

非常规价态锰元素化合物的研究



彭志勇^{1,2,*}, 陈泽慧^{1,*}, 周筱雯^{1,*}, 黄梅^{1,*}

¹西南大学教师教育学院, 重庆 400700

²重庆市求精中学, 重庆 400010

摘要: 锰是一种重要的金属元素, 广泛应用于工业、医药等各个领域, 然而中学教材中缺乏对锰及其化合物系统的介绍。为制备几种非常规价态锰元素化合物锰化合物, 阐明锰元素各氧化态间的内在联系, 帮助学生认识锰元素的各种氧化态。本研究设计了三组有关锰元素不同价态间相互转化的实验, 涉及氧化还原反应、可逆反应以及配位化合物等相关知识, 并通过紫外—可见分光光度计分析产物。结果表明, 锰酸钾(VI)与二氧化锰在强碱性条件下制得不稳定的蓝色锰酸钾(V); 高锰酸钾与浓硫酸在不同条件下分别制得不稳定的红色三氧化锰以及在强酸性环境中相对稳定的三价锰离子, 且发生丰富的颜色变化。这可以为学生感受锰元素各种氧化态的转化过程提供实验证据, 也能有效激发学生的学习兴趣。

关键词: 锰酸钾(V); 三氧化锰; 三价锰离子; 配合物; 归中反应; 歧化反应

DOI: [10.57237/j.edu.2022.01.011](https://doi.org/10.57237/j.edu.2022.01.011)

Study of Unconventional Valence Compounds of Manganese Elements

Peng Zhi-Yong^{1,2,*}, Chen Ze-Hui^{1,*}, Zhou Xiao-Wen^{1,*}, Huang Mei^{1,*}

¹College of Teacher Education, Southwest University, Chongqing 400700, China

²Chongqing Qijiang High School, Chongqing 400010, China

Abstract: Manganese is an important metal element and is widely used in various fields such as industry and medicine. However, there is a lack of systematic introduction of manganese and its compounds in secondary school textbooks. The purpose of the experiment is to prepare several unconventional valence compounds of manganese elements, to clarify the intrinsic connection between the oxidation states of manganese, and to help students recognize the various oxidation states of manganese. In this study, three sets of experiments on the interconversion of different valence states of manganese elements were designed, involving the knowledge of redox reactions, reversible reactions and coordination compounds, and the products were analyzed by UV-Vis spectrophotometer. The results showed that the unstable blue potassium manganate (V) was prepared from potassium manganate (VI) and manganese dioxide under strong alkaline conditions. Potassium permanganate and concentrated sulfuric acid under different conditions produced relatively stable red manganese trioxide and trivalent manganese ions, respectively, with rich color changes. This can provide

基金项目: 2021 重庆市高等教育教学改革研究项目 (212024); 2021 年重庆市儿童发展与教师教育研究中心重点项目 (JSJY2104);
中国教育学会 2021 年度教育科研规划项目 (202100170809B)

*通信作者: 黄梅, huangmdph@163.com

#彭志勇, 陈泽慧和周筱雯是共同一作。

收稿日期: 2022-09-29; 接受日期: 2022-11-09; 在线出版日期: 2022-11-23

<http://www.educationrd.com>

experimental evidence for students to feel the transformation process of various oxidation states of manganese element, and also can effectively stimulate students' interest in learning.

Keywords: Potassium Manganite (V); Threemanganese Trioxide; Trivalent Manganese Ion; Coordination Compounds; Comproportionation Disproportionation Reaction

1 引言

锰在地壳层的丰度是 0.1%，在过渡元素中仅次于铁和钛，排第三位。锰属于活泼金属，在自然界中以矿物的形式存在，锰的 300 多种矿物中具有商业重要性的就有 10 余种，如软锰矿 (MnO_2)、菱锰矿 ($MnCO_3$)、黑锰矿 (Mn_3O_4) 等。锰及其化合物广泛应用于钢铁工业、有色冶金、电池工业、医用等方面，例如高锰酸钾 ($KMnO_4$) 具有强烈的氧化性，是最常用的氧化剂之一，医学上常用于除臭消毒[1]，也可用于生产原料药，工业上还作水处理剂、漂白剂、吸附剂和着色剂。

人教版初高中教材中主要介绍了高锰酸钾的物理性质、强氧化性（能氧化乙烯、乙醇、乙炔）、溶解性（与碘的溶解性形成对比）、制取氧气（受热分解为锰酸钾、二氧化锰、氧气）；二氧化锰的物理性质、催化作用（加速过氧化氢的分解）、氧化性（用软锰矿与浓盐酸反应制取氯气、锌锰干电池、碱性锌锰干电池中做正极）；锰的物理性质、我国锰储量、金属材料中加入锰可增强强度与韧度（超级钢、铝合金）等。总体而言，中学教材中有关锰的知识点较多，但过于分散，并未对锰及其化合物划分单元进行系统地介绍，只停留在对高锰酸钾、二氧化锰等锰元素的常见氧化态与

常见用途上，缺乏锰的各种氧化态相互转化的过程，不利于学生形成对锰元素的整体认识。

其实，锰 (Mn) 元素拥有丰富的氧化态，包括+2、+3、+4、+5、+6 和+7 价，不同氧化态通常对应不同颜色[2]，在锰的六种氧化态中，由于锰酸钾 (V) (K_3MnO_4) 遇水易歧化，三氧化锰 (MnO_3) 易潮解与分解， $Mn(III)$ 在水溶液中也容易歧化，通常难以制备。然而，锰元素作为氧化态极其丰富的元素之一，适合学生进行拓展了解。为使学生观察到相对稳定存在的上述三种氧化态的锰化合物以及锰元素各种氧化态间的转化过程，本实验设计了三个有关不同价态锰元素的演示实验，以阐明锰元素各氧化态间的转化过程及内在联系。本实验操作简单，现象明显，色彩变化丰富，将氧化还原反应、可逆反应以及配位化合物的相关知识综合运用，极具知识性和趣味性，通过建立锰及其化合物的知识脉络，学生可以全方位、多维度的认识“锰”[3]，有助于丰富学生对锰元素化合物性质的认识，有效延伸锰及其化合物的知识框架，落实学生的模型认知与证据推理的化学学科核心素养。

2 实验原理

2.1 锰的常见化合物基本性质

表 1 锰的常见化合物基本性质¹

化合价	常见化合物	颜色	稳定性
+2	$Mn(OH)_2$	白色晶体	不稳定，立即被空气氧化成棕色 $MnO(OH)_2$
	$MnSO_4$	白色晶体（溶液很稀时无色）	稳定
	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	淡粉红色晶体（溶液很稀时无色）	较稳定
	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	粉红色（很稀时无色）	在水溶液中存在
+3	Mn_2O_3	黑色晶体	930 ℃ 以上分解生成 Mn_3O_4 和氧气[4]
	$Mn_2(SO_4)_3$	暗绿色晶体	易潮解，变成紫色液体[4]

1注：除特殊标注外，表中信息均来自于北京师范大学、华中师范大学、南京师范大学编著的《无机化学》第四版下册。

化合价	常见化合物	颜色	稳定性
+4	MnO ₂	黑色晶体、棕色(沉淀)	空气中加热至800 K以上放出氧气
	MnO(OH) ₂	棕色(沉淀)	稳定
+6	K ₂ MnO ₄	绿色晶体	较稳定, pH>14.4时稳定存在, 酸性或近中性时歧化
	MnO ₃	红色粉末	易分解, 易潮解
+7	KMnO ₄	深紫色晶体, 水溶液紫红色	比较稳定, 受热或放置过久会缓慢分解
	Mn ₂ O ₇	绿色油状物	遇有机物即燃烧, 受热爆炸分解; 273K以下稳定, 静置时缓慢失去氧而生成 MnO ₂ ; 溶于冷水生成 HMnO ₄ [5-6]
	HMnO ₄	深紫色溶液	强氧化剂, 不稳定

2.2 配合物的颜色

配合物化合物为“金属离子或原子(称为中心离子或原子)与某些分子或离子(称为配体或配位体)以配合键结合形成的化合物”。配合物的数量巨大, 组成与结构多样, 颜色也丰富多彩。化合物分子之所以呈现出丰富多彩的颜色, 是因为其分子结构对可见光发生了选择性地吸收、反射或者透射[7]。

对于 Mn(III)这类组态为 d¹-d⁹的配合物, 根据配合物的晶体场理论, 在周围配体的作用下, 中心金属离子原本能量相同而简并的五个d轨道发生分裂, 成为能量较低的d_e轨道组或能量较高的d_g轨道组。能量较低的d_e轨道组电子获得能量(受到光照射), 就会吸收光子跃迁到能量较高的d_g轨道组, 即发生d-d跃迁[4]。电子从d_e轨道组跃迁到d_g轨道组所需的能量等于d轨道的分裂能Δ, 分裂能Δ在可见光区的配合物将会呈现出一定的颜色。分裂能Δ越大, 发生d-d跃迁所需要能量越大, 吸收波长较短、频率较大的光; 分裂能Δ越小, 发生d-d跃迁所需要能量越小, 吸收波长较长、频率较小的光。分裂能的大小既与中心离子有关, 又与配体有关。当中心离子相同且价态相同时, 配体不同往往导致分裂能不同, 因而中心离子d-d跃迁所需要的光能量也不同, 也就是吸收光的波长不同, 最终配合物呈现出不同的颜色。

再置于酒精灯上加热, 首先观察到试管中有墨绿色的熔融物出现; 进一步加热时, 试管上方有水蒸气产生, 且墨绿色的熔融物逐渐转变为蓝色(图1), 停止加热, 并在试管口塞上橡皮塞(避免空气中的氧气与蓝色的熔融物进一步反应)。

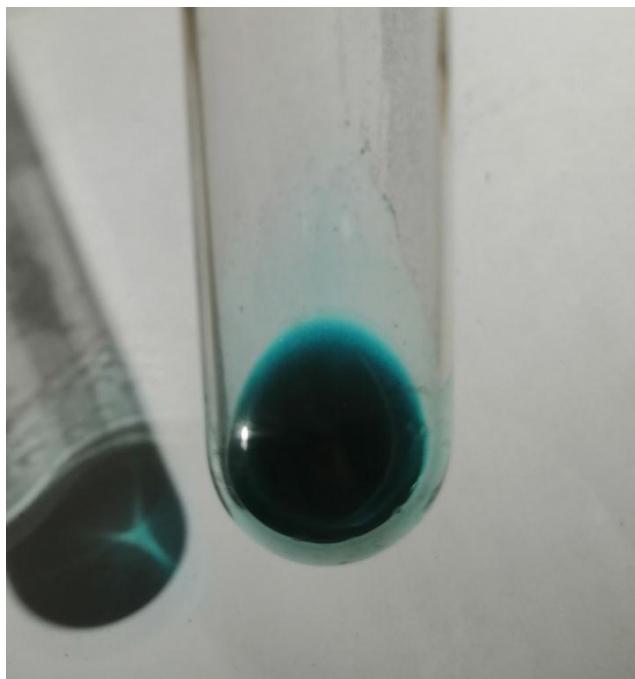


图1 蓝色熔融物

待蓝色的熔融物冷却至室温后, 滴加2 mL蒸馏水于试管中, 震荡并静置后可观察到墨绿色溶液与棕色沉淀。

3 实验设计

3.1 蓝色 K₃MnO₄ 的简易制法

3.1.1 实验过程

取一粒细小的高锰酸钾晶体于试管中, 置于酒精灯上加热, 使高锰酸钾完全分解。分解后生成的固体产物保留在试管中, 加入大约0.1 g KOH固体与之混合,

3.1.2 实验讨论

结合相关实验原理以及实验现象, 此实验中锰元素不同氧化态化合物转化路径如图2所示。

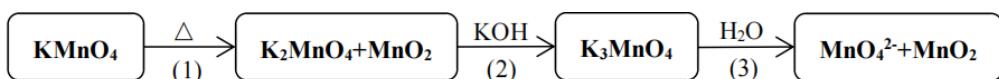
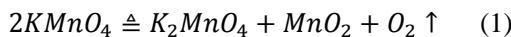
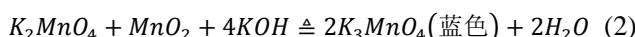


图 2 锰元素不同氧化态化合物转化路径

高锰酸钾充分加热后生成了锰酸钾(VI)、二氧化锰和氧气，反应方程式为：



这种蓝色的 K_3MnO_4 中+5价 Mn 是由 K_2MnO_4 中+6价 Mn 与 MnO_2 中+4价 Mn 在强碱性条件下加热发生归中反应的结果，反应方程式为：



K_3MnO_4 中+5价 Mn 在含水体系中不稳定，特别是在碱性溶液中极易发生歧化反应，反应方程式为：



同时也有相关文献表明[8]，锰酸盐(V)的歧化在高碱浓度下是缓慢进行的，但在低碱浓度下反应速率则非常快。

3.2 意外获得红色的三氧化锰

3.2.1 实验过程

在一个干燥洁净的表面皿中加入 1 g KMnO_4 粉末，滴加大约 0.5 mL 98% 浓硫酸于 KMnO_4 粉末上；在表面皿的上方盖上一个干燥洁净的漏斗；待一会儿，即从表面皿中挥发出紫红色气体，该气体在漏斗内壁可凝成红色固体（图 3）。



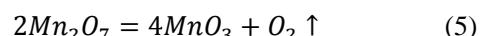
图 3 红色固体

3.2.2 实验讨论

查阅文献可知[9]，高锰酸钾与硫酸反应可以生成七氧化二锰。



又因为 Mn_2O_7 在室温下即能分解生成 MnO_3 与 O_2 。



据此，该反应所得到的红色固体物质为 MnO_3 。

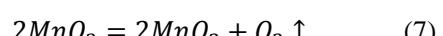
怎样检验此红色固体物质是 MnO_3 呢？进行了以下实验：

(I) 此红色固体物质与无水酒精混合时不能着火燃烧，但能转化为棕色固体，说明此红色固体物质中不含 Mn_2O_7 (Mn_2O_7 遇酒精即能着火燃烧)。

(II) 此红色固体物质与 Na_2CO_3 粉末混合后，再滴加少量蒸馏水并用玻璃棒充分搅拌后生成绿色物质，据此可推断此红色固体物质为 MnO_3 [10]。



(III) 此红色固体物质放置一段时间后也可转变为棕色固体，是因为 MnO_3 也不稳定，缓慢分解。



3.3 锰元素美妙的变色三步曲

3.3.1 实验过程

第一步：在一个干燥洁净的表面皿中加入 0.02g 粉末状的 KMnO_4 粉末（注意：高锰酸钾的用量要少！），滴加大约 2 mL 98% 的浓硫酸，用玻璃棒混合均匀，得到一种绿色油状物（图 4a）；可放置数小时。

第二步：在绿色油状物中缓慢滴加几滴 95% 的酒精溶液，边滴加边用玻璃棒充分搅拌，直至绿色油状物转变为紫色油状物即可（图 4b）（如果酒精过量，则紫色油状物可转化为近无色的液体）。

第三步：在这种紫色油状物中加入少量的冰块或冷水，并用玻璃棒充分搅拌，使紫色油状物转变为酒红色溶液（图 4c）；继续加水稀释，酒红色溶液逐渐变浑浊，并析出棕黄色沉淀（图 4d）。

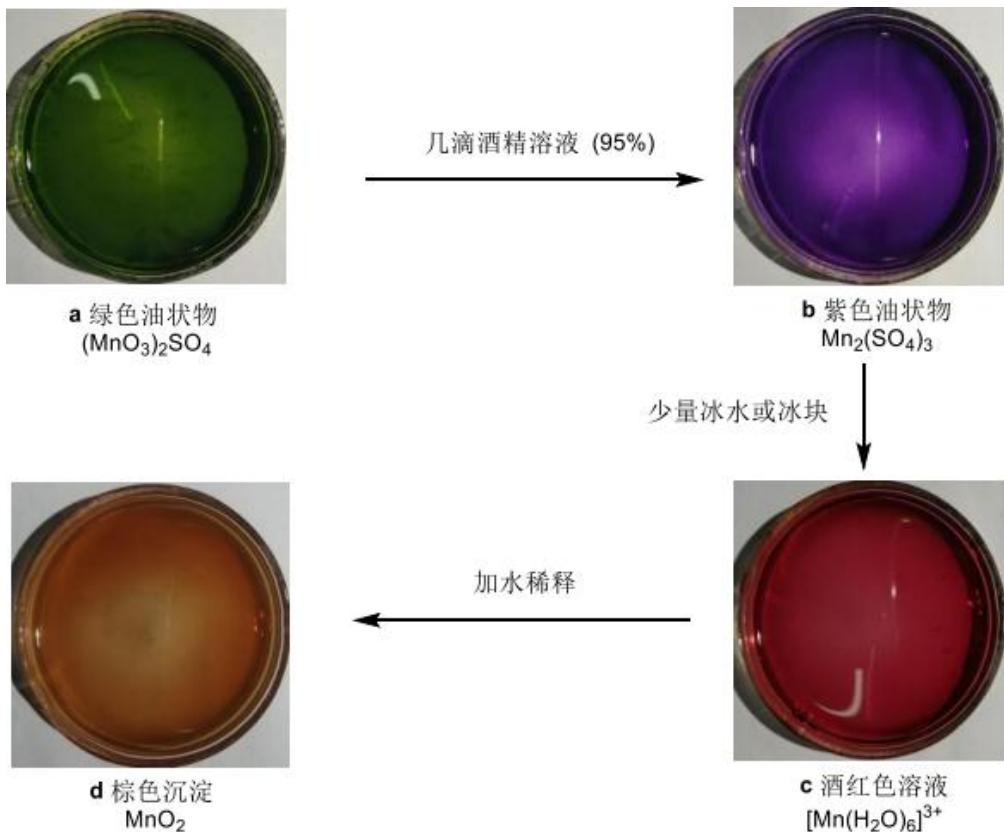


图 4 锰元素奇妙的颜色变化

3.3.2 实验讨论

结合相关实验原理以及实验现象, 锰元素不同氧化态化合物转化路径如图 5 所示。

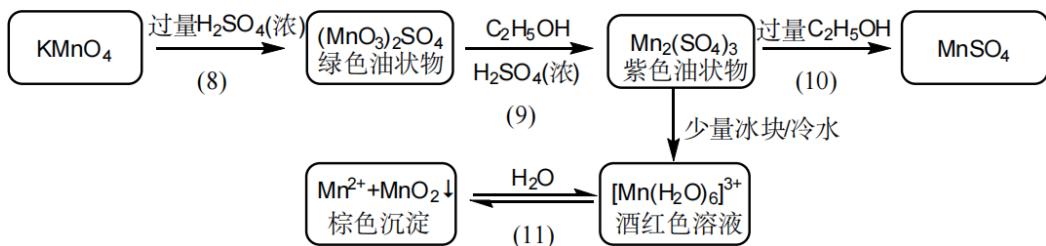
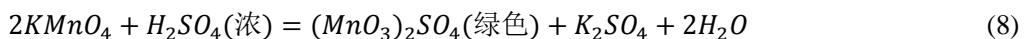


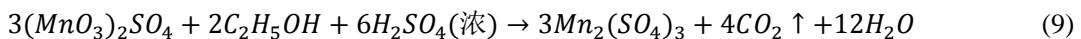
图 5 锰元素不同氧化态化合物转化路径

由于 KMnO_4 和 H_2SO_4 (浓) 是两种处于高价态并且具有强氧化性的化合物, 因此生成绿色油状物的过程中 Mn 元素化合价保持不变, 发生非氧化还原反应。根据实验原理, Mn_2O_7 为暗红色油状物, 与本实验现

象不符。值得注意的是, 傅鹰学者[5]认为将固体的 KMnO_4 溶于冷的浓硫酸后生成绿色油状的 $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ 。依据文献[11], 确定反应方程式如下:



在玻璃棒不断搅拌的条件下, 缓慢滴加几滴 95% 的酒精溶液, 绿色油状物可转变为紫色油状物。

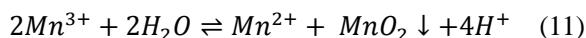


查阅文献可知, $Mn_2(SO_4)_3$ 本是暗绿色六方晶体, 易潮解转变为紫色液体[12]。在紫色油状物中滴加过量酒精, 转化为接近无色的溶液。



在紫色油状物中加入少量的冰或冷水转变为酒红色溶液, 是因为在强酸性条件下 Mn^{3+} 与 H_2O 结合形成配合物的结果。查阅文献[13], 该酒红色配合物化学式为 $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ 。

通常情况下 Mn^{3+} 在水溶液中易发生歧化生成 Mn^{2+} 和 MnO_2 而不能稳定存在[14]。



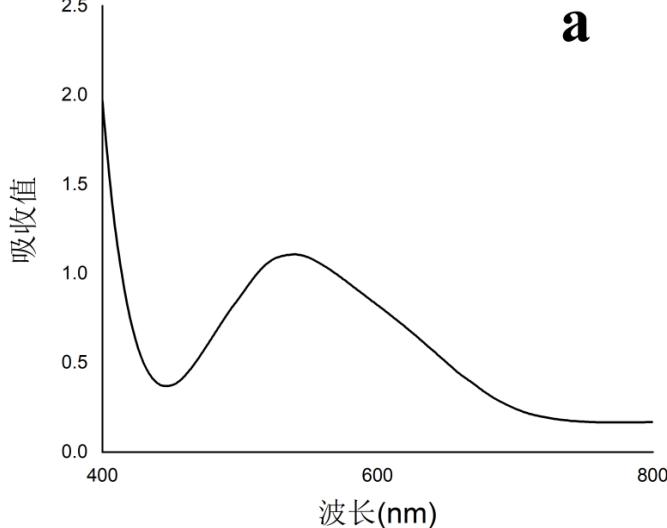
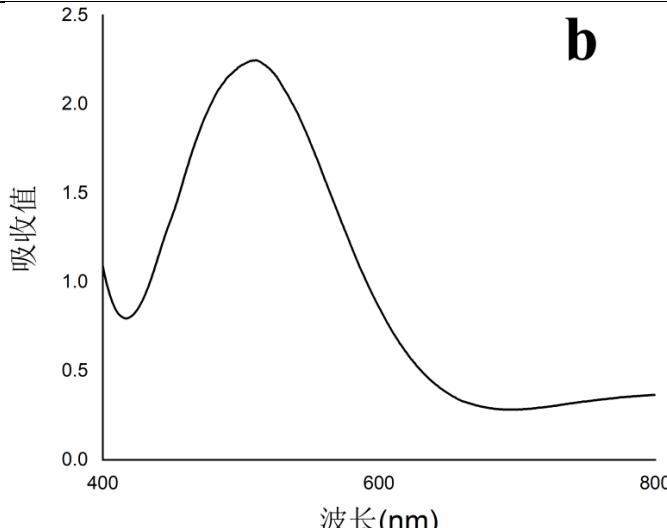
但在酸性很强的条件下, 则能抑制 Mn^{3+} 的歧化而

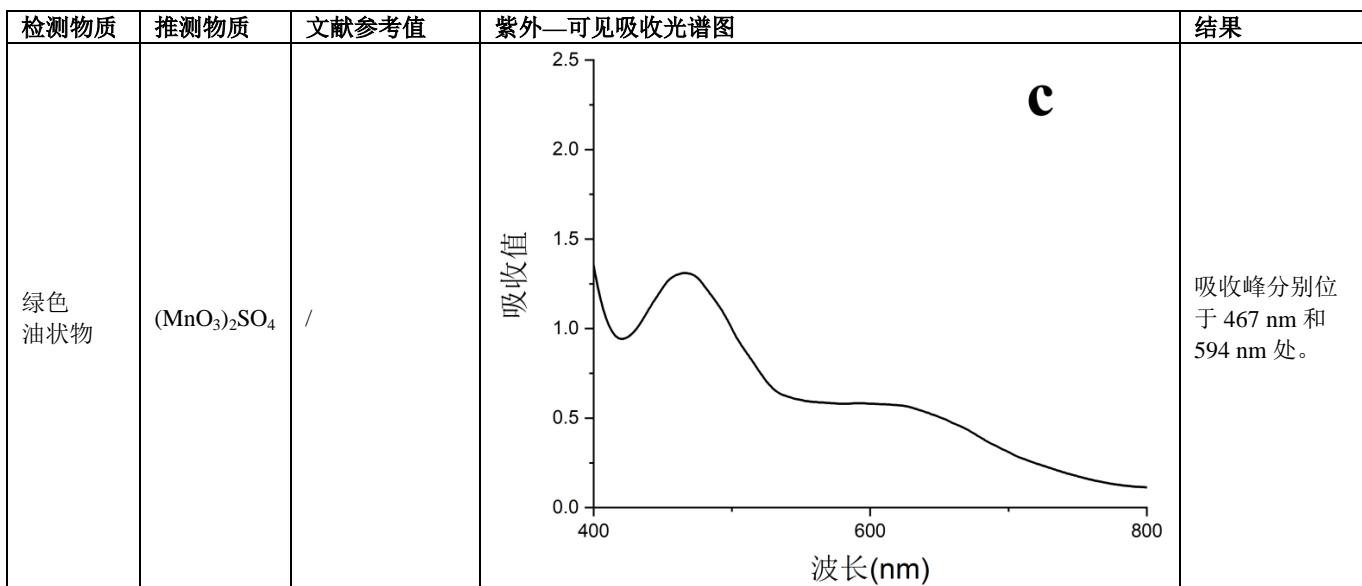
较为稳定地存在于溶液中。

当我们把酒红色溶液继续加水继续稀释后, 溶液逐渐变浑浊, 并有棕黄色沉淀析出。则证明了 Mn^{3+} 在酸性较弱的溶液易于发生歧化反应。

综合考虑被测离子的浓度范围、检测精度等条件, 选取了操作简单、重现性好、准确度高的紫外—可见吸收光谱法对几种锰的化合物进行定性分析。将上述绿色油状物和紫色油状物分别用浓 H_2SO_4 再稀释后, 进行紫外—可见吸收光谱的测定, 结果如表 2 所示。

表 2 锰的化合物紫外-可见光谱图验证分析

检测物质	推测物质	文献参考值	紫外—可见吸收光谱图	结果
紫色油状物	$Mn_2(SO_4)_3$	Mn^{3+} 及其配合物在 400~600 nm 范围内有特征吸收峰, 但摩尔吸收系数小, 浓度较高时可见[15]。	 <p style="text-align: center;">a</p>	吸收峰位于 540 nm 处, 与文献所述的 Mn^{3+} 及其配合物的吸收峰范围一致。
酒红色溶液	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$		 <p style="text-align: center;">b</p>	吸收峰位于 511 nm 处, 与文献所述的 Mn^{3+} 及其配合物的吸收峰范围一致。



4 结论

K_3MnO_4 遇水易歧化, MnO_3 易潮解与分解, $\text{Mn}(\text{III})$ 在水溶液中容易歧化, 因此在基础教育中很少涉及。本研究探索了锰酸钾(VI)与二氧化锰在强碱性条件下制备蓝色锰酸钾(K_3MnO_4)以及高锰酸钾与浓硫酸反应制取红色三氧化锰(MnO_3)的方法, 并在酸性够强的水溶液中发现了相对稳定存在的 $\text{Mn}(\text{III})$ 。

本实验中伴随着非常奇妙的颜色变化, 为学生感受锰元素各氧化态的转化过程提供了实验证据, 极具趣味性与探究性, 通过对化合物颜色变化原因的探索, 进一步将氧化还原反应、可逆反应以及配位化合物的知识综合运用, 探讨了锰元素各种氧化态的转化过程和内在联系, 有利于形成较为完善的“锰”知识框架。

元素及其化合物是化学教学的主干内容, 未来关于其他元素的研究也可以建立在实验的基础上, 通过明显的实验现象, 探索元素各氧化态间的转化过程和内在联系, 促进知识框架体系的构建和完善。

参考文献

- [1] N. N. 格林伍德, A. 厄恩肖. 元素化学(下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 206.
- [2] 杨天鹤, 亢立群, 寇焜照, 等. 大学化学 [M]. 2013, 28 (04): 44-47.
- [3] 尉言勋. 锰及其化合物归纳总结与典例解析 [J]. 中学化学, 2021, (04): 54-57.
- [4] 宋天佑, 程鹏, 王杏乔. 无机化学. 3 版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 307-313.
- [5] 傅鹰. 大学普通化学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1981: 624-624.
- [6] 申泮文, 王积涛. 化合物词典 [M]. 上海: 上海辞书出版社, 2002: 28-28.
- [7] 涂华民. 化合物颜色成因简介 [J]. 化学教育, 2005, (09): 3-8.
- [8] Lee, Donald G; Chen, Tao. Oxidation of Hydrocarbons. 18. Mechanism of the Reaction between Permanganate and Carbon-Carbon Double Bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111 (19), 7534-7528.
- [9] 严宣申, 王长富. 普通无机化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2012: 235-235.
- [10] 马世昌. 基础化学反应 [M]. 西安: 北京大学出版社, 2003: 451-451.
- [11] 严宣申, 王长富. 普通无机化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2012: 233-233.
- [12] 申泮文, 王积涛, 化合物词典 [M]. 上海: 上海辞书出版社, 2002: 158-158.
- [13] 黄佩丽. 演示实验——锰的氧化态连续变化 [J]. 化学教育, 1996, (06): 36-38.
- [14] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学. 4 版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2018: 763-767.
- [15] 饶丹丹, 孙波, 乔俊莲, 关小红. 三价锰的性质、产生及环境意义 [J]. 化学进展, 2017, 29 (09): 1142-1153.