^\circ\text{C}$, $E^\circ(W^{3+}/W) = -0.15 \text{ В}$). Устойчив при нагревании на воздухе до 400°C .

Вольфрам используется в производстве легированных, главным образом инструментальных быстрорежущих сталей (до 50% от всего выплавляемого в мире металла). Примерно 35-45% вольфрама расходуется на производство твердых сплавов на основе карбида вольфрама (WC). Эти сплавы (*победит* и др.) применяют для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов, фильер для протяжки проволоки и

др. В виде сплавов с другими металлами вольфрам используют в авиационной и ракетной технике, электротехнике. Чистый вольфрам применяется для изготовления спиральной и нитей накаливания электроламп, в электровакуумной технике для изготовления катодов, рентгеновских трубок.

Железо (Fe) Серебристо-белый пластичный металл ($\rho = 7.87 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1535^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2750^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ В}$)

Железо и сплавы на его основе являются важнейшим конструкционным материалом. Технически чистое железо - материал для сердечников электромагнитов и якорей электромашин, пластин аккумуляторов. Наибольшее промышленное значение имеют сплавы железа с углеродом: *чугуны* (содержание углерода свыше 2%) и *стали* (содержание углерода меньше 2%). В зависимости от содержания свободного углерода чугуны подразделяются на *белый*, из которого изготавливают детали машин, работающих в условиях абразивного износа, *кокий*, применяемый в машино- и автомобилестроении, *половинчатый*, обладающий высокими фрикционными свойствами и износостойкостью, и *серый*, используемый для изготовления нагруженных деталей двигателей и станин. Стали в зависимости от назначения делятся на стали общего назначения, автоматные, конструкционные, инструментальные, быстрорежущие, жаропрочные, коррозионно-стойкие, электротехнические.

Золото (Au) Желтый мягкий пластичный металл ($\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1065^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2807^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1.50 \text{ В}$).

Основной сферой использования золота является производство ювелирных изделий, монет, медалей. Также из золота изготавливают детали химической аппаратуры, электрические контакты и провода, детали микроэлектроники, припои. В пищевой промышленности золото используется как краситель (E-175).

Золотые покрытия отличаются высокой химической стойкостью и по декоративным свойствам превосходят все другие виды покрытий, но обладают малой твердостью (40-100 МПа).

Кобальт (Co) Серебристо-белый, слегка желтоватый металл с розоватым или синеватым отливом ($\rho = 8.84 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1493^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2870^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ В}$). Не окисляется при нагревании на воздухе до 300°C .

Большую часть производимого в мире кобальта (65%) используют для производства сплавов. Сплавы с содержанием кобальта от 15 до 92% обладают уникальными магнитными свойствами и используются для изготовления головок магнитной записи, сердечников магнитных усилителей, постоянных магнитов, магнитных стрелок. Сплав кобальта с хромом, никелем и молибденом (*виталиум*) обладает высокой прочностью и устойчив к коррозии при высоких температурах. Изотоп кобальт-60 используется в качестве источника радиоактивного излучения.

Магний (Mg) Серебристо-белый мягкий металл ($\rho = 1.74 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 649^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1090^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.37 \text{ В}$). При хранении на сухом воздухе покрывается оксидной пленкой, предохраняющей металл от дальнейшего окисления при нагревании вплоть до 200°C .

Сплавы магния с алюминием, цинком и марганцем имеют высокую прочность, коррозионно стойки и имеют малую плотность (на 20-30% легче алюминиевых и на 50-75% легче чугунных и стальных). В силу этого они находят широкое применение в авиационной и аэрокосмической промышленности. В металлургии магний используется как восстановитель при производстве ряда металлов (ванадия, хрома, титана, циркония) и для уменьшения содержания кислорода в стали и других сплавах.

Марганец (Mn) Серый металл с легким красноватым оттенком, обусловленным пленкой из оксида марганца (IV) ($\rho = 7.44 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 1244^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 1962^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.19 \text{ В}$).

Металлический марганец используется в металлургии (более 90% от мирового производства металла) как раскислитель, выводящий из стали в шлак вредные примеси, прежде всего кислород и серу. Присутствие марганца в сталях и других сплавах придает им твердость, улучшает способность к закаливанию, стойкость к коррозии. Из марганца изготавливают детали трансформаторов и других радиотехнических устройств.

Медь (Cu) Ковкий, мягкий металл красного цвета ($\rho = 8.96 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 1084^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 2567^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ В}$).

Широкое применение меди в промышленности обусловлено ее высокой электрической проводимостью и пластичностью. Более 50% выплавляемой в мире меди используется для изготовления проводов, кабелей, шин, токопроводящих частей электрических установок. В машиностроении используется в виде сплавов, на получение которых расходуется 30% всей меди. По основным легирующим элементам сплавы меди разделяют на латуни, бронзы и медно-никелевые сплавы. *Латуни* представляют собой медно-цинковые сплавы с содержанием цинка от 4 до 50%, обладающие высокой пластичностью, прочностью и коррозионной стойкостью. *Бронзы* - сплавы меди с различными металлами, прежде всего с оловом, реже - с Al, Be, Pb. Бронзы отличаются высокой прочностью, износостойкостью и антифрикционными свойствами и используются для изготовления шестерен, направляющих втулок, подшипников скольжения, пружин. Медно-никелевые сплавы (*нейзильбер*, *мельхиор*) применяют в кораблестроении, производстве монет, в том числе юбилейных белорусских рублей.

Медные покрытия (микротвердость 250-300 МПа) применяют для улучшения пайки, создания электропроводящих слоев, местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании; при создании поверхности для дальнейшего ее окрашивания в разные цвета; в гальванопластике для наращивания толстых слоев при снятии металлических копий с художественных изделий, а также в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов.

Молибден (Mo) Светло-серый твердый металл ($\rho = 10.22 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 2620^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 4612^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}) = -0.20 \text{ В}$). Устойчив при нагревании на воздухе до 400°C . При дальнейшем нагревании начинает окисляться (появляются цвета побежалости).

Молибден используется для легирования стали с целью повышения прочности (80-85% производимого металла), как компонент жаропрочных сплавов для авиационной, ракетной и атомной техники. Из молибденовой проволоки изготавливают детали электроламп и электровакuumных приборов.

Никель (Ni) Блестящий серебристо-серый металл ($\rho = 8.90 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 1453^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 2732^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23 \text{ В}$).

Никель используется главным образом для получения нержавеющей стали и других стальных сплавов (75% от мирового производства). Добавки никеля позволяют получать коррозионно-стойкие, магнитные, броневойные, сверхтвердые, жаропрочные и др. сплавы железа. В ряде стран (США, Бельгия и др.) из никеля изготавливают монеты.

Кроме того, известно около 3000 сплавов никеля с другими металлами, на производство которых идет 12% от всей добычи никеля. Сплавы Ni-Mo, Ni-Cr, Ni-Mo-Cr имеют высокую коррозионную стойкость. Сплавы Ni-Cr, Ni-Fe-Cr-Al способны вы-

держивать высокие температуры и имеют высокое сопротивление, что позволяет использовать их в электронагревательных устройствах. Сплавы на основе NiTi обладают эффектом "памяти формы".

Никелевые покрытия (микротвердость 250-550 МПа) применяют в промышленности для защитно-декоративной и декоративной отделки деталей машин, приборов, как промежуточный подслои - для нанесения других покрытий на сталь с целью обеспечения прочного сцепления покрытий с основой, для повышения износостойкости трущихся поверхностей.

Олово (Sn) Серебристо-белый блестящий металл, обладающий незначительной твердостью, но большой пластичностью, ковкостью и легкоплавкостью ($\rho(\alpha\text{-Sn}) = 5.85 \text{ г/см}^3$, $\rho(\beta\text{-Sn}) = 7.30 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 232^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2270^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ В}$). При охлаждении ниже -33°C олово претерпевает переход из β -формы в α -форму, сопровождающийся уменьшением объема почти на 25%, в результате чего металл рассыпается в белый порошок ("оловянная чума").

Олово широко используется в составе различных сплавов (бронзы, баббиты, типографские сплавы, припои). На эти нужды идет 59% от всего выплавляемого металла. Из олова также изготавливают фольгу, органичные трубы, посуду, детали измерительных приборов. $\alpha\text{-Sn}$ является полупроводником.

Оловянные покрытия (микротвердость 120-200 МПа) наносят для придания поверхности трущихся деталей антифрикционных свойств; с целью защиты от коррозии посуды и изделий для хранения и переработки пищевых продуктов; для герметизации резьбовых соединений. Для нанесения защитных оловянных покрытий используется 33% от мирового производства металла. Применение олова и оловянных покрытий ограничивается сравнительно узким интервалом рабочих температур (от $+232^\circ\text{C}$ до -18°C) и дефицитностью олова.

Платина (Pt) Серовато-белый серебристый металл ($\rho = 21.45 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1772^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3827^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1.20 \text{ В}$).

Большая часть производимой в мире платины (38%) расходуется на производство ювелирных изделий. В автомобилестроении платина в виде сплава с палладием используется в качестве катализатора дожигания выхлопных газов. На эти цели расходуется почти 32% всей добытой платины. Катализаторы на основе платины служат для синтеза азотной и серной кислот, толуола, ксилола и других веществ, являются основой некоторых топливных элементов. Кроме того, в электротехнике и электронике платину используют как материал контактов. В стекольной промышленности добавки платины позволяют получать оптические стекла.

Ртуть (Hg) Серебристо-белый металл, в обычных условиях - легкоподвижная жидкость, пары бесцветные ($\rho = 13.55 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = -39^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 357^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.85 \text{ В}$).

Ртуть используют для изготовления катодов при электрохимическом получении едких щелочей и хлора, в производстве ртутных вентилях, люминесцентных и ртутных ламп, вакуумных насосов, контрольно-измерительных приборов (термометров, барометров, манометров), гальванических элементов, в химическом анализе (полярография).

Свинец (Pb) Темно-серый мягкий, ковкий и пластичный металл, блестящий на поверхности свежего среза ($\rho = 11.336 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 327^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1740^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ В}$).

Свинец в больших количествах (до 1/3 от всего выплавляемого в мире металла) идет на производство свинцовых аккумуляторов. Благодаря коррозионной стойкости

используется в качестве материала для реакционных сосудов и камер в химической промышленности. Пластичность и мягкость свинца позволяет использовать его в качестве оболочки для электрических кабелей. Находит широкое применение в виде легкоплавких сплавов (припой, баббиты, типографские и подшипниковые сплавы). В виде свинцового стекла применяется для защиты от гамма- и рентгеновского излучения.

Свинцовые покрытия (микротвердость 60-90 МПа) используются для защиты металлов от действия растворов серной кислоты и ее солей, влажной атмосферы, загрязненной сернистыми газами.

Серебро (Ag) Белый блестящий металл ($\rho = 10.50 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 962^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2212^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ В}$).

Большая часть производимого в мире серебра (30-40%) расходуется на производство кино- и фотоматериалов. Сплавы серебра с Pd, Au, Cu, Zn идут на изготовление контактов, припоев, проводящих слоев, элементов реле и других устройств в электронике и электротехнике. На эти нужды расходуется 20% производимого серебра. Такое же количество металла идет на производство высокоэнергоемких элементов питания для оборонной и космической техники - серебряно-цинковых гальванических элементов. Также серебро используют для серебрения зеркал и в ювелирной промышленности. Из серебра в Беларуси и других странах изготавливают памятные и юбилейные монеты. С помощью серебра окрашивают дорогостоящие продукты питания (Е-174).

Серебряные покрытия (микротвердость 70-100 МПа) обладают высокой отражательной способностью (коэффициент отражения - 90-95%), высокой электро- и теплопроводностью, коррозионно-стойки.

Титан (Ti) Серебристо-белый легкий металл ($\rho = 4.54 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1660^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3287^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1.63 \text{ В}$). Механические свойства титана очень сильно зависят от его чистоты.

Титан используется главным образом для получения легких сплавов с Al, V, Mo, Mn, Cr и др. Сплавы титана обладают высокой механической прочностью при достаточной пластичности, низкой теплопроводности, небольшом коэффициенте линейного расширения; практически не подвергаются коррозии в морской воде и хорошо совместимы с живой тканью. Титановые сплавы сохраняют свои свойства до 500-600°C. Присадки титана вводят в специальные стали, медные и алюминиевые сплавы. Чистый титан в виде кованных деталей, ленты, проволоки используется в электровакуумной технике.

Приблизительно 60-65% мирового производства титана используется в ракетно- и самолетостроении, 15% - в химическом машиностроении, 10% - в энергетике, 8% - в судостроении и для создания опреснительных установок.

Хром (Cr) Голубовато-белый металл ($\rho = 7.19 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1857^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2672^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74 \text{ В}$). Хром технической чистоты хрупок, высокоочищенный металл - мягкий и пластичный.

На основе хрома и легирующих элементов (Mo, Ti, W, V, Y, Nb, Ta) получают тугоплавкие и жаропрочные сплавы для изготовления конструкционных материалов и деталей, длительно работающих в окислительных средах. Сплавы никеля с хромом ("нихромы") обладают высокой тугоплавкостью, стабильностью на воздухе при высокой температуре и высоким сопротивлением, что позволяет использовать их в качестве нагревательных элементов печей. Использование хрома в качестве легирующего элемента для сталей придает им твердость, износостойкость и коррозионную стойкость. Стали, содержащие 17-19% хрома и 8-13% никеля получили название "нержавеющей стали".

Хромовые покрытия (микротвердость 300-1800 МПа) обладают хорошими антифрикционными свойствами, поэтому их наносят на измерительный инструмент, подшипники, поршневые кольца двигателей, штампы. Их также применяют для защитно-декоративной отделки металлоизделий; увеличения отражательной способности при производстве прожекторов, зеркал, отражателей, для восстановления размеров изношенных деталей при ремонтных работах.

Цинк (Zn) Голубовато-серый металл ($\rho = 7.133 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 420^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 907^\circ\text{C}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ В}$). Во влажном воздухе и в воде окисляется и покрывается пленкой из основного карбоната, предотвращающей дальнейшее разрушение металла.

Листы металлического цинка применяются в аккумуляторах и сухих гальванических элементах, в типографском деле. Цинк используется в металлургии для рафинирования свинца. С помощью цинковой пыли выделяют металлический кадмий, индий, золото из растворов.

Основная сфера использования металлического цинка - получение цинковых покрытий (микротвердость 80-180 МПа), применяющихся для защиты от коррозии стальных изделий, крепежных деталей, стержней, проволоки, ленты.

1.7. Аморфные металлические материалы

Характерной особенностью всех металлов за исключением ртути является то, что в обычных условиях они находятся в кристаллическом состоянии. Тем не менее, если провести охлаждение расплава металла с очень большой скоростью ($10^6 - 10^{10} \text{ К/с}$), можно получить аморфные металлические сплавы, не имеющие кристаллической структуры, получившие название металлических стекол. В аморфных веществах существуют упорядоченные группы атомов - элементарные ячейки, однако между собой элементарные ячейки стыкуются без всякого порядка.

Особенности структуры металлических стекол оказывают влияние на их физические свойства. Так, плотность аморфных сплавов на 1 - 2 % ниже плотности кристаллических аналогов, при этом прочность возрастает в 5 - 10 раз. Движение электронов через нерегулярную структуру металлических стекол значительно затруднено, поэтому их удельное электрическое сопротивление в 3 - 5 раз выше, чем у соответствующих кристаллических металлов.

Используются металлические стекла в электронных интегральных микросхемах в качестве диффузионного барьера на границе металл-полупроводник для изоляции токоведущих дорожек и контактных площадок. Кроме того, из металлических стекол изготавливают магнитные головки для записи и чтения информации с магнитных носителей в магнитофонах, видеомагнитофонах, компьютерах и т.д. Аморфные слои металлов можно использовать для создания высокочувствительных датчиков, сенсорных устройств и малогабаритных трансформаторов.

1.8. Экологические свойства ионов металлов

Широкое использование как самих металлов, так и их соединений во всех сферах человеческой жизни привело к тому, что ионы металлов в большом количестве попадают в окружающую среду, оказывая на нее разнообразное воздействие. Причем наиболее биологически активными являются "тяжелые" металлы. Иногда среди тяжелых металлов выделяют особую группу наиболее токсичных металлов: ртуть, кадмий, свинец и мышьяк.

Распространение и влияние антропогенных (т.е. образующихся в результате человеческой деятельности) химикатов и продуктов их превращения на природные экосистемы изучает *химическая экотоксикология*. С точки зрения химической экотоксико-

логии тяжелые металлы относятся к особо опасным *экотоксикантам*, т.е. токсичным веществам, устойчивым в условиях окружающей среды и способным накапливаться в организмах до опасных уровней концентрации.

В человеческом организме и организмах животных молекулярными мишенями, то есть объектами атаки ионов тяжелых металлов, служат: 1) гемсодержащие белки и ферменты; 2) системы перекисного и свободно-радикального окисления липидов и белков, а также системы антиоксидантной и антипероксидной защиты; 3) ферменты транспорта электронов и синтеза АТФ; 4) белки клеточных мембран и ионные каналы мембран.

Ионы Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} образуют прочные комплексы с аминокислотами и другими биомолекулами, содержащими тио- (HS^-) или алкилтиоигруппировки (RS^-). Многие комплексы металлов с органическими лигандами близки по размеру и распределению зарядов к обычным аминокислотам, гормонам и нейромедиаторам и поэтому могут связываться с соответствующими рецепторами. Например, комплекс, образуемый ртутью и аминокислотой *цистеином*, имитирует аминокислоту *метионин*, необходимую для биосинтеза *адреналина* и *холина*.

Другой механизм токсического действия заключается в замене биометаллов в металлсодержащих биоконплексах, что вызывает потерю последними биологической активности. Так, в результате замены иона Zn^{2+} на Hg^{2+} или Pb^{2+} происходит дезактивация участвующих в синтезе *гема* (составной части белков дыхательного цикла) ферментов. Кроме того, ионы свинца (II), кобальта (II) и кадмия (II) активируют фермент *гемокиназу*, разлагающий гем, что приводит к развитию анемии.

Токсический эффект тяжелых металлов связан также с нарушением синтеза *цитохрома P-450*, ответственного за разрушение в организме *ксенобиотиков* (чужеродных веществ, не входящих в естественный биотический круговорот). Нарушение этой системы приводит к накоплению органических токсикантов в человеческих тканях и органах. Поскольку цитохром P-450 еще участвует в метаболизме гормонов, катехоламинов, витаминов группы D, холестерина, нарушение его синтеза или снижение активности может вызвать глубокие нарушения обмена веществ.

Ионы свинца, ртути, хрома, кадмия и других тяжелых металлов усиливают процессы перекисного и свободно-радикального окисления. В результате повреждаются некоторые белки, нуклеиновые кислоты, липиды, а также биомембраны. Повреждающий эффект объясняется ингибированием металлами ферментов, защищающих организм от накопления в нем пероксида водорода (H_2O_2).

Рассмотрим кратко основные источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду и заболевания, которые они вызывают. (Предельно допустимые концентрации (ПДК) металлов в питьевой воде приведены по "Руководству по контролю качества питьевой воды", редакции 1992 года, подготовленному Всемирной организацией здравоохранения).

Алюминий (Al) В организм человека алюминий попадает с водой, обработанной на очистных станциях сульфатом алюминия, из алюминиевой посуды, в результате потребления озерных и речных вод в регионах, подверженных действию кислотных дождей, приводящих к растворению природных алмосиликатных пород. ПДК для питьевой воды 0.2 мг/л. Накопление алюминия в организме (особенно у людей с почечной недостаточностью), сопровождается хрупкостью костей, нарушением метаболизма Ca, Mg, P, F и развитием различных форм анемии. При больших концентрациях металла наблюдаются нарушения психической деятельности.

Вольфрам (W) Соединения вольфрама попадают в окружающую среду в основном с отходами металлургических производств. Хроническое отравление соедине-

ниями вольфрама приводит к раздражению дыхательных путей, нарушению функции печени и изменению ее белкового состава.

Железо (Fe) Вследствие широкого использования железа его соединения в больших количествах попадают в окружающую среду. Соединения железа (II) являются высокотоксичными веществами и приводят к тяжелым поражениям печени, ацидозу, нарушению свертываемости крови. Соединения железа (III) значительно менее ядовиты. Пыль железа и его оксидов при вдыхании приводит к поражениям легких.

Кадмий (Cd) Попадает в окружающую среду с отходами металлургических производств, из кадмийсодержащих аккумуляторов. Как примесь соединения кадмия содержатся во внесении в почву удобрениях. Аэрозоль оксида кадмия (II) попадает в легкие альвеолы человека с табачным дымом. ПДК для питьевой воды 0.003 мг/л. Кадмий обладает высокой способностью накапливаться в тканях. Металл поражает почки, вызывая полную потерю их функции; приводит к потере кальция, в результате чего размягчается скелет.

Кобальт (Co) Одним из источников загрязнения окружающей среды кобальтом является сжигание органического топлива (нефти, угля), а также пылевые выбросы металлургических производств и цементной промышленности. ПДК для питьевой воды 0.1 мг/л. Кобальт является незаменимым микроэлементом и всегда содержится в небольших количествах в организме человека. При больших концентрациях вызывает поражение печени, поджелудочной и щитовидной желез, угнетает костный мозг.

Марганец (Mn) Марганец попадает в окружающую среду в основном с отходами металлургических предприятий, заводов по производству сухих гальванических элементов. Большие количества соединений марганца попадают в атмосферу с выхлопными газами автомобилей, работающих на бензине, в котором в качестве антидетонационной присадки используется метилциклопентадиенилмарганецтрикарбонил (ММТ). ПДК для питьевой воды 0.5 мг/л. Токсическое действие марганца связано с его воздействием на центральную нервную систему. Кроме того, соединения металла поражают легкие, сердечно-сосудистую систему, вызывают аллергический и мутагенный эффект.

Медь (Cu) Источниками поступления меди в окружающую среду являются металлургические и машиностроительные производства, сельское хозяйство (инсектициды, микроудобрения и т.д.). ПДК для питьевой воды 2 мг/л. Отравление медью проявляется в поражении печени, желудочно-кишечного тракта (гастриты, язвенная болезнь), периферической нервной системы.

Молибден (Mo) Основным источником попадания молибдена в окружающую среду являются выбросы металлургических заводов, фосфорные удобрения, производство цемента, отходы теплостанций. Хронические отравления молибденом приводят к заболеваниям органов пищеварения (гастриты, холециститы), гипертонии, нарушениям сократительной функции сердца, гинекологическим заболеваниям.

Никель (Ni) Важнейшими источниками поступления никеля в окружающую среду являются предприятия горнорудной промышленности, цветной металлургии, машиностроительные заводы. В больших количествах соединения никеля выбрасывается в атмосферу при использовании в качестве горючего ископаемых углеводородных топливных материалов (мазута, каменного угля и т.д.). ПДК для питьевой воды 0.02 мг/л. Соединения никеля обладают общетоксическим действием и приводят, прежде всего, к поражениям почек, легких (никелевый пневмокониоз). Хроническое отравление солями никеля приводит к возникновению онкологических заболеваний. При контакте изделия из никеля способны вызывать сильные аллергические реакции.

Ртуть (Hg) Ртуть и ее соединения попадают в окружающую среду с отходами хлорно-щелочного производства, с неисправными ртутными лампами и измерительными приборами, с ртутьсодержащими пестицидами. Особенно опасен сброс металлической ртути в природные воды, поскольку существуют водные микроорганизмы, способствующие переводу Hg в диметилртуть $Hg(CH_3)_2$, которая легко проникает в животные и растительные организмы. Примерно половина выбросов Hg в окружающую среду - природного происхождения из-за дегазации земной коры. ПДК для питьевой воды 0,001 мг/л. Отравления ртутью приводят к поражению крови (*лимфоцитоз*), нервной и эндокринной системы. Соединения ртути обладают тератогенным и мутагенным действием.

Свинец (Pb) В результате производственной деятельности в природные воды ежегодно попадает 500-600 тысяч тонн свинца, а через атмосферу на поверхность Земли оседает около 400 тысяч тонн. В воздух основная часть Pb выбрасывается с выхлопными газами автотранспорта и при сжигании каменного угля. Ежегодный прирост содержания металла в воздухе составляет 5%, т.е. удвоение количества Pb в воздухе происходит за 14 лет. ПДК для питьевой воды 0,1 мг/л. Отравление свинцом приводит к изменению условно-рефлекторной деятельности, нарушению активности некоторых ферментов и гистологической структуры головного и спинного мозга, тяжелым поражениям репродуктивных органов. Хроническое отравление приводит к развитию атеросклероза, психическим отклонениям, нарушениям зрения.

Хром (Cr) Попадает в окружающую среду с выбросами металлургических предприятий, в результате сжигания угля, со сточными водами гальванических, кожевенных и др. производств. ПДК для питьевой воды 0,05 мг/л. Хром (особенно Cr (VI)) приводит к поражению почек, печени и поджелудочной железы. Вредно воздействует на центральную нервную систему, репродуктивные органы, обладает канцерогенным действием.

Цинк (Zn) Основным источником попадания солей цинка в окружающую среду являются гальванические производства. Цинк является малотоксичным металлом. Отравление солями цинка происходит чаще всего в результате злоупотребления медицинскими препаратами, содержащими металл, либо в результате использования столовой посуды с гальваническими покрытиями. Соединения цинка поражают слизистые оболочки, вызывают тошноту, рвоту, лихорадочные состояния.

1.9. Лабораторная работа

Перед выполнением лабораторной работы, ознакомьтесь с правилами техники безопасности в разделе 3 на с.34

В ходе выполнения работы необходимо аккуратно воспроизвести согласно описания качественную химическую реакцию на определение ионов соответствующего металла. Предлагаемые к выполнению химические реакции делятся на две группы: *реакции в водных растворах*, которые следует проводить на предметных стеклах либо в пробирках, и *трибохимические реакции*, которые проводятся методом растирания кристалликов исследуемых веществ фарфоровым пестиком в фарфоровой ступке.

По результатам выполнения лабораторного опыта следует заполнить в лабораторных тетрадах следующую таблицу:

Определяемый металл (ион)	Методика определения	Химическая реакция	Наблюдаемые явления

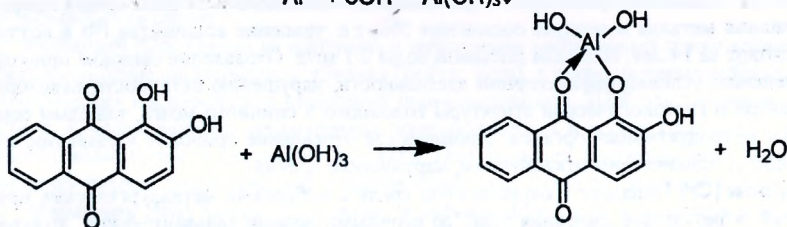
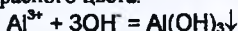
Таблицу следует размещать поперек листа тетради. В графу "Определяемый металл (ион)" заносят химический символ металла и его название на русском языке. В графу "Методика определения" заносят описание выполнения лабораторного опыта. Химическое уравнение качественной реакции записывают в следующую графу. В последнюю графу заносят описание внешних эффектов, которыми сопровождается протекание реакции (образование осадка, изменение цвета и т.д.)

Al АЛЮМИНИЙ

Качественная реакция на определение ионов алюминия

Водные растворы солей алюминия бесцветны.

На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли алюминия ($AlCl_3$) и прибавьте 1-2 капли щелочного раствора ализарина ($C_{14}H_6O_4$). В ходе реакции образуется малорастворимое соединение красного цвета.



Bi ВИСМУТ

Качественная реакция на определение ионов висмута (III)

Водные растворы солей висмута (III) бесцветны.

В пробирку добавьте 2-3 мл дистиллированной воды и прибавьте 1-2 капли водного раствора соли висмута ($Bi(NO_3)_3$). Соль висмута легко гидролизуеться с образованием белого осадка:



Ca КАЛЬЦИЙ

Качественная реакция на определение ионов кальция

Водные растворы солей кальция с неокрашенными анионами бесцветны.

На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли кальция ($CaCl_2$) и прибавьте 1-2 капли раствора оксалата аммония ($(NH_4)_2C_2O_4$). В ходе реакции образуется белый осадок оксалата кальция:



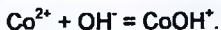
Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте.

Co КОБАЛЬТ

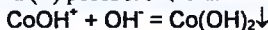
Качественная реакция на определение ионов кобальта (II)

Водные растворы солей кобальта (II) окрашены в розовый цвет.

На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли кобальта ($CoSO_4$) и 1-2 капли раствора гидроксида натрия ($NaOH$). В ходе реакции образуется синий осадок основной соли:



При дальнейшем прибавлении гидроксида натрия или при стоянии осадок превращается в гидроксид кобальта (II) розового цвета:



При дальнейшем стоянии осадок окисляется кислородом воздуха с образованием метагидроксида кобальта (III) коричневого цвета:



Трибохимическая реакция на определение ионов кобальта (II)

В фарфоровой ступке разотрите 2-3 кристаллика сульфата кобальта (CoSO_4) розового цвета с таким же количеством бесцветного кристаллического тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). При этом образуется дитиосульфокобальтат натрия синего цвета:

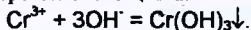


Cr ХРОМ

Качественная реакция на определение ионов хрома (III)

Водные растворы солей хрома (III) имеют зеленую или фиолетовую окраску.

На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли хрома (CrCl_3) и 1 каплю раствора гидроксида натрия (NaOH). В ходе реакции образуется осадок гидроксида хрома серо-фиолетового или серо-зеленого цвета:



При дальнейшем прибавлении раствора гидроксида натрия образуются гексагидроксохромат-ионы ярко-зеленого цвета:



Качественная реакция на определение ионов хрома (VI)

Водные растворы хромат-ионов (CrO_4^{2-}) имеют желтую окраску, дихромат-ионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) имеют оранжевую окраску.

На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора хромата калия (K_2CrO_4) и прибавьте 1-2 капли раствора нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). В ходе реакции образуется желтый осадок хромата свинца:



Аналогичный осадок нитрат свинца образует с дихромат-ионами:

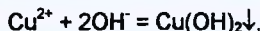


Cu МЕДЬ

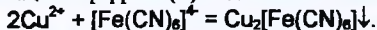
Качественные реакции на определение ионов меди (II)

Водные растворы солей меди (II) окрашены в синий цвет.

1. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли меди (CuSO_4) и 1-2 капли раствора гидроксида натрия (NaOH). В ходе реакции образуется голубой осадок гидроксида меди:



2. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли меди (CuSO_4) и 1-2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). В ходе реакции образуется красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди:

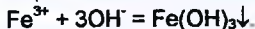


Fe ЖЕЛЕЗО

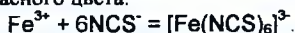
Качественные реакции на определение ионов железа (III)

Водные растворы солей железа (III) имеют желтую или красно-бурюю окраску.

1. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли железа (FeCl_3) и 1-2 капли раствора гидроксида натрия (NaOH). В ходе реакции образуется осадок гидроксида железа (III) красно-бурого цвета:



2. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли железа (FeCl_3) и 1 каплю раствора роданида калия (KNCs). В ходе реакции образуются комплексные соединения железа кроваво-красного цвета:



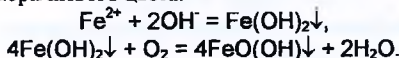
3. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли железа (FeCl_3) и 1-2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). В ходе реакции образуется синий осадок гексацианоферрата (II) железа (III)-калия:



Качественные реакции на определение ионов железа (Fe^{2+})

Разбавленные водные растворы солей железа (II) бесцветны, концентрированные растворы окрашены в бледно-зеленый цвет.

1. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли железа (FeSO_4) и 2 капли раствора гидроксида натрия (NaOH). В ходе реакции образуется белый осадок гидроксида железа (II), быстро окисляющийся кислородом воздуха сначала до грязно-зеленого, а затем и до коричневого цвета:



2. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли железа (FeSO_4) и 1-2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). В ходе реакции образуется синий осадок гексацианоферрата (II) железа (III)-калия:

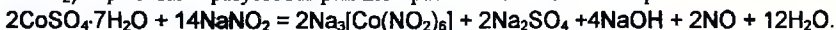


К КАЛИЙ

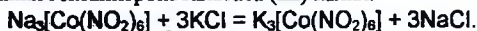
Трибохимические реакции на определение ионов калия

Водные растворы солей калия с неокрашенными анионами бесцветны.

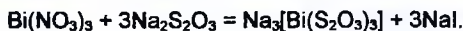
1. В фарфоровой ступке разотрите 2-3 кристаллика сульфата кобальта (CoSO_4) розового цвета с таким же количеством бесцветного кристаллического нитрита натрия (NaNO_2). При этом образуется кирпично-красный комплекс Фишера:



К полученному реактиву прибавьте несколько кристалликов хлорида калия (KCl) и продолжите растирание. Реакционная смесь становится желтой с зеленым оттенком в результате образования гексанитрокобальтата (III) калия:



2. В фарфоровой ступке разотрите 2-3 кристаллика бесцветного нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) с таким же количеством бесцветного кристаллического тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). При этом образуется влажная желтая смесь, содержащая тритиосульфобисмутат натрия:



К полученному реактиву прибавьте несколько кристалликов хлорида калия (KCl) и продолжите растирание. Желтая окраска усиливается и на воздухе переходит в красную в результате образования тритиосульфобисмутата калия:

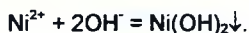


NI НИКЕЛЬ

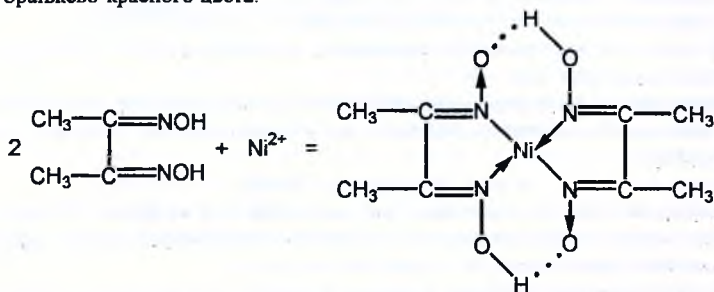
Качественные реакции на определение ионов никеля (II)

Водные растворы солей никеля (II) окрашены в зеленый цвет.

1. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли никеля (NiSO_4) и 1-2 капли раствора гидроксида натрия (NaOH). В ходе реакции образуется зеленый осадок гидроксида никеля (II):



2. На предметное стекло нанесите 1-2 капли раствора соли никеля (NiSO_4), 1-2 капли раствора диметилглиоксима (реактива Чугаева $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) и 1 каплю разбавленного раствора аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В ходе реакции образуется внутрикомплексная соль никеля оранжево-красного цвета:

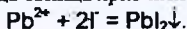


РЬ СВИНЕЦ

Качественная реакция на определение ионов свинца (II)

Водные растворы солей свинца (II) бесцветны.

На предметное стекло нанесите 1-2 капли водного раствора соли свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) и прибавьте 1-2 капли раствора иодида калия (KI). В ходе реакции образуется осадок нерастворимого иодида свинца ярко желтого цвета:



Sn ОЛОВО

Трибихимическая реакция на определение ионов олова (II)

Водные растворы солей олова (II) бесцветны.

В фарфоровой ступке разотрите 2-3 кристаллика бесцветного хлорида олова (SnCl_2) цвета с таким же количеством бесцветного кристаллического иодида калия (KI). В результате образуется ярко-оранжевый тетраиодостаннат калия:

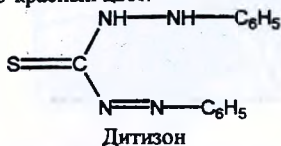


Zn ЦИНК

Качественная реакция на определение ионов цинка

Водные растворы солей цинка бесцветны.

В пробирку внесите 3-4 капли раствора соли цинка (ZnCl_2), 1 каплю раствора гидроксида натрия (NaOH) и прибавьте 1-2 капли раствора дитизона ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) в тетрагхлорметане. Смесь интенсивно перемешайте. Наблюдайте окрашивание содержимого пробирки в малиново-красный цвет.



2. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

2.1. Классификация коррозионных процессов

Коррозией металла называется его самопроизвольное разрушения в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

По механизму протекания коррозионного процесса различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем, например:



Химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с кислородом воздуха при высоких температурах, при разрушении металлических частей нефтепроводов, по которым транспортируется сернистая нефть и т.д.

Электрохимическая коррозия возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. Она протекает в водных растворах электролитов (солей, кислот, щелочей, морской воде и т.д.), в атмосфере влажных газов, в почве.

По характеру разрушения поверхности коррозию можно разделить на *равномерную* и *местную*. *Равномерная* или *общая* коррозия более-менее равномерно распределяется по всей поверхности металла. *Местная* или *питтинговая* коррозия сосредотачивается на локальных участках металлической поверхности, однако протекает с большей скоростью и приводит к быстрому разрушению конструкции. Внешне местная коррозия проявляется в виде *питтингов* (точек, пятен, язв, полостей в металле).

Межкристаллитная коррозия представляет собой разрушение металла вдоль границ микросталлов (зерен). При незначительных общих коррозионных потерях разрушение, как правило, протекает на большую глубину, сопровождается уменьшением прочности и пластичности и приводит к быстрому выходу всей детали из строя. Межкристаллитной коррозии подвержены сплавы железа, никеля, алюминия, имеющие неоднородную структуру.

Избирательная коррозия протекает, если в коррозионной среде растворяется только один компонент сплава.

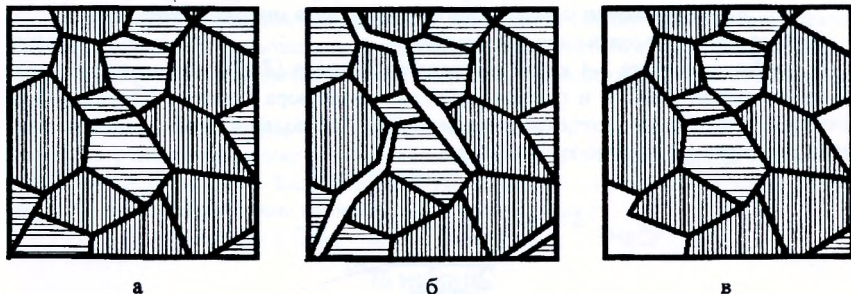


Рис. 2.1. Виды коррозионных разрушений металлов:

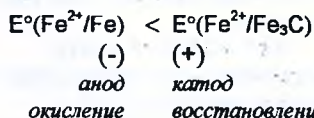
а - исходный сплав, б - межкристаллитная коррозия, в - избирательная коррозия;
Участки с разной штриховкой соответствуют различным компонентам сплава.

Характер разрушения структуры металла при различных видах коррозии приведен на рисунке 2.1.

Воздействие сильных механических напряжений приводит к ускорению коррозии и может вызывать коррозионное растрескивание конструкции.

2.2. Механизм электрохимической коррозии стали

В отличие от чистых металлов технические сплавы часто содержат инородные включения (примеси). Поверхность сплава также может быть химически неоднородной. Поэтому на поверхности технического металла в агрессивной среде имеются энергетически неоднородные участки с различными значениями потенциала. Таким образом, основной металл и примеси образуют множество коротко замкнутых микроскопических гальванических элементов. Наиболее опасны электроположительные примеси по отношению к основному металлу. В сплавах на основе железа (чугунах и сталях) роль электроположительной примеси часто выполняет *цементит* - карбид железа (Fe_3C):



Электролитом при атмосферной коррозии может служить любой раствор в виде влаги, поверхностной пленки воды, брызг. В атмосферных условиях в углублениях, имеющихся на металле, при достаточно высокой влажности воздуха пары воды конденсируются и образуют пленку, в которой растворяются углекислый газ, сероводород, аммиак и другие газы, содержащиеся в воздухе. В зависимости от характера образующегося раствора (кислая, нейтральная или щелочная среда) электрохимическая коррозия может иметь различный механизм. Рассмотрим процессы, которые происходят при коррозионном разрушении углеродистых сталей в различных условиях.

Коррозия с водородной деполяризацией преимущественно протекает в кислых растворах ($pH < 4$). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:



При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

На участках поверхности стальной конструкции с большими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление окислителей, которыми являются ионы водорода H^+ :



Катодные реакции, протекающие при электрохимической коррозии, принято называть реакциями *деполяризации*. Если ионами-окислителями служат ионы H^+ , то процесс называется коррозией с водородной деполяризацией.

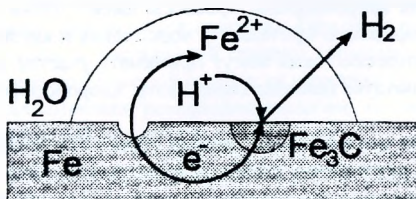
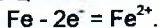


Рис. 2.2. Схема коррозии стали с водородной деполяризацией на микрогольванопаре железо-цементит.

Химические полуреакции при электрохимической коррозии сопровождаются движением электронов в металле и ионов в электролите. Схема, показывающая перемещение основных ионов при коррозии стали с водородной деполяризацией, представлена на рисунке 2.2.

Коррозия с кислородной деполяризацией преимущественно протекает в слабых, нейтральных и слабощелочных растворах ($\text{pH} > 4$). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:

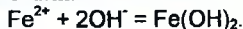


При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

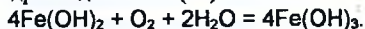
На участках стальной поверхности с большими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление молекул кислорода, которые попадают в капельку электролита из воздуха:



При кислородной деполяризации обычно дополнительно протекают вторичные химические реакции. Так, образовавшиеся в результате растворения железа ионы Fe^{2+} взаимодействуют с гидроксид-ионами:



Образовавшийся в ходе данной реакции гидроксид железа (II) быстро окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



При старении гидроксид железа (III) переходит в полигидрат оксида железа (III) состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - бурое аморфное вещество.

Схема, иллюстрирующая основные процессы при коррозии стали с кислородной деполяризацией, представлена на рисунке 2.3.

Цвет продуктов коррозии стали зависит от насыщенности электролита кислородом, температуры, присутствия посторонних веществ и может быть бурым ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), коричневым ($\text{FeO}(\text{OH})$), зеленым ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), черным (Fe_3O_4).

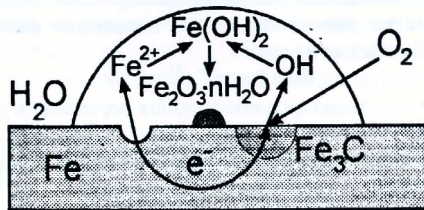


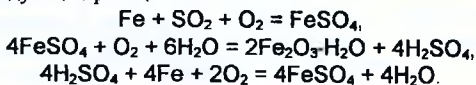
Рис. 2.3. Схема коррозии стали с кислородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит.

В реальных условиях коррозионные процессы имеют очень сложный механизм. Практически всегда одновременно протекает и водородная и кислородная деполяризация. В коррозионных процессах также могут принимать участие различные загрязнители, присутствующие в воздухе (оксиды серы, азота, хлороводород, органические вещества).

Коррозия стали под воздействием оксида серы (IV) (SO_2) в последние годы вносит большой вклад в разрушение стальных конструкций. Это связано с большим количеством SO_2 попадающим в атмосферу с дымовыми газами, образующимися при сжигании сернистых топлив (газа, угля, нефти). Оксид серы (IV) хорошо растворим в

воде (при комнатной температуре в 1300 раз больше чем кислород), поэтому этот газ является важнейшим компонентом кислотных дождей.

Под воздействием атмосферной влаги, кислорода воздуха и оксида серы (IV) на сталь протекают следующие реакции:



Серная кислота постоянно регенерируется в ходе коррозионного процесса, поэтому сталь разрушается с очень большой скоростью.

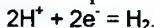
Коррозия стали под воздействием хлорид-ионов (Cl⁻) играет большую роль при разрушении стальной арматуры внутри бетонных конструкций. Достаточно присутствия в бетоне растворимых хлоридов (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) в количестве всего 0.15 % от всей массы, чтобы немедленно началось коррозия арматуры. Хлорид-ионы способны в силу своих незначительных размеров легко проникать через защитную оксидную пленку на поверхности металла. При этом первоначально происходит окисление железа:



Образовавшийся комплексный ион способен к дальнейшим превращениям:



В качестве катодной реакции обычно протекает восстановление ионов водорода:



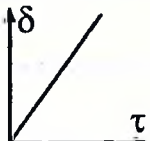
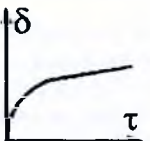
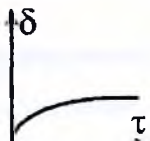
Как видно из приведенных реакций, хлорид-ионы выполняют роль катализаторов реакций коррозии, значительно увеличивая их скорость.

2.3. Кинетика коррозионных процессов. Пассивация

Скорость коррозии в значительной степени определяется характером продуктов коррозии. В процессе окисления металлов кислородом воздуха на его поверхности образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или молекулы кислорода (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Поэтому скорость окисления определяется плотностью и защитными свойствами поверхностной оксидной пленки и зависит от ее толщины, наличия в ней трещин и других дефектов. Поскольку пленку продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это в свою очередь определяется соотношением между объемом продуктов коррозии ($V_{\text{корроз}}$) и объемом металла из которого они образовались ($V_{\text{мет}}$). При этом возможны различные варианты образования оксидных пленок, рассмотренные в таблице 2.1.

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения. При этом пленка должна иметь оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить диффузию окислителя и ионов металла. Явление повышенной стойкости металлов против коррозии в условиях, когда металл термодинамически реакционноспособен, за счет образования поверхностных защитных соединений называется *пассивацией*.

Таблица 2.1. Характеристики различных типов оксидных пленок, образующихся на поверхности металлов.

$V_{\text{КОРРОЗ}}/V_{\text{МЕТ}} < 1$	$V_{\text{КОРРОЗ}}/V_{\text{МЕТ}} > 1$	$V_{\text{КОРРОЗ}}/V_{\text{МЕТ}} > 1$
<p>Толщина пленки прямо пропорциональна продолжительности окисления:</p> <p>$\delta = k \cdot \tau$, где</p> <p>δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления.</p>	<p>Толщина пленки прямо пропорциональна квадратному корню продолжительности окисления:</p> <p>$\delta^2 = k \cdot D \cdot c(\text{O}_2) \cdot \tau$, где</p> <p>$\delta$ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления, D - коэффициент диффузии, $c(\text{O}_2)$ - концентрация кислорода в газовой смеси.</p>	<p>Толщина пленки прямо пропорциональна натуральному логарифму продолжительности окисления:</p> <p>$\delta = k \cdot \ln \tau$, где</p> <p>$\delta$ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления.</p>
		
<p>Металлы образуют рыхлую, объемную оксидную пленку, препятствующую отводу теплоты, выделяющейся при окислении металла. В результате происходит разогрев металла, и скорость окисления резко возрастает.</p>	<p>Металлы образуют сплошную оксидную пленку. Процесс коррозии тормозится диффузией реагентов через пленку. По мере утолщения пленки скорость окисления уменьшается.</p>	<p>Металлы образуют сплошную плотную оксидную пленку (<i>пассивирующий слой</i>), обладающую высокими защитными свойствами. Пленка предохраняет металл от дальнейшего окисления.</p>
<p>Характерно для Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba</p>	<p>Характерно для Fe, Co, Ni, Mn, Ti</p>	<p>Характерно для Zn, Al, Cr</p>

3.4. Методы защиты от коррозии

В промышленно развитых странах мира убытки от коррозии и затраты на защиту от нее составляют почти 5% от национального дохода. Так, только в США ежегодные потери от коррозии составляют 15 миллиардов долларов в год. Помимо прямых и косвенных потерь, вызванных разрушением металлических конструкций, коррозия приводит к загрязнению окружающей среды ионами различных металлов. Поэтому вопросы борьбы с коррозией приобретают первоочередное значение.

Существующие в настоящее время методы антикоррозионной защиты можно подразделить на несколько больших групп: легирование металлов, нанесение защитных покрытий, электрохимическая защита, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование металлических изделий.

2.4.1. Легирование металлов

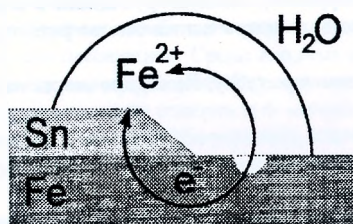
Является высокоэффективным способом повышения коррозионной стойкости железных сплавов. Основным легирующим элементом в сталях является хром. Причиной повышенной коррозионной стойкости нержавеющей сталей является образование на их поверхности прочной оксидной пленки, состоящей из оксидов хрома и железа. Для уменьшения межкристаллитной коррозии в состав стали вводится ниобий.

2.4.2. Металлические покрытия

Нанесение на поверхность основного металла слоя металлического покрытия является одним из важнейших методов защиты от коррозии. В качестве материала для покрытия применяют как чистые металлы (никель, цинк, олово, серебро и др.), так и различные сплавы (бронзы, латуни и др.). Механизм защитного действия металлического покрытия определяется значением его электродного потенциала. При этом возможны два случая (рис. 2.4).

1. Если $E_{\text{покрытия}} < E_{\text{основного металла}}$, то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой анодом будет служить металл покрытия, а катодом - основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары будет происходить растворение защитного покрытия, а основной металл не окисляется. Покрытия данного типа называются *анодными*.

2. Если $E_{\text{покрытия}} > E_{\text{основного металла}}$, то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой катодом будет служить металл покрытия, а анодом - основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары происходит растворение основного металла, а металл защитного покрытия не окисляется. Покрытия данного типа называются *катодными*. Катодные покрытия эффективно предохраняют от коррозии только при отсутствии повреждений защитного слоя.

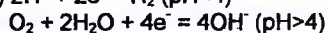
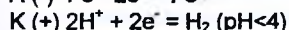
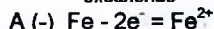


Сталь, покрытая оловом

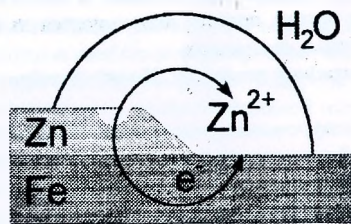
$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

(-) анод катод (+)

окисление восстановление



а

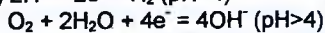
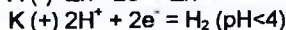


Сталь, покрытая цинком

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

катод (+) (-) анод

восстановление окисление



б

Рис. 2.4. Схема коррозии стали при нарушении целостности катодного (а) и анодного (б) покрытий.

2.4.3. Неметаллические неорганические покрытия

Механизм действия неметаллических защитных покрытий основан на изоляции металла от воздействия окружающей среды.

Эмали - тонкие стеклообразные покрытия, наносимые на изделия из металлов и их сплавов и закрепляемые обжигом. Технические эмали наносят в два слоя. Первый грунтовочный слой содержит 50-60% SiO_2 , 2-8% Al_2O_3 , до 30% B_2O_3 , 12-30% Na_2O , 4-10% CaO и другие оксиды. Второй покровный слой придает металлу декоративный вид. В его состав помимо вышеуказанных оксидов входят SnO_2 , Sb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , фториды щелочных металлов.

Оксидные пленки наносят на металлические изделия методом оксидирования. Различают *термическое* (нагревание в атмосфере, содержащей кислород или водяной пар), *химическое* (обработка растворами или расплавами окислителей), *электрохимическое* или *анодное* (при наложении положительного потенциала на обрабатываемую деталь в гальванической ванне) и *плазменное* (обработка в кислородсодержащей низкотемпературной плазме) оксидирование. Разновидностью химического оксидирования является *воронение* стали. Путем обработки стали различными окислителями можно получать на ее поверхности оксидные пленки различного цвета (синего, черного, темно-коричневого). С помощью анодного оксидирования или *анодирования* алюминия можно контролировать толщину оксидной пленки на этом металле.

Фосфатные покрытия представляют собой мелкокристаллические поверхностные пленки, обладающие хорошей механической прочностью, и могут служить в качестве подслоя при нанесении антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Получают фосфатные покрытия путем обработки металла в смеси растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов цинка или марганца.

2.4.4. Антикоррозионные лакокрасочные покрытия

Для защиты оборудования и металлоконструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах, широко используются лакокрасочные покрытия на основе различных полимерных связующих.

Алкидные покрытия. Имеют высокую адгезию к металлу, блеск, прочность на изгиб.

Полууретановые покрытия. Обладают высокой атмосферостойкостью и хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям. Могут переносить перепады температур от -50°C до $+130^\circ\text{C}$.

Эпоксидные покрытия. Отличаются высокой адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, малой пористостью и незначительным поглощением влаги, хорошими диэлектрическими свойствами. Эпоксидные покрытия устойчивы к воздействию концентрированных растворов NaOH , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .

Перхлорвиниловые покрытия и покрытия на основе *хлорсодержащих сополимеров*. Обладают высокой стойкостью к воздействию атмосферы промышленных предприятий, агрессивных газообразных сред, содержащих HCl , SO_2 , SO_3 и т.д. Недостатком является пониженная адгезия к металлам.

Для усиления защитного действия покрытия в его состав вводятся антикоррозионные пигменты. На сегодняшний день в промышленности применяются три основных класса таких пигментов.

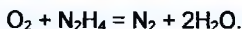
1. *Фосфаты металлов* (дифосфат меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, дифосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полифосфат алюминия $\text{Al}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и др.). Под действием воды, проникающей в покрытие, фосфаты диссоциируют с образованием комплексной кислоты. Кислота реагирует с ионами железа на анодных участках с образованием прочных ингибиторов коррозии.

2. *Метабораты металлов* (метаборат цинка $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, метаборат бария $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ и др.). Водные вытяжки таких пигментов имеют слабощелочную реакцию ($\text{pH}=7.3-10.0$). Это позволяет нейтрализовать коррозионно-активную среду, проникающую к поверхности металла.

3. *Ферриты металлов* (феррит магния $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, феррит кальция $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.). Механизм действия этих пигментов аналогичен действию метаборатов.

2.4.5. Изменение свойств коррозионной среды

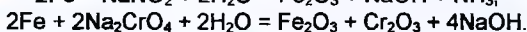
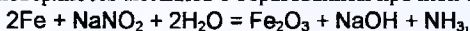
Изменение свойств коррозионной среды направлено на снижение концентрации веществ, способствующих коррозии. Для этого в нейтральных средах, где коррозия протекает с участием кислорода, его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстановлением с помощью гидразина (N_2H_4), сульфитов и некоторых других веществ:



На практике свойства коррозионной среды изменяют с помощью ингибиторов. *Ингибиторами* называются вещества, присутствие которых в агрессивной среде значительно уменьшает скорость коррозионных процессов. Ингибиторы используются главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора (паровые котлы, системы охлаждения и т.д.). Рабочие концентрации ингибиторов очень маленькие (не более 0.1 г/л).

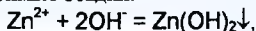
По механизму действия ингибиторы можно разделить на анодные, катодные и смешанные.

Анодные ингибиторы тормозят скорость анодного растворения металла и вызывают его пассивацию. Среди анодных ингибиторов наибольшее распространение получили нитрит натрия (NaNO_2), хромат натрия (Na_2CrO_4) и пероксид водорода (H_2O_2), которые окисляют поверхность металлов с образованием прочной оксидной пленки:



Катодные ингибиторы замедляют скорость катодного процесса или уменьшают площадь катодных участков. Важными катодными ингибиторами являются диэтиламин ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$), уротропин ($\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$), формальдегид (CH_2O), пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

В нейтральных средах эффективными ингибиторами являются ионы металлов, способные давать малорастворимые осадки:



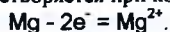
Ингибиторы коррозии широко применяют и для уменьшения коррозии стальной арматуры в бетонах. Поскольку в бетонах всегда присутствуют растворимые хлориды (главным образом в виде CaCl_2), то при наличии влаги хлорид-ионы могут вызывать сильную коррозию. Поэтому в состав бетонов часто вводят ингибиторы (нитриты натрия или кальция, бензоат натрия).

2.4.6. Электрохимическая защита

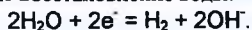
Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Используется электрохимическая защита в основном для защиты от коррозии больших сооружений, эксплуатируемых в средах электролитов. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

Катодная защита осуществляется путем присоединения защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника электрического тока (*станции катодной защиты*) или к металлу с большим электродным потенциалом (*протекторный анод*). Катодная защита является основным средством предотвращения морской коррозии.

Рассмотрим процессы, протекающие при катодной защите железного трубопровода в морской воде при помощи протекторного анода, изготовленного из магния (рисунок 2.5.). Поскольку электродный потенциал магния меньше, чем потенциал железа, магний будет служить анодом и растворяться при коррозии:



Железо трубопровода является катодом. В отсутствие доступа кислорода воздуха на железном катоде происходит восстановление воды:



Гражданские суда защищают с помощью протекторных анодов, изготовленных из алюминия, цинка или магния, которые размещают вдоль корпуса и вблизи винтов и рулей. Сооружения для добычи газа и нефти в открытом море также защищают с помощью протекторных анодов, масса которых на одной вышке может превышать 10 тонн!

Катодную защиту стальной арматуры в железобетоне применяют для свай, фундаментов, дорожных сооружений и зданий. Для этого арматуру сваривают в единую электрическую схему, а аноды изготавливают из титана, кремнистого чугуна, графита, ниобия.

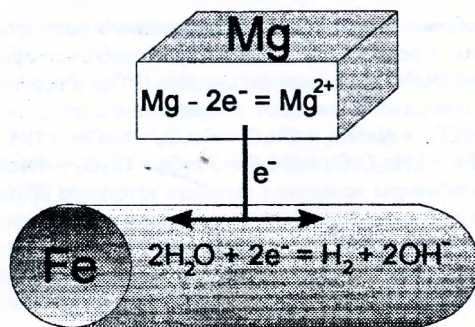


Рис. 2.5. Схема процессов, протекающих при катодной защите железного трубопровода в морской воде с помощью магния.

Анодная защита применяется в химической промышленности для защиты технологического оборудования. Накладывая на металл положительный потенциал добиваются образования на нем оксидной пленки (пассивации металла). Таким образом защищают металлы, работающие в среде серной кислоты, растворов аммиака, минеральных удобрений.

2.5. Лабораторная работа

☑ *Перед выполнением лабораторной работы, ознакомьтесь с правилами техники безопасности в разделе 3 на с.34*

Опыт №1

Изучение процессов коррозии гальванической пары железо-медь в кислой и нейтральной средах

Подготовьте к работе гальваническую пару, состоящую из железного стержня и медной пластины, для чего, в случае необходимости, зачистите поверхность металлов наждачной бумагой. Затем возьмите два чистых химических стакана объемом 50 мл. В один из них налейте примерно 1/3 объема 1М раствора хлорида натрия (NaCl), а во второй - такой же объем 1М раствора соляной кислоты (HCl). В каждый химический стакан добавьте по 2 капли 0.5н раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$). Какова его функция?

Погрузите гальваническую пару железо-медь в раствор хлорида натрия. Отметьте время от начала погружения до появления устойчивой синей окраски. Затем ополосните гальваническую пару железо-медь дистиллированной водой и повторите опыт с раствором соляной кислоты.

По результатам опытов определите в какой среде (кислой или нейтральной) скорость коррозии выше. Объясните полученный результат. Запишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих на электродах, и суммарное уравнение реакции, а также уравнение химической реакции, приводящей к образованию синей окраски раствора.

Опыт №2

Изучение влияния различной аэрации на коррозию поверхности стали, смоченной раствором электролита

Подготовьте к опыту стальную пластинку, для чего зачистите ее поверхность шлифовальной бумагой до блеска и обезжирьте при помощи фильтровальной бумаги, смоченной в органическом растворителе (спирте, ацетоне).

На просушенную пластину нанесите 1 каплю специального раствора (смесь 0.5М раствора хлорида натрия (NaCl), спиртового раствора индикатора фенолфталеина и 0.5н раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$). Какие ионы позволяет обнаружить гексацианоферрат (III) калия? Какие ионы можно обнаружить в растворе с помощью фенолфталеина? Какую окраску принимает фенолфталеин в щелочной среде?)

Отметьте изменения окраски капли через 3-5 минут после начала опыта и зарисуйте металлическую пластинку с каплей специального раствора в лабораторную тетрадь. Составьте уравнения электродных процессов, зарисуйте наблюдаемую картинку и объясните появление малиновой окраски по краю капли.

Где располагается участок с меньшим доступом кислорода? Какую роль (катода или анода) он играет в процессе коррозии?

Опыт №3

Изучение процесса коррозии железа на поврежденном участке (дефекте) поверхности анодного и катодного защитного металлического покрытий

Подготовьте к опыту две железные пластины с нанесенными на них цинковым и оловянным покрытием соответственно. Для этого обезжирьте их поверхность спиртом, а затем протрите фильтровальной бумагой. Затем на исследуемые поверхности

нанесите 1-2 глубокие царапины. На полученный дефект покрытия поместите 1-2 капли раствора серной кислоты (H_2SO_4) и туда же добавьте 1 каплю 0.5н раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$).

Наблюдайте в течение 2-3 минут за изменением окраски капли на оцинкованной и луженой железных пластинах.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения катодных и анодных электродных процессов, суммарное уравнение реакции и приведите схемы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое катодным.

Опыт №4

Сравнительное исследование коррозионной стойкости обыкновенной и легированной стали в кислой среде

В две пробирки налейте до 1/2 объема 0.1М водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и добавьте в каждую из пробирок по 3-4 капли 0.5н раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$). В одну пробирку погрузите предварительно зачищенный наждачной бумагой и промытый проточной водой стержень из обыкновенной стали, а во вторую пробирку - стержень или пластинку из нержавеющей стали.

Отметьте различия в изменении цвета раствора через 5 минут после начала опыта и сравните количество выделяющихся пузырьков газа в единицу времени в каждой из пробирок.

Объясните ваши наблюдения и причину различного поведения исследованных металлических образцов в растворе кислоты. Запишите уравнения протекающих процессов.

Опыт №5

Изучение влияния ингибитора на скорость коррозии железа

В две пробирки налейте до 1/2 объема 0.1М водный раствор серной кислоты (H_2SO_4) и поместите в каждую из них предварительно зачищенный наждачной бумагой стержень из обычной стали. В одну из пробирок добавьте несколько кристалликов уротропина ($N_4(CH_2)_4$).

Зафиксируйте различия в протекании коррозии в двух случаях. Объясните причину наблюдаемых различий.

2.6. Контрольные задачи

1. Железо является химически активным металлом ($E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 В$) и легко растворяется в большинстве неорганических кислот. Тем не менее, на транспорте концентрированную азотную кислоту перевозят в железных цистернах. Объясните, почему это можно делать не опасаясь разрушения цистерны кислотой.

2. Статуя Свободы, установленная в Нью-Йорке состоит из медных листов, соединенных заклепками со стальным каркасом. Чтобы предотвратить контакт двух металлов между ними находился слой изоляции из асбеста, пропитанного смолой. Однако, со временем изоляция разрушилась и металлы стали соприкасаться между собой. Запишите уравнения коррозионных процессов, которые протекают в месте контакта двух металлов. Какую потенциальную опасность может иметь применение асбеста в качестве изолирующего материала?

3. Приблизительно 9% мирового производства никеля расходуется на получение гальванических покрытий. Никелевые покрытия обладают рядом замечательных свойств: высокой механической прочностью, стойкостью к воздействию щелочей, хорошо полируются, что позволяет использовать их в оптике. Кроме того, никелевые по-

крытия сообщают стальным изделиям красивый внешний вид. Запишите, какие процессы могут протекать в случае коррозии стального изделия, покрытого никелем в кислой и нейтральной средах. Каким покрытием анодным или катодным является никель по отношению к железу?

4. Сплавы на основе магния обладают малой плотностью ($1.5 - 1.8 \text{ г/см}^3$), высокой ударпрочностью, способны поглощать энергию удара. При выплавке сплавов магния стараются максимально снизить содержание в их составе вредных примесей и, прежде всего, железа, никеля и меди. Объясните, какое влияние оказывают эти металлы на коррозионную стойкость магния. Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары магний-никель в кислой и нейтральной среде.

5. Можно ли подобрать анодное покрытие для защиты магния? Ответ обоснуйте. Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары магний-медь в кислой и нейтральной среде.

6. Алюминий обладает высокой химической активностью ($E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.66 \text{ В}$) и способен энергично реагировать с концентрированными и разбавленными кислотами, растворами щелочей, галогенами и другими веществами. При этом алюминий и его сплавы находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Чем обусловлена химическая стойкость алюминия на воздухе? Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары железо-алюминий в кислой среде.

7. Для замедления процессов коррозии стараются увеличить pH коррозионной среды. Так, известно, что в сильнощелочной среде коррозия железа практически не идет. Можно ли использовать такой метод для защиты от коррозии алюминия? Запишите уравнения реакций, которые протекают с алюминием в концентрированном растворе гидроксида натрия.

8. Раньше для протекторной защиты стальных изделий, эксплуатируемых в морской воде использовали цинк. Однако, в последние годы для этих целей все чаще применяют магний. Проанализируйте достоинства и недостатки каждого из этих металлов в качестве материала протектора. При ответе учитывайте стандартные электродные потенциалы, стоимость и возможные последствия попадания соединений цинка и магния в большом количестве в морскую воду. Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары магний-железо в кислой и нейтральной среде.

9. На поверхность медной проволоки был осажден слой олова. Какие процессы протекают при коррозии этой проволоки в кислой и нейтральной средах? Запишите уравнения соответствующих катодных и анодных реакций.

10. Одноцентровые американские монеты состоят из цинка, на который нанесено тонкое медное гальваническое покрытие. Какие превращения могут протекать при коррозии такой монеты в кислой и нейтральной средах. Запишите уравнения соответствующих реакций.

11. Нанесение гальванических покрытий из кобальта поверх стальных изделий является эффективным способом защиты их от коррозии. Какие коррозионные процессы протекают со сталью в кислой и нейтральной средах при нарушении целостности такого покрытия?

12. В какой части грунта начнется коррозия стальной детали, если часть ее залегает в песке, а часть в глине? При ответе на вопрос учтите, что глина значительно плотнее, чем песок, и подвод кислорода к этому участку детали затруднен. Запишите уравнения катодного и анодного процессов.

13. Свинцовое гальваническое покрытие может быть легко осаждено на поверхность медных изделий. Интересной особенностью свинцовых покрытий является зависимость цвета получаемой пленки от ее толщины: тонкое покрытие - золотисто-

желтого цвета, толстое - фиолетового цвета. Как протекает коррозия гальванической пары свинец-медь в кислой и нейтральной средах? Запишите уравнения катодного и анодных процессов.

14. Для предотвращения коррозии цинковой детали поверх ее осадили слой оловянного покрытия. Каким покрытием: катодным или анодным является цинк по отношению к олову? Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары цинк-олово в кислой и нейтральной среде.

15. Многие «сенсационные» газетные статьи часто содержат недостоверную информацию. Так, в одной газетной публикации утверждается, что в районе падения Тунгусского метеорита обнаружено «затвердевшее пеннообразное вещество», состоящее из алюминия, меди, железа, цинка и 20% калия. Могло ли вещество такого химического состава сохраниться неизменным со времени падения метеорита в 1908 году до момента обнаружения в наши дни? Какие химические реакции протекали бы с веществом такого состава в природных условиях?

3. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении лабораторных работ студент должен уметь правильно обращаться с химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры оказания первой медицинской помощи.

Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

☑ **Первая помощь.** При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

Серная и соляная кислоты. Представляют опасность (вызывают сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии так и при попадании вовнутрь.

☑ **Первая помощь.** При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды в течение 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором пищевой соды. В случае поражения глаз - обильное промывание водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь - обильное питье, вызвать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Гидроксид натрия. При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза щелочи и ее растворов возникают сильные химические ожоги.

☑ **Первая помощь.** При попадании на кожу растворов щелочи необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить примочку 2%-ного раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза - немедленное интенсивное промывание водой в течение длительного времени.

Соли меди, свинца, кобальта, никеля и других металлов. Обладают общетоксическим действием и способны поражать различные органы человеческого организма.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу водных растворов солей металлов следует немедленно промыть пораженное место большим количеством воды. При попадании растворов солей вовнутрь следует вызвать рвоту и затем обратиться за помощью в медицинское учреждение. При отравлении солями свинца нужно принять вовнутрь 10%-ный водный раствор сульфата магния.

4. ЛИТЕРАТУРА

1. *Бертонс П., Радд Д.* Стратегия защиты окружающей среды от загрязнителей: Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 606с.
2. *Бордон В.Е., Плющевский Н.И.* Серебряная вода: Короткие рассказы о ртути. Мн.: Наука и техника, 1984. 71с.
3. *Буслаева Т.М.* Платиновые металлы и их роль в современном обществе // Соросовский образовательный журнал. 1999. №11. С.45
4. *Венецкий С.И.* Рассказы о металлах. М.: Металлургия, 1970. 287с.
5. *Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VII групп:* Справ. изд. Л.: Химия, 1989. 592с.
6. *Григорьев В.П.* Электрохимическая коррозия металлов // Соросовский образовательный журнал. 2000. №5. С.40
7. *Зеленин К.Н.* Что такое химическая экотоксикология? // Соросовский образовательный журнал. 2000. №6. С.32
8. *Константинов В.В.* Материаловедение для гальваников. М.:Высшая школа, 1989. 80с.
9. *Коровин Н.В.* Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 559с.
10. *Скиннер Б.* Хватит ли человечеству земных ресурсов? М.: Мир, 1989. 264с.
11. *Смирнов Д.Н., Генкин В.Е.* Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1989. 224с.
12. *Стацын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1994. 624с.
13. *Тиво П.Ф., Бьцко И.Г.* Тяжелые металлы и экология. Мн.: Юнипол, 1996. 192с.
14. *Химическая энциклопедия.* В 5 т. Под ред. *Кнунянца И.Л.* Т.3. М.: Научное издательство "Большая Российская энциклопедия", 1992. 639с.
15. *Химия: Справочник // В.В. Шретер, К.-Х. Лаутениллегер, Х. Бибрак и др.* М.: Химия, 1989. 648с.
16. *Фролов Г.С.* Вода. Контроль химической и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 1995. 624с.
17. *Шиманович И.Е., Павлович М.Л., Тикавый В.Ф., Малашко П.М.* Общая химия в формулах, определениях, схемах. Мн.: Універсітэцкае, 1996. 528с.
18. *Штейнберг А.С.* Репортаж из мира сплавов. М.:Наука, 1989. 256с.
19. *Юрлов Н.* Шел к Тунгуске звездолет... Железнодорожник Беларуси // 3 февраля 2001 года.
20. *Hime G.* The Corrosion of Steel - Random thoughts and Wishful Thinking // Concrete International. 1993. Vol.15. No.10. P.54
21. *Lewis D.A.* Some Aspects of the Corrosion of Steel in Concrete. // Proceeding of the First International Congress on Metallic Corrosion, London, 1962. P.547
22. *Pare J., Jankowski K.* Cathodic Protection against Corrosion // J. Chem. Educ. 1982. Vol.59. No.9. P.798
23. *Sarquis M.* Arsenic and Old Myths // J. Chem. Educ. 1979. Vol.56. No.12. P.815
24. *Walker R.* The Corrosion and Preservation of Iron Antiques // J. Chem. Educ. 1982. Vol.59. No.11. P.943

БНОЕ ИЗДАНИЕ

Составители:

СТРОКАЧ Петр Павлович
ХАЛЕЦКИЙ Виталий Анатольевич
БАСОВ Сергей Владимирович
ТУР Элина Аркадьевна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам по курсу
«Химия»

для студентов специальностей:

- Т.03.01 "Технология, оборудование и автоматизация машиностроения",
 - Т.04.02 "Эксплуатация транспортных средств",
 - Т.10.03 "Вычислительные машины, системы и сети",
- Т.11.03 "Автоматизация технологических процессов и производств",
 - Т.19.01 "Промышленное и гражданское строительство",
 - Т.19.02 "производство строительных изделий и конструкций",
 - Т.19.03 "Строительство дорог и транспортных объектов",
- Т.19.06 "Водоотведение, водоснабжение, очистка природных и сточных вод",
 - С.04.02 "Мелиорация и водное хозяйство"

Ответственный за выпуск: ХАЛЕЦКИЙ В. А.

Редактор: СТРОКАЧ Т. В.

Подписано к печати 19 октября 2001г. Формат 60X84 1/16.

Гарнитура Times New Roman. Бумага Снегурочка.

Усл. п. л. 2,2 Уч. изд. л. 2,38 Тираж 200 экз.

Заказ № 606

Отпечатано на ризографе Учреждения образования «Брестский государственный технический университет.

224017, Брест, ул. Московская, 267