

色彩斑斓的铬

原文作者：

安德斯·伦纳特松（Anders Lennartson），瑞典查尔姆斯理工大学化学与生物工程系。



从红宝石到劳斯莱斯，伦纳特松探讨了铬及其配位化合物丰富多彩的历史。

小时候，我在家里地下室建立了自己的临时实验室。在早年的化学启蒙阶段，我获得了一些氯化铬（III）六水合物，一种绿色的盐，它溶于水会得到同样是绿色的溶液。然而，当我第二天再看时，惊讶地发现溶液变成了蓝紫色。这怎么可能？我当时疑惑极了。

铬（III）配合物的一个重要特性是配体交换缓慢。 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 更准确的分子式应该是 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ ，它被我投入水中时便开始和溶剂缓慢反应，得到蓝紫色的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 配合物和游离的氯离子。如果我当时手上有一些硫酸铬（III），我会观察到相反的颜色转换过程。它在固态水合物中以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 存在，但当该化合物的水溶液被加热时，其水分子配体缓慢解离并被替换为硫酸根离子配体，并由蓝紫色变为绿色。Cr（III）的这种性质为分离多种铬（III）配位化合物提供了便利，这也是为什么 Cr^{3+} 和 Co^{3+} 是早期的配位化学家如阿尔弗雷德·维尔纳（Alfred Werner）的最爱。

与铬（III）相反，铬（II）络合物可以快速交换它们的配体。向蓝色 CrCl_2 溶液中加入乙酸盐将析出红色的具有铬—铬四重键的 $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4$ （乙酸亚铬）。铬还能以更高的氧化态存在：黑色铬（IV）氧化物因具有铁磁性在磁带的黄金时代被广泛使用，而 CrF_5 （五价铬）是既不稳定又易挥发的红色固体。如果三氧化二铬（III）（也称为铬绿）和碳酸钾、硝酸钾一起加热，混合物会缓慢变黄。这种颜色变化源于铬酸钾 K_2CrO_4 的形成，其中铬处于+6价氧化态。

其他铬（VI）化合物包括拥有美丽橙色的重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、红色的三铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ 以及红色的三氧化铬（VI） CrO_3 。后者是酸性氧化物，其水溶液即为铬酸——在加入稀硫酸后便可制成琼斯试剂，用于将醇氧化为酮或羧酸。酸性的重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 也被有机化学家用于相同的反应，用它有一个额外的好处：如果合成失败，可以使用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的硫酸溶液来清洗弄脏了的玻璃器皿，这利用了它的氧化性。

虽然如今人们已经知道六价铬化合物有毒且致癌，但之前诸如 PbCrO_4 和 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CrO}_4)$ （分别为铬黄和铬红）等含铬颜料很受欢迎。自古以来，铬的颜色一直受到高度追捧——红宝石只不过是掺杂铬的结晶氧化铝，而蓝宝石中的粉红色调也来自氧化铝晶格中的微量铬。祖母绿，一种绿柱石—— $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ，其绿色也源自少量的铬。

正因如此，路易-尼古拉·沃克兰在1791年发现了**铬**元素之后用代表颜色的希腊语“chroma”为其命名。这种金属并没有立即产生商业上的成功。在**铬**被发现15年之后，戴维爵士在撰写著名的读本《元素化学哲学》时对**铬**或其化合物仍了解不多，但他确实提到**铬**酸尝起来是酸的^[1]。品尝化学品显然是当时的惯例，因为同一年，贝采利乌斯也在他的读本中写道，**铬**酸（有毒）的后味酸涩并带有金属味道^[2]。贝采利乌斯同时指出，这种金属虽然很脆，但对各种酸和空气的氧化都具有很强的抵抗力。现在我们已经知道，这实际上是因为当暴露在空气中时，金属**铬**表面会形成一层非常薄而致密的氧化层。

19世纪20年代，人们发现在钢中添加**铬**可以防锈，可惜当时能获取的**铬**含碳量太高导致这些合金太脆、不实用。当工艺发展到19世纪90年代并能供给无碳的**铬**时，情况立刻发生了变化。含有8%**铬**和18%镍的常规不锈钢很快得到广泛应用，直至如今，这仍然是**铬**的主要用途之一。20世纪20年代，人们发现可以在钢上电镀薄薄一层高亮的**铬**，这让汽车行业欣喜若狂。很难想象，一辆20世纪30年代产的劳斯莱斯幻影II如果没有镀**铬**会是什么样子？

^[1] Davy, H. Elements of Chemical Philosophy Part 1 Vol 1, 463 (J. Johnson, 1812).

^[2] Berzelius, J. J. Lärbok i Kemien Part 2 89 (Henr. A. Nordström, 1812).