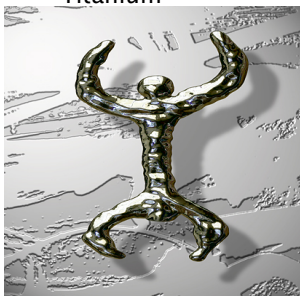




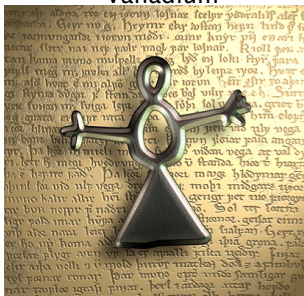
Facultat  
de Química

## Tema 9C. Química del Cromo

Titanium



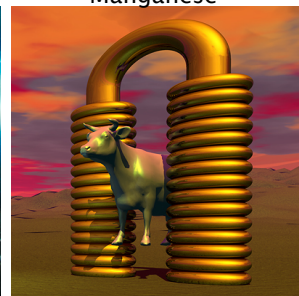
Vanadium



Chromium



Manganese



Imágenes tomadas de la WebElements publicada por la Royal Society of Chemistry (<http://www.chemsoc.org/viselements/>)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica ([jose.m.moratal@uv.es](mailto:jose.m.moratal@uv.es))



Facultat  
de Química

## Tema 9. Titanio, Vanadio, Cromo y Manganeso

### Índice

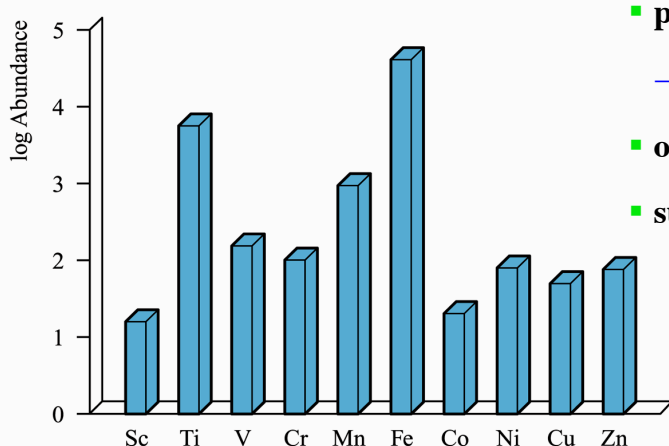
- **9C. Química del Cromo**
  - 1.- Abundancia y Estado Natural
  - 2.- EO's y reactividad del cromo
  - 3.- Obtención y aplicaciones del Cromo
  - 4.- Cromatos y dicromatos
  - 5.- Oxidos de cromo
  - 6.- Cloruro de cromilo
  - 7.- Haluros de cromo: cloruro de Cr(III)
  - 8.- Aplicaciones del cromo
  - 9.- Aspectos biológicos y toxicidad
- **9D. Química del Manganeso**

## 1. Abundancia

## 1. Abundancia y Estado Natural

- 1.- descubierto en 1797 → Louis-Nicholas Vauquelin
  - denominación → Cromo
    - del griego *croma* que significa *color*
      - » debido a la variedad de colores que presentan muchos compuestos
- 2.- Abundancia → posición 21°

## 2. ¿cómo se encuentra en la Naturaleza?



- principal mena → *cromita*  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 
  - óxido mixto de Fe(II) y Cr(III)  $\Rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$
- otros minerales: *crocoíta* →  $\text{PbCrO}_4$
- subproducto en la producción de Cu

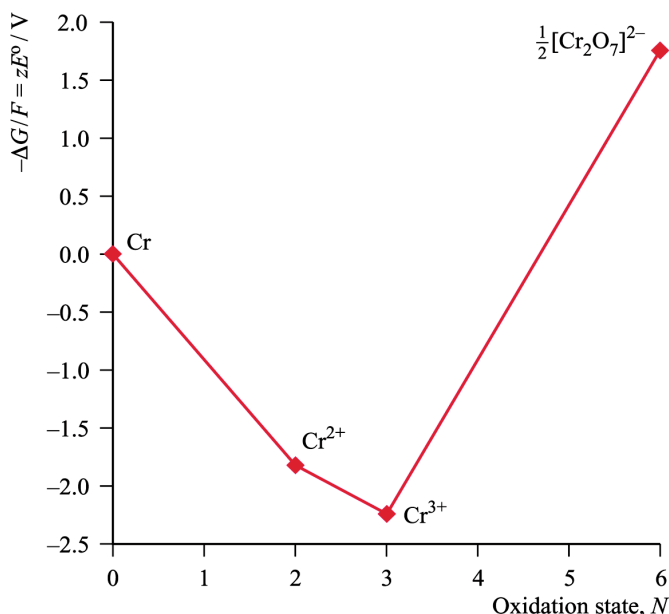
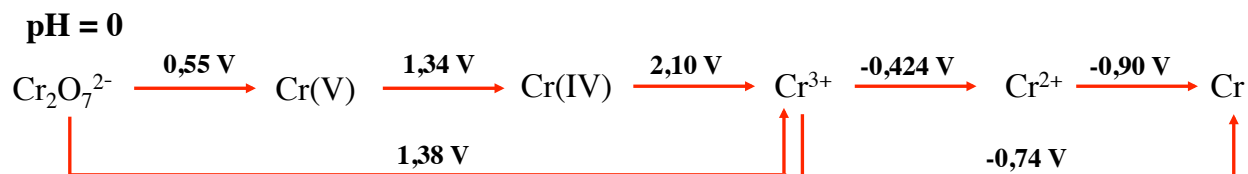
Abundancia relativa (en partes por millón, ppm ≡ g/T) de los elementos de la 1ª serie de transición.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

3

## 1. E.O.'s

## 2. Estados de oxidación y Reactividad



- ¿principales EO's del cromo?
  - +6, +3 (y +2)
    - +5, +4 → inestables frente a dismutación, muy oxidantes
- E.O. +6
  - máximo E.O.
  - compuestos  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ¿oxidantes?
  - más importantes:
    - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

4



## 1. Obtención del Cromo

## 3. Obtención del cromo

- Cr mayoritariamente se utiliza en una de estas dos formas:
  - aleado con Fe → *ferrocromo*
  - metal puro
- proceso de obtención depende de su futura utilización
  - 70% del ferrocromo producido → fabricación del acero inoxidable
    - reducción de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) con C en horno eléctrico → aleación Fe/Cr
  - cromo para cromado
    - electrodeposición a partir de una disolución de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Obtención del cromo metal
  - Etapa 1: Oxidación con  $\text{O}_2$  de la cromita en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (l)\*
    - extraer el  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  formado y acidificar
  - Etapa 2: reducción con C de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  →  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
  - Etapa 3:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se reduce con Al o Si → Cr (metal)



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

(\*) p. f. [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] = 856 °C

7

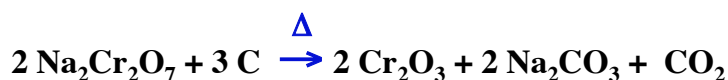
## 1. Obtención del Cromo

## 3. Obtención del cromo

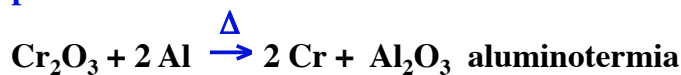
- Etapa 1: oxidación de la cromita en carbonato sódico fundido ( $t^a \sim 1000$  °C)



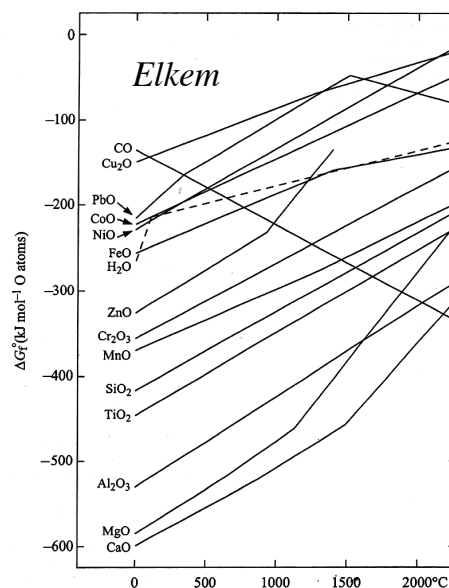
- $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  → se extrae con  $\text{H}_2\text{O}$ 
  - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es insoluble
- se acidifica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  → se forma  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 
  - se cristaliza (solubilidad moderada)
- Etapa 2: reducción con C



- Etapa 3: reducción con Al o Si



$$\Delta H = -536,3 \text{ kJ}$$

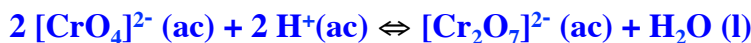


(ref: T. W. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1997)

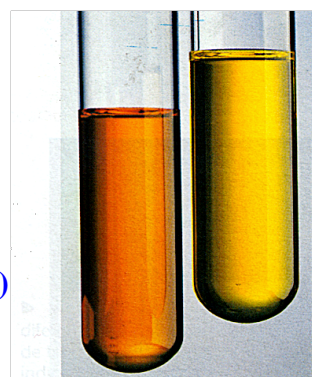
(\*) estrategia para eliminar el hierro

8

- **1.- Equilibrio cromato/dicromato**
  - **anión cromato [CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (amarillo)**
    - sólo puede existir en medio básico o neutro
  - **en medio ácido → dicromato [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> (naranja)**



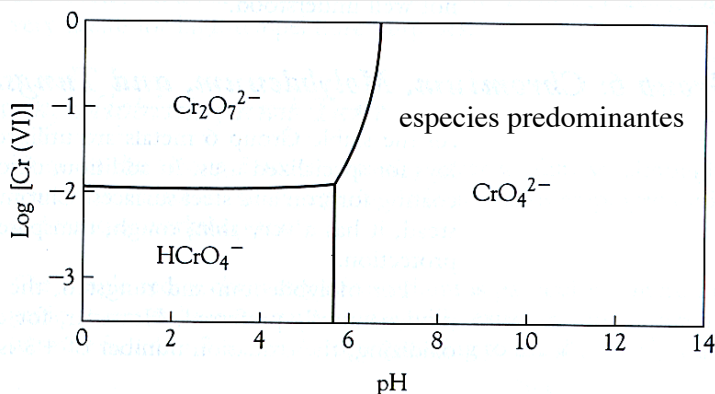
- **el equilibrio se alcanza muy rápidamente**



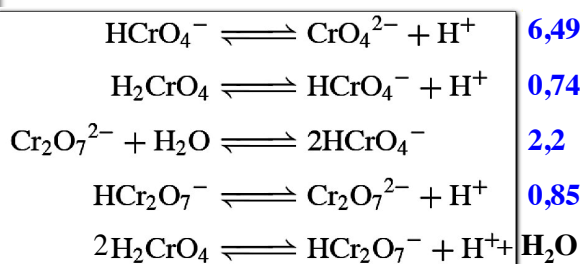
(ref: T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten, *Química: la ciencia central*, 7ª ed, Pearson, 1998)

▲ **Figura 23.28** El cromato de sodio, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (derecha) y el dicromato de potasio, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (izquierda), ilustran la diferencia de color de los iones cromato y dicromato.

pK

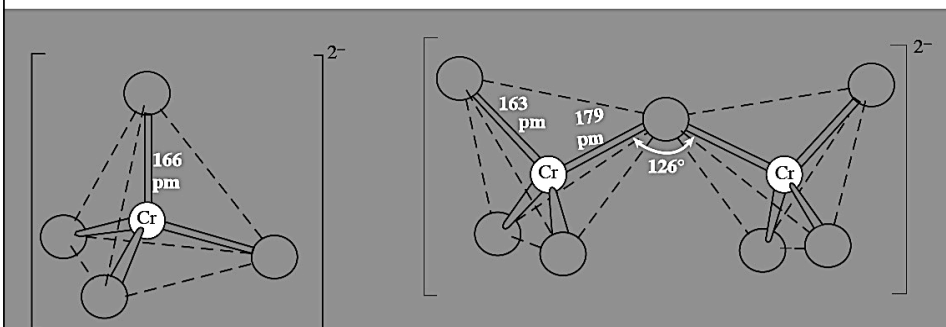
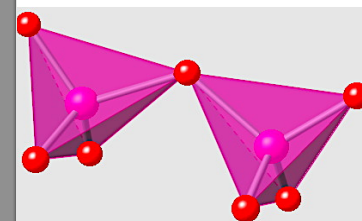
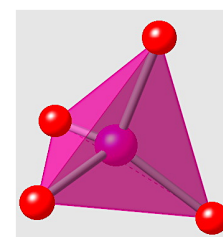


(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998.

- **2.- Estructuras:**
  - **[CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> → tetraédrica**
  - **[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> → dos tetraedros unidos por un puente oxo**



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998.

- **la química acuosa del Cr(VI) no es rica en la formación de polioxoaniones**
  - **diferencia con V(+5)**
  - **no obstante se han detectado polioxoaniones de Cr con 3 o incluso 4 unidades CrO<sub>4</sub> unidas por los vértices: [Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> o [Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> ¿cadenas abiertas o cíclicas? (\*)**

(\*) cadenas abiertas; si fueran cíclicos la composición sería Cr<sub>3</sub>O<sub>9</sub> /Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (sin carga, no serían oxoaniones)

- ¿colores de cromatos y dicromatos? ¿transiciones d-d?
  - Cr<sup>VI</sup> es d<sup>0</sup> → bandas TC del oxígeno al metal
- muchos cromatos son insolubles
- PbCrO<sub>4</sub>: (amarillo de plomo) muy insoluble
  - elevado índice de refracción, color amarillo
    - pintura amarilla de las carreteras
- Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, color rojo ladrillo → ligeramente más soluble que AgCl [ $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} > s_{\text{AgCl}}$ ]
  - utilizado como indicador en determinación analítica de Cl<sup>-</sup> → método de Mohr
  - valoración de Cl<sup>-</sup> con AgNO<sub>3</sub>, y como indicador K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>
    - cloruro reacciona con ión plata adicionado → AgCl ↓↓
    - punto final se identifica por color rojo ladrillo intenso
      - » formación de cromato de plata
    - método aplicable a muestras con concentraciones de cloruro > 20mg/L

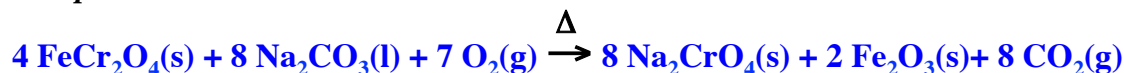
	K <sub>ps</sub> / (solub)
PbCrO <sub>4</sub>	2,8·10 <sup>-13</sup>
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-12</sup> / (6,5·10 <sup>-5</sup> )
AgCl	1,8·10 <sup>-10</sup> / (1,34·10 <sup>-5</sup> )

- 3.- Propiedades redox del dicromato
  - dicromato, [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> → buen agente oxidante      E°(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>) ≈ 1,4 V
  - se utiliza para la determinación del índice de alcoholemia
    - oxidación del etanol a etanal (con exceso de dicromato → ácido etanoico)
    - determinación colorimétrica [Cr(VI) amarillo → Cr(III), verde]
      - » etanol del aliento se burbujea a través de una disolución ácida de dicromato → cambio de color se detecta cuantitativamente
  - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> → comercialmente compuesto más importante de cromo
    - Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> → más soluble que el potásico
    - pero es *higroscópico* → lo invalida como patrón primario
  - K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se utiliza como patrón primario
    - no es higroscópico
    - puede obtenerse muy puro por recristalización



- 4.- Obtención industrial del dicromato sódico

- *etapa 1*: oxidación de la cromita en carbonato sódico fundido



- *etapa 2*: lixiviación (adición de agua) disuelve el cromato pero no el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

- *etapa 3*: burbujear  $\text{CO}_2(\text{g})$  *a presión* para acidificar  $\rightarrow$  favorece formación  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



- $\text{CO}_2$  de la *etapa 3*  $\rightarrow$  el producido en la *etapa 1*

- $\text{NaHCO}_3$  (poco soluble), para separarlo se filtra *a presión* ¿por qué a presión?

– evitar desplazamiento equilibrio hacia reactivos (solubilidad del gas  $\downarrow$  si  $\downarrow$  P)

– con  $\text{NaOH}$  se regenera el carbonato que se recicla a la *etapa 1*

- ¿únicos reactivos consumidos?  $\rightarrow$  *la mena y NaOH (y aire)*

## Oxidos de Cr

- El Cr forma 3 óxidos de interés  $\rightarrow \text{CrO}_3, \text{CrO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$

13

1. Óxido de Cr(VI),  $\text{CrO}_3$ 

## 5. Óxidos de Cromo

- sólido cristalino rojo; *muy ácido*, p. f. relativamente bajo  $197^\circ\text{C}$

- ¿tipo de enlace? *esencialmente covalente*

- ¿estructura  $\text{CrO}_3(\text{s})$ ?  $\rightarrow$  cadenas de tetraedros que comparten 2 vértices

- Obtención:

- disoluciones concentradas de dicromato tratadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conc)



- muy soluble en agua ( $169 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  forma *ácido crómico* “ $\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{ac})$ ”

- *ácido crómico* especie no aislable  $\rightarrow$  realmente una mezcla de especies

- disoluciones acuosas son fuertemente ácidas y muy oxidantes

- la denominada *mezcla crómica*  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{CrO}_3)$

– se utiliza para limpieza *intensa* de material de vidrio de laboratorio

– ¡¡precaución!! Cr(VI)  $\rightarrow$  carcinogénico y puede provocar reacciones redox fuertemente exotérmicas (riesgo de explosión)

14

## 2. Óxido de Cr(III), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (anfótero)

## 5. Óxidos de Cromo

- a t<sup>a</sup> algo mayor de 200°C el CrO<sub>3</sub> (l) → Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → óxido más estable del cromo (p.f. 2320°, p.e. ≈ 3000°C)
- ¿enlace? → *iónico polarizado (óxido anfótero)*
- sólido verde pulverulento, estructura corindón
- pigmento inorgánico verde más importante
  - billetes de dólar (*greenbacks*) utilizan este pigmento
  - mucho más estable que los colorantes orgánicos
    - el verde no se decolora
    - no afectado por ácidos/bases ni oxidantes/reductores
- *Preparación de pigmento puro:*
  - reducción, a alta temperatura, de dicromato sódico con azufre:  
$$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{s}) + \text{S} (\text{l}) \xrightarrow{\Delta} \text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{s})$$
  - ¿cómo eliminamos el sulfato sódico?
    - lavado con agua



15

## 2. Óxido de Cr<sup>III</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 5. Óxidos de Cromo

- óxido anfótero → si está calcinado es *inerte*
  - en medio ácido → [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>
  - ¿en medio alcalino?
    - [Cr(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>
- ¿qué ocurre al adicionar NaOH a disoluciones de Cr<sup>III</sup>?
  - precipita el óxido hidratado de Cr<sup>III</sup> (no existe el hidróxido)
  - en exceso de base se redisuelve → [Cr(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

## 3. (Complementario) Óxido de Cr(IV), CrO<sub>2</sub>

- sólido negro-marrón con elevada conductividad metálica
- estructura rutilo distorsionada
- especialmente apreciado por sus propiedades magnéticas
  - es un compuesto *ferromagnético* (\*) → ampliamente utilizado en cintas magnéticas de grabación
- Obtención → descomposición controlada del CrO<sub>3</sub>

(\*) *ferromagnético*: efecto cooperativo entre los spines

16



- **único oxohaluro importante del cromo, ¿E.O. Cr? Cr<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**
  - sólo tiene interés por constituir un *ensayo específico* de cloruro
    - permite diferenciar Cl<sup>-</sup> de los otros haluros
- **liquido rojo aceitoso, bajo p. f. (-97°C) y p. e. (117°C)**
- **¿tipo de compuesto?**
  - compuesto molecular
- **¿estructura?**
  - tetraédrica con 2 enlaces Cr=O
- **sustancia extremadamente oxidante**
- **útil en la identificación de cloruros (ensayo específico)**
  - en presencia de otros haluros que normalmente dan lugar al mismo tipo de reacciones, pero que no dan esta reacción
- **procedimiento de identificación de un cloruro iónico: p. ej. NaCl**

- **Procedimiento de identificación de un cloruro iónico:**
  - adicionar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a una mezcla de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (s) y NaCl (s):  
$$6 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s}) + 4 \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{l}) + 2 \text{KHSO}_4(\text{s}) + 4 \text{NaHSO}_4(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
  - se forma líquido rojo oscuro
  - destilar con precaución  $\xrightarrow{\Delta}$  vapor producido rojo oscuro es *tóxico*
  - condensarlo  $\rightarrow$  líquido molecular rojo oscuro
  - adicionar una base al líquido rojo oscuro
    - se hidroliza dando [CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> amarillo
    - $$\text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{l}) + 4 \text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac}) + 2 \text{Cl}^-(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
  - prueba específica de cloruros
    - bromuros y yoduros no forman compuestos de cromilo análogos

Nota: Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup> no dan esta reacción; son oxidados a Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> respectivamente. El Br<sub>2</sub> también destilaría vapor rojo (a menor t<sup>a</sup>) pero de Br<sub>2</sub> (g); y en medio básico dismutaría (Br<sup>-</sup>+BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> = *incoloro*).

- haluro de cromo más importante → tricloruro CrCl<sub>3</sub> (estructura en capas)

p. f. (°C) de haluros de Cromo					
E.O.	Compuesto	F	Cl	Br	I
+6	CrF <sub>6</sub>	t <sup>a</sup> desc -100° amarillo	---	---	---
+5	CrF <sub>5</sub>	+34° rojo	---	---	---
+4	CrX <sub>4</sub>	277° violeta	desc>600°	¿CrBr <sub>4</sub> ?	CrI <sub>4</sub>
+3	CrX <sub>3</sub>	+1404° verde	+1150° violáceo	+1130° verdes oscuros	CrI <sub>3</sub>
+2	CrX <sub>2</sub>	+894 verde	+820 blanco	+842 blanco	+868 marrón

**Nota:** observar que sólo el F<sup>-</sup> es capaz de estabilizar los EO's altos (+6, +5).

CrF<sub>6</sub> y CrF<sub>5</sub> → compuestos moleculares ; CrF<sub>4</sub> → enlace intermedio; CrF<sub>3</sub> y CrF<sub>2</sub> → esencialmente iónicos

- es el reactivo de partida en la formación de complejos de Cr(III)
- se aísla como especie anhidra o hexahidratada CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O
- CrCl<sub>3</sub> anhidro (violeta-rojizo):
  - se obtiene pasando cloro sobre Cr metálico muy caliente
$$2 \text{Cr (s)} + 3 \text{Cl}_2 \text{(g)} \xrightarrow{\Delta} 2 \text{CrCl}_3 \text{(s)}$$
- por cristalización en disolución acuosa se obtiene el hexahidrato
  - CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O color verde oscuro
- la adición de AgNO<sub>3</sub> a la disolución acuosa de CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O
  - sólo precipita 1 ión cloruro → ¿formulación?
  - [CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O
- recordar que hay 3 isómeros de hidratación del compuesto CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O
  - [CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O (verde oscuro),
  - [CrCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (verde claro),
  - [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> (violeta)

- **cromo es duro, frágil, gris acerado y brillante**
  - muy resistente frente a la corrosión
- **se emplea principalmente en metalurgia (85%)**
  - aporta resistencia a corrosión, dureza y acabado brillante (decoración)
    - en aleaciones
      - » p. ej. el acero inoxidable contiene más de un 8% en cromo
    - proceso de cromado (capa protectora mediante electrodeposición)
- **los cromatos y óxidos se usan en → colorantes y pinturas**
  - en general, las sales de cromo se emplean como *mordientes*
    - fijadores de los colorantes sobre las fibras
- **$K_2Cr_2O_7$  → oxidante que se emplea en,**
  - limpieza de material de vidrio de laboratorio
  - análisis volumétrico como agente valorante



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)

- **cromo y alguno de sus óxidos se usan como catalizadores**
- **cromita se utiliza → fabricación de materiales refractarios**
- **hidroxisulfato de cromo (III)  $[Cr(OH)(SO_4)]$  → en el curtido del cuero**
- **óxido de cromo (VI),  $CrO_3$ , se suele utilizar para,**
  - tratamiento protector de la madera
  - preparación disoluciones para cromado
  - oxidante en síntesis orgánica, generalmente disuelto en ácido acético
  - precursor para la síntesis de  $CrO_2$
- **óxido de cromo(IV) ( $CrO_2$ ) para cintas magnéticas empleadas en las cassetes**
  - mejores resultados que con óxido de hierro(III) ( $\gamma-Fe_2O_3$ )
    - debido a que presenta una mayor *coercitividad*
    - *coercitividad*: fuerza magnética requerida para magnetizar un material

- **cromo metálico** → no se le considera un riesgo para la salud
  - pero ..., si hay sensibilización previa
    - puede producir ulceraciones o dermatitis alérgicas
- **compuestos de Cr(VI)**
  - **carcinógenos** → cuando se ingieren o por contacto con la piel
    - precaución con los **;;dicromatos!!** en el laboratorio
  - la mayoría de los compuestos de cromo (VI) irritan ojos, piel y las mucosas
  - exposición crónica a compuestos de Cr(VI) puede provocar daños permanentes en los ojos
- **riesgos industriales**
  - inhalación de polvo y humos procedentes de la fabricación del dicromato
  - inhalación de nieblas de *ácido crómico* durante el cromado
  - contacto cutáneo con compuestos de Cr(VI) durante su fabricación o uso
  - exposición a humos con Cr(VI) durante la soldadura acero inoxidable

## 1. Toxicidad del cromo

- la toxicidad del Cr(VI) es el tema central de la película *Erin Brockovich*
- la película relata la contaminación de aguas subterráneas por emisiones de Cr(VI) y el desarrollo de numerosos cánceres en la población circundante



## 2. Función biológica

- **cromo (+3) → elemento esencial**
  - **aunque no se conocen con exactitud los mecanismos biológicos**
- **la insulina y el Cr(III) regulan los niveles de glucosa en la sangre**
  - **una deficiencia en Cr(III) o una incapacidad para utilizarlo**
    - **pueden causar diabetes**
- **no se ha encontrado ninguna metaloproteína de cromo con actividad biológica**
  - **no se conoce cómo actúa**