

# 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， $\text{Cr}^{3+}$ 最稳定， $\text{Cr}^{2+}$ 是强还原剂，而 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 则是很强的氧化剂。 $\text{Cr}^{3+}$ 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( $\text{CrO}_3$ )、含氧酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )、铬氧基( $\text{CrO}_2^{2+}$ )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 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、石灰石 $\text{CaCO}_3$ 、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( $\text{NaFeO}_2$ )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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，铝热法得Cr。

三氧化铬易溶于水生成铬酸( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ )，因此称 $\text{CrO}_3$ 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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，主要反应方程式为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{CrO}_3 \xrightarrow{707-784\text{K}} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$ 。

$\text{CrO}_4^{2-}$ (黄色)+ $2\text{H}^+$ ↔ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙红色)+ $\text{H}_2\text{O}$ ，不论是向铬酸盐溶液中加入 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ ，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( $\text{BaCrO}_4$ :黄色、 $\text{PbCrO}_4$ :黄色、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :砖红色)。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是强氧化剂，被还原之后均为 $\text{Cr}^{3+}$ ，在冷溶液中可以氧化 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 和 $\text{HI}$ ，

加热时， $K_2Cr_2O_7$  与浓盐酸反应产生氯气，反应的方程式为  $K_2Cr_2O_7 + 14HCl \xrightarrow{\Delta} 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 \uparrow + 7H_2O$ ；在分析化学中，常用于测定铁的含量，反应的方程式为  $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 。

$K_2Cr_2O_7$  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  $2KCl + Na_2Cr_2O_7 = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$ ， $Na_2Cr_2O_7$  的溶解度为 180 g，而  $K_2Cr_2O_7$  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  $K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ 。铬酰氯不見光时较稳定，遇水即水解，反应方程式为  $2CrO_2Cl_2 + 3H_2O = H_2Cr_2O_7 + 4HCl$ 。

$CrO_5$ ：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  $Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ = 2CrO(O_2)_2 + 5H_2O$ ，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  $[CrO(O_2)_2(C_2H_5)_2O]$ 。

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  $Na_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + Na_2SO_4$ ；将重铬酸铵加热分解即可得到： $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\Delta} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$ 。 $Cr_2O_3$  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 [ $NaCrO_2$  或  $NaCr(OH)_4$ ]，反应方程式为  $Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ 、 $Cr_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2NaCr(OH)_4$ 。

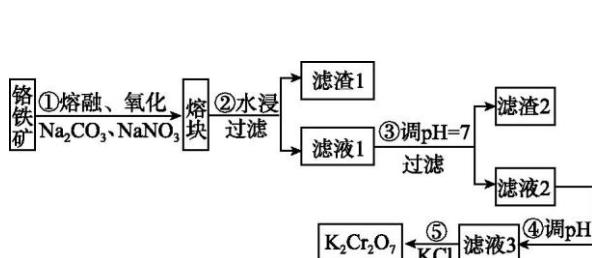
虽然  $Cr^{3+}$  在酸性溶液中是稳定的（只有像过硫酸铵、高锰酸钾这样的很强的氧化剂，才能将  $Cr^{3+}$  氧化成  $Cr_2O_7^{2-}$ ），反应方程式为  $10Cr^{3+} + 6MnO_4^- + 11H_2O = 5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+$ ；但在碱性溶液中  $CrO_2^-$  却有较强的还原性，可以被过氧化氢或过氧化钠养成成铬酸盐 ( $CrO_4^{2-}$ )，反应方程式为  $2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$ 。

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (紫色)、 $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$  (绿色)、 $Cr_2(SO_4)_3$  (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:

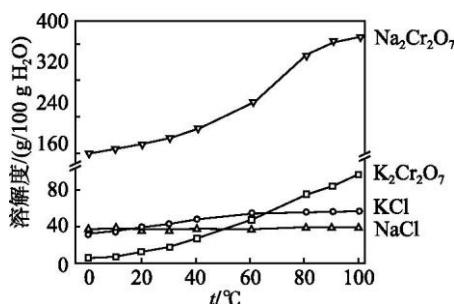
(1) 步骤①的主要反应为  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{NaNO}_2$ ,

上述反应配平后  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{NaNO}_3$  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。

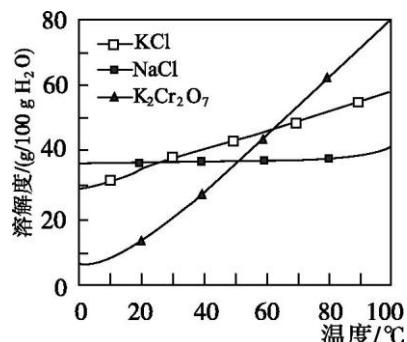
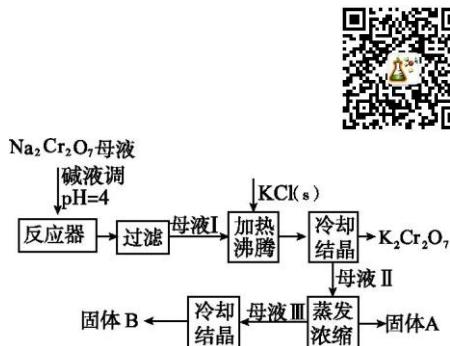


- a. 80 °C   b. 60 °C   c. 40 °C d. 10 °C

步骤⑤的反应类型是\_\_\_\_\_。

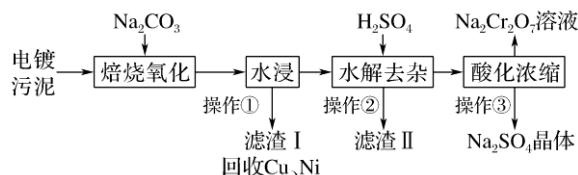
(5) 某工厂用  $m_1$  kg 铬铁矿粉(含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  40%)制备  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 最终得到产品  $m_2$  kg, 产率为\_\_\_\_\_。

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  $\text{Fe}^{3+}$ )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  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  母液中加碱液调 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 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和足量 KI 溶液(铬的还原产物为  $\text{Cr}^{3+}$ )，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 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定(已知  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ )。
  - 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)。

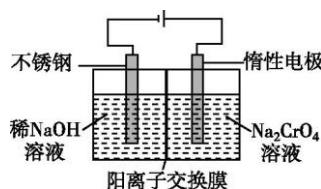
3. 工业上“中温焙烧——钠化氧化法”回收电镀污泥中的铬已获技术上的突破。其工艺流程如下：



查阅资料：电镀污泥中含有  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{NiO}$  等物质；水浸后溶液中含有  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  等物质。

请回答：

- (1) “焙烧氧化”过程中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  转化成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，使  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  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( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应

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



(4) d 复分解反应

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



2. (1) 除去  $\text{Fe}^{3+}$

(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



② 94.08

