“铬”显神通 ——过氧化氢环境下三价铬的变化探究

吴嘉璇[†], 温瀚韬[†], 吴锬敏, 梁泳彤, 铁绍龙^{*}, 李玥^{*}

华南师范大学化学学院, 广州 510006

摘要: 铬元素及其化合物拥有丰富的颜色, 化学性质多变, 大学无机化学中对铬及其化合物的性质多有考查。本文主要探讨了Cr(III)在过氧化氢环境下的变化。观察到反应液酸碱度、反应物浓度及反应温度等条件不同, 反应历程不同, 主要表现为溶液颜色变化。Cr(III)与过氧化氢反应复杂, 颜色多变, 非常有趣, 有助于学生直观地学习和理解铬元素不同价态的变化。另外, 介绍了与其相关的实际应用与趣味实验, 以供参考。

关键词: 三价铬; 过氧化氢; 趣味实验

中图分类号: G64; O6

The Amazing Color of Chromium: Reaction of Cr(III) with Hydrogen Peroxide

Jiaxuan Wu [†], Hantao Wen [†], Simin Wu, Yongtong Liang, Shaolong Tie ^{*}, Yue Li ^{*}

College of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China.

Abstract: Chromium and its compounds possess very diverse color and exhibit useful physical and chemical properties, which is introduced in inorganic chemistry. In this paper, the reaction between chromium (III) and hydrogen peroxide is mainly discussed. With the change of pH, reactant concentration and temperature, the reaction mechanism will be different, which is mainly shown by the color alteration of the solution. The reaction between chromium (III) and hydrogen peroxide is very interesting, because of its complex mechanism and rich colors, which could help students learn and understand the change of different valence states of chromium. In addition, the related practical application and interesting experiments are introduced.

Key Words: Trivalent chromium; Hydrogen peroxide; Fun experiments

铬位于元素周期表中 *d* 区第一过渡系列, 价态丰富, 其化合物颜色多变, 化学性质多样, 如氧化还原性、配位性和磁性等, 是大学基础无机化学重点考察的特征元素。为了更直观地了解铬的物理化学性质, 《无机化学实验》《基础化学实验》等教材^[1-4]均设计了对铬化合物性质的验证实验, 但在进行 Cr(III)与过氧化氢反应验证三价铬的还原性的实际操作中, 接近一半的学生未得到预期实验结果。通过文献调研发现^[5], Cr(III)与过氧化氢的反应是一个复杂但有趣的反应, 在不同的反应条件下, 生成的产物不同, 呈现的溶液颜色不同, 即若反应条件控制不当, 往往得不到预期结果。因

收稿: 2020-06-29; 录用: 2020-07-20; 网络发表: 2020-09-28

[†]共同第一作者(本科 2018 级)

^{*}通讯作者, Emails: yueli@m.scnu.edu.cn (李玥); tiesl@scnu.edu.cn (铁绍龙)

基金资助: 广东省自然科学基金(2016A030308010, 2016A030308019, 2018A030313854); 国家重点研发计划(2016YFA0201002); 华南师范大学青年教师科研培育基金(17KJ05)

实验仪器：pHS-3C 型精密 pH 计、电子天平、烧杯(5 mL、50 mL、100 mL)、量筒(5 mL、10 mL、100 mL)、试管、离心试管、离心机、胶头滴管、玻璃棒。

实验药品: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铬溶液、30%过氧化氢溶液、硫酸溶液($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浓)、氢氧化钠溶液($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2.1 探究溶液 pH 对 Cr(III)与过氧化氢反应的影响

(1) 室温下, 不同 pH 的 Cr(III)溶液的配制: 加酸或碱调节 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 pH 分别为 1.40、4.10、5.65、6.75、8.43、10.03、11.72、13.37。

(2) 分别取 5 mL 上述溶液于 8 支试管中，然后向其逐滴加入 30% H_2O_2 溶液，直至溶液不再发生变化，观察并记录实验现象。

不同 pH 条件下, Cr(III)与 30% H_2O_2 的反应现象见图 1, 并由此分析得出 pH 对该反应的影响, 见表 1。

图 1 Cr(III)与 30% H₂O₂ 在不同 pH 下的反应现象

表 1 pH 对 Cr(III)与 H₂O₂ 反应的影响

[illegible]

2.1.3 实验原理

(1) 滴加 30% H_2O_2 溶液前。

查阅资料^[6-8]可知：当 $c[\text{Cr(III)}] = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $\text{pH} = 4.17$ 时开始生成蓝色氢氧化铬沉淀， $\text{pH} = 5.60$ 时沉淀完全，随着 pH 的继续升高，沉淀会慢慢溶解直至完全。因此，试管①②溶液为墨绿色溶液，试管③–⑦中为蓝色浑浊液，试管⑧溶液恢复墨绿色澄清溶液。

(2) 滴加 30% H_2O_2 溶液直至过量。

试管①②中溶液未发生明显变化，即 Cr(III) 在此环境下不能与 H_2O_2 发生反应或者与 H_2O_2 反应非常缓慢；试管③–⑤蓝色沉淀都消失，溶液变为黄绿色或黄色，在此过程中可能发生以下反应：

CrO_4^{2-} 的溶液为黄色，但 Cr(III) 被 H_2O_2 氧化成 Cr(VI) 的过程中消耗 OH^- ， pH 降低， Cr(OH)_3 溶解生成 Cr^{3+} ，则出现绿色 Cr^{3+} 和黄色 CrO_4^{2-} 混合后的黄绿色溶液。

试管⑥–⑧溶液呈现橙色或者砖红色，且随着 pH 增大，溶液颜色越红^[9]。可能是在碱性条件下， H_2O_2 酸式解离产生的 HO_2^- 进攻 Cr(III)O_2^- 的氧化产物 Cr(VI)O_4^{2-} ，从而过氧根取代氧配体，并伴随铬的单电子还原，最终形成砖红色的 $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ 或 Cr(V)O_8^{3-} ^[9-17]：

其中，由 Cr(V)O_8^{3-} 转化为 Cr(V)O_8^{3-} 的可能机理如下^[16]：

值得注意的是， OH^- 在该反应中至关重要。在酸性条件下， Cr(III) 与 H_2O_2 反应生成 Cr(VI) ，但未进一步反应生成 Cr(V) ，这可能是与过氧根取代和铬的单电子还原过程有关。研究发现^[10,16]，铬的单电子还原是发生在三个过氧根取代氧配体后，但在酸性条件下， CrO_4^{2-} 被两个过氧根取代后会发生歧化反应，放出氧气，不能进一步被还原成 CrO_8^{3-} ，所以在该条件下，溶液并没有由黄色变为砖红色。而随着 OH^- 浓度增大，一方面 OH^- 在反应中会与 HO_2^- 竞争配位 Cr 离子，从而抑制过氧根与铬离子配位；另一方面，在酸性条件下过氧根与铬配位生成的产物不稳定，容易分解放出氧气，重新生成没有过氧根配位的铬离子，相反，在碱性条件下过氧根铬配合物是稳定存在的。即从动力学上讲，碱性环境对该反应是抑制作用，但同时在热力学上，碱性条件稳定了最终产物，促进了该反应；另外， HO_2^- 的浓度会随着 pH 的升高而增大。因此溶液碱性越强， $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ 或 Cr(V)O_8^{3-} 的生成量越多，砖红色越深。

因此，溶液酸碱度的不同， Cr(III) 与过氧化氢的反应进行程度不同，产物不同。

2.2 探究 H_2O_2 浓度对 Cr(III) 与过氧化氢反应的影响

通过 pH 实验的探究发现，当溶液环境为强碱性时，溶液所经历的化学反应最丰富，因此探究 H_2O_2 浓度对 Cr(III) 与过氧化氢反应的影响时，选择 $\text{pH} > 13$ 的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作为该探究反应底物。

2.2.1 实验步骤

将配制的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的 pH 调至 13.50 后，分别取 3 mL 该溶液至 6 支试管中，然后向其逐滴加入浓度分别为 3%、8%、13%、18%、23%、30% 的 H_2O_2 ，观察并记录每滴后的试管中的实验现象(图 2)，并由此分析出 H_2O_2 浓度对该反应的影响，见表 2。

图 2 Cr(III) 与不同浓度 H_2O_2 反应的实验现象($\text{pH} = 13.50$)

表 2 反应物浓度对反应的影响

H ₂ O ₂ 浓度	3%	8%	13%	18%	23%	30%
起始现象	墨绿色					
加入 5 滴 H ₂ O ₂ 的现象	草绿色	亮黄色	亮黄色	橙红色	橙红色	砖红色
	随着 H ₂ O ₂ 浓度的增大, 溶液颜色逐渐加深					
终点现象(H ₂ O ₂ 过量)	亮黄色	橙红色	橙红色	砖红色	砖红色	砖红色
实验结论	Cr(III)与过氧化氢的反应与 H ₂ O ₂ 浓度有关					

2.2.2 实验原理

随着过氧化氢浓度的增加, Cr(III)与过氧化氢的氧化还原反应趋向完全, 生成物的颜色由亮黄色不断加深至砖红色。值得注意的是, 无论 3% 的 H₂O₂ 过量多少, 溶液都停留在亮黄色, 不能进一步反应生成砖红色物质。在 pH = 13.50 时, Cr(III)与过量的不同浓度过氧化氢发生以下化学反应^[9,10]:

2.3 探究温度对 Cr(III)与过氧化氢反应的影响

2.3.1 实验步骤

分别取 3 mL 浓度实验中配制的 pH = 13.50 Cr₂(SO₄)₃ 溶液于 5 支试管中, 并将其分别置于 0 °C、25 °C、50 °C、75 °C、100 °C 的水浴中, 然后向试管中各滴加过量 30% H₂O₂ 溶液, 观察并记录实验现象(如图 3), 并由此分析温度对该反应的影响, 见表 3。

图 3 Cr(III)与 30% H₂O₂ 在不同温度下反应的实验现象(反应时间 $t = 30 \text{ min}$)表 3 温度对 Cr(III)与 30% H₂O₂ 反应的影响

反应温度	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
起始现象	墨绿色				
最终现象	红棕色	砖红色	橙红色	亮黄色	亮黄色
	随着反应温度的升高, 反应后溶液颜色由红棕色向亮黄色转变				
实验结论	Cr(III)与过氧化氢的反应与反应温度有关				

2.3.2 实验原理

由以上实验结果可知, 随着反应温度的升高, 反应后溶液颜色由红棕色向亮黄色转变。反应过程与浓度实验相同, 但生成的红色物质 CrO_8^{3-} 不稳定, 随着温度的上升会逐渐分解为亮黄色的 CrO_4^{2-} ^[14,16,18]。值得注意的是, 生物体内因过量过氧化氢导致生成的红色物质 CrO_8^{3-} 被认为是造成生物体内 DNA 损伤的重要祸首^[19]。

综上三个实验的探究可得, Cr(III)与过氧化氢的反应产物与溶液的酸碱度、过氧化氢浓度和反应温度密切相关, 反应条件不同, 化学反应过程不同, 中间产物和最终产物也不同, 因此, 二者的反应溶液呈现出丰富的颜色。

3 铬离子转化关系与小结

结合以上探究结果以及文献调研^[5], 我们对铬离子的转化关系进行了归纳, 提出了图 4 的铬离子转化关系图。相应的化学反应方程式如下:

图 4 铬离子转化关系图

在强碱条件下, Cr^{3+} 与 OH^- 首先反应生成沉淀 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 氢氧化铬与过量的 OH^- 进一步发生反应, 生成 CrO_2^- ; 而墨绿色的 CrO_2^- 在该环境下能与 H_2O_2 反应生成黄色的 CrO_4^{2-} , 也可能反应生成砖红色的 CrO_8^{3-} 。针对这一过程的探究结果可总结如下:

(1) 溶液的 pH、反应物的浓度及反应温度都是该反应的重要影响因素。

(2) 不同 pH 条件下, 该反应进行程度不同。随着 pH 的增大, Cr^{3+} 与 H_2O_2 由强酸下不反应, 到逐渐能够反应生成黄色的 CrO_4^{2-} , 再到碱性条件下, 可进一步生成砖红色的 CrO_8^{3-} 。

在该反应中, OH^- 至关重要, 因为在碱性条件下, H_2O_2 酸式解离产生的 HO_2^- 进攻 CrO_2^- 的氧化产物 CrO_4^{2-} , 从而过氧根取代氧配体, 伴随铬的单电子还原, 才最终形成砖红色的 CrO_8^{3-} , 因此溶液的 pH 是影响该反应的重要因素。

(3) H_2O_2 的浓度也是影响该反应的因素之一。过量的低浓度 H_2O_2 与 Cr^{3+} 反应只能停留在黄色的 CrO_4^{2-} 这一步骤, 但高浓度 H_2O_2 可与 Cr^{3+} 进一步反应生成砖红色的 CrO_8^{3-} , 可能是因为低浓度的过氧化氢配位能力较弱, 无法与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 配位, 从而进行下一步反应。

(4) Cr^{3+} 与 H_2O_2 的反应与反应温度有关。由于砖红色的 CrO_8^{3-} 对热不稳定, 因此随着温度的上升会逐渐分解为亮黄色的 CrO_4^{2-} 。

4 相关应用及趣味实验

4.1 相关应用

碱性环境中, Cr^{3+} 很容易被 H_2O_2 氧化为 CrO_4^{2-} 。因此, 利用 H_2O_2 处理 Cr^{3+} 是一种环境友好型技术, 在节能、资源综合利用效率和环境污染等方面具有显著优势。

4.1.1 处理镀铬溶液的 Cr^{3+} [20]

镀铬溶液加入双氧水, 在通电的条件下, 镀液中 Cr^{3+} 含量下降; 而不通电时, Cr^{3+} 含量上升。利用该现象和原理, 通过控制通电时双氧水的量、温度、阳极电流密度等实验条件, 实现双氧水对 Cr^{3+} 含量的调节。

4.1.2 铬的快速测定方法 [21]

在生活中对天然和人造革中的铬进行快速测定时, 先用 30% 的过氧化氢和浓硫酸的混合物分解皮革至透明溶液, 再用高锰酸钾溶液将三价铬氧化为六价铬; 或者用硝酸和硫酸分解皮革中的有机物, 再用氯酸钾氧化三价铬为六价铬。获得溶液中的六价铬浓度再用碘量法或滴定法测定, 从而实现化合物中铬的测定。

4.2 相关趣味实验

受上述探究启发, 我们设计了下列趣味实验可以吸引学生的注意力, 提高学生的学习兴趣, 帮助学生理解课堂教学内容, 加强学生对铬的化合物之间相互转化原理的理解, 强化理论认知。

4.2.1 自制过氧化氢浓度试纸

将滤纸浸没在一定浓度的硫酸铬的强碱性溶液中, 待完全浸透后取出晾干。滤纸剪成条状, 向其滴加不同浓度的过氧化氢溶液, 根据其呈现的颜色变化, 分辨出不同浓度的过氧化氢溶液。由于过氧化氢易挥发, 在测试过程中要注意快速蘸取。

4.2.2 会变色的字

蘸取 30% 的过氧化氢溶液在 4.2.1 小节中制得的滤纸上写字, 呈红色, 再及时将试纸用吹风机稍加热, 字可由红色变为亮黄色。如果再蘸取 1-2 次 30% 的过氧化氢溶液, 实验现象会更明显。

4.2.3 会膨胀的气球

在试管中加入适量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铬溶液, 将硫酸铬溶液的 pH 调节至强碱性, 加入过氧化氢溶液, 溶液从墨绿色变为砖红色。在试管口套上一个气球, 将试管放入 80°C 的水中, 气球从干瘪变膨胀。

4.2.4 温度监控器

在试管中加入适量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铬溶液, 将硫酸铬溶液的 pH 调节至强碱性, 加入过氧化氢溶液, 溶液从墨绿色变为砖红色。将该试管放入所要测定的热溶液中, 若溶液变成亮黄色则达到设定温度。

4.3 知识卡片

为了给学生完整的、科学的实验操作训练, 我们设计了下方的知识卡片(图 5), 简单介绍了铬的理化性质、注意事项和处理铬废液的方法 [22]。

5 结论和意义

本文探究了 pH、反应物浓度以及反应温度等因素对 Cr(III) 与过氧化氢反应的影响, 并提出了可能的反应机理。实验结果表明, 该反应过程复杂, 实验条件不同, 实验现象不同。因此, 在学生进行验证实验时, 应严格控制实验条件, 方可得到预期结果。另外, 本文在探究实验的基础上, 介绍了实际应用, 延伸出相关趣味实验, 便于学生对于铬的化合物氧化还原反应原理的理解, 提高学习兴趣, 以供教学参考。

图5 铬的知识卡片

参 考 文 献

- [1] 吴建中. 无机化学实验. 北京: 科学出版社, 2018: 108–114.
- [2] 北京师范大学无机化学教研室等. 无机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2001: 174–178.
- [3] 杨水金. 无机化学实验. 第2版. 武汉: 华中师范大学出版社, 2016: 111–113.
- [4] 南京大学《无机及分析化学实验》编写组. 无机及分析化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 117–118.
- [5] 何法信. 化学通报, **1989**, No. 5, 54.
- [6] 王书民. 无机化学. 北京: 科学出版社, 2013: 569.
- [7] Pettine, M.; Campanella, L.; Millero, F. J. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36 (5), 901.
- [8] Dehghani, M. H.; Heibati, B.; Asadi, A.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Gupta, V. K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 33, 197.
- [9] Zhang, L.; Lay, P. A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (8), 1729.
- [10] Gili, P.; Mederos, A.; Lorenzo-Luis, P. A.; Rosa, E. M.; Muñoz, A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 331, 16.
- [11] Luo, Z.; Chatterjee, N. *Chem. Spec. Bioavailab.* **2010**, 22 (1), 25.
- [12] Rock, M. L.; James, B. R.; Helz, G. R. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35 (20), 4054.
- [13] Bokare, A. D.; Choi, W. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45 (21), 9332.
- [14] Peng, H.; Guo, J.; Li, G.; Cheng, Q.; Zhou, Y.; Liu, Z.; Tao, C. *Water Sci. Technol.* **2019**, 79 (2), 366.
- [15] Haeuseler, H.; Haxhillazi, G. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34 (5), 339.
- [16] Griend, D. A. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7042.
- [17] Zhang, L.; Lay, P. A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1729.
- [18] 何法信. 枣庄师专学报(自然科学版), **1989**, No. 4, 64.
- [19] Zhang, L.; Lay, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (50), 12624.
- [20] 张琦, 关山, 胡如南. 电镀与环保, **2000**, 20 (4), 5.
- [21] 马卡洛夫-塞姆良斯基, Я. Я.; 巴甫罗夫, H. H.; 何树芬. 皮革科技动态, **1979**, No. 3, 65.
- [22] 颜家保, 王光辉, 王敬, 吕芹, 杜健敏, 张俊. 北方环境, **2005**, No. 2, 22.