

化学工艺流程之铬及其化合物



一、知识清单

铬元素常见的化合价为+6、+3、+2，在酸性溶液中， Cr^{3+} 最稳定， Cr^{2+} 是强还原剂，而 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 则是很强的氧化剂。 Cr^{3+} 在酸性溶液中是稳定的，但是Cr(III)在碱性溶液 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 中却有较强的还原性，较易被氧化。Cr(VI)以氧化物(CrO_3)、含氧酸根(CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、铬氧基(CrO_2^{2+})等形式存在。

重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)俗称红矾钠，除铬铁矿[化学式为 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ，铬的化合价+3]外，生产红矾钠的原料还需要纯碱 Na_2CO_3 、白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、石灰石 CaCO_3 、硫酸和矿渣。红矾钠的制取(硫酸法)：氧化煅烧(将难溶于水的铬铁矿在碱性介质中熔融煅烧，利用空气中的氧进行高温氧化，是铬铁矿中的铬被氧化成可溶性的铬酸钠，主要反应方程式为 $4\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 8\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{CO}_2$)→浸取(将熟料中的铬酸钠用水浸取出来以获得铬酸钠浸取液，在浸取过程中，偏铝酸钠、硅酸钠、铁酸钠(NaFeO_2)以及未反应的碳酸钠同时进入浸取液)→中和除杂[用重铬酸钠酸性母液调 pH 7-8，产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀，在这个较长时间的加热过程中，硅也可以除去，反应方程式为 $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaAlO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{NaOH}$]→中性蒸发和硫酸酸化(将中性滤液蒸发浓缩，然后进行酸化。酸化的目的是使铬酸钠转变为重铬酸钠，反应的化学方程式为 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)→酸性蒸发进一步分离硫酸钠→铬酸钠的结晶(重铬酸钠的溶解度随温度的下降而减小，将蒸发除去硫酸后的酸液降温至313 K 以下，橙红色的晶体 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 便结晶出来。)

碳还原铬酸钠得 Cr_2O_3 ，铝热法得Cr。

三氧化铬易溶于水生成铬酸(H_2CrO_4)，因此称 CrO_3 为铬酸酐，是一种强氧化剂。工业上制取三氧化铬是利用红矾钠与浓硫酸的作用，三氧化铬的稳定性较差，超过熔点后逐步分解，最后产物是 Cr_2O_3 ，主要反应方程式为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{CrO}_3 \xrightarrow{707-784\text{K}} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$ 。

CrO_4^{2-} (黄色) + $2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙红色) + H_2O ，不论是向铬酸盐溶液中加入 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ ，还是向重铬酸盐溶液中加入这些例子，生成的都是这些离子的铬酸盐沉淀而不是重铬酸盐沉淀(BaCrO_4 ：黄色、 PbCrO_4 ：黄色、 Ag_2CrO_4 ：砖红色)。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是强氧化剂，被还原之后均为 Cr^{3+} ，在冷溶液中可以氧化 H_2S 、 H_2SO_3 和HI，

加热时， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与浓盐酸反应产生氯气，反应的方程式为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \xrightarrow{\Delta} 2\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$ ；在分析化学中，常用于测定铁的含量，反应的方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的饱和溶液与浓硫酸混合后，即得实验室里常用的铬酸洗液，铬酸洗液的氧化性很强，在实验室中用于洗涤玻璃器皿上附着的油污。

重铬酸钠是从铬铁矿制得的，重铬酸钾则是由氯化钾和重铬酸钠的复分解来制取，反应的方程式为 $2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl}$ ， $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的溶解度为 180 g，而 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的溶解度为 12 g。

氯化铬酰 (CrO_2Cl_2) 是深红色液体，外观似溴，沸点为 390 K，可由重铬酸钾和氯化钾的细粉混合后置于蒸馏瓶中，慢慢滴入浓硫酸，并在沙浴上小心加热，生成的铬酰氯就可以被蒸馏出来，反应方程式为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。铬酰氯不见光时较稳定，遇水即水解，反应方程式为 $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{HCl}$ 。

CrO_5 ：属于过氧基配位化合物，铬为+6价，制备方法：在重铬酸盐的酸性溶液中加入少许乙醚和过氧化氢溶液，并摇荡，乙醚层呈现蓝色，反应方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}(\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ，在分析化学中常用这个反应来检验铬，蓝色络合物的化学式为 $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ 。

三氧化二铬：用硫还原重铬酸钠，可得绿色的三氧化二铬，反应方程式为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ；将重铬酸铵加热分解即可得到： $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 同晶，具有两性。溶于硫酸得紫色的硫酸铬，溶于氢氧化钠生成深绿色的亚铬酸钠 $[\text{NaCrO}_2$ 或 $\text{NaCr}(\text{OH})_4]$ ，反应方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCr}(\text{OH})_4$ 。

虽然 Cr^{3+} 在酸性溶液中是稳定的（只有像过硫酸铵、高锰酸钾这样的很强的氧化剂，才能将 Cr^{3+} 氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ），反应方程式为 $10\text{Cr}^{3+} + 6\text{MnO}_4^- + 11\text{H}_2\text{O} = 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Mn}^{2+} + 22\text{H}^+$ ；但在碱性溶液中 CrO_2^- 却有较强的还原性，可以被过氧化氢或过氧化钠养成成铬酸盐

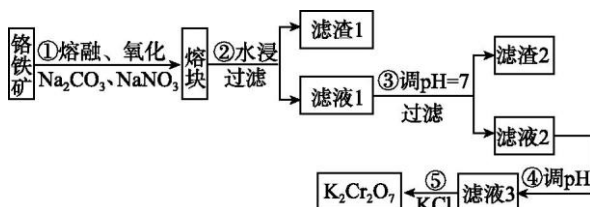
(CrO_4^-)，反应方程式为 $2\text{CrO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ （紫色）、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （绿色）、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ （桃红色）



二、精讲精练

1. (2017 新课标Ⅲ, 27) 重铬酸钾是一种重要的化工原料, 一般由铬铁矿制备, 铬铁矿的主要成分为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, 还含有硅、铝等杂质。制备流程如图所示:



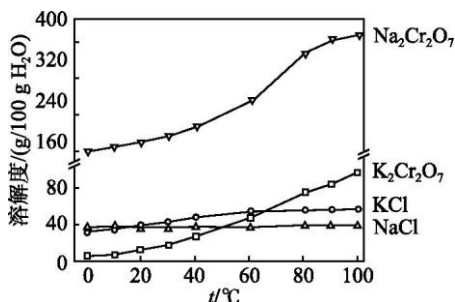
回答下列问题:

(1) 步骤①的主要反应为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{NaNO}_2$, 上述反应配平后 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 与 NaNO_3 的系数比为_____。该步骤不能使用陶瓷容器, 原因是_____。

(2) 滤渣 1 中含量最多的金属元素是_____, 滤渣 2 的主要成分是_____及含硅杂质。

(3) 步骤④调滤液 2 的 pH 使之变_____(填“大”或“小”), 原因是_____(用离子方程式表示)。

(4) 有关物质的溶解度如图所示。向“滤液 3”中加入适量 KCl, 蒸发浓缩, 冷却结晶, 过滤得到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体。冷却到_____(填标号)得到的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体产品最多。

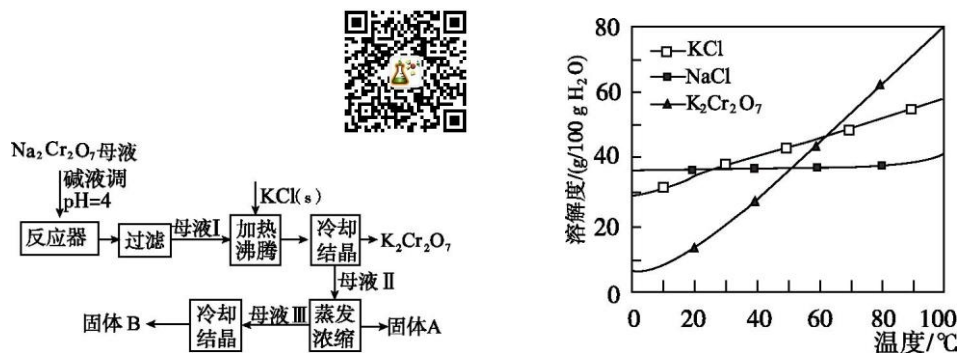


a. 80 °C b. 60 °C c. 40 °C d. 10 °C

步骤⑤的反应类型是_____。

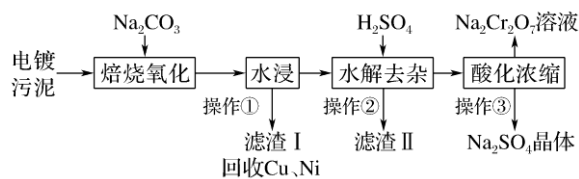
(5) 某工厂用 m_1 kg 铬铁矿粉(含 Cr_2O_3 40%)制备 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 最终得到产品 m_2 kg, 产率为_____。

2. 工业上用重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)结晶后的母液(含少量杂质 Fe^{3+})生产重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 其工艺流程及相关物质溶解度曲线如图所示。



- (1) 向 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 母液加碱液调 pH 的目的是_____。
- (2) 通过冷却结晶析出大量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的原因是_____。
- (3) 固体 A 的主要成分为_____(填化学式), 用热水洗涤固体 A, 回收的洗涤液转移到母液_____(填“ I ”“ II ”或“ III ”)中, 既能提高产率又可使能耗降低。
- (4) 测定产品中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 含量的方法如下: 称取产品试样 2.500 g 配成 250 mL 溶液, 用移液管取出 25.00 mL 于碘量瓶中, 加入 10 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和足量 KI 溶液(铬的还原产物为 Cr^{3+}), 放置于暗处 5 min, 然后加入 100 mL 蒸馏水、3 mL 淀粉指示剂, 用 $0.120 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定(已知 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)。
 - ①酸性溶液中 KI 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反应的离子方程式为_____。
 - ②若实验中共用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 40.00 mL, 则所得产品中重铬酸钾的纯为_____%(保留 2 位小数, 设整个过程中其他杂质不参与反应)。

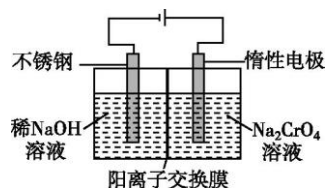
3. 工业上“中温焙烧——钠化氧化法”回收电镀污泥中的铬已获技术上的突破。其工艺流程如下：



查阅资料：电镀污泥中含有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 NiO 等物质；水浸后溶液中含有 Na_2CrO_4 、 NaAlO_2 、 Na_2ZnO_2 等物质。

请回答：

- (1) “焙烧氧化”过程中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 转化成 Na_2CrO_4 的化学方程式为_____。
- (2) 滤渣II的主要成分有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 X，生成 X 的离子反应方程式为_____。
- (3) “酸化浓缩”时，需继续加入 H_2SO_4 ，使 Na_2CrO_4 转化成 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，反应离子的方程式为_____。
- (4) 以铬酸钠(Na_2CrO_4)为原料,用电化学法可制备重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)，实验装置如图所示(已知： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)。阳极的电极反应式为_____。



参考答案：

1. (1) 2 : 7 陶瓷在高温下会与 Na_2CO_3 反应

(2) Fe $\text{Al}(\text{OH})_3$

(3) 小 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

(4) d 复分解反应

(5) $\frac{190m_2}{147m_1} \times 100\%$

2. (1) 除去 Fe^{3+}

(2) 低温下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解度远小于其他组分, 温度降低 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解度明显减小

(3) NaCl II

(4) ① $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

② 94.08

3. (1) $4\text{Cr}(\text{OH})_3 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$

(3) $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

(4) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ (或 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$)

