

## 2 Μεταλλουργία – Η χημεία τριών μεταβατικών μετάλλων

### Σκοπός

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι: Πρώτον, να γνωρίσουμε τις πηγές των μεταβατικών μετάλλων και τα βασικά βήματα της μεταλλουργίας για την παραγωγή μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους, δηλαδή, (α) την προκαταρκτική κατεργασία, ήτοι τη διαδικασία αύξησης της περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε μέταλλο, (β) την αναγωγή κάποιου οξειδίου ή αλογονιδίου του μετάλλου προς το ελεύθερο μέταλλο και (γ) τον καθαρισμό ή εξευγενισμό του λαμβανόμενου μετάλλου. Δεύτερον, να εφαρμόσουμε τις ανωτέρω διαδικασίες στην περίπτωση του τιτανίου, του σιδήρου και του χαλκού, μελετώντας παράλληλα και τα κυριότερα σημεία της χημείας αυτών των σημαντικών μετάλλων.

### Μαθησιακοί στόχοι

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα πρέπει να μπορείτε:

- ◆ Να ορίζετε τι είναι **μεταλλουργία** και ποια είναι τα βασικά της στάδια.
- ◆ Να διακρίνετε μεταξύ των όρων **πέτρωμα**, **ορυκτό** και **μετάλλευμα**.
- ◆ Να περιγράφετε τις φυσικές μεθόδους διαχωρισμού ενός χρήσιμου ορυκτού από το **στείρο υλικό**.
- ◆ Να αναφέρετε παραδείγματα φυσικών και χημικών μεθόδων διαχωρισμού (ή **εμπλουτισμού**) ενός μεταλλεύματος.
- ◆ Να αναφέρετε παραδείγματα ηλεκτρολυτικής και χημικής αναγωγής, καθώς και τρόπους καθαρισμού (ή εξευγενισμού) των μετάλλων.
- ◆ Να ορίζετε ποια μεταλλικά στερεά ανήκουν στα **κράματα** και ποιος είναι ο ρόλος των κραμάτων.
- ◆ Να περιγράφετε την παραλαβή του τιτανίου από **ρουτίλιο** ή **ιλμενίτη**.
- ◆ Να αναφέρετε κάποια από τα κυριότερα ορυκτά του σιδήρου.
- ◆ Να περιγράφετε συνοπτικά τη λειτουργία της **υψικαμίνου** και τη μετατροπή του σιδήρου σε **χάλυβα**.
- ◆ Να περιγράφετε τη δομή και κάποιες ιδιότητες του **φερροκενίου**.
- ◆ Να αναφέρετε τα σημαντικότερα ορυκτά του χαλκού και την παραλαβή καθαρού χαλκού από **χαλκοπυρίτη**.
- ◆ Να διατυπώνετε τις σημαντικότερες αντιδράσεις του χαλκού.
- ◆ Να περιγράφετε τη δομή του ένυδρου θειικού χαλκού.
- ◆ Να εξηγείτε τη διάβρωση χάλκινων αντικειμένων και τον σχηματισμό της **πατίνας**.
- ◆ Να αναφέρετε τις σπουδαιότερες χρήσεις του τιτανίου, του σιδήρου και του χαλκού.

### Έννοιες – κλειδιά

- Αζουρίτης
- Αναγωγή
- Αντιδραστήριο Benedict
- Βασικός μετατροπέας οξυγόνου
- Βωξίτης
- Γαλαζόπετρα
- Μεταλλογνώση
- Μεταλλουργία
- Μπρούντζος
- Ορείχαλκος
- Ορυκτό
- Πατίνα

- Έκπλυση
- Ενώσεις σάντουιτς
- Εξευγενισμός
- Επίπλευση
- Ευγενή μέταλλα
- Ιλμενίτης
- Κράμα
- Κυπρίτης
- Μαγνητικός διαχωρισμός
- Μαλαχίτης
- Μέθοδος Bayer
- Μέθοδος Downs
- Μέθοδος Kroll
- Μέθοδος Mond
- Μέθοδος Van Arkel – de Boer
- Μέθοδος τηγμένης ζώνης
- Μέσα επίπλευσης
- Μέταλλα της ομάδας λευκοχρύσου
- Μετάλλευμα
- Πέτρωμα
- Προκαταρκτική κατεργασία
- Πυρομεταλλουργία
- Ρουτίλιο
- Σκουριά
- Σπογγώδης χαλκός
- Στείρο υλικό
- Συλλίπασμα
- Σφυρήλατος σίδηρος
- Υδρομεταλλουργία
- Υψικάμινος
- Φερροκένιο
- Φρύξη
- Χαλκόλιθος
- Χαλκοπυρίτης
- Χαλκοσίνης
- Χάλυβας
- Χυτοσίδηρος

## Εισαγωγικές παρατηρήσεις

Στην εισαγωγή του βιβλίου μιλήσαμε για την εξαιρετική χρησιμότητα των μεταβατικών μετάλλων σε σύγχρονες τεχνολογίες, σε βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς και τον ιδιαίτερο ρόλο τους σε ζώντες οργανισμούς, ως συστατικά σημαντικών βιομορίων. Στο παρόν κεφάλαιο θα ασχοληθούμε, αρχικά, με τη μεταλλουργία και στη συνέχεια με τη χημεία μερικών επιλεγμένων μεταβατικών μετάλλων. **Μεταλλουργία**, γενικά, είναι η επιστήμη που εξετάζει τις μεθόδους εξαγωγής των μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους και την περαιτέρω επεξεργασία τους. Ο κλάδος της μεταλλουργίας διακρίνεται σε εξαγωγική μεταλλουργία και μεταλλογνωσία. **Εξαγωγική μεταλλουργία**, είναι η επιστήμη της εξαγωγής (ανάκτησης) καθαρών μετάλλων ή κραμάτων από μεταλλεύματα ή άλλες πρώτες ύλες (π.χ. παλιά μέταλλα από ανακύκλωση υλικών). **Μεταλλογνωσία** είναι η επιστήμη που μελετά την τροποποίηση των ιδιοτήτων των μετάλλων και των κραμάτων με μεθόδους μικροσκοπίας και μηχανικών δοκιμών.

Όταν η εξαγωγική μεταλλουργία χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες για την εξαγωγή των μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους χαρακτηρίζεται ως **πυρομεταλλουργία** (π.χ. παραγωγή χυτοσιδήρου στην υψικάμινο), ενώ όταν χρησιμοποιεί υδατικά διαλύματα (π.χ. εξαγωγή χρυσού με κυάνωση μεταλλευμάτων χρυσού), χαρακτηρίζεται ως **υδρομεταλλουργία**. Τέλος, ως **ηλεκτρομεταλλουργία** χαρακτηρίζεται η εξαγωγική μεταλλουργία, όταν η ανάκτηση καθαρών μετάλλων ή κραμάτων γίνεται με ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων (π.χ. ανάκτηση χαλκού, ψευδαργύρου) ή τηγμάτων αλάτων ή οξειδίων (π.χ. ανάκτηση αλουμινίου, μαγνησίου).

Θα ξεκινήσουμε εξετάζοντας τα βασικά στάδια της μεταλλουργίας, τα οποία είναι: η προκαταρκτική κατεργασία, η αναγωγή των μετάλλων από τις ενώσεις τους προς τα ελεύθερα μέταλλα και ο καθαρισμός των μετάλλων. Μετά τον καθαρισμό τους, πολλά μέταλλα μετατρέπονται σε κράματα. Γι' αυτό, θα γίνει μια σχετική αναφορά και στα κράματα. Θα ακολουθήσει μια αναλυτική μελέτη των μεταβατικών μετάλλων τιτάνιο, σίδηρος και χαλκός, κατά την οποία, πέραν από τα ορυκτά και τη μεταλλουργία τους, θα γνωρίσουμε τις φυσικές και

χημικές τους ιδιότητες, τις ενώσεις που σχηματίζουν, καθώς και τις χρήσεις τους. Πρώτα όμως θα πρέπει να δούμε πού βρίσκουμε τα μεταβατικά μέταλλα, δηλαδή τις πηγές τους πάνω στη Γη.

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τις ενότητες:

2.1 Προέλευση των μεταβατικών μετάλλων

2.2 Πρώτο στάδιο μεταλλουργίας: Προκαρκτική κατεργασία

2.3 Δεύτερο στάδιο μεταλλουργίας: Αναγωγή προς ελεύθερα μέταλλα

2.4 Τρίτο στάδιο μεταλλουργίας: Καθαρισμός των μετάλλων

2.5 Κράματα

2.6 Τιτάνιο

2.7 Σίδηρος

2.8 Χαλκός

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

## 2.1 Προέλευση των μεταβατικών μετάλλων

Τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται πάνω στη Γη υπό μορφή ορυκτών. Τι ονομάζουμε ορυκτό και τι πέτρωμα;

**Ορυκτό** είναι μια ανόργανη στερεά ουσία ή ένα στερεό διάλυμα που απαντάται στη φύση και έχει καθορισμένη κρυσταλλική δομή. Παραδείγματα είναι ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), το ρουτίλιο ( $\text{TiO}_2$ ) και ο κυπρίτης ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). **Πέτρωμα** είναι ένα συσσωμάτωμα ενός ή περισσότερων ορυκτών που καταλαμβάνει μεγάλο τμήμα του στερεού φλοιού της Γης (της λιθόσφαιρας). Παράδειγμα είναι το μάρμαρο που αποτελείται σχεδόν μόνο από τα ορυκτά ασβεστίτης ή δολομίτης ή ένα μίγμα των δύο. Μάρμαρα διαφόρων αποχρώσεων οφείλουν το χρώμα τους στην παρουσία και άλλων ορυκτών.

Υπό ποια μορφή ενώσεων απαντώνται στη φύση, συνήθως, τα μεταβατικά μέταλλα;







Στη φύση, τα περισσότερα ορυκτά των μεταβατικών μετάλλων περιέχουν τα μέταλλα υπό μορφή οξειδίων και σουλφιδίων. Στο Σχήμα 2.1, παρατηρούμε ότι τα M.M. στο αριστερό τμήμα του τομέα d, σχηματίζουν κυρίως οξείδια ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ), ενώ τα ευρισκόμενα δεξιότερα σχηματίζουν σουλφίδια ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{HgS}$ ) ή απαντώνται ελεύθερα στη φύση (Au, Ag). Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού τα πρώτα M.M. κάθε σειράς είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικά (περισσότερο ηλεκτροθετικά) και τείνουν να σχηματίζουν ιοντικές ενώσεις, εκχωρώντας ηλεκτρόνια προς αμέταλλα υψηλής ηλεκτραρνητικότητας, όπως είναι το οξυγόνο. Αντίθετα, τα πιο ηλεκτραρνητικά (λιγότερο ηλεκτροθετικά) M.M. στα δεξιά, τείνουν να σχηματίζουν ενώσεις μεγαλύτερου ομοιοπολικού χαρακτήρα, δημιουργώντας δεσμούς με λιγότερο ηλεκτραρνητικά στοιχεία, όπως το θείο.

Ποια μέταλλα ονομάζουμε αυτοφυή και ποιο κοινό χαρακτηριστικό έχουν;

**Αυτοφυή** ονομάζουμε τα μέταλλα που απαντώνται κυρίως ελεύθερα στη φύση. Πρόκειται για τα μέταλλα χρυσός, άργυρος και τα λεγόμενα **μέταλλα της ομάδας του λευκοχρυσού**: ρουθίνιο, όσμιο, ρόδιο, ιρίδιο, παλλάδιο και λευκόχρυσος. Τα μέταλλα αυτά απαντώνται ως φυσικά κράματα με λευκόχρυσο, γι' αυτό και ονομάζονται έτσι. Έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες και τείνουν να εμφανίζονται μαζί στις ίδιες ορυκτές αποθέσεις. Τα παραπάνω οκτώ μέταλλα (Au, Ag, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), ονομάζονται και **ευγενή μέταλλα** επειδή είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και οξείδωση στον αέρα. Σημειώνεται ότι στη φύση υπάρχει και αυτοφυής χαλκός, ενώ ο άργυρος, και πολύ σπανιότερα ο χρυσός, εμφανίζονται και υπό μορφή ορυκτών ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AuTe}_2$ ).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

					
Πυρπικά	Φωσφορικά	Οξειδία	Σουλφίδια	Αυτοφυή	Ραδιενεργό

### Σχήμα 2.1

**Οι κυριότερες ορυκτές πηγές των μεταβατικών μετάλλων.** Οι υψηλές ενέργειες ιοντισμού των αυτοφυών μετάλλων είναι η βασική αιτία της χημικής τους αδράνειας, εξ ου και ο χαρακτηρισμός «ευγενή μέταλλα».

Η κυριότερη πηγή μετάλλων και μεταλλικών ενώσεων, αλλά και όλων σχεδόν των φυσικών στοιχείων, είναι ο γήινος φλοιός, δηλαδή το εξώτερο στερεό τμήμα του πλανήτη μας. Τα ορυχεία φθάνουν σε βάθη μικρότερα των 4 km (συγκρινόμενα με την ακτίνα της Γης που είναι 6371 km) και επομένως προσεγγίζουμε μόνο τη λεπτότατη στιβάδα της Γης. Τα δύο στοιχεία με τη μεγαλύτερη αφθονία στον γήινο φλοιό είναι το οξυγόνο και το πυρίτιο.

Το Σχήμα 2.2 δείχνει τη σχετική αφθονία των Μ.Μ. στον φλοιό της Γης σε mg ανά kg γήινου φλοιού, ή αλλιώς σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm), αφού το 1 mg είναι το ένα εκατομμυριοστό του kg.

**Ποιες είναι οι δύο σημαντικές παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν, συγκρίνοντας τις σχετικές αφθονίες των Μ.Μ. που δίνει το Σχήμα 2.2;**

(α) Τα Μ.Μ. της 1ης σειράς, με 2-3 εξαιρέσεις, είναι περισσότερο διαδεδομένα από όλα τα υπόλοιπα Μ.Μ.

(β) Ο σίδηρος είναι το αφθονότερο, με μεγάλη διαφορά, μεταβατικό μέταλλο στον στερεό φλοιό της Γης, ακολουθούμενος από το τιτάνιο και το μαγγάνιο, ενώ το ρήνιο δείχνει να είναι το σπανιότερο. Να σημειωθεί ότι ο σίδηρος, με ποσοστό 5,6 % κατά μάζα, κατέχει τη 2η θέση στα μέταλλα, μετά το αργίλιο, και την 4η στη γενική κατάταξη αφθονίας όλων των στοιχείων στον φλοιό της Γης. Επίσης, ο πυρήνας της Γης, με πάχος ~3500 km, πιστεύεται ότι αποτελείται από μεταλλικό σίδηρο και νικέλιο.

Sc 22	Ti 5600	V 120	Cr 102	Mn 950	Fe 56.300	Co 25	Ni 84	Cu 60	Zn 70
Y 33	Zr 165	Nb 20	Mo 1,2	Tc	Ru 0,001	Rh 0,001	Pd 0,015	Ag 0,075	Cd 0,15
La 39	Hf 3,0	Ta 2,0	W 1,25	Re 0,0007	Os 0,0015	Ir 0,001	Pt 0,005	Au 0,004	Hg 0,085

### Σχήμα 2.2

**Σχετική αφθονία των Μ.Μ. στον φλοιό της Γης σε mg ανά kg γήινου φλοιού, ή αλλιώς σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm).** Ο σίδηρος είναι το κυρίαρχο μεταβατικό στοιχείο στον στερεό φλοιό της Γης, ακολουθούμενος από το τιτάνιο.

### Τι ονομάζουμε μέταλλευμα;

**Μετάλλευμα** είναι ένα πέτρωμα ή ορυκτό από το οποίο μπορεί να παραχθεί (εξαχθεί) οικονομικά ένα μέταλλο ή αμέταλλο. Παραδείγματα μεταλλευμάτων για μεταβατικά μέταλλα: αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) μέταλλευμα του σιδήρου, χαλκοπυρίτης ( $\text{CuFeS}_2$ ) μέταλλευμα του χαλκού, σφαλερίτης ( $\text{ZnS}$ ) μέταλλευμα του ψευδαργύρου.

Σημειώνεται ότι ένα μέταλλο μπορεί να είναι άφθονο στον φλοιό της Γης, αλλά η εξαγωγή του να είναι οικονομικά ασύμφορη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το αργίλιο, το πιο άφθονο μέταλλο στον γήινο φλοιό. Από την πληθώρα των ορυκτών του (κυρίως πυριτικών), η εξαγωγή του αργιλίου συμφέρει οικονομικά μόνο από το μέταλλευμα βωξίτη [ $\text{AlO}(\text{OH})$  και  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ].

### Παράδειγμα 2.1 Αναγραφή χημικών τύπων για ορυκτές πηγές μεταβατικών μετάλλων

Με ποια χημική μορφή είναι πιθανότερο να υπάρχουν στον στερεό φλοιό της Γης τα μεταβατικά μέταλλα, Mn, Cu, La και Os;

#### Απάντηση

Σύμφωνα με τη θέση των στοιχείων στον Π.Π. (Σχήμα 2.1), το μαγγάνιο θα υπάρχει ως οξειδίο ( $\text{MnO}_2$ , πυρολουσίτης), ο χαλκός ως σουλφίδιο ( $\text{Cu}_2\text{S}$ , χαλκοσίνης), το λανθάνιο ως φωσφορικό άλας με άλλα λανθανίδια, π.χ. μοναζίτης, ( $\text{La, Ce, Nd}$ ) $\text{PO}_4$ . Το όσμιο θα υπάρχει ως αυτοφυές.

## 2.2 Πρώτο στάδιο μεταλλουργίας: προκαταρκτική κατεργασία

### Σε τι αποσκοπεί η προκαταρκτική κατεργασία ενός μεταλλεύματος;

Ένα μέταλλευμα, όπως το παίρνουμε από την εξόρυξη, περιέχει ποικίλες ποσότητες οικονομικά άχρηστου υλικού μαζί με το ορυκτό που περιέχει το μεταλλικό στοιχείο. Η απομάκρυνση του άχρηστου ή αλλιώς **στείρου υλικού** αποσκοπεί στην αύξηση της περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε μέταλλο (εμπλουτισμός).

### Ποιες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του χρήσιμου ορυκτού από ένα μέταλλευμα (εμπλουτισμός του μεταλλεύματος);

Ανάλογα με το μέταλλευμα, χρησιμοποιούνται τόσο φυσικές όσο και χημικές μέθοδοι.

#### (Α) Φυσικές μέθοδοι εμπλουτισμού

1. Για βώλους χρυσού, η **έκπλυση** είναι μια απλή φυσική μέθοδος διαχωρισμού βασισμένη στις διαφορές ανάμεσα στην πυκνότητα του χρυσού και των υπολοίπων γαιωδών υλικών. Με καταιονισμό νερού πάνω από μια σκάφη με χρυσοφόρο άμμο, απομακρύνονται εύκολα η άμμος και οι προσμίξεις, αφήνοντας πίσω τους στον πυθμένα της σκάφης τους κόκκους χρυσού που έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα.

2. Μια άλλη φυσική μέθοδος διαχωρισμού στηρίζεται στο διαφορετικό χρώμα που μπορεί να έχει το χρήσιμο ορυκτό από το στείρο υλικό. Η διαλογή γίνεται με τα χέρια και η μέθοδος θεωρείται πρωτόγονη.

3. Ο **μαγνητικός διαχωρισμός**, μια τρίτη φυσική μέθοδος εμπλουτισμού, εφαρμόζεται σε μεταλλεύματα που έχουν μαγνητικές ιδιότητες, όπως π.χ. ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Το ορυκτό αυτό του σιδήρου έλκεται ισχυρά από έναν μαγνήτη και διαχωρίζεται εύκολα από το στείρο υλικό που δεν έλκεται.

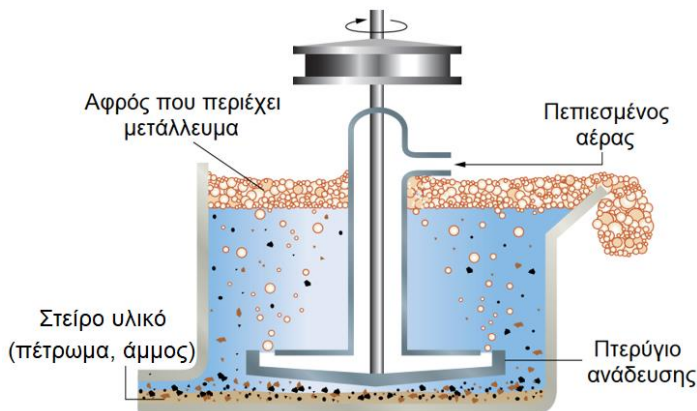
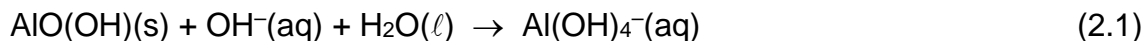
4. Η **επίπλευση**, η πλέον διαδεδομένη φυσική μέθοδος διαχωρισμού ενός ορυκτού από το στείρο υλικό, στηρίζεται στις διαφορές διαβροξιμότητας αυτών από ένα υγρό διάλυμα (Σχ. 2.3). Η διαβροχή στερεών σωματιδίων από το νερό εξαρτάται από τις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων και του νερού. Ορισμένες χημικές ουσίες (ειδικά «λάδια») που ονομάζονται **μέσα επίπλευσης** χρησιμοποιούνται για να επικαλύψουν επιλεκτικά μόνο τα σωματίδια του μεταλλοφόρου ορυκτού, έτσι ώστε αυτά να μη διαβρέχονται από το νερό, δηλαδή να γίνουν υδρόφοβα. Τα σωματίδια του στείρου υλικού (ή προσμίξεις) που έχουν συνήθως ιοντικό χαρακτήρα, λόγω της παρουσίας πυριτικών ανιόντων, είναι υδρόφιλα και περιβάλλονται από τα πολικά μόρια του νερού.

Στη διάρκεια της διεργασίας επίπλευσης, το κονιοποιημένο μέταλλευμα (π.χ. χαλκοπυρίτης,  $\text{CuFeS}_2$ ) αναμιγνύεται με νερό, ένα μέσο επίπλευσης και ένα αφριστικό. Στη συνέχεια, το μίγμα αυτό αναταράσσεται έντονα με εισαγωγή πεπιεσμένου αέρα δημιουργώντας φυσαλίδες. Το υδρόφιλο στείρο υλικό διαβρέχεται από το νερό και καθιζάνει στον πυθμένα του δοχείου επίπλευσης. Τα σωματίδια του μεταλλοφόρου ορυκτού, ως υδρόφοβα που είναι, έλκονται ισχυρότερα προς τις φυσαλίδες αέρα παρά προς το υδατικό διάλυμα και έτσι προσκολλώνται πάνω σε αυτές και ανέρχονται προς την επιφάνεια. Ο αφρός με το προσκολλημένο μέταλλευμα απομακρύνεται από την κορυφή του δοχείου επίπλευσης, ενώ το στείρο υλικό απομακρύνεται από τον πυθμένα.

Με τη μέθοδο επίπλευσης εμπλουτίζονται μεταλλεύματα σουλφιδίων, όπως π.χ. αυτά του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου.

## (B) Χημικές μέθοδοι εμπλουτισμού

1. Ένα κλασικό παράδειγμα χημικής μεθόδου εμπλουτισμού μεταλλεύματος στο μεταλλοφόρο του κλάσμα είναι η μέθοδος Bayer. Η **μέθοδος Bayer** είναι μια χημική διεργασία κατά την οποία από το μέταλλευμα του αργιλίου βωξίτης λαμβάνεται καθαρό οξείδιο του αργιλίου,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Όταν ο βωξίτης αναμιγνύεται με θερμό υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$ , τα επαμφοτερίζοντα ορυκτά του αργιλίου, μαζί με κάποια πυριτικά, διαλύονται στην ισχυρή βάση. Τα ορυκτά του αργιλίου δίνουν το αργιλικό ιόν,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ :

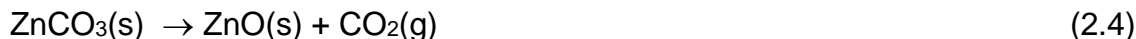
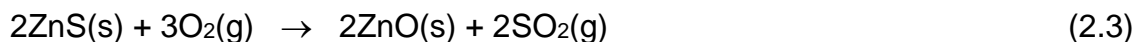


### Σχήμα 2.3

**Διεργασία επίπλευσης για τον εμπλουτισμό ορισμένων μεταλλευμάτων.** Το μέταλλευμα προσκολλάται σε φυσαλίδες αέρα και συμπαρασύρεται με τον αφρό. Το στείρο υλικό καθιζάνει στον πυθμένα της δεξαμενής, από όπου απομακρύνεται.

Οι αδιάλυτες ουσίες (π.χ.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) απομακρύνονται με διήθηση. Με ψύξη του  $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$  καταβυθίζεται  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ενώ τα ευδιάλυτα πυριτικά παραμένουν στο διάλυμα. Στη συνέχεια, το  $\text{Al}(\text{OH})_3$  με πύρωση δίνει καθαρό  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

2. Μετά τον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος (π.χ. με επίπλευση), πιθανόν να χρειάζεται χημική μετατροπή του ορυκτού σε ένωση περισσότερο κατάλληλη για αναγωγή. **Φρύξη** είναι η διεργασία θέρμανσης ενός μεταλλεύματος παρουσία αέρα, προκειμένου να ληφθεί το οξειδίο. Τα σουλφιδικά και ανθρακικά μεταλλεύματα, όπως π.χ. το μέταλλο του ψευδαργύρου που περιέχει το ορυκτό σφαλερίτης,  $\text{ZnS}$ , και το μέταλλο που περιέχει το ορυκτό σμιθσονίτης,  $\text{ZnCO}_3$ , υποβάλλονται σε φρύξη, πριν αναχθούν προς το μέταλλο.



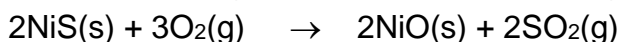
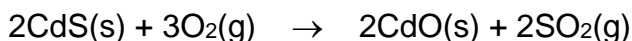
Η διεργασία της φρύξης είναι εξώθερμη, όταν πρόκειται για σουλφιδικό μέταλλο. Από τη στιγμή που το μέταλλο θερμανθεί για να ξεκινήσει η φρύξη, δεν απαιτείται καμιά επιπλέον θέρμανση.

### Παράδειγμα 2.2 Αναγραφή χημικών εξισώσεων για αντιδράσεις φρύξης

Γράψτε τη χημική εξίσωση για τη φρύξη των ορυκτών γρηνοκίτης ( $\text{CdS}$ ) και πεντλανδίτης ( $\text{NiS}$ ).

#### Απάντηση

Οι χημικές εξισώσεις θα είναι ανάλογες εκείνης της φρύξης του σφαλερίτη ( $\text{ZnS}$ ):



## 2.3 Δεύτερο στάδιο μεταλλουργίας: Αναγωγή προς ελεύθερα μέταλλα

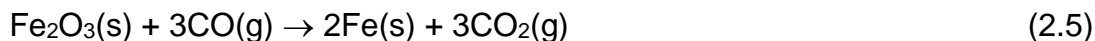
Μετά τον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος, το επόμενο στάδιο της μεταλλουργίας είναι η εξαγωγή του μετάλλου από τις ενώσεις του. Αυτή γίνεται είτε με ηλεκτρολυτική είτε με χημική αναγωγή. Πότε χρησιμοποιείται η ηλεκτρολυτική και πότε η χημική αναγωγή;

Το είδος της αναγωγής εξαρτάται από την ισχύ του ιοντικού δεσμού μεταξύ μεταλλικών κατιόντων και ανιόντων. Όταν ο δεσμός αυτός είναι ισχυρός, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την αναγωγή των κατιόντων προς ελεύθερα μέταλλα. Τους ισχυρότερους ιοντικούς δεσμούς σχηματίζουν τα πλέον δραστικά μέταλλα, π.χ.  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ . Τέτοια μέταλλα λαμβάνονται με ηλεκτρόλυση των άνυδρων τηγμένων χλωριδίων τους. Π.χ. η **μέθοδος Downs** παραγωγής μεταλλικού νατρίου με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριδίου του νατρίου:

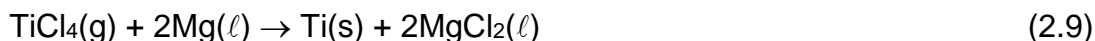
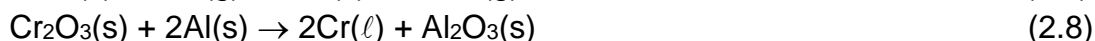


Λιγότερο δραστικά μέταλλα, όπως  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{W}$  κ.λπ., λαμβάνονται με χημική αναγωγή των οξειδίων τους με αναγωγικά μέσα, όπως άνθρακας, υδρογόνο ή κάποιο δραστικότερο μέταλλο ( $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ). Το φθηνότερο χημικό αναγωγικό μέσο είναι το κωκ. **Κωκ** είναι το στερεό υπόλειμμα που απομένει από τον λιθάνθρακα, όταν τα πτητικά συστατικά του έχουν

απομακρυνθεί με θέρμανση απουσία αέρα, πρόκειται δηλαδή για μια μορφή άνθρακα. Το κωκ, οξειδώνεται μερικώς προς CO, το οποίο επίσης αποτελεί εξαιρετικό αναγωγικό μέσο, π.χ.



Παραδείγματα χημικής αναγωγής με άλλα αναγωγικά μέσα είναι:



**Πώς εξάγονται τα μέταλλα χαλκός, άργυρος και υδράργυρος από μεταλλεύματα σουλφιδίων;**

Ο χαλκός, ο άργυρος και ο υδράργυρος, απαντούν συνήθως υπό μορφή ορυκτών σουλφιδίων. Τα σουλφίδια αυτά ανάγονται εύκολα κατά τη φρύξη. Το κιννάβαρι (HgS), για παράδειγμα, παρέχει απευθείας στοιχειακό υδράργυρο, όταν το μέταλλευμα θερμανθεί στους 600°C σε ρεύμα αέρα:



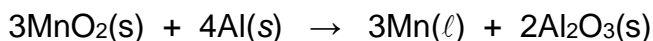
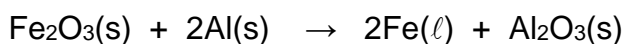
Αυτό συμβαίνει διότι το ενδιάμεσο οξειδίο που σχηματίζεται (HgO) είναι ασταθές στη θερμοκρασία της αντίδρασης και διασπάται προς μεταλλικό υδράργυρο και οξυγόνο. Ανάλογα ισχύουν και για τη φρύξη των σουλφιδίων Cu<sub>2</sub>S και Ag<sub>2</sub>S.

### Παράδειγμα 2.3 Αντιδράσεις αναγωγής προς ελεύθερο μέταλλο

Η **αντίδραση θερμότης** (ή αλουμινοθερμική αντίδραση ή μέθοδος Goldschmidt) είναι μια μεταλλουργική μέθοδος, γνωστή από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, κατά την οποία το μέταλλο παράγεται δι' αναγωγής ενός οξειδίου του από μεταλλικό αργίλιο. Το ποσόν θερμότητας που ελευθερώνεται είναι τεράστιο και στην περίπτωση μετάλλων, όπως ο σίδηρος, παράγεται τηγμένο μέταλλο χρησιμοποιούμενο επιτόπου για συγκολλήσεις (π.χ. σιδηροτροχιών). Γράψτε τις αντίστοιχες χημικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις θερμότης με οξείδιο του σιδήρου(III) και οξείδιο του μαγγανίου(IV).

#### Απάντηση

Το αργίλιο (Al) είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο και, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (2.8) που δόθηκε στη θεωρία, το προϊόν αναγωγής θα είναι το ελεύθερο μέταλλο και οξείδιο του αργιλίου:



## 2.4 Τρίτο στάδιο μεταλλουργίας: καθαρισμός των μετάλλων

Συχνά, τα μέταλλα που λαμβάνονται από αναγωγή περιέχουν προσμίξεις και πρέπει να καθαριστούν (εξευγενιστούν), δηλαδή να απαλλαγούν από τις προσμίξεις, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά κάποιες σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων. Χαρακτηριστικό είναι το



παράδειγμα του χαλκού, του οποίου η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται κατά 15%, όταν περιέχει μόλις 0,03% αρσενικό, και κατά 30%, όταν περιέχει 0,13% φωσφόρο. Είναι προφανές ότι για να χρησιμοποιηθεί ο χαλκός στην κατασκευή ηλεκτροφόρων καλωδίων, οι παραπάνω προσμίξεις πρέπει να απομακρυνθούν, δηλαδή το μέταλλο πρέπει να καθαρισθεί. Βέβαια, ο βαθμός καθαρότητας του μετάλλου εξαρτάται από τον σκοπό για τον οποίο αυτό προορίζεται να χρησιμοποιηθεί. Συνήθως, εφαρμόζονται τέσσερις μέθοδοι καθαρισμού: ο καθαρισμός με απόσταξη, ο χημικός καθαρισμός, ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός και ο καθαρισμός με τη μέθοδο της τηγμένης ζώνης.

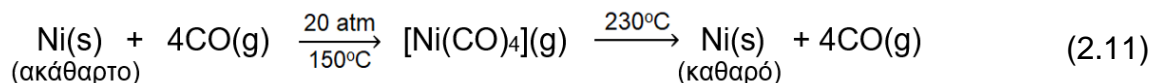
### Τι είναι η μέθοδος της απόσταξης και σε ποια μέταλλα εφαρμόζεται;

Η μέθοδος της απόσταξης, όπως και στον διαχωρισμό και καθαρισμό υγρών ουσιών, στηρίζεται στα διαφορετικά σημεία ζέσεως αυτών. Έτσι, και μέταλλα με σχετικά χαμηλά σημεία ζέσεως, όπως π.χ. ο υδράργυρος (357°C), το κάδμιο (767°C) και ο ψευδάργυρος (907°C), μπορούν να διαχωριστούν από άλλα μέταλλα και να ληφθούν σε καθαρή κατάσταση με κλασματική απόσταξη. Το προς καθαρισμό μέταλλο θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο ζέσεως του. Στη συνέχεια, οι ατμοί του συμπυκνώνονται και προκύπτει το καθαρό μέταλλο. Ο ψευδάργυρος, για παράδειγμα, που λαμβάνεται δι' αναγωγής του ZnO με κωκ, έχει καθαρότητα 99%. Οι προσμίξεις που τον συνοδεύουν είναι το Cd και ο Pb με σ.ζ. 767°C και 1740°C, αντίστοιχα. Άρα, με κλασματική απόσταξη, θα απομακρυνθεί, υπό μορφή ατμού, πρώτα το Cd και μετά ο Zn, ενώ πίσω θα μείνει ως στερεά πρόσμιξη ο Pb.

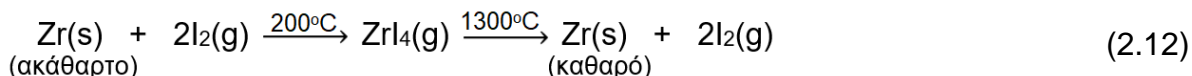
Σημειώνεται πάντως, ότι λόγω του υψηλού κόστους της παραπάνω διαδικασίας, ο ψευδάργυρος σήμερα καθαρίζεται με ηλεκτρόλυση. Συγκεκριμένα, το ZnO που λαμβάνεται από τη φρύξη των μεταλλευμάτων του, διαλύεται σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και το διάλυμα του ZnSO<sub>4</sub> που προκύπτει, υποβάλλεται σε ηλεκτρόλυση.

### Πώς γίνεται ο χημικός καθαρισμός των μετάλλων; Παραδείγματα

Ο χημικός καθαρισμός διαφέρει από την προηγούμενη μέθοδο στο ότι δεν αποστάζουμε το ακάθατο μέταλλο, αλλά μια ένωση που σχηματίζει το ακάθατο μέταλλο με κάποιο ειδικό αντιδραστήριο. Κλασικό είναι το παράδειγμα καθαρισμού του νικελίου με τη μέθοδο Mond. Πάνω από ακάθατο νικέλιο διαβιβάζεται μονοξείδιο του άνθρακα, σε θερμοκρασία 150°C και πίεση 20 atm, οπότε σχηματίζεται το πτητικό τετρακαρβονυλονικέλιο, [Ni(CO)<sub>4</sub>], (σ.ζ. 43°C). Μετά από απόσταξη, το [Ni(CO)<sub>4</sub>] διαχωρίζεται από τις λιγότερο πτητικές προσμίξεις που μένουν στον αποστακτήρα και η λαμβανόμενη καθαρή ένωση υποβάλλεται σε θέρμανση στους 230°C, οπότε διασπάται σε καθαρό νικέλιο (99,8%) και μονοξείδιο του άνθρακα:

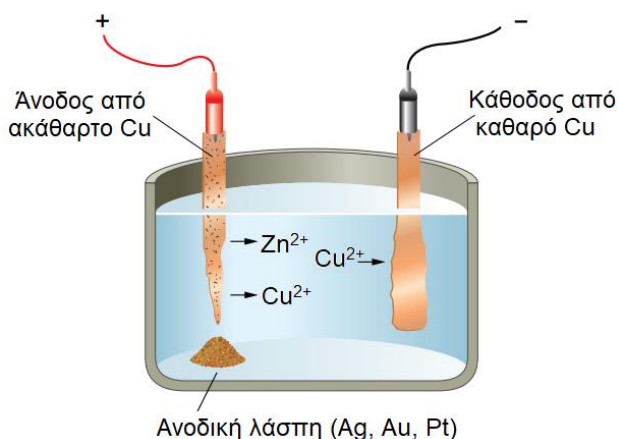


Με ανάλογο τρόπο (μέθοδος των van Arkel–de Boer) καθαρίζουμε και το ζirkόνιο το οποίο χρησιμοποιείται ως επένδυση ράβδων καυσίμου σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το ZrI<sub>4</sub>, που σχηματίζεται από την αντίδραση ακάθαρτου ζirkονίου, με ιώδιο καθαρίζεται με απόσταξη και ακολούθως διασπάται σε καθαρό ζirkόνιο και ιώδιο:



### Πώς γίνεται ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός στο παράδειγμα του χαλκού;

Είδαμε παραπάνω ότι τα πλέον δραστικά μέταλλα (π.χ. αλκαλιμέταλλα) λαμβάνονται με ηλεκτρόλυση των άνουδρων τηγμένων χλωριδίων τους. Η ηλεκτρόλυση όμως χρησιμοποιείται

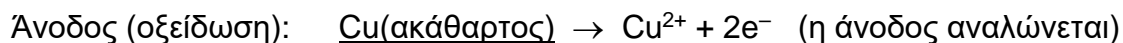


**Σχήμα 2.4**

**Καθαρισμός χαλκού με ηλεκτρόλυση.** Ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  εγκαταλείπουν την άνοδο και αποτίθενται πάνω στην κάθοδο ως μεταλλικός χαλκός. Δραστικά ιόντα, όπως  $\text{Zn}^{2+}$ , παραμένουν στο διάλυμα, ενώ μη δραστικές ουσίες (συμπεριλαμβανομένου και χρυσού) συλλέγονται ως λάσπη κάτω από την άνοδο.

και για τον καθαρισμό ορισμένων μεταβατικών μετάλλων. Για παράδειγμα, ο χαλκός για κατασκευή ηλεκτροφόρων καλωδίων, ο οποίος πρέπει να είναι πολύ καθαρός, καθαρίζεται με ηλεκτρόλυση (Σχ. 2.4). Η ράβδος από ακάθαρμο χαλκό λειτουργεί ως άνοδος, ενώ η ράβδος από καθαρό χαλκό λειτουργεί ως κάθοδος. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι θειικός χαλκός(II),  $\text{CuSO}_4$ .

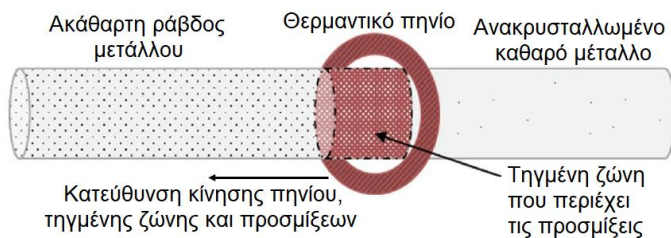
Στη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  εγκαταλείπουν την άνοδο και αποτίθενται πάνω στην κάθοδο. Μέταλλα που είναι λιγότερο δραστικά, όπως χρυσός, άργυρος και λευκόχρυσος, τα οποία συνοδεύουν ως προσμίξεις τον ακάθαρμο χαλκό, σχηματίζουν μια πολύτιμη λάσπη που συγκεντρώνεται στον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού στοιχείου. Μέταλλα που είναι πιο δραστικά από τον χαλκό (π.χ.  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ) παραμένουν ως ιόντα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Σε βιομηχανική κλίμακα, στη θέση των ράβδων χρησιμοποιούνται στην μεν άνοδο φύλλα ακάθαрту χαλκού στην δε κάθοδο φύλλα καθαρού χαλκού. Μετά από περίπου ένα μήνα στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο, οι κάθοδοι από καθαρό χαλκό έχουν μεγαλώσει σε διαστάσεις και απομακρύνονται από το λουτρό του στοιχείου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



**Τι είναι και πώς γίνεται ο καθαρισμός ενός μετάλλου με τη μέθοδο της τηγμένης ζώνης:**

Η **μέθοδος της τηγμένης ζώνης** είναι ένας τρόπος καθαρισμού μετάλλων (και άλλων στερεών), κατά τον οποίον το μέταλλο υπό μορφή ράβδου τήκεται σε μια στενή περιοχή (ζώνη) η οποία μετακινούμενη συνεχώς μεταφέρει τις προσμίξεις έξω από τη ράβδο. Μια ράβδος από το μέταλλο που θέλουμε να καθαρίσουμε, περιβάλλεται από ένα ηλεκτρικό θερμαντικό πηνίο, το οποίο κινείται αργά κατά μήκος της ράβδου (Σχ. 2.5).

Στην υψηλή θερμοκρασία, προκαλείται τήξη του μετάλλου και πρακτικά προκύπτει ένα διάλυμα στο οποίο διαλύτης είναι το τηγμένο μέταλλο και διαλυμένη ουσία είναι οι προσμίξεις. Οι προσμίξεις προτιμούν την υγρή φάση, επειδή η κρυσταλλική δομή τείνει να αποκλείει άτομα, μόρια κ.λπ. που δεν ταιριάζουν στο κρυσταλλικό πλέγμα. Όλες λοιπόν οι προσμίξεις συγκεντρώνονται στην τηγμένη ζώνη η οποία, καθώς μετατοπίζεται αργά από το ένα άκρο της ράβδου στο άλλο, τις συμπαρασύρει μαζί της. Το μέταλλο ανακρυσταλλώνεται, καθώς το θερμαντικό πηνίο απομακρύνεται. Όταν η ράβδος ψυχθεί, αποκόπτεται το άκρο που περιέχει τις προσμίξεις. Επαναλαμβανόμενα περάσματα του θερμαντικού πηνίου παράγουν τελικά μια μεταλλική ράβδο υψηλής καθαρότητας.



**Σχήμα 2.5**  
**Σχηματική παράσταση καθαρισμού ενός μετάλλου με τη μέθοδο της τηγμένης ζώνης.**  
 Οι προσμίξεις συγκεντρώνονται στην τηγμένη (υγρή) ζώνη επειδή δεν ταιριάζουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου. Ακολουθώντας το πηνίο, οι προσμίξεις φθάνουν στο άκρο της ράβδου, το οποίο αποκόπτεται και απομακρύνεται μαζί με τις προσμίξεις.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται, όταν απαιτούνται μέταλλα εξαιρετικής καθαρότητας (>99,999%, ultra-pure metals) για υψηλής τεχνολογίας συστήματα, αλλά και μεταλλοειδή, όπως πυρίτιο και γερμάνιο που προορίζονται για κατασκευή φωτοβολταϊκών κυττάρων. Επίσης, εφαρμόζεται για τον καθαρισμό εκατοντάδων ανόργανων και οργανικών ενώσεων, ιδιαίτερα όταν αυτές θα χρησιμοποιηθούν ως χημικά πρότυπα για τυποποίηση ή βαθμονόμηση οργάνων.

## 2.5 Κράματα

**Τι είναι τα κράματα; Πώς παράγονται και ποιος είναι ο ρόλος τους;**

**Κράμα** ονομάζεται κάθε μεταλλικό στερεό που φτιάχνεται με σύντηξη δύο ή περισσότερων στοιχείων, εκ των οποίων το ένα τουλάχιστον είναι μέταλλο. Τα συστατικά ενός κράματος δεν μπορούν να διαχωριστούν με φυσικές μεθόδους.

Τα κράματα παράγονται συνήθως με σύντηξη των συστατικών τους και κατάλληλη θερμική κατεργασία μετά τη στερεοποίησή τους. Με τη μετατροπή των μετάλλων σε κράματα επιδιώκεται η βελτίωση τόσο των μηχανικών και φυσικών, όσο και των χημικών ιδιοτήτων των μετάλλων. Έτσι, μαλακά μέταλλα μετατρέπονται σε σκληρά, δύστηκτα μέταλλα γίνονται περισσότερο εύτηκτα, ευοξειδωτά μέταλλα μετατρέπονται σε ανοξειδωτά, ευπρόσβλητα από χημικά αντιδραστήρια μεταβάλλονται σε χημικά αδρανή κ.ο.κ. Με κατάλληλη επιλογή των συστατικών και της αναλογίας τους στο κράμα, είναι δυνατή η δημιουργία διαφόρων ειδών κραμάτων, προσαρμοσμένων στις πολυποίκιλες απαιτήσεις της σύγχρονης τεχνολογίας.

**Ποια κράματα ήταν γνωστά κατά την αρχαιότητα; Ποια κράματα θεωρούνται πολύ σημαντικά σήμερα;**

Ο ορείχαλκος (κράμα Cu-Zn), ο μπρούντζος (κράμα Cu-Sn) και ο χάλυβας, κοινώς ασάλι (κράμα Fe-C) ήταν ήδη γνωστά στην αρχαιότητα και μάλιστα πιστεύεται ότι από αυτές τις ανακαλύψεις ξεπήδησε η μεταλλουργία.

Σήμερα, από τα σημαντικότερα κράματα είναι οι **κραματοποιημένοι χάλυβες**, οι οποίοι γενικά ορίζονται ως χάλυβες που περιέχουν σημαντικές ποσότητες και άλλων στοιχείων, εκτός του σιδήρου και του άνθρακα. Τα κυριότερα στοιχεία σε τέτοιους χάλυβες είναι το χρώμιο, το νικέλιο, το μαγγάνιο, το μολυβδένιο, το πυρίτιο, το βολφράμιο, το βανάδιο και το βόριο. Οι κραματοποιημένοι χάλυβες έχουν ένα ευρύ φάσμα ειδικών ιδιοτήτων, όπως σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση, μαγνητισμό, ολκιμότητα κ.λπ.

Διάφορα, συνήθως μη σιδηρούχα κράματα, όπως χαλκού-νικελίου, μπρούντζοι και κράματα αλουμινίου, χρησιμοποιούνται πολύ στη νομισματοκοπία. Για παράδειγμα, στα δίχρωμα κέρματα του ενός και των δύο ευρώ συμμετέχουν δύο κράματα: το κράμα με το ασημί χρώμα (Cu 75%, Ni 25%, ίχνη Mn) και το κράμα με το χρυσαφί χρώμα (Cu 75%, Ni 20%, Zn 5%).

Η μελέτη της σύστασης και της υφής των κραμάτων, η οποία αποτελεί αντικείμενο ειδικής επιστήμης, της **μεταλλογνωσίας**, γίνεται με διάφορες μεθόδους, όπως είναι η θερμική ανάλυση, η μικροσκοπική ανάλυση, η εξέταση με ακτίνες Χ κ.λπ.

## 2.6 Τιτάνιο

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε το 1791 από τον Άγγλο κληρικό, ορυκτολόγο και χημικό William Gregor στο ορυκτό ιλμενίτης,  $\text{FeTiO}_3$ . Ανεξάρτητα από τον Gregor, το τιτάνιο ανακαλύφθηκε το 1795 από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth στο ορυκτό ρουτίλιο,  $\text{TiO}_2$ . Ο Klaproth, χωρίς να γνωρίζει κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα του νέου στοιχείου και προκειμένου να αποφύγει μια άστοχη ονομασία, το ονόμασε τιτάνιο από το όνομα των μυθικών Τιτάνων, παιδιών του Ουρανού και της Γαίας.

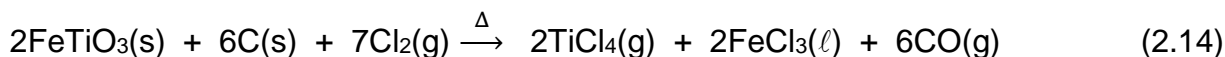
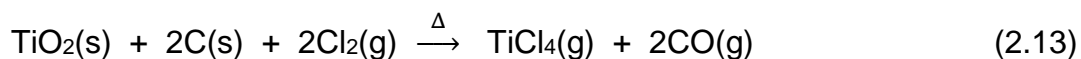
**Πόσο διαδεδομένο είναι το τιτάνιο στον φλοιό της Γης και ποια είναι τα σημαντικότερα ορυκτά από τα οποία λαμβάνεται το τιτάνιο;**

Το τιτάνιο είναι ευρέως διαδεδομένο στον στερεό φλοιό της Γης με ποσοστό ~0,6 % κατά μάζα. Από τα μεταβατικά μέταλλα είναι το δεύτερο σε αφθονία μετά τον σίδηρο (Σχ. 2.2).

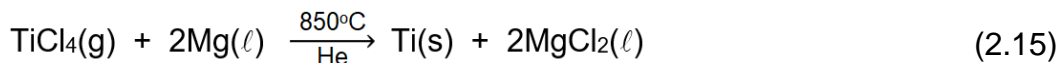
Τα σημαντικότερα ορυκτά και ταυτόχρονα πηγές του τιτανίου είναι το **ρουτίλιο** ( $\text{TiO}_2$ ), που περιέχει 95%  $\text{TiO}_2$  και ο **ιλμενίτης** ( $\text{FeTiO}_3$ ) που περιέχει 50-65%  $\text{TiO}_2$  (Σχ. 2.6)

**Πώς λαμβάνεται το τιτάνιο από τα ορυκτά του, ρουτίλιο και ιλμενίτης;**

Το ρουτίλιο ή ο εμπλουτισμένος σε  $\text{TiO}_2$  ιλμενίτης αναμιγνύονται με κωκ και χλωριώνονται στους 1000°C:



Το αέριο  $\text{TiCl}_4(\text{g})$  συμπυκνώνεται προς υγρό και στη συνέχεια καθαρίζεται με κλασματική απόσταξη. Κατά τη **μέθοδο Kroll**, το  $\text{TiCl}_4$  ανάγεται από υγρό μαγνήσιο στους 800-850°C, σε ειδικούς αντιδραστήρες από ανοξείδωτο χάλυβα και σε ατμόσφαιρα αργού ή ηλίου:



Το σχηματιζόμενο ως παραπροϊόν  $\text{MgCl}_2$ , μετά την απομάκρυνσή του και κατάλληλη επεξεργασία, ηλεκτρολύεται παρέχοντας μεταλλικό μαγνήσιο και χλώριο, στοιχεία που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν στις παραπάνω αντιδράσεις. Το λαμβανόμενο τιτάνιο έχει σπογγώδη μορφή. Για να μετατραπεί σε συμπαγές, επανατήκεται σε ηλεκτρική κάμινο υπό κενό



Ρουτίλιο ( $\text{TiO}_2$ )



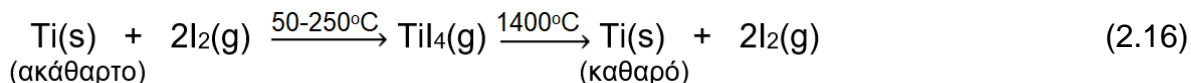
Ιλμενίτης ( $\text{FeTiO}_3$ )

### Σχήμα 2.6

**Τα σημαντικότερα ορυκτά του τιτανίου, ρουτίλιο και ιλμενίτης.** Το ρουτίλιο είναι η πιο κοινή μορφή του  $\text{TiO}_2$ . Σπανιότερες μορφές  $\text{TiO}_2$  είναι ο ανατάσης και ο βρουκίτης. Ο ιλμενίτης είναι πιο διαδεδομένος και εμπορικά σημαντικότερος (κύρια πηγή για  $\text{TiO}_2$ ).

ή μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η παραπάνω διαδικασία είναι δύσκολη και δαπανηρή, με αποτέλεσμα το τιτάνιο να είναι περίπου έξι φορές ακριβότερο από τον ανοξείδωτο χάλυβα. Μια άλλη μέθοδος είναι η ηλεκτρόλυση του  $TiCl_4$  σε τήγμα άλατος αλκαλιμετάλλου, οπότε στην κάθοδο αποτίθεται καθαρό Ti και στην άνοδο ελευθερώνεται  $Cl_2$ .

Χημικά καθαρό τιτάνιο είναι δυνατόν να ληφθεί σε εργαστηριακή κλίμακα με διάσπαση ατμών ιωδιδίου του τιτανίου(IV),  $TiI_4$ , υπό κενό με τη βοήθεια θερμαινόμενου σύρματος. Το ακάθαρτο τιτάνιο θερμαίνεται με ιώδιο στους 50-250°C, οπότε σχηματίζεται  $TiI_4$ . Η παραγόμενη ένωση είναι πτητική και αποχωρίζεται εύκολα από τις μη πτητικές προσμίξεις. Το λαμβανόμενο καθαρό  $TiI_4$  διασπάται θερμαινόμενο στους 1400°C πάνω σε σύρμα βολφραμίου, προς καθαρό τιτάνιο (μέθοδος van Arkel–de Boer, Ενότητα 2.4):



### Ποιες είναι οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες του τιτανίου;

Σε συμπαγή κατάσταση, το τιτάνιο είναι ένα σπλιπνό, αργυρόλευκο και πολύ σκληρό μέταλλο, με σ.τ. 1668°C και σ.ζ. 3287°C. Οι τρεις σημαντικές ιδιότητες που συνδυάζει αυτό το μέταλλο είναι: (i) Μικρή πυκνότητα (4,506 g/cm<sup>3</sup>), οπότε, σε σύγκριση με άλλα μέταλλα ανάλογων μηχανικών ιδιοτήτων, είναι πολύ ελαφρύ. (ii) Εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. (iii) Υψηλή αντοχή στη διάβρωση. Ως προς τις άλλες ιδιότητες, εμφανίζει μικρή σχετικά θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και είναι παραμαγνητικό. Απαντά σε δύο αλλοτροπικές μορφές: την εξαγωνική μεγίστης πυκνότητας ( $\alpha$ -Ti) και τη χωροκεντρωμένη κυβική δομή ( $\beta$ -Ti), η οποία είναι σταθερή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

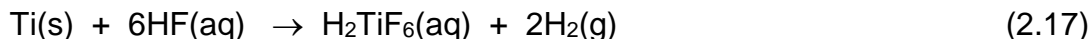
### Ποιες είναι οι σημαντικότερες χημικές ιδιότητες του τιτανίου;

#### Επίδραση αέρα ( $O_2$ ) και υγρασίας ( $H_2O$ )

Το τιτάνιο και τα κράματά του οξειδώνονται αμέσως κατά την έκθεσή τους στον αέρα. Θερμαινόμενο στους 1200°C στον αέρα, το τιτάνιο σχηματίζει οξείδιο του τιτανίου(IV),  $TiO_2$ . Σε λεπτό διαμερισμό είναι πυροφόρο. Ωστόσο, η αντίδρασή του με το νερό και τον αέρα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι βραδεία, επειδή σχηματίζει επιφανειακά ένα στρώμα οξειδίου το οποίο προστατεύει το εσωτερικό του μετάλλου από περαιτέρω οξείδωση (**παθητική προστασία**).

#### Επίδραση οξέων και βάσεων

Το τιτάνιο αντιδρά αργά με πυκνό θειικό οξύ προς  $Ti_2(SO_4)_3$ , με θερμό νιτρικό οξύ προς δυσδιάλυτο ένυδρο οξείδιο  $TiO_2 \cdot xH_2O$ , καθώς και με θερμό και πυκνό υδροχλωρικό οξύ προς σύμπλοκα του Ti(III). Το καλύτερο διαλυτικό μέσο του τιτανίου είναι το υδροφθορικό οξύ:



Το τιτάνιο δεν προσβάλλεται από θερμά διαλύματα ισχυρών βάσεων, ούτε από αραιά ανόργανα οξέα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

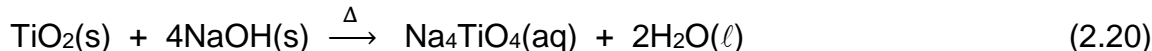
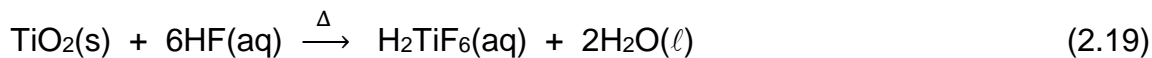
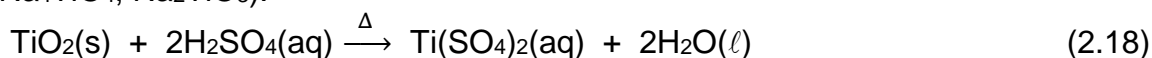
#### Επίδραση άλλων στοιχείων

Σε υψηλές θερμοκρασίες, το τιτάνιο ενώνεται με πολλά αμέταλλα στοιχεία, όπως είναι τα αλογόνα ( $TiX_4$ ), το υδρογόνο ( $TiH_{-2}$ ), το άζωτο (TiN), ο άνθρακας (TiC), το πυρίτιο (TiSi) και το θείο ( $TiS_2$ ). Το νιτρίδιο TiN, το καρβίδιο TiC και τα βοριδία TiB και  $TiB_2$  του τιτανίου είναι στερεά σώματα, με δεσμούς ομοιοπολικού χαρακτήρα. Γι' αυτό είναι ιδιαίτερα σταθερά, σκληρά και πυρίμαχα υλικά.

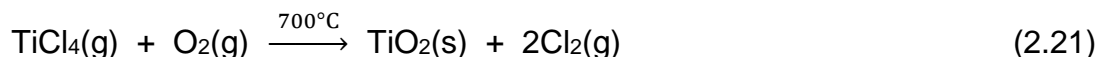
### Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ανόργανες ενώσεις του τιτανίου;

Η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του τιτανίου είναι  $3d^24s^2$ . Στις ενώσεις του, το τιτάνιο απαντά συνήθως με τους αριθμούς οξειδωσης +4, +3 και +2, με σταθερότερη και σημαντικότερη τη βαθμίδα +4. Ο κύριος αριθμός σύνταξης είναι 4 (π.χ.  $TiCl_4$ , τετραεδρική δομή). Οι σπουδαιότερες ενώσεις του  $Ti(IV)$  είναι το οξείδιο του τιτανίου(IV) (ή διοξείδιο του τιτανίου),  $TiO_2$ , και το χλωρίδιο του τιτανίου(IV) (ή τετραχλωρίδιο του τιτανίου),  $TiCl_4$ , ενώ από τις ενώσεις του τιτανίου(III), το χλωρίδιο του τιτανίου(III) (ή τριχλωρίδιο του τιτανίου),  $TiCl_3$ .

**$TiO_2$ :** Είναι ένα λευκό, μαλακό στερεό με σ.τ.  $1843^\circ C$ . Απαντά στη φύση κυρίως υπό τρεις αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες διαφέρουν στο σύστημα κρυστάλλωσης: ρουτίλιο (τετραγωνικό), βρουκίτης (ρομβικό) και ανατάσης (τετραγωνικό). Είναι αδιάλυτο στο νερό, σε αραιά αλκάλια και αραιά οξέα, διαλύεται όμως σε πυκνό και θερμό θειικό οξύ, καθώς και σε υδροφθορικό οξύ. Κατά τη σύντηξή του με υδροξείδια αλκαλιμετάλλων σχηματίζει τιτανικά άλατα (π.χ.  $Na_4TiO_4$ ,  $Na_2TiO_3$ ):

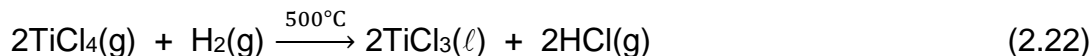


Το  $TiO_2$  παρασκευάζεται με οξείδωση (καύση) καθαρού  $TiCl_4$  που λαμβάνεται από ρουτίλιο ( $TiO_2$ ) ή ιλμενίτη ( $FeTiO_3$ ), σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.13) και (2.14):



**$TiCl_4$ :** Άχρωμο υγρό με σ.ζ.  $136,4^\circ C$  και πυκνότητα  $1,726 \text{ g/cm}^3$ . Όταν εκτίθεται στον αέρα, υδρολύεται από την υγρασία προς  $HCl$ , παράγοντας πυκνούς λευκούς ατμούς με διαπεραστική όξινη οσμή. Η αντίδραση αυτή με νερό είναι βίαιη και εξώθερμη. Ως οξύ κατά Lewis, αντιδρά με βάσεις κατά Lewis παρέχοντας ενώσεις προσθήκης. Το  $TiCl_4$  παρασκευάζεται από ρουτίλιο ή ιλμενίτη κατά τις αντιδράσεις (2.13) και (2.14) και, εναλλακτικά, από χλωρίωση του ιλμενίτη ή άλλων πηγών τιτανίου με στοιχειακό χλώριο. Ο καθαρισμός του γίνεται με κλασματική απόσταξη.

**$TiCl_3$ :** Κατά τη διαβίβαση μίγματος ατμών  $TiCl_4$  και υδρογόνου μέσα από σωλήνα θερμαινόμενο στους  $500^\circ C$  λαμβάνεται το βαθύ ιώδες κρυσταλλικό  $\alpha$ -χλωρίδιο του τιτανίου(III).



Αν η αναγωγή του  $TiCl_4$  γίνει με αλκύλια του αργιλίου σε αδρανή οργανικό διαλύτη σχηματίζεται το καστανόχρωμο επίσης κρυσταλλικό  $\beta$ -χλωρίδιο του τιτανίου(III).

### Ποιες είναι οι σημαντικότερες χρήσεις του τιτανίου και των ενώσεών του;

Το τιτάνιο είναι ελαφρύ, σκληρό και ανθεκτικό σε μηχανικές καταπονήσεις (ακόμα και σε ακραίες θερμοκρασίες), καθώς και στη χημική διάβρωση. Αλλά και τα κράματά του με πολλά άλλα μέταλλα, όπως σίδηρος, χρώμιο, αργίλιο, βανάδιο, μαγγάνιο, μολυβδένιο κ.λπ. συνδυάζουν μοναδικές ιδιότητες αντοχής και σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, γίνεται ευρεία χρήση αυτών σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης, όπως τρυπάνια, ποδήλατα, μπαστούνια του γκολφ, ρολόγια χειρός, φορητοί υπολογιστές, κοσμήματα, κινητά τηλέφωνα κ.λπ. Τέτοια κράματα είναι ιδιαίτερα κατάλληλα στην αεροδιαστημική βιομηχανία για

την κατασκευή κινητήρων, πυραύλων και διαστημικών οχημάτων. Επίσης, χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές, ναυπηγική, στην πετροχημική βιομηχανία, σε μονάδες αφαλάτωσης, χαρτοπολτού, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στη γεωργία.

Το τιτάνιο και ορισμένα κράματά του χρησιμοποιούνται ευρέως και στην ιατρική για την κατασκευή ορθοπεδικών υλικών, τεχνητών αρθρώσεων κ.λπ. Επίσης, στην οδοντιατρική για την κατασκευή εμφυτευμάτων. Η χρήση αυτή στηρίζεται, εκτός των άλλων, και στις ιδιότητες του τιτανίου ότι είναι μη τοξικό, αδρανές και γενικά ανεκτό από τον οργανισμό.

Από τις ενώσεις του τιτανίου, το  $TiO_2$ , με την ονομασία «λευκό του τιτανίου», λόγω της εξαιρετικής λευκότητας, του υψηλού δείκτη διάθλασης, της μεγάλης καλυπτικής ικανότητας και την έλλειψη τοξικότητας που εμφανίζει, είναι η κυρίαρχη λευκή χρωστική ουσία για βαφές, χαρτί, διορθωτικά υγρά (blanco), πλαστικές ύλες, καουτσούκ, οδοντόκρεμες, καλλυντικά (αντιηλιακές κρέμες), οδοντόκρεμες, τρόφιμα και διάφορα άλλα υλικά. Υπολογίζεται ότι το 95% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής ορυκτών τιτανίου προορίζεται κυρίως για την παραγωγή αυτής της λευκής χρωστικής ουσίας.

Το  $TiCl_3$ , μαζί με  $Et_2AlCl$  αποτελεί τον πλέον γνωστό καταλύτη Ziegler-Natta για τον στερεοειδικό πολυμερισμό του προπυλενίου (βιομηχανία πολυμερών). Αλλά και το  $TiCl_4$  βρίσκει εφαρμογή ως καταλύτης σε πολυάριθμες οργανικές συνθέσεις.

Ενώσεις βιομηχανικού ενδιαφέροντος είναι επίσης το καρβίδιο του τιτανίου ( $TiC$ ) και το νιτρίδιο του τιτανίου ( $TiN$ ), δύο πολύ σκληρά υλικά, κατάλληλα για την κατασκευή κοπτικών εργαλείων (τροχοί, τρυπάνια κ.λπ.). Επιπλέον, το  $TiN$ , λόγω της χρυσίζουσας εμφάνισής του, χρησιμοποιείται ως διακοσμητικό. Επειδή είναι μη τοξικό, βρίσκει εφαρμογή και ως εξωτερική επικάλυψη ιατρικών εμφυτευμάτων.

## Οργανομεταλλικές ενώσεις του τιτανίου

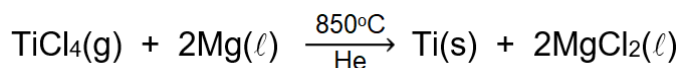
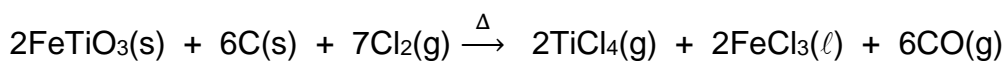
Λόγω του σημαντικού ρόλου των χλωριδίων του τιτανίου ως καταλύτες πολυμερισμού, ένας πολύ μεγάλος αριθμός οργανομεταλλικών ενώσεων του τιτανίου, δηλαδή ενώσεων με δεσμούς  $Ti-C$ , έχει παρασκευαστεί και μελετηθεί εντατικά. Το πλέον γνωστό σύμπλοκο του οργανοτιτανίου είναι το διχλωρίδιο του τιτανοκενίου,  $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2]$ . Σχετικό με αυτό είναι το **αντιδραστήριο Tebbe**,  $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiCH_2ClAl(CH_3)_2]$ , το **αντιδραστήριο Petasis**,  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2]$  και το καρβονυλικό σύμπλοκο  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CO)_2]$ . Το αντιδραστήριο Tebbe χρησιμοποιείται στη μεθυλενίωση καρβονυλικών ενώσεων (μετατροπή της ομάδας  $C=O$  σε  $C=CH_2$ ), ενώ το αντιδραστήριο Petasis για τον μετασχηματισμό καρβονυλικών ομάδων σε τερματικά αλκένια.

### Παράδειγμα 2.4 Υπολογισμός της μάζας του τιτανίου που μπορεί να ληφθεί από ορισμένη ποσότητα του ορυκτού ιλμενίτη

Κατά την αντίδραση του ιλμενίτη με κωκ παρουσία χλωρίου, παράγεται χλωρίδιο του τιτανίου(IV), χλωρίδιο του σιδήρου(III) και μονοξείδιο του άνθρακα. Μετά από απόσταξη, το χλωρίδιο του τιτανίου(IV) ανάγεται, σε υψηλή θερμοκρασία, από μεταλλικό μαγνήσιο προς τιτάνιο και χλωρίδιο του μαγνησίου (μέθοδος Kroll). Έστω ότι η πρώτη αντίδραση έχει απόδοση 94,0%, και η δεύτερη 83,0% και ότι τα άλλα αντιδρώντα, εκτός του ιλμενίτη και του χλωριδίου του τιτανίου(IV), είναι σε περίσσεια. Πόσα kg τιτανίου μπορούν παραχθούν από 8,75 τόνους ιλμενίτη;

#### Απάντηση

Οι ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για την παραγωγή τιτανίου από ιλμενίτη έχουν δοθεί πιο πάνω και είναι οι (2.14) και (2.15):



Από τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων και τα δεδομένα του προβλήματος, συμπεραίνουμε ότι

1 mol FeTiO<sub>3</sub> δίνει 1 mol TiCl<sub>4</sub> (στην πράξη 0,940 mol TiCl<sub>4</sub>) και

1 mol TiCl<sub>4</sub> δίνει 1 mol Ti (στην πράξη 0,830 mol Ti)

Άρα, 1 mol FeTiO<sub>3</sub> δίνει 0,940 × 0,830 = 0,780 mol Ti

1 mol FeTiO<sub>3</sub> ζυγίζει 151,73 g και 1 mol Ti ζυγίζει 47,88 g

Έτσι, έχουμε την αναλογία: 151,73 g FeTiO<sub>3</sub> δίνουν 0,780 mol × 47,88 g/mol Ti = 37,36 g Ti

8,75 τόνοι (= 8,75 × 10<sup>3</sup> kg) δίνουν x g Ti

οπότε,  $x = 37,36 \text{ g} (8,75 \times 10^3 \text{ kg}) / 151,73 \text{ g} = 2,15 \times 10^3 \text{ kg}$  τιτανίου (ή 2,15 τόνοι Ti)

## 2.7 Σίδηρος

Αρχαιολογικά ευρήματα δείχνουν ότι ο σίδηρος είναι γνωστός στον άνθρωπο εδώ και τουλάχιστον 5000 χρόνια. Σίδηρος έχει βρεθεί σε πολλές αρχαίες πόλεις της Αιγύπτου, όπως και στη Μεγάλη Πυραμίδα της Γκίζας, που κατασκευάστηκε γύρω στο 2900 π.Χ. Ως εφευρέτες του μεταλλικού σιδήρου από σιδηρομεταλλεύματα θεωρούνται οι Χετταίοι, ένας από τους κυρίαρχους λαούς της Εγγύς Ανατολής κατά τη 2η π.Χ. χιλιετία. Βέβαιο είναι επίσης ότι στην Ινδία και στην Κίνα είχαν εφευρεθεί η υψικάμινος και ο χυτοσίδηρος πολύ πριν αυτά ανακαλυφθούν στον Δυτικό Κόσμο. Αν και η Εποχή του Σιδήρου θεωρείται ότι αρχίζει περί το 1200 π.Χ., η υπεροχή της χρήσης του σιδήρου έναντι των άλλων μετάλλων και κραμάτων (κυρίως του χαλκού) δεν πραγματοποιήθηκε παρά μόνο κατά την περίοδο των Μέσων Ευρωπαϊκών Χρόνων, οπότε το μέταλλο αυτό χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή τηλεβόλων. Με τη χρήση του κωκ ως αναγωγικού μέσου στην παραγωγή του σιδήρου, ξεκίνησε στην Αγγλία, το 1735, η λειτουργία της πρώτης υψικάμινου. Το 1742, παρασκευάστηκε για πρώτη φορά χάλυβας, για να ξεκινήσει στις αρχές του 19ου αιώνα η επανάσταση στη χαλυβουργία.

**Πόσο διαδεδομένος είναι ο σίδηρος στον φλοιό της Γης και ποια είναι τα σημαντικότερα ορυκτά από τα οποία λαμβάνεται ο σίδηρος;**

Ο σίδηρος είναι το πρώτο σε αφθονία μεταβατικό μέταλλο στον στερεό φλοιό της Γης με ποσοστό 4,7 % κατά μάζα και το τέταρτο στο σύνολο των χημικών στοιχείων. Όμως, σε πολύ μεγάλη αναλογία πιστεύεται ότι υπάρχει στον πυρήνα της Γης. Στη φύση απαντά σχεδόν πάντα υπό μορφή ενώσεων και μόνο στους μετεωρίτες βρίσκεται ως αυτοφυής.

Από τα περίπου 400 γνωστά ορυκτά του σιδήρου τα σημαντικότερα είναι ο αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ο λειμωνίτης [FeO(OH)·nH<sub>2</sub>O], ο μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ο σιδηρίτης (FeCO<sub>3</sub>), ο σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>), και ο χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>). Ο σιδηροπυρίτης, αν και είναι το πλέον διαδεδομένο ορυκτό του σιδήρου, δεν προσφέρεται για την παραγωγή σιδήρου, λόγω της παρουσίας του θείου, το οποίο ακόμη και σε ίχνη κάνει τον χάλυβα εύθραυστο. Καταλληλότερα για την παραγωγή σιδήρου είναι τα οξειδία του σιδήρου, κυρίως ο **αιματίτης** που περιέχει 40-65% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ο **μαγνητίτης** που περιέχει 45-70% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Σχ. 2.7).





Αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



Μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

### Σχήμα 2.7

**Αιματίτης και μαγνητίτης, τα σημαντικότερα ορυκτά του σιδήρου.** Ο αιματίτης πήρε το όνομά του από τις φλέβες αιματέρυθρης απόχρωσης που τον διακρίνουν και ο μαγνητίτης, λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων του.

#### Πώς παράγεται ο σίδηρος;

Ο σίδηρος παράγεται κυρίως σε υψικάμινους δι' αναγωγής των οξειδίων του με άνθρακα (κωκ). **Υψικάμιнос** είναι μια κάμιнос ειδικής κατασκευής, κατάλληλη για τη διάσπαση και την αναγωγή κυρίως των ορυκτών του σιδήρου με σκοπό την παραγωγή χυτοσιδήρου. Η υψικάμιнос χρησιμοποιείται για την παραγωγή και άλλων μετάλλων, όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός.

#### Πώς λειτουργεί η υψικάμιнос;

Η υψικάμιнос τροφοδοτείται από το άνω μέρος της με σιδηρομετάλλευμα, κατάλληλα θρυμματισμένο, με κωκ και με ένα συλλίπασμα (συνήθως ασβεστόλιθο). Από τα ανοίγματα που είναι κυκλικά διατεταγμένα στη βάση της, διοχετεύεται υπό πίεση ξηρός αέρας θερμοκρασίας 600-800°C. Στο κατώτερο τμήμα της υψικάμινου συλλέγεται ο χυτοσίδηρος σε ρευστή κατάσταση. Επάνω στο χυτοσίδηρο επιπλέει η σκουριά που προέρχεται από τις προσμίξεις του ορυκτού και από το συλλίπασμα (Σχ. 2.8).

#### Ποιες είναι συνοπτικά οι φυσικοχημικές διεργασίες που επιτελούνται εντός της υψικάμινου και οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή του χυτοσιδήρου;

Στις διάφορες περιοχές της υψικάμινου επιτελούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις. Στο Σχήμα 2.8, φαίνονται και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες στις οποίες αυτές λαμβάνουν χώρα:

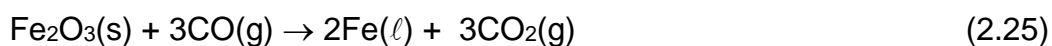
1. Το οξυγόνο του θερμού αέρα αντιδρά με το κωκ και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα:



2. Το κωκ αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και σχηματίζει μονοξείδιο του άνθρακα:



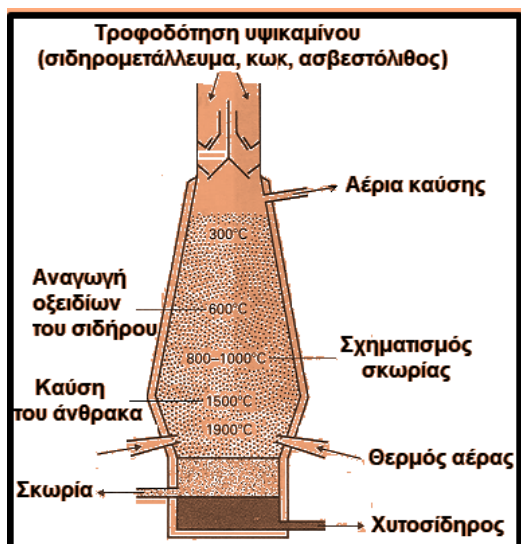
3. Το μονοξείδιο του άνθρακα ανάγει τα οξείδια του σιδήρου προς σίδηρο:



Ο παραγόμενος ακατέργαστος σίδηρος (χυτοσίδηρος, κοινώς μαντέμι) συγκεντρώνεται σε τηγμένη μορφή στον πυθμένα της υψικάμινου από όπου απομακρύνεται.

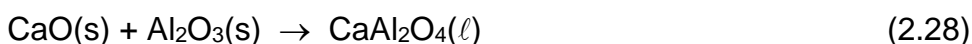
4. Το συλλίπασμα, CaCO<sub>3</sub>, που προστίθεται για τη δέσμευση των προσμίξεων, διασπάται προς CaO και CO<sub>2</sub>. Το CaO, ως βασικό οξείδιο, αντιδρά με τα όξινα οξείδια των προσμίξεων (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και σχηματίζει τη σκουριά ή σκωρία (CaSiO<sub>3</sub> και CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):





**Σχήμα 2.8**

**Σχηματική παράσταση υψικάμινου για την παραγωγή σιδήρου.** Μια υψικάμινος είναι κατασκευασμένη από χαλύβδινο μανδύα, επενδεδυμένο εσωτερικά με πυρίμαχους πλίνθους που αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες. Έχει ύψος 20-35 m, διάμετρο εστίας 6-14 m και μπορεί να παράγει, με συνεχή λειτουργία, από 1000 έως 10.000 t χυτοσίδηρο ημερησίως. Στο σχήμα βλέπουμε τις διάφορες θερμοκρασίες που επικρατούν στο εσωτερικό της υψικάμινου, καθώς και τις αντίστοιχες χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα.



Η σκουριά, ως ελαφρύτερη, επιπλέει πάνω στον τηγμένο σίδηρο και τον προστατεύει από την οξειδωση που μπορεί να υποστεί από το οξυγόνο του υπερκείμενου αέρα.

**5.** Τα αέρια της καύσης (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) απομακρύνονται από ξεχωριστή έξοδο στο άνω μέρος της υψικάμινου.

Υπολογίζεται ότι για να παραχθεί 1 t σιδήρου απαιτούνται περίπου 2 t σιδηρομεταλλεύματος, 1 t κωκ, 0,5 t συλλίπασμα και 5,5 t αέρα.

**Ποια είναι τα μειονεκτήματα του παραγόμενου στην υψικάμινο χυτοσίδηρου;**

Ο χυτοσίδηρος που λαμβάνεται από την υψικάμινο περιέχει διάφορες προσμίξεις, όπως άνθρακα, πυρίτιο, φωσφόρο, θείο, μαγγάνιο, με σημαντικότερη τον άνθρακα (3-4%). Οι προσμίξεις καθιστούν τον χυτοσίδηρο σκληρό και εύθραστο. Επίσης, δεν επιδέχεται σφυρηλάτιση ή συγκόλληση και εμφανίζει μικρή αντοχή στις τάσεις. Συνεπώς, σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές κρίνεται ακατάλληλος.

**Τι είναι ο σφυρήλατος σίδηρος και πώς λαμβάνεται;**

Για να βελτιώσουμε τις ιδιότητες του χυτοσίδηρου πρέπει να απομακρύνουμε τις προσμίξεις που τον συνοδεύουν. Για τον σκοπό αυτό, ο χυτοσίδηρος θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μαζί με αιματίτη και ασβεστόλιθο μέσα σε ειδικούς φούρνους. Το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οξειδώνει τον άνθρακα του χυτοσίδηρου προς CO το οποίο καίγεται και απομακρύνεται ως CO<sub>2</sub>, ενώ οι άλλες προσμίξεις, μετά από μια σειρά αντιδράσεων, σχηματίζουν σκουριά και αποχωρίζονται από τον σίδηρο. Έτσι, προκύπτει ο **σφυρήλατος σίδηρος**, οποίος περιέχει περίπου 0,2% άνθρακα και λιγότερο από 0,5% συνολικά από τις υπόλοιπες προσμίξεις. Είναι ελατός, ευκατέρναστος, λιγότερο εύθραυστος από τον χυτοσίδηρο, ανθεκτικός στη διάβρωση και σφυρηλατίσιμος. Σήμερα, ο σφυρήλατος σίδηρος βρίσκει περιορισμένη εφαρμογή, αντικαθιστάμενος από τους μαλακούς χάλυβες.

### Τι είναι οι χάλυβες και ποια είναι τα σημαντικότερα είδη χαλύβων;

Ο **κοινός χάλυβας** (αλλιώς **ασάλι**) είναι κράμα σιδήρου–άνθρακα που περιέχει (κατά μάζα) λιγότερο από 2,0% άνθρακα, λιγότερο από 1,0% μαγγάνιο και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου, φωσφόρου, θείου και οξυγόνου. Οι χάλυβες μπορούν να ταξινομηθούν βάσει διαφόρων κριτηρίων, π.χ. ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής, την περιεκτικότητα σε άνθρακα ή τη σύνθεση και τη δομή. Με κριτήριο τη χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες, διακρίνουμε, πέραν του κοινού χάλυβα, και τους **χάλυβες κραμάτων**, όπως είναι οι ανοξειδωτοί χάλυβες και οι χάλυβες εργαλείων.

Ο **ανοξειδωτός χάλυβας** είναι κράμα σιδήρου–άνθρακα–χρωμίου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο 10,5%. Το χρώμιο δημιουργεί ένα πολύ λεπτό στρώμα από οξείδιο του χρωμίου(III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), το οποίο προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από την οξείδωση και γενικά τη διάβρωση. Εκτός από Cr, οι ανοξειδωτοί χάλυβες μπορεί να περιέχουν και άλλα κραματικά μέταλλα, όπως V, Mn, Co, Ni, Mo, κ.λπ.

Συγκρινόμενοι με τους κοινούς χάλυβες, οι ανοξειδωτοί χάλυβες, εκτός από την πολύ υψηλότερη αντοχή στην διάβρωση, παρουσιάζουν επιπλέον και υψηλότερη μηχανική αντοχή. Ωστόσο, είναι πιο σκληροί από τους κοινούς χάλυβες και γι' αυτό πιο **δυσκατέργαστοι**. Οι ανοξειδωτοί χάλυβες παρουσιάζουν επίσης χαμηλή θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τους κοινούς χάλυβες.

Οι **χάλυβες εργαλείων** είναι χάλυβες που περιέχουν διάφορες ποσότητες κραματικών μετάλλων, όπως W, Mo, Co και V και είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για την κατασκευή εργαλείων. Η καταλληλότητά τους προέρχεται από την εξαιρετική τους σκληρότητα, την αντοχή τους στην τριβή και την παραμόρφωση, καθώς και στην ικανότητά τους να μη φθείρεται η κοπτική άκρη σε υψηλές θερμοκρασίες.

### Πώς παράγεται ο κοινός χάλυβας;

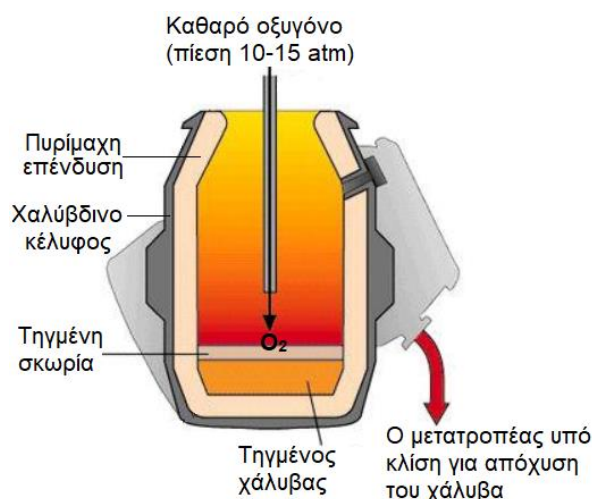
Ο **κοινός χάλυβας** παράγεται σήμερα με τις ακόλουθες βασικές μεθόδους, εκ των οποίων η πρώτη είναι η πλέον διαδεδομένη και αποτελεσματική, δεδομένου ότι περίπου το 67% του ακατέργαστου χάλυβα στον κόσμο παράγεται με αυτή τη μέθοδο.

1. Μετατροπή σε χάλυβα του χυτοσιδήρου που λαμβάνεται από την υψικάμινο (βλ. παραπάνω) μέσα σε μετατροπέα με εμφύσηση οξυγόνου.
2. Άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (δηλαδή αναγωγή σε στερεά κατάσταση) εντός ειδικής καμίνου προς παραγωγή σπογγώδους σιδήρου και τη μετατροπή αυτού σε χάλυβα μέσα σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου.
3. Ανάτηξη παλαιοσιδήρου (scrap) σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου.

### Πώς περιγράφεται συνοπτικά η διεργασία μετατροπής του χυτοσιδήρου σε χάλυβα μέσα στον βασικό μετροπέα οξυγόνου;

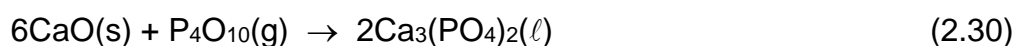
Ο **βασικός μετατροπέας οξυγόνου** είναι μία κάμινος μέσα στην οποία το τήγμα χυτοσιδήρου που λαμβάνεται από την υψικάμινο μετατρέπεται σε χάλυβα, λόγω οξειδώσεως των προσμίξεων από καθαρό οξυγόνο, το οποίο διοχετεύεται υπό πίεση στην επιφάνεια του τήγματος (Σχ. 2.9). Γενικά, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στον μετατροπέα είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει διάφορα στάδια και λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα στα όρια μεταξύ των διαφόρων φάσεων (αέριο-μέταλλο, σκουριά-αέριο, σκουριά-μέταλλο).

Η μέθοδος χρησιμοποιεί ως καύσιμο τις προσμίξεις Mn, P, Si, C και S του χυτοσιδήρου, οι οποίες αντιδρούν εξώθερμα με το οξυγόνο και σχηματίζουν οξείδια. Τα αέρια οξείδια  $\text{CO}_2$  και  $\text{SO}_2$  απομακρύνονται από το άνω μέρος του μετατροπέα. Τα όξινα οξείδια  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  και  $\text{SiO}_2$  αντιδρούν με το βασικό συλλίπασμα CaO παρέχοντας τα αντίστοιχα άλατα, τα οποία απομακρύνονται υπό μορφή σκουριάς:



## Σχήμα 2.9

**Σχηματική παράσταση βασικού μετατροπέα οξυγόνου.** Πρόκειται για ένα ειδικό χάλυβινο κυλινδρικό δοχείο διαμέτρου περίπου 8 m και ύψους περίπου 11 m, με εσωτερική πυρίμαχη επένδυση (π.χ. μαγνησίτης,  $MgCO_3$ ). Από το άνω μέρος του μετατροπέα γίνεται η προσθήκη του οξυγόνου, του συλλιπάσματος και η έξοδος των καυσαερίων. Η τυπική χωρητικότητα ενός μετατροπέα είναι 250-400 t. Κάθε κύκλος παραγωγής διαρκεί 30-45 min και μπορεί να αποδώσει 30-360 t χάλυβα.



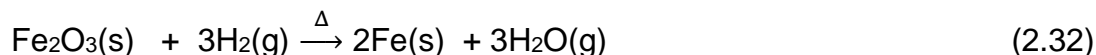
Αν το  $MnO$  αποτελεί κύρια πρόσμιξη, τότε προσθέτουμε ένα όξινο συλλίπασμα, όπως το  $SiO_2$  (άμμος):



Από αυτόν τον πρωτογενή χάλυβα, με προσθήκη διαφόρων μετάλλων, λαμβάνουμε τους χάλυβες κραμάτων με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που προαναφέραμε.

### Πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε χημικώς καθαρό σίδηρο;

Με θερμική διάσπαση οξαλικού, ανθρακικού ή νιτρικού σιδήρου(II) λαμβάνουμε καθαρό οξείδιο του σιδήρου(III),  $Fe_2O_3$ , το οποίο στη συνέχεια ανάγουμε με υδρογόνο σε θερμοκρασία 400-700°C:



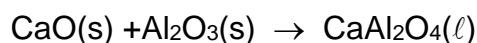
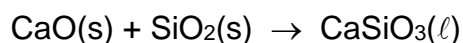
Καθαρό σίδηρο μπορούμε επίσης να παρασκευάσουμε ηλεκτρολύοντας υδατικά διαλύματα αλάτων του σιδήρου ή με πυρόλυση του πεντακαρβονυλίου του σιδήρου,  $[Fe(CO)_5]$ .

### Παράδειγμα 2.5 Υπολογισμός της μάζας προϊόντων της υψικάμινου

Σε μια διαδικασία παραγωγής σιδήρου σε υψικάμινο, χρησιμοποιείται αιματίτης ο οποίος έστω ότι περιέχει ως μοναδικές προσμίξεις  $SiO_2$  και  $Al_2O_3$  σε ποσοστά 3,05% και 2,08% κατά μάζα, αντίστοιχα. Ως συλλίπασμα προστίθεται  $CaCO_3$  σε επαρκή ποσότητα. Να υπολογισθεί η μάζα του σιδήρου και της σκουριάς που παράγεται ανά kg μεταλλεύματος.

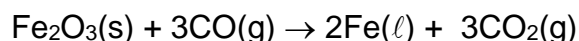
### Απάντηση

Το  $CaO$  που προκύπτει από τη θερμική διάσπαση του  $CaCO_3$  αντιδρά με τις προσμίξεις ως εξής:



Τα δύο αυτά προϊόντα αποτελούν τη σκουριά.

Η συνολική αντίδραση αναγωγής του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  του αιματίτη είναι:



Σύμφωνα με τα δεδομένα, σε 1000 g αιματίτη περιέχονται 30,5 g  $\text{SiO}_2$ , 20,8 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ενώ το υπόλοιπο (948,7 g) είναι καθαρό  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Οι γραμμομοριακές μάζες (g/mol) των ενώσεων που υπεισέρχονται στους υπολογισμούς είναι:

$\text{SiO}_2$ : 60,08	$\text{CaSiO}_3$ 116,16	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 101,96
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 158,04	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 159,69	Fe 55,845

Με απλή μέθοδο των τριών, βρίσκουμε:

Από την πρώτη αντίδραση: Μάζα  $\text{CaSiO}_3 = (116,16 \text{ g} \times 30,5 \text{ g}) : 60,08 \text{ g} = 58,0 \text{ g}$

Από τη δεύτερη αντίδραση: Μάζα  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 = (158,04 \text{ g} \times 20,8 \text{ g}) : 101,96 \text{ g} = 32,2 \text{ g}$

Άρα, η μάζα της σκουριάς είναι:  $58,0 \text{ g} + 32,2 \text{ g} = 90,2 \text{ g}$ .

Η μάζα του παραγόμενου σιδήρου είναι: Μάζα Fe =  $(159,69 \text{ g} \times 948,7 \text{ g}) : 159,69 \text{ g} = 663,5 \text{ g}$

### Ποιες είναι οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες του σιδήρου;

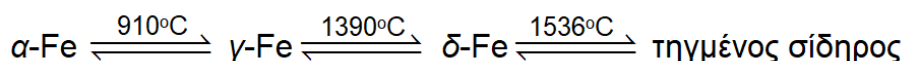
Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα λαμπερό, αργυρόλευκο μέταλλο, αρκετά μαλακό, ελατό και όλκιμο, με σιδηρομαγνητικές ιδιότητες. Έχει σ.τ.  $1536^\circ\text{C}$ , σ.ζ. περίπου  $3000^\circ\text{C}$  και πυκνότητα  $7,86 \text{ g/cm}^3$ . Σε σχέση με τον χαλκό ή το αργίλιο, είναι λιγότερο καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητά του μειώνεται σημαντικά από την παρουσία προσμίξεων ή αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Απαντά σε τρεις πραγματικές αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες διαφέρουν στην κατασκευή του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου είναι οι εξής:

**δέλτα σιδήρος ( $\delta\text{-Fe}$ ):** Είναι η σταθερή μορφή του σιδήρου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των  $1390^\circ\text{C}$ . Κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα.

**γάμα σιδήρος ( $\gamma\text{-Fe}$ ):** Κάτω από τη θερμοκρασία των  $1390^\circ\text{C}$ , ο  $\delta\text{-Fe}$  μεταπίπτει σε  $\gamma\text{-Fe}$  που κρυσταλλώνεται στο κυβικό ολοεδρικά κεντρωμένο σύστημα και είναι παραμαγνητικός. Η ικανότητά του  $\gamma\text{-Fe}$  να σχηματίζει στερεά διαλύματα με τον άνθρακα είναι σημαντική στην παραγωγή χάλυβα.

**άλφα σιδήρος ( $\alpha\text{-Fe}$ ):** Στους  $910^\circ\text{C}$ , ο  $\gamma\text{-Fe}$  μεταπίπτει στον παραμαγνητικό  $\alpha\text{-Fe}$  που κρυσταλλώνεται, όπως ο  $\delta\text{-Fe}$ , στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα. Κάτω από τους  $773^\circ\text{C}$  (σημείο Curie), ο  $\alpha\text{-Fe}$  γίνεται σιδηρομαγνητικός (δηλαδή ικανός να είναι μαγνητισμένος μόνιμα). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ορισμένη μεταβολή στην ηλεκτρονική δομή του σιδήρου, αλλά όχι στην κρυσταλλική του δομή. Πάνω από τους  $773^\circ\text{C}$ , ο  $\alpha\text{-Fe}$  χάνει εντελώς τον μαγνητισμό του. Σημειώνουμε ότι ο χημικά καθαρός σίδηρος δεν μπορεί να αποκτήσει μόνιμη μαγνήτιση.

Σχηματικά, οι παραπάνω μετατροπές παριστάνονται ως εξής:

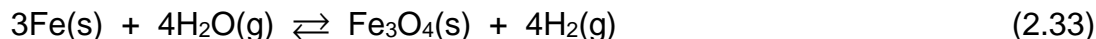


### Ποιες είναι οι σημαντικότερες χημικές ιδιότητες του σιδήρου;

#### Επίδραση αέρα ( $\text{O}_2$ ) και υγρασίας ( $\text{H}_2\text{O}$ )

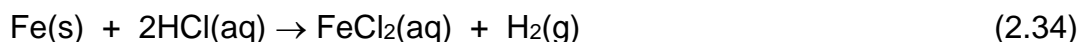
Το καθαρό οξυγόνο και ο απολύτως ξηρός αέρας δεν έχουν καμιά επίδραση πάνω στον σίδηρο σε συνηθισμένη θερμοκρασία, εκτός αν αυτός είναι σε μορφή λεπτής σκόνης, οπότε αναφλέγεται αυθόρμητα (πυροφόρος σίδηρος). Σε κατάσταση ερυθροπύρωσης καίγεται από το οξυγόνο προς μαγνητίτη,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Στον αέρα, παρουσία υγρασίας, οξειδώνεται προς ένυδρο οξειδίο του σιδήρου,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , γνωστό ως σκουριά (σκωρία). Το στρώμα σκουριάς δεν προστατεύει τον σίδηρο από παραπέρα οξειδωση, επειδή αποκολλάται εκθέτοντας το

εσωτερικό του μετάλλου σε νέα οξειδωση. Το μέταλλο αντιδρά με υδρατμούς σχηματίζοντας  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



### Επίδραση οξέων και βάσεων

Μη οξειδωτικά οξέα, όπως το υδροχλωρικό ή το αραιό θειικό οξύ, απουσία αέρα, οξειδώνουν τον σίδηρο προς δισθενή ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ελευθερώνοντας υδρογόνο:



Παρουσία αέρα ή όταν χρησιμοποιείται αραιό και θερμό νιτρικό οξύ, μέρος του σιδήρου οξειδώνεται προς τρισθενή σίδηρο ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Με πυκνό νιτρικό οξύ, πυκνό θειικό οξύ ή άλλα ισχυρά οξειδωτικά μέσα παράγεται  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , το οποίο ενσωματώνεται στην επιφάνεια του μετάλλου και το προστατεύει από περαιτέρω οξείδωση (**παθητική προστασία**).

Σε θερμοκρασία δωματίου, αραιά διαλύματα ισχυρών βάσεων δεν επιδρούν αισθητά πάνω στον σίδηρο. Όμως, ο σίδηρος προσβάλλεται από ζέοντα πυκνά διαλύματα  $\text{NaOH}$  σχηματίζοντας σιδηρικά άλατα του δισθενούς σιδήρου, π.χ.  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ .

### Επίδραση άλλων στοιχείων

Ο σίδηρος αντιδρά με αλογόνα, με ήπια θέρμανση, παρέχοντας  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  και  $\text{FeI}_2$ , ενώ όταν θερμανθεί υπό μορφή σκόνης με θείο σχηματίζει  $\text{FeS}$ . Ο σίδηρος αντιδρά, υπό ορισμένες συνθήκες, και με αρκετά άλλα αμέταλλα, όπως φωσφόρο, βόριο, πυρίτιο και άνθρακα σχηματίζοντας καρβίδια. Ο σχηματισμός καρβιδίων του σιδήρου, όπως ο σεμεντίτης,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , είναι καθοριστικός στη βιομηχανία του χάλυβα.

### Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ανόργανες ενώσεις του σιδήρου;

Η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του σιδήρου είναι  $3d^64s^2$ . Στις ενώσεις του, ο σίδηρος απαντά συνήθως με τους αριθμούς οξειδωσης +2 και +3. Βέβαια, υπάρχουν και ορισμένες ενώσεις, στις οποίες ο σίδηρος έχει αριθμό οξειδωσης +6, όπως π.χ. το τετραεδρικό παραμαγνητικό ιόν  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Τέλος, υπάρχουν και ενώσεις στις οποίες ο σίδηρος εμφανίζεται με τους αριθμούς οξειδωσης -2, -1, 0, +4 και +5. Οι πολύ χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες -2, -1 και 0 απαντώνται σε οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου, όπως τα καρβονυλικά άλατα  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$  και το ουδέτερο  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , αντίστοιχα.

Οι σπουδαιότερες ενώσεις του  $\text{Fe(II)}$  και  $\text{Fe(III)}$  είναι τα αλογονίδια  $\text{FeX}_2$ ,  $\text{FeX}_3$ , τα οξείδια  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $=\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), τα υδροξείδια  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  και  $\text{FeO}(\text{OH})$ , καθώς και τα άλατα  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ,  $\text{FeS}$  κ.λπ.

Το  $\text{FeCl}_2$  είδαμε ότι σχηματίζεται κατά τη διάλυση του σιδήρου σε υδροχλωρικό οξύ (Εξ. 2.34). Διαβιβάζοντας  $\text{Cl}_2(\text{g})$  μέσα από υδατικό διάλυμα  $\text{FeCl}_2$  λαμβάνουμε  $\text{FeCl}_3$ .

Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  απαντά σε τρεις αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες διαφέρουν στις μαγνητικές ιδιότητες και στο σύστημα κρυστάλλωσης:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (αντισιδηρομαγνητικό, ρομβοεδρικό),  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (παραμαγνητικό, κυβικό) και  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (σιδηρομαγνητικό, κυβικό). Το  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  μπορεί να παρασκευαστεί με οξείδωση του σιδήρου με οξυγόνο υπό πίεση ή με θέρμανση αλάτων του σιδήρου(III), όπως π.χ. το  $\text{FeCl}_3$ . Το  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  υπάρχει στον μαγνητίτη και μπορεί να σχηματισθεί κατά την Εξίσωση 2.33.

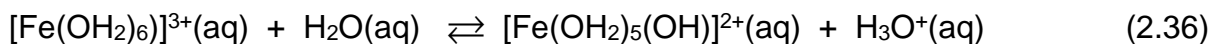
Το  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  σχηματίζεται, όταν προσθέσουμε  $\text{NaOH}$  σε διάλυμα άλατος του  $\text{Fe(II)}$ , απουσία αέρα:



Στον αέρα, το λευκό  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  οξειδώνεται εύκολα προς το καστανέρυθρο  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### Σύμπλοκα των Fe(II) και Fe(III)

Τα σύμπλοκα ιόντα των Fe(II) και Fe(III) μπορεί να είναι τετραεδρικά, όπως τα  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  και  $[\text{FeCl}_4]^{-}$ , συνήθως όμως είναι οκταεδρικά, όπως τα υδατωμένα ιόντα  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  και  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (Ενότητα 3.1). Σε υδατικό διάλυμα, το ιόν  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  υδρολύεται συμπεριφερόμενο ως οξύ κατά Brønsted – Lowry:



Τα εξακυανοσιδηρικά είναι ενώσεις που περιέχουν τα σύμπλοκα ιόντα  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  και  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Με διάλυμα  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , το ιόν  $\text{Fe}^{3+}$  δίνει ένα βαθυκόκυανο ίζημα γνωστό ως **κυανό του Βερολίνου**. Το ίδιο ίζημα προκύπτει κατά την προσθήκη  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  σε διάλυμα που περιέχει ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$ . Σε αυτή την περίπτωση, το ίζημα λέγεται **κυανό του Turnbull**. Όμως, πρόκειται για την ίδια ουσία, τον εξακυανοσιδηρικό(II) κάλιο-σίδηρο(III), με τον τύπο  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , η οποία βλέπουμε ότι προκύπτει από διαφορετικά αντιδραστήρια. Το σύμπλοκο ιόν  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  είναι ένα από τα σπουδαιότερα και σταθερότερα σύμπλοκα του Fe(II).

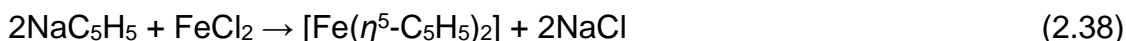
### Οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου

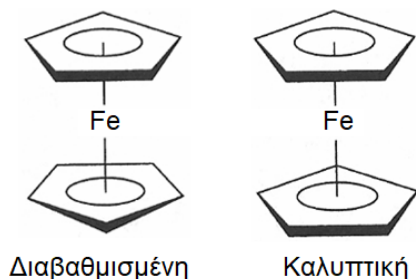
Υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός οργανομεταλλικών ενώσεων του σιδήρου, με τις σημαντικότερες εξ αυτών να ανήκουν σε δύο πολύ σπουδαιές κατηγορίες οργανομεταλλικών ενώσεων, τα **μεταλλοκαρβονύλια** και τα **μεταλλοκένια** (ή **ενώσεις «σάντουιτς»**). Στα μεταλλοκαρβονύλια, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), συνδέεται μέσω δεσμού μετάλλου-άνθρακα με κάποιο άτομο μεταβατικού μετάλλου, χαμηλής οξειδωτικής βαθμίδας (μηδέν ή  $\pm 1$ ). Το πεντακαρβονύλιο του σιδήρου,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , υπήρξε η πρώτη μεταλλοκαρβονυλική ένωση, η οποία παρασκευάστηκε το 1890. Η σύνθεσή της μπορεί να γίνει με απευθείας επίδραση CO πάνω σε λεπτά διαμοιρασμένο σίδηρο:



Το  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  είναι ένα κιτρινωπό υγρό με σ.ζ.  $103^\circ\text{C}$ , αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Η δομή του είναι τριγωνική διπυραμιδική. Θεωρείται η μητρική ένωση εκατοντάδων καρβονυλικών παραγώγων του σιδήρου, όπως πολυπυρηνικά μεταλλοκαρβονύλια ( $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ), υδρίδια ( $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ), αλογονίδια ( $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2]$ ) κ.λπ. Πολλές από αυτές τις ενώσεις βρίσκουν εφαρμογή στην οργανική σύνθεση.

Οι ενώσεις «σάντουιτς» (sandwich) έχουν ως κύριο εκπρόσωπό τους το **φερροκένιο** ή δις(κυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , στο οποίο το άτομο Fe βρίσκεται ανάμεσα σε δύο επίπεδους, παράλληλους κυκλοπενταδιενυλικούς δακτυλίους  $\text{C}_5\text{H}_5$  (εν συντομία Cp). Η (τυχαία) ανακάλυψη του φερροκενίου το 1951 αποτέλεσε σταθμό την ιστορία της χημείας, καθόσον η μελέτη της οδήγησε σε έναν νέο τύπο χημικού δεσμού μεταξύ μετάλλων και οργανικών ακόρεστων μορίων (Ενότητα 3.4). Το φερροκένιο παρασκευάζεται σχετικά εύκολα, κάτω από αδρανείς συνθήκες, από  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  και άνυδρο  $\text{FeCl}_2$  σε THF ή βενζόλιο:





**Σχήμα 2.10**

**Η δομή του φερροκενίου, [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], σε δύο γνωστές διαμορφώσεις, διαβαθμισμένη και καλυπτική. Η δομή "σάντουιτς" του φερροκενίου, με τους δύο παράλληλους δακτύλιους C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> και στο μέσον το άτομο Fe πιστοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR, η μία και μοναδική κορυφή, επιβεβαίωσε τη δομική ισοδυναμία των δέκα υδρογόνων του φερροκενίου.**

Η ένωση έχει χρώμα πορτοκαλί, είναι ιδιαίτερα σταθερή με σ.τ. 172,5°C, αδιάλυτη στο νερό και διαλυτή στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Επίσης, είναι μη τοξική και δείχνει καλές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Οι δύο δακτύλιοι Cr βρίσκονται σε παράλληλα επίπεδα και σε διαβαθμισμένη ή καλυπτική διαμόρφωση (Σχ. 2.10). Λόγω του αρωματικού χαρακτήρα που εμφανίζουν οι δακτύλιοι Cr, υπόκεινται σε αντιδράσεις αρωματικής υποκατάστασης, ανάλογες προς αυτές του βενζολίου, επιτρέποντας την παρασκευή χιλιάδων υποκατεστημένων παραγώγων, κάποια από οποία βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές (ως πρόσθετα σε καύσιμα για βελτίωση της καύσης και μείωση του καπνού, ως μοριακοί διακόπτες, βιοαισθητήρες, στην οργανική σύνθεση, ασύμμετρη κατάλυση, ηλεκτροχημεία κ.λπ.)

### Παράδειγμα 2.6 Χημικές ιδιότητες του σιδήρου και ενώσεών του

Διατυπώστε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τις ακόλουθες διεργασίες:

- Παρασκευή νιτρικού σιδήρου(III) με επίδραση μέτριας πυκνότητας νιτρικού οξέος πάνω σε σκόνη σιδήρου (έκλυση NO).
- Διάλυση σιδήρου από θερμό θειικό οξύ (έκλυση SO<sub>2</sub>).
- Διάλυση οξειδίου του σιδήρου(III) από υδροχλωρικό οξύ.
- Διάλυση του οξειδίου Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> από υδροχλωρικό οξύ.

### Απάντηση

- $\text{Fe(s)} + 4\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq}) + \text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $2\text{Fe(s)} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 3\text{SO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{FeCl}_3(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + 2\text{FeCl}_3(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$

### Ποιες είναι οι σημαντικότερες χρήσεις του σιδήρου και των ενώσεών του;

Ο σίδηρος είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το σκυρόδεμα και το ξύλο. Χρησιμοποιείται παντού: από την αρχιτεκτονική και τη ναυπηγική μέχρι την κατασκευή χειρουργικών εργαλείων. Ο χάλυβας (ασάλι) είναι ένα από τα σημαντικότερα βιομηχανικά υλικά και οι χαλυβουργίες (εργοστάσια παραγωγής χάλυβα) ανήκουν στις βαριές βιομηχανίες. Σε παλαιότερες εποχές, η βιομηχανική παραγωγή μιας χώρας αξιολογούνταν από την παραγωγή της σε χάλυβα.

Όμως, πολυάριθμες είναι και οι εφαρμογές των ενώσεων του σιδήρου. Ενδεικτικά, αναφέρουμε μερικές. Το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποτελεί τη βάση μιας σειράς χρωμάτων που κυμαίνονται από κίτρινο έως κόκκινο και είναι γνωστό ως βενετσιάνικο κόκκινο. Σε λεπτή κονιοποιημένη ερυθρή μορφή χρησιμοποιείται για τη στίλβωση πολύτιμων μετάλλων και διαμαντιών, καθώς και σε καλλυντικά. Το Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> έχει ευρεία χρήση σε φερρίτες, ουσίες με υψηλή μαγνητική διαπερατότητα



και υψηλή ηλεκτρική ειδική αντίσταση που αξιοποιείται σε ορισμένες μνήμες υπολογιστών και επιστρώσεις για μαγνητικές ταινίες. Χρησιμοποιείται επίσης ως χρωστική ουσία και υλικό στίλβωσης.

Το  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , γνωστό ως πράσινο βιτριόλι, χρησιμεύει ως πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων σιδηρούχων ενώσεων και ως αναγωγικό μέσο. Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή μελανιών, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, ως μέσον κροκίδωσης στον καθαρισμό του νερού και την επεξεργασία λυμάτων, στην κλωστοϋφαντουργία (σταθεροποιητής), αλλά και για ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με σίδηρο.

Το  $\text{FeCl}_2$  χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χρωστικών ως πρόστυμμα (στερεωτικό χρώματος) και ως αναγωγικό μέσο, ενώ το  $\text{FeCl}_3$ , ως αρχική ουσία, για τη σύνθεση πολλών άλλων ενώσεων του τρισθενούς σιδήρου και ως μέσο χλωρίωσης αργύρου, χαλκού και μερικών οργανικών ενώσεων.

Το κυανό του Βερολίνου,  $\text{KFe}^{\text{III}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , παράγεται εύκολα, είναι φθινό, μη τοξικό και έχει έντονο χρώμα. Έτσι, σχεδόν αμέσως μετά την ανακάλυψή του καθιερώθηκε ως κυανή χρωστική ουσία σε βαφές, μελάνια κ.λπ., ενώ πολλές άλλες χρωστικές το περιέχουν ως συστατικό. Χρησιμοποιείται επίσης για θεραπεία σε δηλητηριάσεις από θάλλιο ή ραδιενεργό κάισιο.

Ενώσεις του σιδήρου, όπως ο γλυκονικός σίδηρος(II),  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , και ο πυροφωσφορικός σίδηρος(III),  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot \text{xH}_2\text{O}$ , χρησιμοποιούνται συχνά για τη θεραπευτική αντιμετώπιση διαφόρων μορφών αναιμίας ή χρόνιων αιμορραγιών.

Ως προς τη βιολογική σημασία του, ο σίδηρος είναι στοιχείο απαραίτητο για όλους τους οργανισμούς. Οι βασικές λειτουργίες του σχετίζονται με τις αλλαγές στην κατάσταση οξειδωσής του και στην μεταφορά ηλεκτρονίων. Ο σίδηρος είναι βασικό συστατικό της αίμης, ενός μορίου το οποίο υπάρχει σε μεγάλο αριθμό ενζύμων και πρωτεϊνών. Ο σίδηρος στην αίμη της αιμοσφαιρίνης και της μυοσφαιρίνης δρα ως μεταφορέας οξυγόνου. Η αιμοσφαιρίνη δεσμεύει το μεγαλύτερο ποσοστό του σιδήρου στον οργανισμό. Σημειώνουμε ότι στον ενήλικα άνθρωπο η φυσιολογική ποσότητα σιδήρου που βρίσκεται στον οργανισμό είναι περίπου 4 g, από τα οποία το 75% είναι δεσμευμένο στην αιμοσφαιρίνη. Για τη δομή της αίμης θα αναφερθούμε στις εφαρμογές της χημείας των συμπλόκων (Ενότητα 4.4).

## 2.8 Χαλκός

Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, ο αυτοφυής χαλκός υπήρξε το πρώτο μέταλλο, το οποίο άρχισε να χρησιμοποιείται από τον νεολιθικό άνθρωπο (περίπου από το 9000 π.Χ.) σε αντικατάσταση της πέτρας. Σε βασιλικούς τάφους της αρχαίας Αιγύπτου βρέθηκαν αιχμές δοράτων, πελέκεις, λεπίδες εγχειριδίων, σκεύη και αγγεία από χαλκό της 4ης π.Χ. χιλιετίας. Κάπως νεότερα ευρήματα, επιβεβαιώνουν τη χρήση του μετάλλου και σε άλλες περιοχές της Μεσοποταμίας, της Περσίας και της Ινδίας. Στην Ευρώπη, η χρήση του χαλκού πιστεύεται ότι μεταδόθηκε από την Εγγύς Ανατολή κατά την 3η π.Χ. χιλιετία. Την ίδια εποχή εμφανίζεται και το κρατέρωμα (μπρούντζος), δηλαδή το κράμα χαλκού και κασσιτέρου.

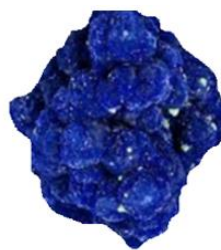
Το όνομα χαλκός συναντάται ήδη στον Όμηρο. Το αγγλικό όνομα *copper* προέρχεται από το λατινικό aes cuprium που σημαίνει μέταλλο από την Κύπρο. Οι Ρωμαίοι κάλυπταν το σύνολο σχεδόν των αναγκών τους σε χαλκό από τα αποθέματα κοιτασμάτων χαλκού που υπήρχαν στην Κύπρο. Από το cuprium σχηματίστηκε το λατινικό όνομα του χαλκού Cuprum, από το οποίο προέρχονται οι σημερινές ξενικές ονομασίες του στοιχείου, καθώς και το χημικό σύμβολο του στοιχείου Cu.



Αυτοφυής χαλκός



Μαλαχίτης [CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>]



Αζουρίτης [2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>]

### Σχήμα 2.11

**Αυτοφυής χαλκός και τα ορυκτά του χαλκού, μαλαχίτης και αζουρίτης.** Ο αζουρίτης δεν είναι τόσο σταθερός όσο ο μαλαχίτης. Στον αέρα, ο αζουρίτης αποσαθρώνεται χάνοντας CO<sub>2</sub> και προσλαμβάνοντας H<sub>2</sub>O, οπότε η αναλογία ανθρακικών : υδροξειδίων αλλάζει από 2 : 1 σε 1 : 1 (μαλαχίτης).

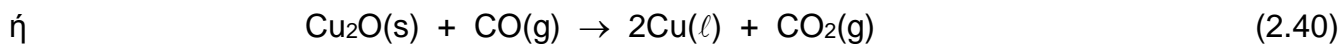
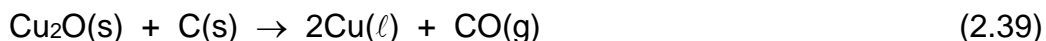
**Πόσο διαδεδομένος είναι ο χαλκός στον φλοιό της Γης και ποια είναι τα σημαντικότερα ορυκτά από τα οποία λαμβάνεται ο χαλκός;**

Ο χαλκός, με 60 ppm σχετική αφθονία στον γήινο φλοιό (Σχ. 2.2), είναι ένα σχετικά σπάνιο μέταλλο. Ο χαλκός, ως αυτοφυής, βρίσκεται σε πολλές περιοχές του πλανήτη μας, κυρίως όμως απαντά ενωμένος με τη μορφή ορυκτών. Περισσότερα από 360 είναι τα γνωστά ορυκτά του χαλκού, στα οποία ο χαλκός εμφανίζεται με τη μορφή θειούχων, αρσενικούχων, ανθρακικών ορυκτών κ.λπ. Τα σημαντικότερα ορυκτά του χαλκού ανήκουν στα οξυγονούχα, τα οποία είναι τα λιγότερο διαδεδομένα, και στα θειούχα (σουλφίδια) που είναι τα περισσότερο διαδεδομένα στη Φύση. Τα αντιπροσωπευτικά ορυκτά του Cu είναι ο **κυπρίτης** (Cu<sub>2</sub>O) που περιέχει 88,8% κατά μάζα Cu, ο **χαλκοσίνης** (Cu<sub>2</sub>S), που περιέχει 79,8% Cu, ο **μαλαχίτης** [CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>, 57,3% Cu], ο **αζουρίτης** [2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>, 55,1% Cu] και ο **χαλκοπυρίτης** (CuFeS<sub>2</sub>, 34,5% Cu) (Σχ. 2.11).

## Μεταλλουργία του χαλκού

Οι τρόποι εξαγωγής του χαλκού από τα μεταλλεύματά του ποικίλουν ανάλογα με τη φύση τους και την περιεκτικότητά τους σε χαλκό. Στην απλή περίπτωση που το μέταλλο περιέχει αυτοφυή χαλκό, η παραλαβή του γίνεται με απομάκρυνση, δι' εκπλύσεως με νερό, των ελαφρύτερων προσμίξεών του, δεδομένου ότι ο χαλκός έχει πολύ μεγαλύτερη πυκνότητα από τη μέση πυκνότητα των προσμίξεων. Ακολουθεί θέρμανση του μετάλλου μέχρι του σημείου τήξεώς του (1085°C), οπότε καίγονται κάποιες ακόμα προσμίξεις, και ηλεκτρολυτικός καθαρισμός για τη λήψη πολύ καθαρού χαλκού.

Αν το μέταλλο αποτελείται από οξείδια του χαλκού, όπως ο κυπρίτης (Cu<sub>2</sub>O), τότε θερμαίνεται μαζί με κωκ σε ειδική κάμινο, με αποτέλεσμα την αναγωγή του Cu(I) προς μεταλλικό χαλκό:



Όμως, τα σημαντικότερα μεταλλεύματα από τα οποία εξάγεται ο χαλκός είναι σουλφίδια, όπως ο χαλκοσίνης (Cu<sub>2</sub>S), ο βορνίτης, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, και ο χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>). Ιδιαίτερα, χρησιμοποιείται ο χαλκοπυρίτης, ο οποίος είναι και ευρύτερα διαδεδομένος σε πολλές χώρες.

**Ποια διαδικασία ακολουθούμε για την εξαγωγή του χαλκού από χαλκοπυρίτη;**

Μετά τον απαραίτητο εμπλουτισμό του μεταλλεύματος μέχρι 20-30% σε χαλκό, με τη μέθοδο της επίπλευσης (Ενότητα 2.2), εφαρμόζουμε τη λεγόμενη **μέθοδο της ξηράς οδού**, η οποία περιλαμβάνει δύο στάδια: (α) την παραγωγή χαλκολίθου, με σκοπό την αύξηση της περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε χαλκό μέχρι και 70%, και (β) την παραγωγή πρωτογενούς (σπογγώδους) χαλκού.

### **(α) Παραγωγή χαλκολίθου**

Πρώτο βήμα: Απομάκρυνση μέρους του θείου με φρύξη του μεταλλεύματος στους 700-800°C:



Το φρυγμένο υλικό αποτελείται κυρίως από  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ , και  $\text{FeO}$  (με  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Δεύτερο βήμα: Απομάκρυνση των οξειδίων του σιδήρου μέσω σύντηξης με κωκ (C) και  $\text{SiO}_2$  στους 1200-1500°C, παρουσία  $\text{O}_2$ . Το κωκ καίγεται από το  $\text{O}_2$  παρέχοντας την απαραίτητη θερμότητα και CO, που χρειάζεται για την αναγωγή του  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  προς  $\text{FeO}$ . Το τελευταίο σχηματίζει σκουριά με το  $\text{SiO}_2$ :



Η σκουριά, ως ελαφρύτερη, επιπλέει πάνω στον **χαλκόλιθο**, ο οποίος είναι κυρίως  $\text{Cu}_2\text{S}$  με μεταβλητές ποσότητες  $\text{FeS}$ .

### **(β) Παραγωγή πρωτογενούς χαλκού**

Ο υγρός χαλκόλιθος χύνεται σε ειδική κάμινο (μετατροπέα) επενδεδυμένο με μαγνησία ( $\text{MgO}$ ). Ακολουθούνται τα εξής βήματα:

Πρώτο βήμα: Φρύξη του  $\text{FeS}$  που εμπεριέχει ο χαλκόλιθος προς  $\text{FeO}$ :



Το  $\text{FeO}$  μετατρέπεται, κατά την Εξίσωση (2.42), σε σκουριά η οποία αποχύνεται, αφήνοντας πίσω της τήγμα  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Δεύτερο βήμα: Το τηγμένο  $\text{Cu}_2\text{S}$  οξειδώνεται κατά τα 2/3 προς  $\text{Cu}_2\text{O}$ , το οποίο ενώνεται με το υπόλοιπο 1/3 του  $\text{Cu}_2\text{S}$  που δεν έχει αντιδράσει, σχηματίζοντας μεταλλικό χαλκό (**πρωτογενής ή σπογγώδης χαλκός**):



**Παρατήρηση:** Εκτός από την παραπάνω μέθοδο της ξηράς οδού, η οποία ανήκει στην πυρομεταλλουργία, υπάρχει και η μέθοδος της υγράς οδού, η οποία ανήκει στην υδρομεταλλουργία (βλ. Εισαγωγή Κεφ.2) και εφαρμόζεται στην περίπτωση θειούχων μεταλλευμάτων περιεκτικότητας σε χαλκό μικρότερης από 3%. Όμως, εδώ δεν θα ασχοληθούμε με αυτή τη μέθοδο.

Ο ακατέργαστος χαλκός που λάβαμε από την παραπάνω διαδικασία περιέχει 94-97% κατά μάζα χαλκό, με κύριες προσμίξεις Zn, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Co, Ni, S, Te και, σε μερικές περιπτώσεις, Ag, Au και Pt. Πώς απαλλάσσεται ο χαλκός από αυτές;

Ο καθαρισμός του χαλκού γίνεται σε δύο στάδια:

(α) Με σύντηξη στους 1200°C σε φλογοβόλο κάμινο: Απομακρύνονται οι πτητικότερες των προσμίξεων (π.χ. Zn, Sn, Pb, As, Sb), ενώ οι υπόλοιπες, πλην των ευγενών μετάλλων, σχηματίζουν εύτηκτη σκουριά αντιδρώντας με SiO<sub>2</sub>. Μετά την απομάκρυνση και της σκουριάς, ακολουθεί αναγωγή του Cu<sub>2</sub>O, που πιθανόν έχει σχηματισθεί από μερική οξείδωση του χαλκού, με εισαγωγή φυσικού αερίου ή μικρής ποσότητας άνθρακα. Ο λαμβανόμενος χαλκός έχει καθαρότητα 99-99,5%.

(β) Με ηλεκτρόλυση (Ενότητα 2.4): Ο χαλκός από το προηγούμενο στάδιο διαμορφώνεται σε πλάκες, οι οποίες τοποθετούνται στη θέση της ανόδου μιας ηλεκτρολυτικής εγκατάστασης. Η κάθοδος είναι λεπτά φύλλα χαλκού υψηλής καθαρότητας, ενώ το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι διάλυμα CuSO<sub>4</sub> οξινισμένο με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Κατά την ηλεκτρόλυση, η άνοδος (ακάθαρτος χαλκός) αναλώνεται και η κάθοδος (καθαρός χαλκός) γίνεται παχύτερη. Τα ιόντα των μη ευγενών μετάλλων (Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) παραμένουν στο διάλυμα, ενώ τα ευγενή μέταλλα (Ag, Au, Pt), καθιζάνουν σχηματίζοντας την ανοδική λάσπη (Σχ. 2.4). Η καθαρότητα του ηλεκτρολυτικού χαλκού είναι ~99,95%.

### Παράδειγμα 2.7 Προϊόντα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του χαλκού

(α) Διατυπώστε τις ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο.

(β) Γιατί τα μη ευγενή μέταλλα παραμένουν ως ιόντα στο διάλυμα και δεν αποτίθενται μαζί με τον χαλκό στην κάθοδο. (γ) Γιατί τα ευγενή μέταλλα καθιζάνουν σε μεταλλική μορφή; (Σχ. 2.4)

### Απάντηση

(α) Στην άνοδο λαμβάνει χώρα οξείδωση: Cu(ακάθαρτος) → Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>

Στην κάθοδο λαμβάνει χώρα αναγωγή: Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Cu (καθαρός)

(β) Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των μεταλλικών ιόντων Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> είναι πιο αρνητικά από αυτό του χαλκού και έτσι αυτά δεν ανάγονται προς τα αντίστοιχα μέταλλα στις συνθήκες τις παραπάνω ηλεκτρόλυσης.

(γ) Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των ευγενών μετάλλων Ag, Au και Pt είναι θετικά και έτσι αυτά δεν διαλύονται στο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, παραμένοντας σε μεταλλική κατάσταση.

### Ποιες είναι οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες του χαλκού;

Ο χαλκός είναι ένα κοκκινωπό μέταλλο, όχι ιδιαίτερα σκληρό, ελατό και όλκιμο, ιδιότητες που το καθιστούν από τα πιο ευκατέργαστα μέταλλα. Έχει σ.τ. 1083°C, σ.ζ. 2595°C και πυκνότητα 8,92 g/cm<sup>3</sup>. Ο καθαρός μεταλλικός χαλκός παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, την υψηλότερη μετά τον άργυρο. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό ολοεδρικά κεντρωμένο σύστημα και είναι διαμαγνητικός.

### Ποιες είναι οι σημαντικότερες χημικές ιδιότητες του χαλκού;

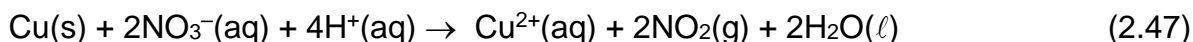
#### Επίδραση αέρα (O<sub>2</sub>) και υγρασίας (H<sub>2</sub>O)

Ο χαλκός είναι το λιγότερο δραστικό Μ.Μ. της 1<sup>ης</sup> σειράς. Το οξυγόνο, από μόνο του, προσβάλλει αργά τον χαλκό, του οποίου η επιφάνεια καλύπτεται από Cu<sub>2</sub>O. Σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζεται το μαύρο CuO και σε υψηλότερες το κεραμέρυθρο Cu<sub>2</sub>O. Όταν ο χαλκός εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, προσβάλλεται από O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και SO<sub>3</sub> της ατμόσφαιρας και σχηματίζει επιφανειακά ένα λεπτό, συμπαγές, γαλαζοπράσινο φιλμ από

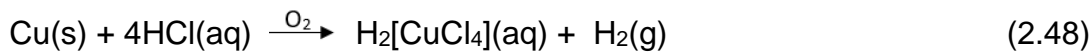
ενώσεις του Cu που ονομάζεται **πατίνα** (Σχ. 2.12). Η πατίνα, εκτός από την ευχάριστη αισθητική που δίνει στα έργα τέχνης από Cu, παρεμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση του Cu.

### Επίδραση οξέων και βάσεων

Βάσει των δυναμικών οξειδωσης (Πίν. 1.2), ο χαλκός είναι ένα ημιευγενές μέταλλο, που σημαίνει ότι διαλύεται (χωρίς έκλυση υδρογόνου) σε οξειδωτικά οξέα (π.χ. HNO<sub>3</sub>, πυκνό και θερμό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), αλλά όχι σε μη οξειδωτικά οξέα. Το κατ' εξοχήν διαλυτικό μέσο του χαλκού είναι το νιτρικό οξύ (αραιό, υπό έκλυση NO ή πυκνό, υπό έκλυση NO<sub>2</sub>):



Ο χαλκός δεν προσβάλλεται από το υδροχλωρικό οξύ απουσία οξυγόνου. Γενικά όμως, προσβάλλεται από μη οξειδωτικά οξέα παρουσία οξυγόνου, το οποίο παίζει τον ρόλο του οξειδωτικού, όταν είναι δυνατός ο σχηματισμός συμπλόκων με τα ανιόντα του οξέος, π.χ.



Ο χαλκός διαλύεται παρουσία αέρα και σε υδατικά διαλύματα NH<sub>3</sub> ή KCN, λόγω σχηματισμού σταθερών συμπλόκων, όπως [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Cu(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ή [Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

### Επίδραση άλλων στοιχείων

Ο χαλκός αντιδρά με αλογόνα (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζοντας τα αντίστοιχα διαλογονίδια (CuX<sub>2</sub>). Η χλωρίωση του χαλκού παρουσία νερού παρέχει CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Όταν ο χαλκός θερμανθεί με θείο, δίνει Cu<sub>2</sub>S.

### Παράδειγμα 2.8 Σχηματισμός της πατίνας

Η πατίνα, σε μια μορφή της, αποτελείται από CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> και CuSO<sub>4</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>. Ο μολυσμένος αέρας των πόλεων περιέχει SO<sub>2</sub>, το οποίο αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και δίνει SO<sub>3</sub>. Με «πρώτες ύλες» μεταλλικό Cu, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και SO<sub>3</sub> προτείνετε χημικές εξισώσεις που να οδηγούν στον σχηματισμό της πατίνας.

### Απάντηση

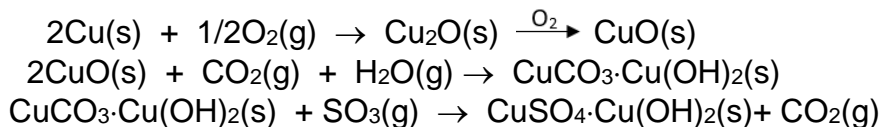
Στον τύπο της πατίνας, ο χαλκός είναι δισθενής. Το οξυγόνο του αέρα προσβάλλει αργά τον χαλκό προς Cu<sub>2</sub>O, το οποίο με παραπέρα οξείδωση δίνει CuO. Στην πορεία του χρόνου, το CuO αντιδρά αργά με CO<sub>2</sub> και ιόντα OH<sup>-</sup> προερχόμενα από διάσπαση του H<sub>2</sub>O της ατμόσφαιρας



### Σχήμα 2.12

Το Άγαλμα της Ελευθερίας στη Ν. Υόρκη. Το πρασινογάλαζο χρώμα οφείλεται στη διάβρωση της επιφάνειας του χαλκού που καλύπτει το χαλύβδινο σκελετό του αγάλματος (σχηματισμός πατίνας).

προς  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Αυτό, στη συνέχεια, αντιδρά με  $\text{SO}_3$  προς  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Οι πιθανές αντιδράσεις είναι:



### Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ανόργανες ενώσεις του χαλκού;

Η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του χαλκού είναι  $3d^{10}4s^1$ . Στις ενώσεις του, ο χαλκός απαντά συνήθως με τους αριθμούς οξειδωσης +1 και +2, με συνηθέστερο τον +2. Υπάρχουν και μερικές ενώσεις του  $\text{Cu}(\text{III})$ , όπως το ιόν  $[\text{CuF}_6]^{3-}$ , και του  $\text{Cu}(\text{IV})$ , όπως το ιόν  $[\text{CuF}_6]^{2-}$ .

Το ιόν  $\text{Cu}^+$  υπάρχει μόνο σε δυσδιάλυτες ή ελάχιστα ιοντιζόμενες ενώσεις. Σε διάλυμα, διμερίζεται κατά την αντίδραση:  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ . Από τις δυσδιάλυτες ενώσεις του  $\text{Cu}(\text{I})$ , οι σημαντικότερες είναι τα άλατα  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCN}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  και το οξειδίο  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Από τις ελάχιστα ιοντιζόμενες και σταθερές σε υδατικά διαλύματα ενώσεις του  $\text{Cu}(\text{I})$ , οι πλέον γνωστές είναι τα σύμπλοκα  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  και  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ .

Τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  είναι σταθερά σε υδατικά διαλύματα, λόγω της υψηλής ενθαλπίας υδάτωσης, και εμφανίζονται υπό τη μορφή του λαμπερού γαλάζιου συμπλόκου  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . Στο ιόν αυτό, τα τέσσερα από τα έξι μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  είναι σε τετραγωνική διάταξη γύρω από το ιόν  $\text{Cu}^{2+}$ , ενώ τα άλλα δύο μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του τετραγώνου, σε μεγαλύτερες αποστάσεις από το ιόν  $\text{Cu}^{2+}$ . Έτσι, τα έξι μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  σχηματίζουν ένα τετραγωνικά παραμορφωμένο οκτάεδρο, ως αποτέλεσμα του λεγόμενου φαινομένου Jahn-Teller (Ενότητα 4.2). Από τις ενώσεις του  $\text{Cu}(\text{II})$ , σημαντικότερες θεωρούνται οι εξής:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  και  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Το πράσινο  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  σχηματίζεται κατά τη διάλυση  $\text{CuO}$  σε υδροχλωρικό οξύ και επακόλουθη εξάτμιση του διαλύματος. Με θέρμανση στους  $150^\circ \text{C}$ , λαμβάνεται καστανοκίτρινο άνυδρο  $\text{CuCl}_2$  με πολυμερή δομή, αποτελούμενη από επίπεδες τετραγωνικές μονάδες  $\text{CuCl}_4$ .

Το  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  καθιζάνει ως κυανό ζελατινώδες ίζημα κατά την αντίδραση ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  με ιόντα  $\text{OH}^-$ . Με βρασμό του αιωρήματος, το ίζημα γίνεται μαύρο, καθώς αποσπάται  $\text{H}_2\text{O}$  και σχηματίζεται  $\text{CuO}$ .

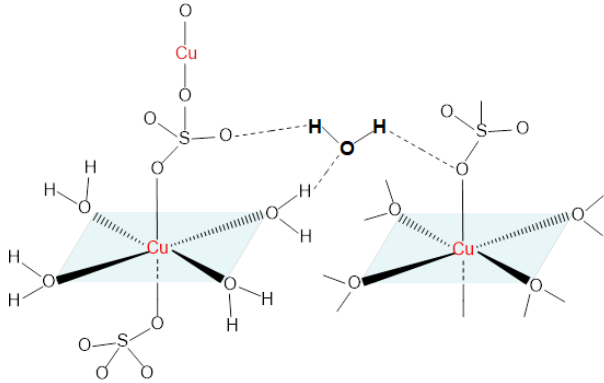
Ο νιτρικός χαλκός, που παρασκευάζεται με διάλυση  $\text{Cu}$  σε  $\text{HNO}_3$ , λαμβάνεται (μετά από εξάτμιση του διαλύματος) ως γαλάζιο στερεό υπό τη μορφή του ενύδρου άλατος  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ο ανθρακικός χαλκός,  $\text{CuCO}_3$ , είναι γνωστός μόνο υπό τη μορφή βασικών ανθρακικών αλάτων, όπως π.χ. ο αζουρίτης  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Ο θειικός χαλκός,  $\text{CuSO}_4$ , είναι το πλέον γνωστό άλας του δισθενούς χαλκού. Σχηματίζεται κατά τη διάλυση χαλκού σε αραιό και θερμό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , παρουσία αέρα:



Από το διάλυμα κρυσταλλώνεται ως πενταϋδρικός θειικός χαλκός,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , υπό τη μορφή ευμεγέθων λαμπερών κυανών κρυστάλλων, γνωστών με το εμπειρικό όνομα **γαλαζόπετρα** (ή γαλάζιο βιτριόλι). Κατά τη θέρμανσή του, το  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  χάνει, αρχικά δύο μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ , μετατρέπόμενο σε  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ενώ στους  $100^\circ \text{C}$ , απομακρύνονται τέσσερα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και σχηματίζεται το μονοϋδρικό άλας  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Το άνυδρο άλας,  $\text{CuSO}_4$ , λαμβάνεται σε θερμοκρασία  $200^\circ \text{C}$ , είναι λευκό και προσλαμβάνει εύκολα νερό, δίνοντας πάλι το γαλάζιο  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Αυτή η αλλαγή χρώματος χρησιμοποιείται ως δοκιμασία ανίχνευσης μικρών ποσοτήτων νερού, π.χ. σε αλκοόλη.



**Σχήμα 2.13**

**Η δομή του πενταϋδρικού θειικού χαλκού,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .** Η δομή του στερεού είναι πολυμερής. Εδώ βλέπουμε δύο τυπικές μονάδες της ένωσης. Η γεωμετρία γύρω από το ιόν  $\text{Cu}^{2+}$  είναι οκταεδρική. Τέσσερα άτομα O (από τέσσερα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ ) βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και δύο άτομα O από δύο ιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  κατέχουν αξονικές θέσεις. Το πέμπτο μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  (με έντονα σύμβολα) συνδέεται, μέσω δεσμού H, με ένα O θειικού ιόντος και ένα O μορίου  $\text{H}_2\text{O}$  ενωμένου με το ιόν  $\text{Cu}^{2+}$ . Ταυτόχρονα, το ίδιο μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ , συνδέεται με τρίτο δεσμό H με ένα θειικό O διπλανού ιόντος  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η δομή του στερεού  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , η οποία είναι πολυμερής. Σε κάθε τυπική μονάδα της ένωσης, τέσσερα από τα πέντε μόρια νερού συνδέονται σε μια επίπεδη τετραγωνική διάταξη με το  $\text{Cu}^{2+}$ , ενώ το πέμπτο μόριο νερού ενώνεται μέσω τριών δεσμών υδρογόνου με δύο θειικά ιόντα και ένα μόριο νερού, όπως δείχνει το Σχήμα 2.13. Για να παραστήσουμε καλύτερα τη δομή του, μπορούμε να γράψουμε τον παραπάνω τύπο ως  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  αναγνωρίζονται από την κυανή χρώση των διαλυμάτων τους, η οποία με προσθήκη διαλύματος  $\text{NH}_3$  αλλάζει αισθητά προς βαθυκύανη, λόγω σχηματισμού του σταθερού ιόντος  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

#### Ποιες είναι οι σημαντικότερες εφαρμογές του χαλκού;

Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες που συνδυάζει ο χαλκός συνδέονται άμεσα με πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών. Ειδικότερα, οι ιδιότητες αυτές του χαλκού και οι αντίστοιχες εφαρμογές είναι οι ακόλουθες:

- ♦ Ιδιαίτερα υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (ίση με το 95% αυτής του αργύρου, που είναι το πλέον αγωγίμο μέταλλο).

Εφαρμογές: Κατασκευή συρμάτων και ηλεκτρικών καλωδίων, ηλεκτρικών μηχανών και εξαρτημάτων, όπως κινητήρων, διακοπών, ηλεκτρικών επαφών κ.λπ. Υπολογίζεται ότι το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής χαλκού χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρολογικού υλικού.

- ♦ Εξαιρετικά μεγάλη θερμική αγωγιμότητα.

Εφαρμογές: Κατασκευή λεβήτων, αποστακτήρων, εναλλακτών θερμότητας, μαγειρικών σκευών κ.λπ.

- ♦ Πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Εφαρμογές: Κατασκευή σωληνώσεων νερού και ατμού, στεγών, κτηρίων κ.λπ.

- ♦ Ικανότητα να σχηματίζει κράματα με πολλά χημικά στοιχεία.

Τα κράματα του Cu με Zn ονομάζονται **ορείχαλκοι**, ενώ τα κράματα του Cu με Sn (λιγότερο από 40%) και άλλα μέταλλα, εκτός Zn, ονομάζονται **κρατερώματα** ή **μπρούντζοι**. Η περιεκτικότητα του ορείχαλκου σε Zn και του κρατερώματος σε Sn, καθορίζει και τις κύριες ιδιότητες του κράματος. Για παράδειγμα, ορείχαλκοι με περιεκτικότητα σε Zn μέχρι 20% είναι εξαιρετικά ελατοί και μπορούν να σφυρηλατηθούν σε πολύ λεπτά φύλλα.

Οι μπρούντζοι είναι γνωστοί από τους προϊστορικούς χρόνους. Στους κοινούς μπρούντζους, η περιεκτικότητα σε Sn κυμαίνεται από 0,5 έως 11%. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε Sn, το κράμα γίνεται πιο εύτηκτο. Έτσι, οι καμπάνες των εκκλησιών κατασκευάζονται από μπρούντζους που περιέχουν 20-25% Sn. Με την προσθήκη και άλλων

στοιχείων, όπως P, Si, Al, Pb, Mn, Ni κ.λπ.), βελτιώνονται οι μηχανικές ιδιότητες, η συμπεριφορά κατά τη χύτευση και η αντοχή στη φθορά.

Κράματα του χαλκού με άλλα μέταλλα χρησιμοποιούνται ευρέως στη νομισματοκοπία. Στην Ενότητα 2.5 είδαμε για παράδειγμα ότι στα δίχρωμα κέρματα του ενός και των δύο ευρώ συμμετέχουν δύο κράματα στα οποία ο χαλκός κυριαρχεί: το κράμα με το ασημί χρώμα (Cu 75%, Ni 25%, ίχνη Mn) και το κράμα με το χρυσαφί χρώμα (Cu 75%, Ni 20%, Zn 5%). Τα αργυρά, αλλά και τα χρυσά νομίσματα επίσης περιέχουν χαλκό.

#### Ποιες είναι οι κύριες χρήσεις των σημαντικότερων ενώσεων του χαλκού;

Ο θειικός χαλκός,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , λόγω της μυκητοκτόνου δράσης του χρησιμοποιείται: Στη γεωργία, συνήθως σε μίγμα με ασβέστη ( $\text{CaO}$ ), υπό το όνομα **βορδιγάλειος πολτός**, για την καταπολέμηση διαφόρων ασθενειών των φυτών. Στη φαρμακευτική, ως τοπικό αντισηπτικό, μυκητοκτόνο και βακτηριοκτόνο, αλλά και ως συντηρητικό του δέρματος και του ξύλου.

Επίσης, ο θειικός χαλκός βρίσκει εφαρμογές ως ηλεκτρολύτης σε ηλεκτρικά στοιχεία και ηλεκτρολυτικά υγρά επιμεταλλώσεως. Στη βαφή υφασμάτων ως πρόστυμμα και στην Αναλυτική Χημεία ως αντιδραστήριο και ως πρώτη ύλη για την παρασκευή άλλων ενώσεων του χαλκού.

Το χλωρίδιο του χαλκού(II),  $\text{CuCl}_2$ , χρησιμοποιείται: Ως καταλύτης στην Οργανική Χημεία (π.χ. χλωριώσεις υδρογονανθράκων), ως συντηρητικό του ξύλου, ως πρόστυμμα βαφών υφασμάτων, ως απολυμαντικό και ως χρωστική ύλη του γυαλιού.

Το οξειδίο του χαλκού(II),  $\text{CuO}$ , βρίσκει εφαρμογή ως κυανοπράσινη χρωστική ύλη στην υαλουργία, για τη σμάλτωση της πορσελάνης και την κατασκευή τεχνητών κοσμημάτων. Επίσης, χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε αντιδράσεις οξειδωσης.

#### Ποια είναι η βιολογική σημασία του χαλκού και των ενώσεών του;

Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο, τόσο στα ζώα όσο και στα φυτά. Απαντά σε διάφορα ένζυμα, όπως την υπεροξειδάση του κυτοχρώματος C και την δισμουτάση υπεροξειδίου, τα οποία εμπλέκονται στην αναγωγή τοξικών ριζών, επιβλαβών για τα βιολογικά συστήματα. Εξάλλου, ορισμένα μαλάκια και αρθρόποδα έχουν ως μεταφορική ουσία του οξυγόνου την αιμοκυανίνη, μια πρωτεΐνη του χαλκού, η οποία παίζει τον ρόλο της αιμοσφαιρίνης των θηλαστικών (Ενότητα 4.4). Επίσης, στους ανώτερους οργανισμούς έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία χαλκού διευκολύνει την απορρόφηση σιδήρου από τον οργανισμό, ενώ η χρόνια έλλειψή του συνδέεται με διάφορες δυσλειτουργίες του οργανισμού, όπως στον μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων. Τέλος, έχει αναφερθεί ότι ορισμένες ενώσεις του χαλκού εμφανίζουν αντικαρκινική δράση.

#### Παράδειγμα 2.9 Εφαρμογές ενώσεων του χαλκού

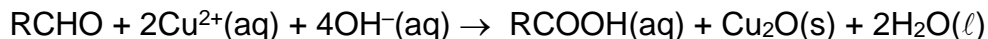
Το **αντιδραστήριο Benedict** είναι ένα βασικό διάλυμα θειικού χαλκού(II) και κιτρικού νατρίου, βαθυκύανου χρώματος, το οποίο χρησιμοποιείται ως τεστ της παρουσίας της αλδεϋδικής ομάδας  $-\text{CHO}$ . Σχηματισμός κεραμέρυθρου ιζήματος  $\text{Cu}_2\text{O}$ , δείχνει την παρουσία αλδεϋδης. Επειδή τα απλά σάκχαρα, όπως η γλυκόζη, δίνουν θετικό τεστ, το διάλυμα χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της γλυκόζης στα ούρα (ένδειξη διαβήτη). Με βάση αυτά τα στοιχεία, διατυπώστε τη χημική εξίσωση για την αντίδραση αλδεϋδης,  $\text{RCHO}$ , με το αντιδραστήριο Benedict.

#### Απάντηση

Σύμφωνα με τα δεδομένα, θα λάβει χώρα αναγωγή του  $\text{Cu}^{2+}$ , στο οποίο οφείλεται το αρχικό βαθυκύανο χρώμα, προς  $\text{Cu}_2\text{O}$ , που είναι ίζημα με κεραμέρυθρο χρώμα. Οι αλδεϋδες  $\text{RCHO}$



οξειδώνονται προς οξέα RCOOH. Η ισοστάθμιση γίνεται βάσει των μεταβολών των αριθμών οξείδωσης του Cu και του C. Τα ιόντα OH<sup>-</sup> ισοσταθμίζονται τελευταία:



## Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

**2.1** Δώστε τον ορισμό για ορυκτό, πέτρωμα και μέταλλευμα. Ξεχωρίστε ποια από τα ακόλουθα είναι ορυκτά, πετρώματα ή μεταλλεύματα: αιματίτης, βωξίτης, γρανίτης, λευκόλιθος, μάρμαρο, περοβσκίτης, σιδηρίτης, σφαλερίτης, χαλαζίας, χαλκοσίνης, ψαμμίτης, δολομίτης. (Για ορισμένα εξ αυτών θα χρειαστεί να ανατρέξετε σε σχετική βιβλιογραφία ή στο διαδίκτυο).

**2.2** Μεταξύ των 20 πλέον διαδεδομένων στοιχείων στον στερεό φλοιό της Γης υπάρχουν 5 Μ.Μ. Βρείτε από σχετική βιβλιογραφία ποια είναι αυτά τα μέταλλα κατά σειρά αφθονίας.

**2.3** Γράψτε τους τύπους των τεσσάρων ανιόντων που απαντούν συνήθως ενωμένα με κατιόντα μεταβατικών μετάλλων σε ορυκτά. Δώστε ένα παράδειγμα ορυκτού για κάθε περίπτωση. Ποιο ανιόν απαντά συχνότερα;

**2.4** Ποια είναι τα βασικά στάδια παραγωγής μετάλλου από μέταλλεμά του; Τι επιτυγχάνεται με το καθένα από αυτά;

**2.5** Επιλέξτε τη σωστή απάντηση:

Η φρύξη χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την:

(α) Απομάκρυνση των προσμίξεων από το μέταλλευμα με τη μορφή σκουριάς.

(β) Διάσπαση του ορυκτού του μετάλλου και την παραλαβή του μετάλλου.

(γ) Μετατροπή του σουλφιδίου του μετάλλου σε οξείδιο.

Δώστε ένα παράδειγμα φρύξης ορυκτού.

**2.6** Αναφέρετε τρία Μ.Μ. που υπάρχουν στη φύση ως οξείδια και τρία που απαντούν ως αυτοφυή.

**2.7** Ποια από τα ακόλουθα Μ.Μ. είναι πιθανότερο να απαντούν στη φύση ως οξείδια, ως σουλφίδια και ως αυτοφυή; Cu, Zr, Pd, V, Rh

**2.8** (α) Δώστε τα ονόματα των ακολούθων ορυκτών: MnO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, ZnS, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (β) Γράψτε τους χημικούς τύπους των ορυκτών λειμωνίτης, μαλαχίτης, χαλκοπυρίτης, σιδηροπυρίτης, αιματίτης.

**2.9** Εξηγήστε γιατί πολλά από τα Μ.Μ. που βρίσκονται στην αρχή κάθε μεταβατικής σειράς απαντούν στη φύση ως οξείδια, ενώ τα ευρισκόμενα στο τέλος κάθε σειράς απαντούν ως σουλφίδια;

**2.10** Ποιος είναι ο σκοπός της φρύξης μεταλλεύματος σουλφιδίου του ψευδαργύρου;

**2.11** Ποια είναι τα βασικά στάδια στην παραγωγή ενός καθαρού μετάλλου από μια φυσική πηγή; Εξηγήστε κάθε στάδιο χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την παραγωγή τιτανίου.

**2.12** Περιγράψτε τη μέθοδο της επίπλευσης για τον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος σουλφιδίου και εξηγήστε γιατί αυτή η μέθοδος δεν ενδείκνυται για τον εμπλουτισμό μεταλλεύματος οξειδίου.

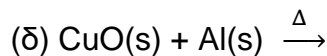
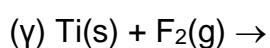
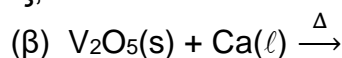
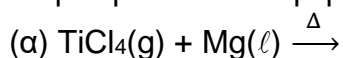
**2.13** Αν 1,164 g σουλφιδίου ενός μετάλλου υποστεί φρύξη στον αέρα, σχηματίζονται 0,972 g οξειδίου του μετάλλου. Αν ο αριθμός οξειδωσης του μετάλλου είναι +2, υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα του μετάλλου. Ποιος είναι ο πραγματικός τύπος του σουλφιδίου;

**2.14** Καθαρός σίδηρος παρασκευάζεται για ειδικούς σκοπούς με καταβύθιση οξειδίου του σιδήρου(III) και αναγωγή του ξηρού οξειδίου με αέριο υδρογόνο. Γράψτε την ισοσταθμισμένη εξίσωση γι' αυτή την αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου(III). Πόσα χιλιόγραμμα σιδήρου μπορούν να παραχθούν από 2,00 kg υδρογόνου, H<sub>2</sub>, όταν ανάγετε οξείδιο του σιδήρου(III);

**2.15** Βιομηχανικά, το μαγγάνιο λαμβάνεται από το μεταλλεύμα του, τον πυρολουσίτη, MnO<sub>2</sub>. Σε μικρό ποσοστό, μεταλλικό μαγγάνιο παρασκευάζεται από MnO<sub>2</sub> μέσω αναγωγής με μεταλλικό αργίλιο. Γράψτε την ισοσταθμισμένη εξίσωση γι' αυτή την αναγωγή. Πόσα kg μαγγανίου μπορούν να παραχθούν από 1,00 kg αργιλίου κατά την αναγωγή οξειδίου του μαγγανίου(IV);

**2.16** Περιγράψτε με παραδείγματα την ηλεκτρολυτική και χημική αναγωγή που εφαρμόζονται για την εξαγωγή μετάλλων από τις ενώσεις τους; Σε ποιο ηλεκτρόδιο ελευθερώνεται το μέταλλο κατά την ηλεκτρολυτική αναγωγή;

**2.17** Συμπληρώστε και ισοσταθμίστε τις ακόλουθες αντιδράσεις. Σε ποιο μεταλλουργικό στάδιο θα μπορούσαν να εφαρμοστούν αυτές οι αντιδράσεις;



**2.18** Περιγράψτε τη μέθοδο της τηγμένης ζώνης που εφαρμόζεται στον καθαρισμό των μετάλλων. Σε ποιο φυσικοχημικό φαινόμενο στηρίζεται αυτή η μέθοδος;

**2.19** Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις νομίζετε ότι χρειάζονται ηλεκτρόλυση για να δώσουν το ελεύθερο μέταλλο; (α) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (β) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (γ) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (δ) Ag<sub>2</sub>S, (ε) MgSO<sub>4</sub>. Εξηγήστε.

**2.20** Εξηγήστε, με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων, τη μέθοδο Mond καθαρισμού του Ni.

**2.21** Πώς καθαρίζεται το ζιρκόνιο κατά τη μέθοδο van Arkel–de Boer; Πού στηρίζεται η μέθοδος;

**2.22** Τι είναι κράμα; Τι επιδιώκουμε με την κατασκευή κραμάτων; Δώστε τρία παραδείγματα γνωστών κραμάτων.

**2.23** Ποια μέταλλα χρησιμοποιούνται συνήθως στη νομισματοκοπία; Ποια μέταλλα συμμετέχουν στα κράματα των κερμάτων του ενός και των δύο ευρώ; Βρείτε από σχετικές πηγές τα μέταλλα που συμμετέχουν στα κράματα των κερμάτων του ενός, των δύο και των πέντε λεπτών του ευρώ, καθώς και των 10, 20 και 50 λεπτών.

**2.24** Δώστε τα συστηματικά ονόματα των ορυκτών: ρουτίλιο, σφαλερίτης, πυρολουσίτης, αιματίτης και χαλκοπυρίτης.

**2.25** Διατυπώστε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις του ρουτιλίου (α) με θερμό και πυκνό θειικό οξύ, (β) με υδροφθορικό οξύ και (γ) με υδροξείδιο του νατρίου (σύντηξη).

**2.26** Σε μεταλλουργικές διαδικασίες, όταν απαιτείται αδρανής ατμόσφαιρα, χρησιμοποιείται συνήθως αέριο άζωτο. Όμως, κατά την αναγωγή του  $TiCl_4$  με  $Mg$ , χρησιμοποιείται αέριο ήλιο. Εξηγήστε γιατί το άζωτο είναι εν προκειμένω ακατάλληλο.

**2.27** Ποιο είναι το καλύτερο διαλυτικό μέσο του τιτανίου; Διατυπώστε την αντίστοιχη ισοσταθμισμένη εξίσωση.

**2.28** Ποια είναι τα σημαντικά χαρακτηριστικά του τιτανίου που το κάνουν μοναδικό σε πολλές σύγχρονες βιομηχανικές εφαρμογές;

**2.29** Αναφέρετε τρεις βιομηχανικής σπουδαιότητας ενώσεις του τιτανίου. Εξηγήστε γιατί αυτές είναι σημαντικές.

**2.30** Γράψτε τη συνολική ισοσταθμισμένη εξίσωση για την αντίδραση που λαμβάνει χώρα μέσα στην υψικάμινο, όταν ως μετάλλευμα χρησιμοποιείται αιματίτης. Ποιος είναι ο ρόλος του κωκ στη διαδικασία παραγωγής σιδήρου σε υψικάμινο; Εξηγήστε.

**2.31** Τι είναι το συλλίπασμα και τι η σκουριά στη διαδικασία παραγωγής σιδήρου σε υψικάμινο; Γράψτε ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις σχηματισμού της σκουριάς.

**2.32** Τι είναι το μαντέμι και γιατί κρίνεται ακατάλληλο σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές;

**2.33** Κατά τη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής σιδήρου, μέρος της πρόσμιξης  $SiO_2$  ανάγεται από άνθρακα προς πυρίτιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το πυρίτιο οξειδώνεται εκ νέου στον βασικό μετατροπέα οξυγόνου και το προϊόν αντιδρά με οξείδιο του ασβεστίου προς σκουριά, η οποία αποχωρίζεται από τον τηγμένο χάλυβα. Γράψτε ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις τρεις αντιδράσεις που περιλαμβάνουν  $SiO_2$ .

**2.34** Περιγράψτε εν συντομία την παραγωγή χάλυβα από χυτοσίδηρο. Ποια είναι τα σημαντικότερα είδη χαλύβων και ποιες είναι ορισμένες από τις χρήσεις τους;

**2.35** Κατά την παραγωγή του χάλυβα, οι μη μεταλλικές προσμίξεις, όπως, P, S και Si, απομακρύνονται υπό μορφή των αντίστοιχων οξειδίων τους. Το εσωτερικό της καμίνου είναι συνήθως επενδεδυμένο με  $CaCO_3$  και  $MgCO_3$ , τα οποία διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες προς  $CaO$  και  $MgO$ . Πώς βοηθούν τα οξείδια  $CaO$  και  $MgO$  στην απομάκρυνση των μη μεταλλικών οξειδίων;

**2.36** Γιατί ο χυτοσίδηρος και ο χάλυβας χρησιμοποιούνται πολύ περισσότερο από τον καθαρό σίδηρο;

**2.37** Ποιες είναι οι αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου; Ποια μορφή έχει ο σίδηρος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος;

**2.38** Αναφέρετε μερικές από τις σημαντικότερες ανόργανες ενώσεις του σιδήρου; Ποιες οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου γνωρίζετε;

**2.39** Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος του κυανού του Βερολίνου και σε τι διαφέρει από το κυανό του Turnbull; Πού χρησιμοποιείται το κυανό του Βερολίνου;

**2.40** Υπολογίστε την εκατοστιαία περιεκτικότητα ενός δείγματος χαλκοπυρίτη, όταν για την παραγωγή 250 g χαλκού απαιτούνται 750 g μεταλλεύματος. Πόσος όγκος διοξειδίου του θείου παράγεται ως παραπροϊόν, κάτω από πρότυπες συνθήκες, σε αυτή τη διαδικασία;

**2.41** Αναφέρετε τρία σημαντικά ορυκτά του χαλκού. Γιατί η παραγωγή χαλκού από κυπρίτη είναι η πλέον συμφέρουσα οικονομικά;

**2.42** Περιγράψτε τη δομή του πενταϋδρικού θειικού χαλκού(II). Ποια χρωματική αλλαγή παρατηρείται, όταν το άλας θερμαίνεται; Τι προκαλεί τη χρωματική αλλαγή;

**2.43** Κατά την επεξεργασία ορυκτών του χαλκού παράγεται σε ενδιάμεσο στάδιο χαλκόλιθος, ο οποίος, αν στη συνέχεια υποστεί κατεργασία με οξυγόνο, δίνει τελικά καθαρό χαλκό. Γράψτε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση της τελικής αντίδρασης με οξυγόνο που οδηγεί σε χαλκό και βρείτε πόσα kg Cu θα παραχθούν από 1500 kg χαλκόλιθου περιεκτικότητας 45,0% σε μέταλλευμα χαλκού.

**2.44** Το ιόν του χαλκού(II) σε βασικό διάλυμα ανάγεται από φορμαλδεΐδη προς οξειδιο του χαλκού(I). Η φορμαλδεΐδη οξειδώνεται προς μυρμηκικό ιόν. Γράψτε την ισοσταθμισμένη εξίσωση γι' αυτή την αντίδραση. Ποια αλλαγή χρωμάτων περιμένετε κατ' αυτή την αντίδραση;

**2.45** Τι είναι χημικώς η πατίνα; Διατυπώστε τις χημικές εξισώσεις που οδηγούν στον σχηματισμό της.

**2.46** Κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού, Cu, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο ανόδου ακάθαρτος χαλκός μάζας  $m$ , και ως ηλεκτρόδιο καθόδου καθαρός χαλκός επίσης μάζας  $m$ . Το ηλεκτρόδιο της ανόδου περιέχει 5,00% προσμίξεις και κατά την ηλεκτρόλυση η μάζα της καθόδου αυξάνεται κατά 10,0%. Ποια θα είναι η αντίστοιχη μεταβολή μάζας της ανόδου;

**2.47** Γράψτε ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις αντιδράσεις του μεταλλικού χαλκού με τα ισχυρά οξέα υδροχλωρικό, νιτρικό (αραιό και πυκνό) και θειικό (πυκνό και θερμό). Ποιος είναι ο οξειδωτικός παράγοντας για κάθε οξύ;

**2.48** Κατά την επίδραση θερμού αραιού θειικού οξέος πάνω σε οξειδιο του χαλκού(I) προκαλείται διμερισμός και σχηματίζεται ένα καστανόχρωμο ίζημα χαλκού και ένα κυανό διάλυμα θειικού χαλκού(II). Διατυπώστε την αντίστοιχη ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση.

**2.49** Προσδιορίστε τον αριθμό οξείδωσης του χαλκού στις ενώσεις: (α)  $H[CuCl_2]$ , (β)  $Cs[CuCl_4]$ , (γ)  $K_3[Cu(CN)_4]$ , (δ)  $Cs_2[CuF_6]$ , (ε)  $K_3[CuF_6]$ , (στ)  $Na_2[Cu(C_4H_4O_6)_2]$ . ( $H_2C_4H_4O_6$  = τρυγικό οξύ).

**2.50** Τι είναι η αιμοκυανίνη; Γιατί θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική ένωση;