



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-1-105-115>
УДК 543.39: 665.081

Поступила 06.02.2025
Received 06.02.2025

ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ХРОМА НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЕГО ОКСИДНЫХ ФОРМ

*Б. М. НЕМЕНЕНОК, Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: nemenenok@bntu.by*
*А. Р. ЦЫГАНОВ, Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, ул.Свердлова, 13а*
*А. С. ПАНАСЮГИН, Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65*
*И. А. ПАНКОВЕЦ, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК»,
г. Жлобин, Гомельская область, Беларусь ул. Промышленная, 37*
*Н. П. МАШЕРОВА, Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, ул.Свердлова, 13а. E-mail: Masherova.Nat@mail.ru*
*Н. Д. ПАВЛОВСКИЙ, Гродненский государственный медицинский университет,
г. Гродно, Беларусь, ул. Горького, 80*
*И. Л. КУЛИНИЧ, Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65*

В настоящее время обострились проблемы, связанные с химическим загрязнением биосферы. Образуется значительное количество различных типов отходов, в частности гальванических шламов, в которых присутствуют соединения тяжелых металлов (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd и Sn). Как известно, гальванические шламы являются лабильными соединениями и в случае незначительного изменения значения pH или контакта с атмосферной влагой очаги загрязнений становятся делокализованными, могут многократно превышать площади их первоначального складирования. Ежегодно в Беларуси образуется около 200 тыс. т осадков сточных вод (ОСВ). Они накапливаются в накопителях и биопрудах вблизи городских очистных сооружений. Содержание тяжелых металлов в субстратах ОСВ определяется промышленной специализацией города и составом сточных вод.

По данным геохимических исследований, в отложениях полигонов фиксируется широкий спектр элементов с довольно большим диапазоном значений. Основные из них – тяжелые металлы (прежде всего Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd и Sn). Значительная часть химических элементов находится в виде легкорастворимых соединений. Содержание в них водорастворимых солей на 2–3 порядка выше, чем в незагрязненных почвах. Состав солей разнообразен: среди катионов чаще преобладают аммоний, калий или натрий, среди анионов – хлориды и сульфаты. В процессе выщелачивания химических элементов из отходов атмосферными осадками и грунтовыми водами формируются фильтраты, являющиеся основным агентом выноса загрязняющих веществ за пределы полигонов.

В работе проводится анализ состава, структуры и химических свойств соединений хрома. Данная информация позволит выбрать правильное направление переработки отходов с целью извлечения полезных соединений хрома. Следует отметить, что в связи с введением санкций и ростом цен на хром и нержавеющие стали ряда 20Х13-40Х13, используемых при производстве медицинского, пищевого оборудования и метизов, запорной арматуры для нефтегазовой промышленности, остро встает вопрос использования внутренних ресурсов Республики Беларусь.

Ключевые слова. Гальванический шлам, соединения хрома.

Для цитирования. Немененок, Б. М. Влияние коллоидно-химического состояния ионов хрома на морфологию и фазовый состав его оксидных форм / Б. М. Немененок, А. Р. Цыганов, А. С. Панасюгин, И. А. Панковец, Н. П. Машерова, Н. Д. Павловский, И. Л. Кулинич // Литие и металлургия. 2025. № 1. С. 105–115. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-1-105-115>.

INFLUENCE OF THE COLLOIDAL–CHEMICAL STATE OF CHROMIUM IONS ON THE MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF ITS OXIDE FORMS

B. M. NEMENENOK, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.

E-mail: nemenenok@bntu.by

A. R. TSYGANOV, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str.

A. S. PANASYUGIN, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.

I. A. PANKOVETS, OJSC “BSW – Management Company of Holding “BMC”,

Zhlobin, Gomel region, Belarus, 37, Promyshlennaya str.

N. P. MASHEROVA, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str.

E-mail: Masherova.Nat@mail.ru

N. D. PAVLOVSKY, Grodno State Medical University, Grodno, Belarus, 80, Gorky str.

I. L. KULINICH, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.

In recent years, issues related to chemical pollution of the biosphere have become increasingly urgent. A significant volume of various types of waste, particularly galvanic sludge, is being generated, containing heavy metal compounds such as Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, and Sn.

The rapid expansion of industrial production has led to a substantial increase in waste generation, with galvanic sludge being a major contributor to environmental pollution. This is due not only to inefficiencies in technological processes but also to the accumulation of vast quantities of these hazardous materials, which complicate efforts to ensure ecological safety in surrounding areas. Galvanic sludge is known to be a highly unstable compound; even minor fluctuations in pH or exposure to atmospheric moisture can lead to the delocalization of contamination, causing affected areas to expand far beyond their original disposal sites.

Currently, the Republic of Belarus has approximately 200 large landfills covering 900 hectares, along with 3,710 smaller disposal sites occupying nearly 3,000 hectares. Annually, around 200,000 tons of wastewater sludge are generated and accumulated in storage reservoirs and bioponds near urban treatment facilities. The heavy metal content in these sediments is largely determined by the industrial specialization of each city and the composition of its wastewater. For example, Mogilev's sludge is rich in zinc, while Minsk has the highest concentrations of chromium and copper. Additionally, biopond sediments in Novopolotsk contain elevated levels of zinc, manganese, copper, and chromium.

Geochemical studies of landfill sediments have identified a broad range of elements, with heavy metals being the predominant contaminants. Many of these elements exist in highly soluble forms, with concentrations of water-soluble salts 2 to 3 orders of magnitude higher than in unpolluted soils. The chemical composition of these salts varies, with ammonium, potassium, and sodium being the most common cations, while chlorides and sulfates dominate among the anions. The leaching of these chemical elements by atmospheric precipitation and groundwater leads to the formation of leachates, which serve as primary carriers of pollutants beyond landfill boundaries.

This study focuses on analyzing the composition, structure, and chemical properties of chromium compounds, providing a foundation for optimizing waste processing strategies to recover valuable chromium-based materials. Furthermore, considering the impact of economic sanctions and the increasing prices of chromium and stainless steels (grades 20X13–40X13), which are widely used in the medical, food-processing, and metallurgical industries, the need to develop domestic resources in Belarus has become particularly pressing.

Keywords. *Galvanic sludge, chromium compounds.*

For citation. *Nemenenok B. M., Tsyganov A. R., Panasyugin A. S., Pankovets I. A., Masherova N. P., Pavlovsky N. D., Kulinich I. L.*

Influence of the colloidal-chemical state of chromium ions on the morphology and phase composition of its oxide forms.

Foundry production and metallurgy, 2025, no. 1, pp. 105–115. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2025-1-105-115>

Введение

Интенсивное развитие промышленности привело к значительному росту различных типов отходов, в частности гальванических шламов, формирующих высокий уровень антропогенной нагрузки на окружающую среду, как из-за несовершенства технологических процессов, так и накопления огромного количества данного класса отходов, усложняющих обеспечение экологической безопасности прилегающих территорий. Как известно, гальванические шламы являются лабильными соединениями и в случае незначительного изменения значения pH или контакта с атмосферной влагой очаги загрязнений становятся делокализованными, могут многократно превышать площади их первоначального складирования.

В настоящее время на территории Республики Беларусь функционируют около 200 полигонов, занимающих 900 га земель, и 3710 мини-полигонов, занимающих около 3000 га. Ежегодно в Беларуси образуется около 200 тыс. т осадков сточных вод (ОСВ). Они накапливаются в накопителях и биопрудах вблизи городских очистных сооружений. Содержание тяжелых металлов в субстратах ОСВ определяется промышленной специализацией города и составом сточных вод. Так, максимальное количество цинка и меди содержится в осадках сточных вод г. Могилева, хрома и меди – в осадках сточных вод г. Минска, ил биопрудов в г. Новополоцке концентрирует цинк, марганец, медь, хром.

По данным геохимических исследований, в отложениях полигонов фиксируется широкий спектр элементов с довольно большим диапазоном значений. Основные из них – тяжелые металлы (прежде всего Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd и Sn). Значительная часть химических элементов находится в виде легко-растворимых соединений. Содержание в них водорастворимых солей на 2–3 порядка выше, чем в незагрязненных почвах. Состав солей разнообразен: среди катионов чаще преобладают аммоний, калий или натрий, среди анионов – хлориды и сульфаты. В процессе выщелачивания химических элементов из отходов атмосферными осадками и грунтовыми водами формируются фильтраты, являющиеся основным агентом выноса загрязняющих веществ за пределы полигонов.

Геохимические аномалии, формирующиеся в зонах влияния полигонов складирования отходов, как правило, носят комплексный характер. Загрязнению подвергаются все компоненты ландшафта: атмосферный воздух, поверхностные и грунтовые воды, почвы и растения.

Изучению генезиса ионов некоторых тяжелых металлов, начиная с момента образования водных растворов солей и заканчивая термическим обезвоживанием соединений, посвящены работы [1–5].

Физические и химические свойства хрома обеспечили его применение в различных областях науки и техники. Например, хром и его сплавы используются для получения высокопрочных, коррозионно-стойких покрытий в машиностроении. Хром входит в состав хромо- и марганцевокремнистых сталей, работающих при статических, динамических и циклических нагрузках (ходовые колеса, барабаны, шкивы, детали экскаваторов). Хромовые стали применяются для получения ответственных и особо ответственных деталей, к которым предъявляются требования высокой прочности и достаточной вязкости, работающие под воздействием статических, динамических, циклических и ударных нагрузок при температуре до 400 °С.

Низкохромистые чугуны, содержащие до 3% хрома, жаростойки в воздушной окислительной среде при температурах до 700 °С, высокохромистые (13,0–34,0% Cr) – до 1200 °С. Помимо высокой жаропрочности, высокохромистые чугуны износостойкие и поэтому применяются для изготовления деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания при высоких температурах окислительных газовых сред.

В работе проведен анализ состава, структуры и химических свойств соединений хрома. Данная информация позволит выбрать правильное направление переработки отходов с целью извлечения полезных соединений хрома. Также следует отметить, что в связи с введением санкций и ростом цен на хром и нержавеющих сталей ряда 20X13-40X13, используемых при производстве медицинского, пищевого оборудования и метизов, запорной арматуры для нефтегазовой промышленности, остро встает вопрос использования внутренних ресурсов Республики Беларусь.

Результаты и их обсуждение

Важнейшей рудой хрома, имеющей практическое значение, является хромит, приблизительный состав которого соответствует формуле FeCrO_4 . Он встречается в Малой Азии, на Урале, в Северной Америке, на юге Африки. Техническое значение имеет также минерал крокоит – PbCrO_4 . В природе встречаются также оксид хрома (3+) и некоторые другие его соединения. В земной коре содержание хрома в пересчете на металл составляет 0,03%. Хром обнаружен на Солнце, звездах, метеоритах.

Наиболее распространенные соединения хрома (III) – хлориды, нитраты, сульфаты. При их гидролизе в зависимости от условий образуются основные соли хрома (табл. 1) [6, 7].

Следует обратить внимание на наиболее типичные растворимые в воде соединения хрома, которые в дальнейшем отвечают за разнообразие образующихся форм (рис. 1–4).

Окислительно-восстановительные переходы с участием хрома и его соединений

В табл. 2 приведены достижимые степени окисления Cr в различных соединениях. В соединениях хром преимущественно проявляет валентности +2, +3 и +6. Наиболее устойчивыми и поэтому наиболее важными состояниями окисления являются степени окисления +3 и +6.

На рис. 5 показана диаграмма Пурбе для хрома, которая наглядно отображает термодинамически устойчивые формы существования элементов (ионов, молекул, атомных кристаллов и металлов) в растворах при различных значениях водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала E .

Диаграммы Пурбе для одного элемента могут отличаться в зависимости от температуры, растворителя и присутствия лигандов в растворе. Как правило, приводятся диаграммы Пурбе для водных растворов при 25 °С. Они строятся на основании уравнения Нернста и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

Таблица 1. Свойства концентрированных водных растворов основных солей хрома

Расчетная формула соли, соответствующая валовому составу	Характеристика водных растворов солей				
	степень основности соли, %	pH	плотность, г/см ³	живучесть – время до кристаллизации	склонность к кристаллизации при сушке
Гидроксохлориды хрома					
CrCl ₃	0	–	1,58	10 мин	Кристаллизация
[Cr ₂ (OH)]Cl ₅	16,7	–	1,56	10 мин	То же
[Cr ₂ (OH) ₂]Cl ₄	33,3	0,55	1,56	3 сут	То же
[Cr ₂ (OH) ₃]Cl ₃	50,0	0,85	1,60	> 6 мес	Образуют стекла
[Cr ₂ (OH) ₇]Cl ₅	60,0	–	1,57	6 мес	То же
[Cr ₂ (OH) ₉]Cl ₃	75,0	–	1,56	6 мес	То же
[Cr ₂ (OH) ₅]Cl	83,3	–	1,56	6 мес	То же
Гидроксонитраты хрома					
Cr(NO ₃) ₃	0	–	1,64	1 сут	Кристаллизация
[Cr ₂ (OH)](NO ₃) ₅	16,7	0,1	1,60	2 сут	То же
[Cr ₂ (OH) ₂](NO ₃) ₄	33,3	0,2	1,62	3 сут	То же
[Cr ₂ (OH) ₃](NO ₃) ₃	50,0	0,3	1,62	6 мес	Образуют стекла
[Cr ₂ (OH) ₇](NO ₃) ₅	60,0	0,60	1,64	> 6 мес	То же
[Cr ₂ (OH) ₉](NO ₃) ₃	75,0	1,3	1,64	6 мес	То же
[Cr ₂ (OH) ₅]NO ₃	83,3	1,6	1,54	6 мес	То же
Гидроксосульфаты хрома					
Cr ₂ (SO ₄) ₃	0	–	1,63	2 сут	Образуют стекла
[Cr ₂ (OH) ₂] ₂ (SO ₄) ₅	16,7	–	1,64	4 сут	То же
[Cr ₂ (OH) ₂](SO ₄) ₂	33,3	0,4	1,65	> 6 мес	То же
[Cr ₂ (OH) ₃] ₂ (SO ₄) ₃	50,	1,5	1,63	6 мес	То же
[Cr ₂ (OH) ₇] ₂ (SO ₄) ₅	60,0	–	1,64	6 мес	То же

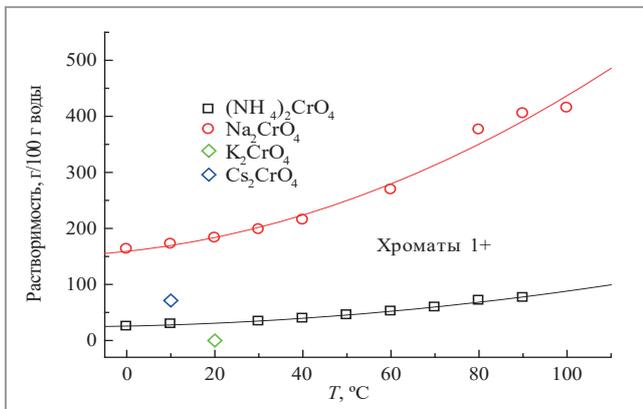


Рис. 1. Растворимость в воде хроматов, содержащих одновалентные катионы, в зависимости от температуры [8]

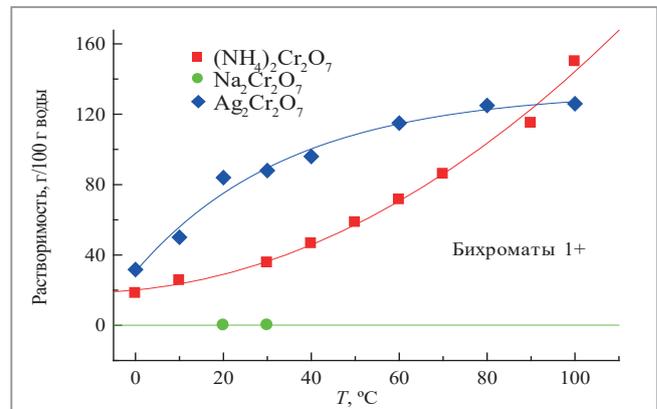


Рис. 2. Растворимость в воде бихроматов, содержащих одновалентные катионы, в зависимости от температуры [8]

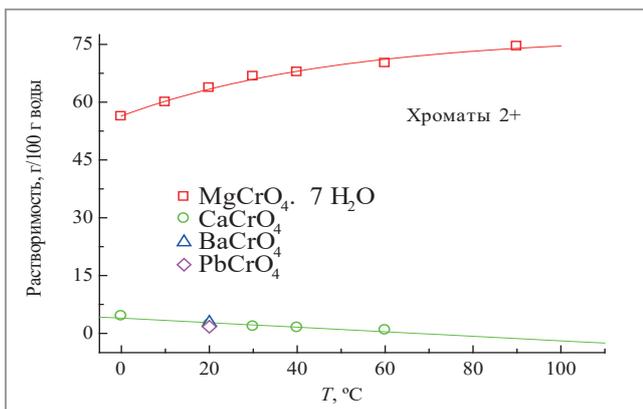


Рис. 3. Растворимость в воде хроматов двухвалентных металлов в зависимости от температуры [9]

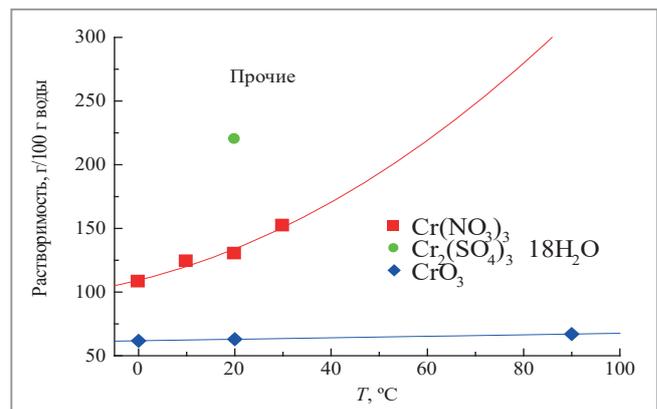


Рис. 4. Растворимость прочих соединений хрома в воде в зависимости от температуры [9]

Таблица 2. Степени окисления хрома для его соединений

Степень окисления	Соединение
-4 (d ¹⁰)	Na ₄ [Cr(CO) ₄]
-2 (d ⁸)	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
-1 (d ⁷)	Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀]
0 (d ⁶)	Cr(C ₆ H ₆) ₂ ; Cr(CO) ₆
+1 (d ⁵)	K ₃ [Cr(CN) ₅ NO]
+2 (d ⁴)	CrCl ₂ ; CrF ₂
+3 (d ³)	CrCl ₃
+4 (d ²)	K ₂ CrF ₆
+5 (d ¹)	K ₃ Cr(O ₂) ₄ ; K ₂ [CrOCl ₅]
+6 (d ⁰)	K ₂ CrO ₄ ; CrO ₂ Cl ₂

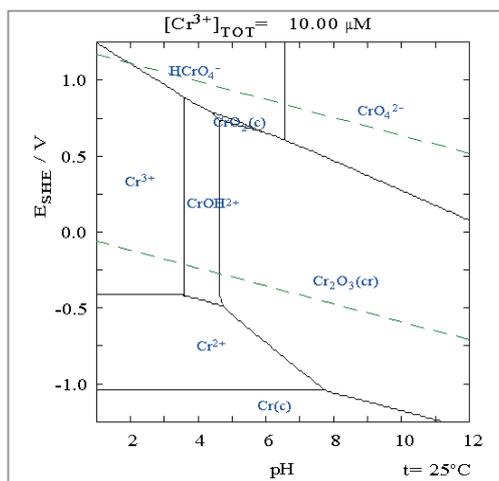


Рис. 5. Диаграмма Пурбе для определения содержания соединений хрома в чистой воде, хлорной кислоте или гидроксиде натрия

Диаграмма Пурбе – мощнейшее средство предсказания направления химических реакций соединений данного элемента. По диаграмме можно определить условия большинства кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций соединений данного элемента без учета взаимодействия с посторонними ионами, а также предсказать процессы диспропорционирования и конпропорционирования разных форм, возможность выделения ими водорода и кислорода. Сопоставляя диаграммы Пурбе для двух элементов, можно предсказать окислительно-восстановительные реакции между их соединениями [10, 11]. Таким образом, диаграмма Пурбе для некоего элемента в сжатой форме отображает его неорганическую химию.

На рис. 6 представлена диаграмма E–pH для системы Cr–H₂O для pH < 6 и E < 0.

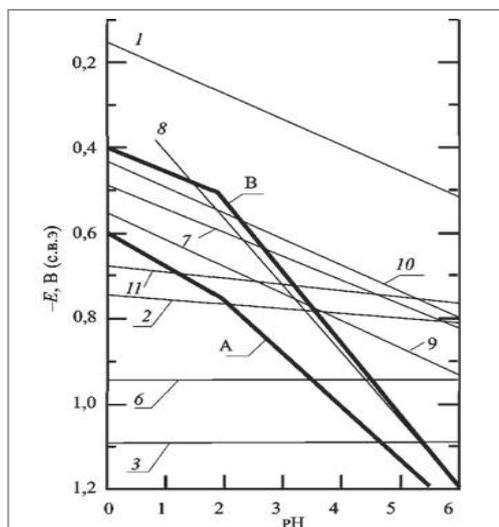


Рис. 6. Диаграмма E–pH для системы Cr–H₂O для pH < 6 и E < 0

Линии, обозначенные цифрами, отражают состояние равновесия и получены расчетным путем для реакций, приведенных в табл. 3. Кривые *A* и *B* построены по экспериментальным данным резистометрических поляризационных кривых, т.е. при определении местной скорости коррозии в условиях, когда из-за наложения катодного тока выделения H_2 скорость анодного растворения металла не эквивалентна измеряемой анодной плотности тока [13].

Таблица 3. Данные о химических и электрохимических реакциях с участием Cr и его соединений (Cr–H₂O для pH < 6 и E < 0)

Обозначение линий на рис. 6	Реакция	Уравнение
1	$Cr + H^+ + e \leftrightarrow CrH$	$E = -0,09 - 0,059pH$
2	$Cr^{2+} + H^+ + 3e \leftrightarrow CrH$	$E = -0,64 - 0,019pH + 0,019lg [Cr^{2+}]$
3	$Cr^{2+} + 0,5 H_2 + 2e \leftrightarrow CrH$	$E = 0,95 + 0,031lg [Cr^{2+}]$
4	$CrH + 2H^+ \leftrightarrow Cr^{2+} + 1,5H_2$	
5	$CrH + 3H^+ \leftrightarrow Cr^{3+} + 2H_2$	
6	$Cr^{2+} + 2e \leftrightarrow Cr$	$E = -0,91 + 0,03 lg [Cr^{2+}]$
7	$Cr_2O_3 + 8H^+ \leftrightarrow CrH + 3H_2O$	$E = -0,45 - 0,059pH$
8	$Cr(OH)_3 + 3H^+ + e \leftrightarrow Cr^{2+} + 3H_2O$	$E = -0,14 - 0,177pH + 0,059lg [Cr^{2+}]$
9	$Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e \leftrightarrow Cr + 3H_2O$	$E = -0,51 - 0,059pH$
10	$Cr(OH)_3 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow CrH + 3H_2O$	$E = -0,40 - 0,059pH$
11	$Cr^{3+} + H + 4e \leftrightarrow CrH$	$E = -0,58 - 0,015pH + 0,059lg [Cr^{2+}]$

Примечание. $[Cr^{2+}]$ и $[Cr^{3+}]$ – активность ионов.

Хром – голубовато-белого цвета, твердый, блестящий, тугоплавкий металл, температура плавления 1890 °С. Химически мало активен. Обладает чрезвычайной стойкостью к действию обычных корродирующих агентов (кислороду и влаге), что обуславливает его широкое применение в качестве гальванических защитных покрытий.

Металлический хром растворяется в минеральных кислотах, не являющихся окислителями, например, в соляной и серной, но не растворяется в холодной царской водке или азотной кислоте, ни в разбавленной, ни в концентрированной. Очевидно, последние реагенты пассивируют металл.

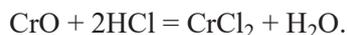
При повышенной температуре (выше 600 °С) хром непосредственно соединяется с галогенами, серой, кремнием, бором, азотом, углеродом и кислородом.

Соединения двухвалентного хрома

Соединения двухвалентного хрома – сильные восстановители. На воздухе легко окисляются до соединений хрома (III).

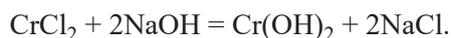
Оксид хрома (II) CrO – пирофорный черный порошок (пирофорность – способность вещества в тонкораздробленном состоянии воспламениться на воздухе).

Имеет основной характер, в воде не растворяется. Растворяется в разбавленной соляной кислоте с образованием хлорида хрома (II):

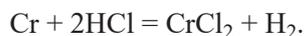


На воздухе при нагревании свыше 100 °С CrO превращается в Cr₂O₃.

Гидроксид хрома (II) Cr(OH)₂ – вещество желтого цвета, обладает основными свойствами, в воде не растворяется. Образуется при действии раствора щелочи на хлорид хрома (II):



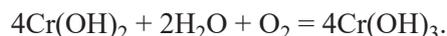
Соли двухвалентного хрома образуются при растворении металлического хрома в кислотах, например, в разбавленной соляной кислоте:



Эти реакции проходят в атмосфере малоактивного газа (например, H₂), так как в присутствии воздуха легко происходит окисление Cr (II) до Cr (III).

Галогениды Cr (II) – гигроскопичные кристаллы. Являются сильными восстановителями. Гидратированные ионы Cr²⁺ в зависимости от степени гидратации окрашены в бледно-голубой или синий цвета, поэтому при растворении галогенидов в воде образуются растворы соответствующего цвета.

Соединения Cr (II) неустойчивы и легко окисляются на воздухе до соединений Cr (III). Особенно это ярко выражается у гидроксида Cr (II):



Соединения трехвалентного хрома [9]

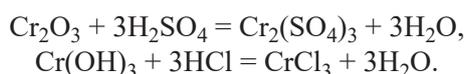
Соединения, в которых хром находится в состоянии окисления +3, наиболее распространены и наиболее устойчивы.

Оксид хрома (III) Cr₂O₃ – тугоплавкий порошок зеленого цвета. По твердости близок к корунду.

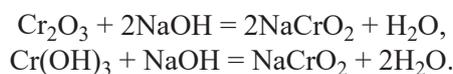
Гидроксид хрома (III) Cr(OH)₃ – аморфное вещество серо-зеленого или серо-голубого цвета.

Оксид хрома (III) Cr₂O₃ и гидроксид хрома (III) Cr(OH)₃ являются амфотерными соединениями, т. е. взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями.

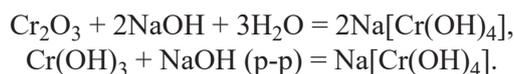
Взаимодействие с кислотами приводит к образованию солей Cr (III):



При сплавлении со щелочами образует хромиты:



При взаимодействии с растворами щелочей образуется тетрагидрохромат:



Возможно образование гексагидроксохромата натрия Na₃[Cr(OH)₆].

Находят широкое применение соли Cr (III), например, трихлорид хрома CrCl₃, гидрат сульфата хрома Cr₂(SO₄)₃·18H₂O, гидрат нитрата хрома Cr(NO₃)₃·9H₂O и др.

Трихлорид хрома CrCl₃ имеет вид листочков темно-фиолетового цвета, температура плавления 1152 °С, образует гексагидрат, растворяется в воде. Применяется для получения других солей Cr (III), для нанесения покрытий хрома на стальные изделия, как протрава при крашении тканей, для электролитического и электротермического получения хрома.

Гидрат сульфата хрома Cr₂(SO₄)₃·18H₂O – вещество фиолетового цвета, температура плавления 80–85 °С, растворим в воде. При дегидратации фиолетовой формы гидрата сульфата хрома образуется зеленая форма, содержащая меньшее количество воды.

Безводный сульфат хрома (III) Cr₂(SO₄)₃ – розового цвета, плохо растворим в воде. Применяется для получения хрома, как протрава при крашении тканей, дубитель в кожевенной промышленности.

Нитрат хрома Cr(NO₃)₃·9H₂O – кристаллическое вещество пурпурного цвета, температура плавления 36,5 °С, растворяется в воде. Используется как протрава при крашении тканей. Термическое разложение дает возможность получать не загрязненный примесями Cr₂O₃ для катализаторов.

В водных растворах ион хрома (III) существует в виде гидроксокомплексов (см. табл. 1) или аквакомплексов. Ион гексааквахрома (III) [Cr(H₂O)₆]³⁺ имеет фиолетовую окраску.

Соли трехвалентного хрома подвергаются гидролизу.

Уравнение гидролиза иона гексааквахрома:



Добавление кислоты смещает указанное равновесие влево. Добавление раствора щелочи смещает равновесие вправо и соответственно приводит к образованию бледно-зеленого осадка гидратированного оксида хрома (III):



Так как оксид и гидроксид хрома (III) являются амфотерными, в избытке щелочи гидратированный оксид хрома растворяется, образуя темно-зеленый раствор гексагидроксохромата:



Соединения четырехвалентного хрома

Оксид хрома (IV) CrO₂. Ферромагнитные черные микрокристаллы со структурой рутила. Мало растворим в воде. Разлагается при температуре 427 °С. Превращается в Cr₂O₃ и CrO₃ под действием воды

при 100 °С. Растворяется в хлороводородной кислоте с выделением хлора. Образует хроматы щелочных металлов при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов. Разлагается при сильном нагревании на Cr_2O_3 и кислород.

Фторид хрома (IV) CrF_4 . Расплавляющееся на воздухе аморфное вещество, имеет коричневый цвет ($t_{\text{пл}} = 200$ °С, $t_{\text{кип}} = 295$ °С, плотность равна 2,9 г/см³). Восстанавливается водородом при нагревании выше 230 °С. Гидролизуется водой. Действует на кремнезем. Получают пропусканием фтора над металлическим хромом, над CrCl_3 или CrF_3 при температуре 350–500 °С.

Хлорид хрома (IV) CrCl_4 . Образуется в виде желтого газообразного вещества при действии хлора на хлорид хрома (III), нагретый до 700 °С. При быстром охлаждении газ превращается в коричневое твердое вещество. Гидролизуется во влажной атмосфере. Взаимодействует с водой с выделением кислорода [12, 13].

Соединения шестивалентного хрома

Тремя наиболее важными соединениями хрома (VI) являются оксид хрома CrO_3 , хромат калия K_2CrO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Оксид хрома (VI) CrO_3 . Слабо парамагнитные расплавляющиеся на воздухе красные (с фиолетовым оттенком) бипирамидальные орторомбические призмы (плотность равна 2,8 г/см³), $t_{\text{пл}} = 197$ °С. Хорошо растворим в воде. Обладает окислительными свойствами. Получают действием воды на хлористый хромил, обработкой растворов хромата или бихромата калия или натрия избытком концентрированной серной кислоты, действием хлороводородной кислоты на хромат серебра.

Легче всего получается при добавлении концентрированной серной кислоты к насыщенному раствору дихромата натрия или калия:



CrO_3 – типичный кислотный оксид, при растворении в воде в зависимости от концентрации образует кислоты различного состава: хромовую H_2CrO_4 , дихромовую $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, трихромовую $\text{H}_3\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и др.



Хромовые кислоты – неустойчивые, существуют только в водных растворах. Образуют соли – хроматы, дихроматы, трихроматы и т. д. [23].

Оксид хрома (VI) CrO_3 – сильный окислитель. Этиловый спирт при соприкосновении со свежеприготовленным CrO_3 воспламеняется.

Область применения: отбеливание различных материалов (масел, жиров, воска, парафина), пигмент в производстве стекла, керамики, протрава при крашении тканей, компонент пассивирующих растворов для металлов, полупродукт в электролитическом получении хрома. Применяют в качестве катализатора автоокисления углеводов и ненасыщенных алифатических эфиров, для восстановления чувствительности фотопластинок, а также в медицине как прижигающее средство

Оксид хрома (VI) очень ядовит (I класс опасности), смертельная доза для человека (перорально) 0,6 г. Меры профилактики при работе: использование средств индивидуальной защиты, соблюдение правил личной гигиены [13,14].

Фтористый хромил CrO_2F_2 . Красновато-коричневое газообразное вещество, которое при охлаждении ниже 29,6 °С превращается в фиолетово-красные ромбоэдрические кристаллы (плотность равна 2,9 г/см³), $t_{\text{пл}} = 30$ °С. Гидролизуется водой. Действует на стекло. Восстанавливается цинком и натрием с образованием хрома. Получают действием концентрированной серной кислоты на смесь фторида кальция с хроматом свинца или с бихроматом калия при нагревании, обработкой безводной плавиковой кислотой CrO_3 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Хлористый хромил CrO_2Cl_2 . Криваво-красная диамагнитная жидкость (плотность равна 1,92 г/см³), $t_{\text{пл}} = -97$ °С, $t_{\text{кип}} = 117$ °С. Неустойчив на свету и при нагревании. Дымит во влажном воздухе вследствие гидролиза. Растворяется в диэтиловом эфире, сероуглероде, тетрахлорметане. Является окислителем и хлорирующим агентом. Получают нагреванием смеси порошка хромата или дихромата щелочного металла с концентрированной серной кислотой и каким-нибудь хлоридом или действием хлороводорода на CrO_3 .

Хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Фиолетовые октаэдрические кристаллы (плотность равна 1,83 г/см³). Хорошо растворяются в воде, мало растворимы в спирте. Выпадают при выпаривании

водного раствора, полученного смешением сульфата калия и сульфата хрома (III) в стехиометрических количествах или восстановлением подкисленного раствора $K_2Cr_2O_7$ с помощью этилового спирта. Применяют при дублении кож и в качестве протравы в текстильном производстве.

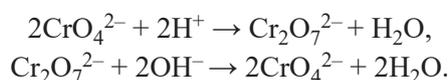
Хромат натрия Na_2CrO_4 . Желтые ромбические бипирамидальные кристаллы ($t_{пл} = 792\text{ }^\circ\text{C}$, плотность равна $2,723\text{ г/см}^3$). Растворяется в воде, метаноле. Мало растворим в этаноле. Под действием кислот превращается в ди-, три-, или полихромат. Известны кристаллогидраты $Na_2CrO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 4, 6, 10$). Устойчив в щелочной среде.

Хромат калия K_2CrO_4 . Слабо парамагнитные желтые ромбические бипирамидальные кристаллы (плотность равна $2,732\text{ г/см}^3$), $t_{пл} = 975\text{ }^\circ\text{C}$. Растворяется в воде, в жидком диоксиде серы и мало растворим в спирте. Обладает окислительными свойствами. Под действием кислот превращается в ди-, три-, или полихромат. Устойчив в щелочной среде.

Дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$. Красные кристаллы, $t_{пл} = 320\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{разл} = 400\text{ }^\circ\text{C}$. Растворяется в воде, гигроскопичен. Сильный окислитель.

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. Оранжево-красные кристаллы, $t_{пл} = 396\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{разл} > 610\text{ }^\circ\text{C}$. Растворяется в воде, не растворяется в спирте. Сильный окислитель.

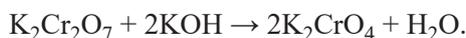
Переход мономер (хромат) \leftrightarrow димер (дихромат) определяется исключительно значением pH среды. В кислой среде равновесие смещается в сторону димера, в щелочной – в сторону мономера:



Поэтому в зависимости от кислотности среды анионы хромовой и дихромовой кислот легко превращаются друг в друга. Например, при подкислении желтого раствора хромата калия K_2CrO_4 образуется оранжевый раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$:



Но если к оранжевому раствору $K_2Cr_2O_7$ прилить раствор щелочи, то окраска вновь переходит в желтую, так как снова образуется хромат калия K_2CrO_4 :



Соединения Cr (VI) проявляют сильные окислительные свойства, восстанавливаясь до Cr^{3+} ($Cr_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$, Cr_2O_3 и др., в зависимости от pH среды и реагирующих веществ). С такими восстановителями, как сероводород, сульфиды, сульфиты, нитриты и др., соединения хрома (VI) реагируют как в кислой, так и в щелочной средах. Из всех соединений хрома (VI) наибольшую окислительную активность имеет дихромат-ион в кислой среде.

Дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Оранжево-красные моноклинные кристаллы. Плотность равна $2,15\text{ г/см}^3$. Устойчив на воздухе. Растворяется в воде и спирте. Разлагается при нагревании с образованием азота, оксида хрома (III) и воды.

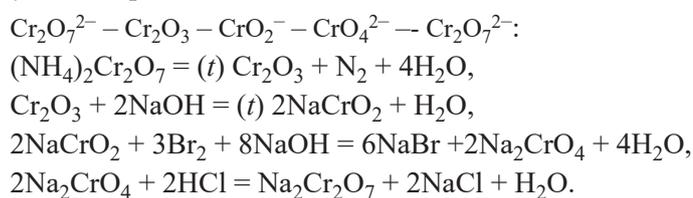
Известны галогениды, соответствующие разным степеням окисления хрома. Синтезированы дигалогениды хрома CrF_2 , $CrCl_2$, $CrBr_2$ и CrI_2 и тригалогениды CrF_3 , $CrCl_3$, $CrBr_3$ и CrI_3 . Однако в отличие от аналогичных соединений алюминия и железа трихлорид $CrCl_3$ и трибромид $CrBr_3$ хрома нелетучи.

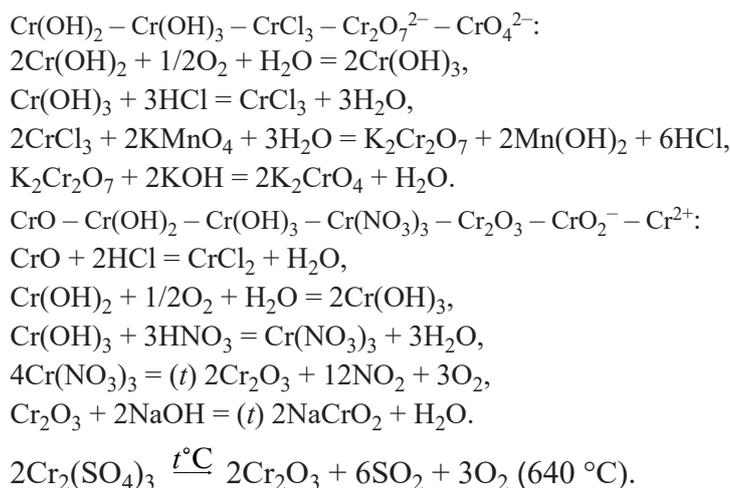
Среди тетрагалогенидов хрома устойчив CrF_4 , тетрахлорид хрома $CrCl_4$ существует только в парах. Известен гексафторид хрома CrF_6 .

Получены и охарактеризованы оксигалогениды хрома CrO_2F_2 и CrO_2Cl_2 .

Синтезированы соединения хрома с бором (бориды Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , CrB_4 и Cr_5B_3), углеродом (карбиды $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2), кремнием (силициды Cr_3Si , Cr_5Si_3 и $CrSi$) и азотом (нитриды CrN и Cr_2N) [14].

Соединения хрома химически активны, способны вступать как в окислительно-восстановительные реакции, так и в реакции без изменения степени окисления. Некоторые переходы одних соединений хрома в другие представлены следующими реакциями:





Соединения хрома образуют комплексные соединения, наиболее многочисленными являются комплексные соединения Cr (III) [15,16].

Анализ вышеизложенных процессов дает представление о возможности регулирования промежуточных стадий подготовки гальванических шламов для последующей их переработки. В частности, это заключается в подборе условий химического осаждения и температурных режимов обжига гальванического шлама. В связи с тем что большинство гальванических шламов представляют собой смеси, образующиеся в различных гальванических процессах, возникает необходимость подбора многоступенчатой схемы средне- и высокотемпературного обжига материала, в процессе которого трудно восстанавливаемые оксиды и гидроксиды переходят в форму, пригодную для их дальнейшей переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ источников образования гальваношламов и возможностей эффективной их утилизации с использованием в машиностроительном комплексе Республики Беларусь / А. С. Панасюгин [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2005. – № 1. – С. 79–92.
2. Перспективные источники ресурсов металлов (Cu, Ni) для легирования чугунов, образующиеся на территории Республики Беларусь / В. Л. Трибушевский [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2005. – № 1. – С. 103–104.
3. **Панасюгин, А. С.** Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (соединения Al^{3+}) / А. С. Панасюгин, Д. П. Михалап, С. Л. Римошевский // *Литье и металлургия*. – 2005. – № 3. – С. 64–68.
4. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Fe) / А. С. Панасюгин [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2006. – № 1. – С. 44–51.
5. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (соединения Co и Cd) / А. С. Панасюгин // *Литье и металлургия*. – 2006. – № 1. – С. 52–56.
6. **Коттон, Ф.** Современная неорганическая химия: в 3-х т. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. – Т. 1. Общая теория. – 224 с.
7. **Коттон, Ф.** Современная неорганическая химия: в 3-х т. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. – Т. 3. Химия переходных элементов. – С. 228–244.
8. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 5 / под ред. Г. Брауера; пер. с нем. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
9. **Роде, Е. Я.** Физико-химическое изучение окислов и гидроокислов металлов / Е. Я. Роде // *Журнал неорганической химии*. – 1956. – Т. 1. – С. 1430.
10. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. – National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. – 285 p.
11. **Ляо, П. К.** Система В-Cr (бор-хром) / П. К. Ляо, К. Э. Спир // *Бюллетень фазовых диаграмм сплавов*. – 1986. – № 7. – С. 232–237.
12. **Водопьянов, А. Г.** Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом / А. Г. Водопьянов, Г. Н. Кожевников, С. В. Баранов // *Успехи химии*. – 1988. – Т. LVII. – Вып. 9. – С. 1419–1439.
13. **Рипан, Р.** Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
14. **Куликов, И. С.** Изотопы и свойства элементов / И. С. Куликов. – М.: Металлургия, 1990. – 120 с.
15. **Реми, Г.** Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 824 с.
16. Химия координационных соединений / ред. Дж. Бейлар, Д. Буш. – М.: Изд. иностр. лит-ры, 1960. – 695 с.

REFERENCES

1. **Panasugin A. S., Rimoshevski S. L., Ivanov D. E., Mihalap D. P., Bestuzhev N. I., Sivak J. B.** Analiz istochnikov obrazovaniya gal'vanoshlamov i vozmozhnostej effektivnoj ih utilizacii s ispol'zovaniem v mashinostroitel'nom komplekse Respubliki Belarus' [Analysis of the formation sources of the galvanic slimes and possibilities of their effective utilization with using in machine-building complex of the Republic of Belarus]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2005, no. 1, pp. 79–82.

2. **Tribushevski V.L., Rimoshevski S.L., Panasugin A.S., Ivanov D.E., Tribushevski L.V., Mihalap D.P.** Perspektivnye istochniki resursov metallov (Cu, Ni) dlya legirovaniya chugunov, obrazuyushchiesya na territorii Respubliki Belarus' [Perspective sources of metals resources (Cu, Ni) for cast iron alloying, arising on the territory of the Republic of Belarus]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2005, no. 1, pp. 103–104.
3. **Panasugin A.S., Rimoshevskij S.L., Mihalap D.P.** Vliyanie kolloidno-himicheskogo sostoyaniya ionov tyazhelyh metallov na morfologiyu i fazovyy sostav ih oksidnyh form (soedineniya Al^{3+}) [Influence of colloid-chemical state of heavy metals ions on morphology and phase composition of their oxide configurations (compound Al^{3+})]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2005, no. 3, pp. 64–68.
4. **Panasugin A.S., Mihalap D.P., Tribushevski V.L., Rimoshevski S.L., Zinchenko V.S.** Vliyanie kolloidno-himicheskogo sostoyaniya ionov tyazhelyh metallov na morfologiyu i fazovyy sostav ih oksidnyh form (Fe) [Influence of colloid-chemical state of heavy metals ions on morphology and phase composition of their oxide forms (Fe)]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2006, no. 1, pp. 44–51.
5. **Panasugin A.S., Mihalap D.P., Tribushevski V.L., Rimoshevski S.L., Ivanov D.E.** Vliyanie kolloidno-himicheskogo sostoyaniya ionov tyazhelyh metallov na morfologiyu i fazovyy sostav ih oksidnyh form (soedineniya Co i Cd) [Influence of colloid-chemical state of heavy metals ions on morphology and phase composition of their oxide forms (compounds Co and Cd)]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2006, no. 1, pp. 52–56.
6. **Cotton F., Wilkinson J.** *Sovremennaya neorganicheskaya himiya* [Modern inorganic chemistry: in 3 vol.]. Moscow, Mir Publ., 1969, vol. 1: General theory, 224 p.
7. **Cotton F., Wilkinson J.** *Sovremennaya neorganicheskaya himiya* [Modern inorganic chemistry: in 3 vol.]. Moscow, Mir Publ., 1969, vol. 3: Chemistry of transition elements, pp. 228–244.
8. **Brower G. (ed.)** *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu* [Guide to inorganic synthesis: in 6 vol., vol. 5]. Moscow, Mir Publ., 1985, 360 p.
9. **Rode E.Ya.** Fiziko-himicheskoe izuchenie okislov i gidrookislov metallov [Physico-chemical study of metal oxides and hydroxides]. *Zhurnal neorganicheskoy himii = Journal of Inorganic Chemistry*, 1956, vol. 1, pp. 1430.
10. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005, 285 p.
11. **Lyao P.K., Spir K.E.** Sistema B-Cr (bor-hrom) [System B-Cr (boron-chromium)]. *Byulleten' fazovyh diagramm splavov = Bulletin of phase diagrams of alloys*, 1986, no. 7, pp. 232–237.
12. **Vodop'yanov A. G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V.** Vzaimodejstvie tugoplavkih oksidov metallov s uglerodom [Interaction of refractory metal oxides with carbon]. *Uspekhi himii = Advances in Chemistry*, 1988, vol. LVII, iss. 9, pp. 1419–1439.
13. **Ripan R., Chetyanu I.** *Neorganicheskaya himiya. Himiya metallov* [Inorganic chemistry. Chemistry of metals]. Moscow, Mir Publ., 1972, vol. 2, 871 p.
14. **Kulikov I.S.** *Izotopy i svoystva elementov* [Isotopes and properties of elements]. Moscow, Metallurgy Publ., 1990, 120 p.
15. **Remi G.** *Kurs neorganicheskoy himii* [Course in inorganic chemistry]. Moscow, Mir Publ., vol. 1, 1972, 824 p.
16. **Bailar J., Bush D. (ed.)** *Himiya koordinacionnyh soedinenij* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow, Izd. inostr. lit-ry Publ., 1960, 695 p.