**Реакции Cr3+-ионов**

Хром образует два ряда устойчивых солей: соли хрома(III) и соли хрома(VI).

Растворы солей окиси хрома содержат хром в виде трехзарядного катиона Сг3+.

При действии различных окислителей хром(III) переходит в CrVI, образуя анионы хромовой кислоты Сг042- (хромат-ион) или двухромовой кислоты Сг2О72- (бихромат-ион).

Растворы солей хрома(III) имеют зеленую или фиолетовую окра­ску, растворы хроматов - желтую, растворы бихроматов -оран­жевую окраску.

***1. Едкие щелочи NaOH и КОН*** дают с Сг3+ осадок Сг(ОН)3 серо- фиолетового или серо-зеленого цвета, обладающий амфотерными свойствами. Уравнения реакций аналогичны уравнениям соответ­ствующих реакций А13+.

Образующиеся при действии щелочей на Сr(ОН)3 хромиты NaCr02 и КСг02 окрашены в ярко-зеленый цвет.

В отличие от алюминатов они необратимо разлагаются при ки­пячении (гидролиз) с образованием Сr(ОН)3:

NaCr02 + 2H20 → Cr(OH)3↓ + NaOH

***2. Аммиак NH4OH и соли слабых кислот [Nа2СО3, (NH4)2S и др.]*** также осаждают Сr3+ в виде Сr(ОН)3.

Поскольку полное осаждение Сr(ОН)3 достигается при рН = 6, оно происходит также и при действии амонийной буферной смеси (NH4OH + NH4C1), создающей рН = 8-10 (ср. с реакциями А13+).

***3. Ацетат натрия CH3COONa*** (при нагревании) не осаждает Сг3+ (отличие от А13+ и Fe3+) вследствие образования комплексного ка­тиона. Однако в присутствии катионов А13+ и Fe3+ частично оса­ждается также и Сr3+.

***4. Гидрофосфат натрия Na2HP04*** дает с Сr3+ зеленоватый оса­док CrPO4. Реакция идет также, как с А13+. Осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах.

***5. Окисление хрома (III)******до хрома (VI)*** может быть осущест­влено действием различных окислителей, например Н202, Na202, С12, и Br2, KMn04, (NH4)2S2O8 и т. п. В щелочной среде образуются СrO42- -ионы. Окисление в кислой среде приводит к образованию Сr2072--ионов.

Учитывая сказанное, рассмотрим оба случая окисления отдельно.

*a) Окисление в щелочной среде (реакция образования хромат - иона).*

Обнаружение ионов Cr3+ по этой реакции основано на его окислении пероксидом водорода в щелочной среде до хромат-иона, имеющего желтую окраску:

2Cr3+ + 3H2O2 + 10OH- → CrO42- + 8H2O

*Выполнение реакции:* 2-3 капли раствора соли хрома (III) помещают в коническую пробирку, добавляют 4-5 капель 2 М раствора NaOH, 4-5 капель 3 % раствора H2O2 и нагревают на водяной бане. Наблюдают желтую окраску реакционной смеси.

Для подтверждения образования хромат-иона к полученному раствору добавляют несколько капель 6 М раствора уксусной кислоты до рН = 5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), после чего добавляют 2-3 капли раствора соли бария. Наблюдают образование желтого осадка хромата бария, который отделяют от раствора на центрифуге:

CrO42- + Ba2+ → BaCrO4↓

*б)* *Окисление в кислой среде (реакция образования бихромат - иона).*

Окисление в кислой среде может быть осуществлено действием KMnO4, (NH4)2S2O8 и некоторых других наиболее сильных окислителей.

Рассмотрим действие персульфата аммония (NH4)2S2O8 на Cr2(SO4)3.

Реакция протекает по уравнению:

2Cr3+ + 3S2O82- + 7H2O → Cr2O72- + 6SO42- + 14H+

*Выполнение реакции:*

В пробирку берут 5-6 капель раствора (NH4)2S2O8, прибавляют к нему по 1 капле 2н. растворов Н2SO4 и соли серебра (катализатор), в полученную окислительную смесь вводят 2-3 капли раствора Cr2(SO4)3 или Cr(NO3)3 (не CrCl3!) и нагревают. При этом происходит изменение окраски.

Аналогично персульфату действует на Cr3+ перманганат калия:

2Cr3+ + 2MnO4- + 5H2O → 2MnO(OH)2 + Cr2O72- + 6H+

Реакция сопровождается образованием бурого осадка марганцовистой кислоты МnО(ОН)2 и идет при нагревании.

***6. Образование надхромовой кислоты****.*

Обнаружение ионов Cr3+ по этой реакции основано на его последовательном окислении до дихромат-иона и надхромовой кислоты действием избытка перманганата калия и пероксида водорода в кислой среде:

2Cr3+ + 2MnO4- + 5H2O → Cr2O72- + 2MnO(OH)2↓ + 6H+

Cr2O72- + 4H2O2 + 2H+ → 2H2CrO6 + 3H2O

Образование бурого осадка диоксида марганца MnO(OH)2 обусловлено окислением первоначально образующихся в кислой среде ионов Mn2+ избытком перманганата калия:

3Mn2+ + 2MnO4- + 7H2O → 5MnO(OH)2↓ + 2H+

Образующаяся надхромовая кислота H2CrO6 окрашивает раствор в синий цвет. Однако, в водных растворах надхромовая кислота неустойчива и быстро разлагается до соединений хрома(III) зеленого цвета. Поэтому ее экстрагируют из водного раствора каким-либо органическим экстрагентом, слой которого окрашивается в интенсивно синий цвет.

*Выполнение реакции:*

2-3 капли раствора соли хрома(III) помещают в коническую пробирку, добавляют 4-5 капель 6 М азотной кислоты, 5-6 капель раствора KMnO4 и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минут. Фиолетовая окраска раствора указывает на то, что взятого количества перманганата хватило для окисления всех имеющихся в растворе ионов Cr3+ до Cr2O72-. В противном случае следует добавить еще 1-2 капли раствора перманганата и повторить операцию. Добившись фиолетовой окраски, осадок образовавшегося диоксида марганца центрифугируют, а центрифугат сливают в чистую пробирку и охлаждают под водопроводной водой. Затем прибавляют к нему 8-10 капель изоамилового спирта, 5-6 капель раствора пероксида водорода и полученную реакционную смесь энергично встряхивают. При этом избыток перманганата восстанавливается до Mn2+, a Сг2072--ионы образуют надхромовую кислоту, кото­рая при взбалтывании переходит в слой амилового спирта, окрашивая его в синий цвет, что подтверждает наличие в исследуемом растворе хрома.

***7. Образование малорастворимых солей*** (*реакции* Сr042- - иона).

Ион Сr042- дает малорастворимые соли с Pb2+, Ag+ и Ва2+, что может быть использова­но для его обнаружения и отделения. Реакции идут по уравне­ниям:

Сr042- + Рb2+ → PbCrO4↓

желтого цвета

Сr042- + Ba2+ → BaCrO4↓

желтого цвета

Сr042- + 2Ag2+ → Ag2CrO4↓

кирпично-красного цвета

Реакцию следует выполнять в присутствии ацетатной буферной смеси.