

還原劑種類與pH值對KMnO₄產物之相關研究

高中組化學科第一名

台北市立建國高級中學

作者：林奎佑

指導教師：張鳳英、彭文水

一、研究動機

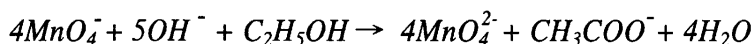
錳的化學，在各國的文獻中，討論頗多，眾說紛紜。我們在屢經試驗之後，發現並沒有一套理論可以完整充分地解釋所觀察到的現象，故生研究動機。

二、研究目的

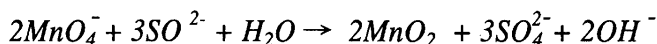
- (一) 分析各條件下KMnO₄在鹼性及中性下的反應。
- (二) 利用氧化還原電位不同的還原劑，在不同pH值的環境下的產物分析，做出以電位（由還原劑控制）為縱軸，pH值為橫軸的反應總表。

三、文獻探討

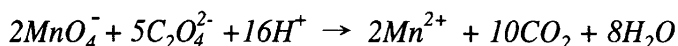
1. MnO₄⁻在很強的鹼性溶液被還原時，形成暗綠色的MnO₄²⁻，其反應式如下：



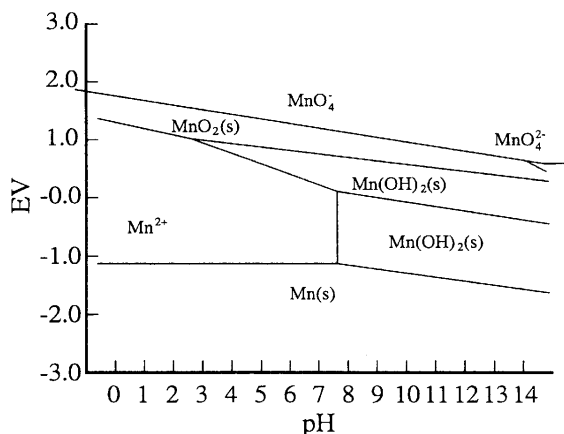
微鹼或是中性溶液中，則產生MnO₂，其反應式如下：



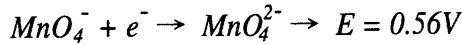
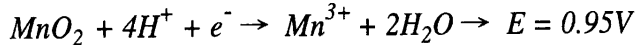
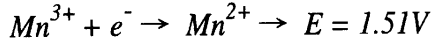
在酸性的溶液中，則得到Mn²⁺，其反應式如下：



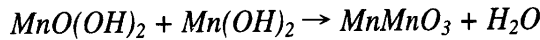
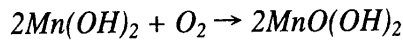
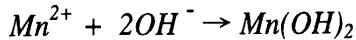
2. 右圖是經由理論計算推測畫出的pH值與外加電壓關係圖，從圖可看出MnO₄²⁻在很強的鹼性中才是熱力學守恆的。一稀釋就會產生歧化反應產生MnO₂及MnO₄⁻。



下列是一系列錳的氧化物的改變的電位：



3.而在大陸的資料上提到了當 Mn^{2+} 與 NaOH 形成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。而 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 又被水中的 O_2 氧化成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ， $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 再與剩餘的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 作用生成棕色的 MnMnO_3 沈澱。其反應式如下：



4.錳的各價離子及其化合物的性質：

Mn^{2+} ：淡粉紅色離子。沈澱物。

◎ MnS ：淡粉紅色或肉色粉末，可溶於稀酸，不溶於水。 K_{sp} 值為 3×10^{-14} 。

◎ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ：白色或粉紅色結晶，不溶於水和鹼性溶液，溶於稀酸， K_{sp} 值為 2×10^{-13} 。

Mn^{3+} ：◎ Mn_2O_3 ：黑色粉末，有時為淡棕色，可溶於冷鹽酸，不溶於水。由於 Mn^{3+} 是不穩定的離子，常起 $\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 歧化反應生成二價的離子及四價的二氧化錳。 $k \approx 10^9$ ，因此 Mn_2O_3 實際上有可能是 Mn 的二、三、四價氧化物的化合物。

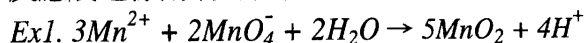
◎ $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ：棕色粉末，於酸中會分解，不溶於水，不穩定，易發生如下的反應： $2\text{Mn}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

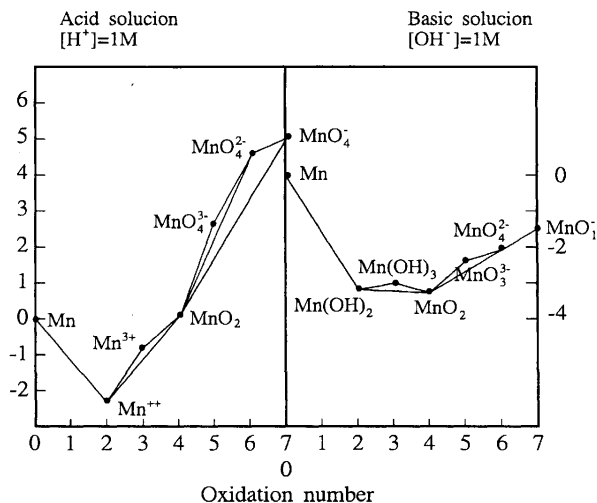
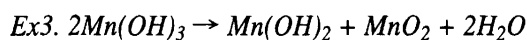
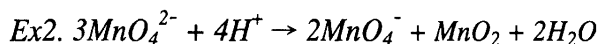
Mn^{4+} ：以 MnO_2 的穩定形式存在。黑色粉末，在自然界中常帶若干倍的結晶水，而帶有黑褐色。可溶於鹽酸產生氯化亞錳。

Mn^{6+} ：以 MnO_4^{2-} 綠色離子的形式存在。於強鹼中安定，但當酸性增加時會發生歧化反應： $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Mn^{7+} ：以 MnO_4^- 存在，是錳的最高氧化態，強氧化劑。

5.a.如(下圖)，縱座標愈高的物種，愈容易反應成其他價數的 Mn 化合物。
b.在二物種連線下的物種，可以由此二物之反應得到，而連線上的物種，則亦反應成連線兩端的物種：





四、研究設備、器材及藥品

器材：量瓶、燒杯、滴管、分液漏斗等一般器材、*pH*儀、電子秤、離心機、*UV*、電熱板、粉末繞射儀。

藥品： KMnO_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 HCl 、 NaOH 、 KClO_3 、 Na_2SO_3 、 MnO_2 、 MnSO_4 、 KI 、 NaNO_2

五、研究過程及方法

(一) 實驗一： KMnO_4 在不同的還原劑及*pH*值下的反應。

A.以酒精當還原劑

- 1.配置濃度14.9M(95%)、10M、5M、1M、0.1M、0.02M的酒精溶液，代號1~6
- 2.配置*pH*值7 - 15的氫氧化鈉，代號A~I。
- 3.配置0.1M的 KMnO_4 溶液，並以玻離棉過濾雜質。
- 4.以酒精5ml混合氫氧化鈉溶液50ml，代號A1至I6。
- 5.以5ml KMnO_4 加入混合溶液記錄*pH*值及變化。

B.以 Na_2SO_3 當還原劑

- 1.配置濃度2M、1.5M、1M、0.5M、0.1M、0.04M的 Na_2SO_3 溶液，代號7~12。
- 2.同A.步驟2~5。

C.以KI當還原劑

- 1.配置濃度2M、1M、0.5M、0.1M、0.05M的KI溶液，代號13~17。
- 2.同A.步驟2~5。

D.以NaNO₂當還原劑

- 1.配置濃度5M、2M、1M、0.25M、0.1M的NaNO₂溶液，代號18~22。
- 2.同A.步驟2~5。

(二) 各環境下產物之檢驗。

A.收集沉澱：

- 1.待實驗(一)之溶液沈澱完全後，以離心機離心。
- 2.第一次離心後。將上層液倒出以蒸餾水沖洗沈澱。
- 3.再次離心後取出沈澱。
- 4.以電熱板蒸乾沈澱，取下粉末保存。

B.實驗2：製造MnMnO₃並以粉末繞射儀證明製造方法的正確性

- 1.以文獻探討3的方法製造MnMnO₃：
 - a.將0.5m MnSO₄ 10ml加入pH=13、14、15之NaOH 50ml中。
 - b.以攪拌器攪拌直到有棕色沈澱生成。
 - c.同(A)之步驟1~4收集粉末。
- 2.以粉末繞射儀檢驗製造出來的粉末，將圖形與MnMnO₃的標準圖形比對。

C.實驗3：以Na₂S檢測未知粉末

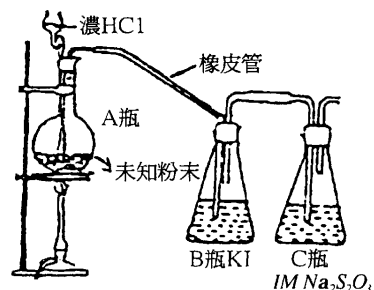
- 1.將各待測粉末，以準確至小數點以下4位的電子天秤稱取0.01克。
- 2.分別加入0.1M之Na₂S，觀察並記錄。

D.實驗4：利用KClO₃檢測Mn²⁺

1. a.將2g KClO₃分別放置於各燒杯中加熱至熔化。
b.熔化後立刻將MnO₂、MnSO₄、MnMnO₃及各pH值下的未知粉末加入熔融狀態之氯酸鉀中觀察反應。
c.關閉熱源使環境冷卻，收集凝固的產物。
- 2.將結塊溶於蒸餾水。

E.實驗5：以HCl檢驗MnO₂之存在

- 1.擺設氯氣產生裝置如右圖。
- 2.在錐形瓶中置入MnO₂及未知粉末。
- 3.用分液漏斗，加入10M HCl，將產物氣體通入2M KI觀察並記錄。



F. 實驗6：以EDTA檢驗三價Mn

1. 在試管中加入各待測粉末0.05g。
2. 分別加入0.1M EDTA，觀察紀錄。

六、實驗結果

(一) 實驗一的結果分析：

【 C_2H_5OH 】

1. 沈澱物：①pH=7~12→黑色 ②pH=13~15→棕色
2. 綠色之出現：pH=13開始出現
 - ①若還原劑過量，則很快便會出現棕色沈澱
 - ②若還原劑為限量試劑（0.02M），則綠色可維持許久
3. 濃度之影響：
 - ① $[C_2H_5OH] \geq 1M$ ：在各pH值之下皆有沈澱產生， $KMnO_4$ 為限量試劑
 - ② $[C_2H_5OH] = 0.1 \sim 0.02M$ ：pH=13以上，綠色可維持穩定， C_2H_5OH 為限量試劑

【 Na_2SO_3 】

1. 沈澱物：①pH=7~11→黑色 ②pH=12~13→黑色與黃棕色 ③pH=14以上→黃棕色
2. 綠色之出現：pH=13以上，若還原劑未過量，則綠色可維持穩定
3. 濃度之影響：
 - ① $[Na_2SO_3] \geq 0.5M$ ：在各pH值下皆有沈澱產生， $KMnO_4$ 為限量試劑
 - ② $[Na_2SO_3] = 0.1 \sim 0.04M$ ：pH=13以上綠色可維持穩定， Na_2SO_3 為限量試劑

【KI】

1. 沈澱物：①pH=7~13→黑棕色沈澱 ②pH=14~15→咖啡色沉澱（較棕色深）
2. 綠色之出現：
 - ①pH=13開始有綠色出現，但隨即產生棕色或咖啡色沉澱
 - ②pH=14以上綠色可維持穩定
3. 濃度之影響：
 - ① $[KI] \geq 1M$ ：在各pH值下皆有沈澱產生， $KMnO_4$ 為限量試劑
 - ② $[KI] = 0.1M \sim 0.05M$ ：綠色才可在pH=14以上維持穩定，KI為限量試劑

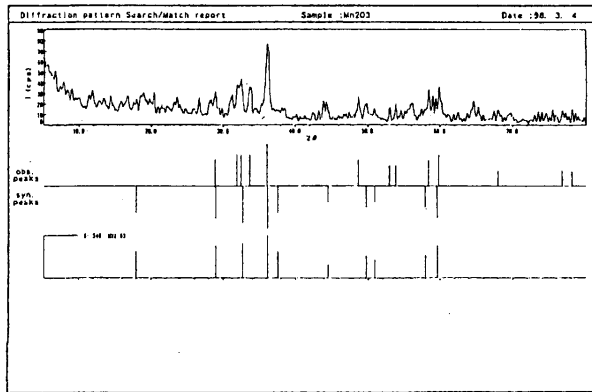
【 NaNO_2 】

1. 沈澱物：① $\text{pH}=7\sim 13 \rightarrow$ 棕色沉澱 ② $\text{pH}=14\sim 15 \rightarrow$ 沒有沉澱
2. 綠色之出現： $\text{pH}=13$ ，若還原劑未過量，則綠色可以維持穩定
3. 濃度之影響：

- ① $[\text{NaNO}_2]=5\sim 2\text{M}$ ：在 $\text{pH}=14$ 以前皆生成沉澱，且 $\text{pH}=13$ 時若 $[\text{NaNO}_2] \leq 2\text{M}$ ，則綠色可維持穩定，故推測 KMnO_4 為限量試劑
- ② $[\text{NaNO}_2] \leq 2\text{M}$ ： $\text{pH} \geq 13$ 則綠色可維持穩定， NaNO_2 為限量試劑

(二) 以粉末繞射儀證明 MnMnO_3 製造方法的正確性：

a. 圖形比對：



b. 分析：以文獻(3)製造出來的粉末確為 MnMnO_3

(三) 產物粉末的檢驗

A. 加入 $0.1\text{M Na}_2\text{S}$

還原劑	濃度	pH值	代號	原色	加入後結果	還原劑	濃度	代號	pH值	原色	加入後結果
Na_2SO_3	2M	7	A7	黑	肉色及微量黑色沉澱	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14.9M	A1	7	黑	肉色及微量黑色沉澱
		9	C7	黑				B1	8		
		11	E7	黑				C1	9		
		12	F7	黑	黑色、肉色及棕色沉澱			D1	10	肉色及黑色沉澱	
		13	G7	黑				E1	11		
		14	H7	棕				F1	12		
15	I7	棕紅	肉色及棕色沉澱	G1	13	棕黑	黑色、肉色及棕色沉澱				
				H1	14	棕					
								I1	15	棕紅	
還原劑	濃度	pH值	代號	原色	加入後結果	還原劑	濃度	代號	pH值	原色	加入後結果
NaNO_2	5M	7	A18	棕	黑色、肉色及棕色沉澱	KI	2M	A13	7	黑	肉色及黑色沉澱
		8	B18					B13	8		
		9	C18					C13	9		
		10	D18					D13	10		
		11	E18					E13	11		
		12	F18					F13	12		
		13	G18		G13			13			
14	H18	H13	14	棕							
15	I18	I13	15	棕紅	黑色、肉色及棕色沉澱						
推論	$\text{Mn}^{2+} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{MnS} + 2\text{Na}^+$										

物質	原色	加入後結果	推論
MnO_2	黑	仍呈黑色	無 Mn^{2+}
$MnSO_4$	淡粉紅	肉色沈澱	$Mn^{2+} + Na_2S \rightarrow MnS + 2Na^+$
$MnMnO_3$	棕	肉色 + 黑色 + 棕色沈澱	
A13-I13、A18-I18 之濾液		無任何沈澱	無 Mn^{2+}

【分析】

1. 各pH值下的產物皆含有 Mn^{2+} 之化合物，且pH值愈低，所佔的比例愈高。

B. 加入熔化後的 $KClO_3$ ，並將結塊溶於蒸餾水

還原劑	濃度	pH值	代號	原色	加入熔化後的 $KClO_3$	將紫色結塊溶於蒸餾水			
						上層溶液		不溶之沉澱	
						加入 C_2H_5OH	加入 Na_2S	原色	加入 Na_2S
C_2H_5OH	14.9M	7	A1	黑	生成紫色結塊，並夾雜黑色沉澱	紫色變淡，且比加等量的水淡許多	紫色變淡，無肉色沉澱	黑	部份黑色沉澱變成肉色沉澱，且pH值愈高黑色沉澱愈多
		8	B1						
		9	C1						
		10	D1						
		11	E1						
		12	F1						
		13	G1	棕黑					
		14	H1	棕					
15	I1	棕紅							
Na_2SO_3	2M	7	A7	黑	生成紫色結塊，並夾雜黑色沉澱	紫色變淡，且比加等量的水淡許多	紫色變淡，無肉色沉澱	黑	部份黑色沉澱變成肉色沉澱，且pH值愈高黑色沉澱愈多
		9	C7						
		11	E7						
		12	F7						
		13	G7						
		14	H7	棕					
		15	I7	棕紅					
$NaNO_2$	5M	7	A18	棕	生成紫色結塊，並夾雜黑色沉澱	紫色變淡，且比加等量的水淡許多	紫色變淡，無肉色沉澱	黑	部份黑→肉。但各pH下黑色粉末的存在量差異不大。
		8	B18						
		9	C18						
		10	D18						
		11	E18						
		12	F18						
		13	G18						
		14	H18						
15	I18								
無 沉 澱									

還原劑	濃度	pH值	代號	原色	加入熔化後的 $KClO_3$	將紫色結塊溶於蒸餾水			
						上層溶液		不溶之沉澱	
						加入 C_2H_5OH	加入 Na_2S	原色	加入 Na_2S
KI	2M	7	A13	黑	生成紫色結塊，並夾雜黑色沉澱	紫色變淡，且比加等量的水淡許多	紫色變淡，無肉色沉澱	黑	部份黑色沉澱變成肉色沉澱，且pH值愈高黑色沉澱愈多
		8	B13						
		9	C13						
		10	D13						
		11	E13						
		12	F13						
		13	G13	棕					
		14	H13						
15	I13	棕紅							

【推論】

1. 紫色結塊為 $KMnO_4$ 故呈紫色，且溶於水後不和 Na_2S 反應生成肉色沈澱
2. 以 C_2H_5OH 、 Na_2SO_3 、 KI 當還原劑時每一個沈澱物皆有不合 Mn^{2+} 之黑色粉末，且其量隨著pH值之升高而增加以 $NaNO_2$ 當還原劑則此種黑色粉末不隨pH值改變。

物質種類	原色	加入熔化後的 $KClO_3$	將紫色結塊溶於蒸餾水			推論
			上層溶液		不溶之沉澱	
			加入 C_2H_5OH	加入 Na_2S	加入 Na_2S	
MnO_2	黑	變成黑色結塊	無反應	無反應	仍呈黑色	1. 上層液不含 Mn^{2+} 及 $KMnO_4$ 2. MnO_2 並不會被氧化成其他物質
$MnSO_4$	淡粉紅	變色紫色結塊並夾雜微量黑色粉末	紫色變淡，且比加等量的水淡許多	紫色變淡，無肉色沉澱	部分黑色沉澱變成肉色沉澱	1. 上層液不含 Mn^{2+} 2. Mn^{2+} 會被氧化成大量 MnO_4^- 及少量 MnO_2
$MnMnO_3$	棕	變色紫色結塊並夾雜微量黑色粉末	紫色變淡，且比加等量的水淡許多	紫色變淡，無肉色沉澱	部分黑色沉澱變成肉色沉澱	1. 上層液不含 Mn^{2+} 2. $MnMnO_3$ 中的 Mn^{2+} 會被氧化成 MnO_4^- 及少量 MnO_2 其中的 MnO_2 則維持穩定

C. 以HCl檢驗 MnO_2 之存在

還原劑	pH值	代號	結果	還原劑	pH值	代號	結果
KI	7	A13	黃色	NaNO ₂	7	A18	橙色
	8	B13					
	9	C13					
	10	D13					
	11	E13					
	12	F13					
	13	G13	橙色		13	G18	
	14	H13			14	H18	
15	I13		15	I18	無沉澱		

還原劑	pH值	代號	結果	還原劑	pH值	代號	結果
C_2H_5OH	7	A1	黃色	Na_2SO_3	7	A7	黃色
	8	B1			8	B7	
	9	C1			9	C7	
	10	D1			10	D7	
	11	E1			11	E7	
	12	F1			12	F7	
	13	G1	橙		13	G7	
	14	H1			14	H7	
	15	I1	橙	15	I7	橙	
MnO_2			橙紅	$MnMnO_3$			橙

【分析】

◎ C_2H_5OH ：粉末中含有 MnO_2 ，且隨著pH值之升高而增加（自pH=13以上 MnO_2 大量增加）

◎ Na_2SO_3 ：粉末中含有 MnO_2 ，且隨著pH值之升高而增加（自pH=13以上 MnO_2 大量增加）

◎ KI ：粉末中含有 MnO_2 ，且隨著pH值之升高而增加（自pH=12以上 MnO_2 大量增加）

◎ $NaNO_2$ ：粉末中含有 MnO_2 ，且在各pH值下含量大致相同

D.以EDTA檢驗Mn（Ⅲ）之存在

粉末種類	加EDTA之後
MnO_2	沒反應
$MnSO_4$	沒反應
$Mn(OH)_2$	沒反應
MnO_2+CH_3COOH	變成粉紅色
$KMnO_4+C_2H_5OH+CH_3COOH$	變成粉紅色
以文獻探討(3)製造出來的粉末	變成粉紅色
本實驗所製造的未知粉末	沒反應

【分析】

◎粉末中若含有Mn（Ⅲ），加EDTA之後會產生粉紅色的Mn（Ⅲ）—EDTA，和Mn（Ⅱ）、Mn（Ⅳ）則不反應。

◎以文獻探討(3)製造出來的粉末（推測為 $MnMnO_3$ ），含有Mn（Ⅲ）。

◎根據日本的一篇文獻： CH_3COOH 可將 MnO_2 的Mn（Ⅳ）還原成Mn（Ⅲ），經實驗完全正確。

◎本實驗所製造的未知粉末不含Mn（Ⅲ）。

七、討論

1.a. 由於在製造粉末過程中，所有的粉末皆已清洗過，故可溶性物質應不存在。

b. 我們下的結論，皆來自不同還原劑所共同具有，再現性極高的實驗結果。

<推論> 產物必為Mn的氧化物或氫氧化物

2. Mn的各價氧化物或氫氧化物中：

a. 6價Mn以 MnO_4^{2-} 綠色離子存在。

b. 5價Mn僅有藍色的 MnO_4^{3-} ，且極為不穩定。

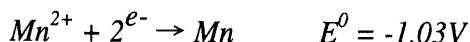
c. 4價Mn為穩定的 MnO_2 。

d. 3價Mn極為不穩定（見文獻探討4、5）僅有 Mn_2O_3 以及 $Mn(OH)_3$ 且極易發生如下反應：



e. 2價Mn以 MnO 、 $Mn(OH)_2$ 存在。

f. Mn原子：我們使用的4還原劑中沒有一個足使此反應發生：



<證明> 檢驗沈澱粉末時，就價數而言，僅需考慮二價、三價、四價Mn的化合物。

3. 由於 Na_2S 僅與各產物粉末反應生成 MnS 的肉色沈澱而加EDTA則無明顯反應（證明無三價Mn），和 MnO_2 及沈澱之上的溶液則無任何反應。故推測 Na_2S 係與產物之二價Mn的化合物直接反應生成 MnS 。又因為 MnS 的 K_{sp} 值極小(3×10^{-14})，故此推測的可能性極高。

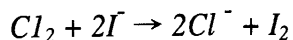
4.a. $KClO_3$ 加熱，一待融化便加入 $MnSO_4$ →產生大量紫色 $KMnO_4$ 結塊及極微量黑色粉末。

b. 待 $KClO_3$ 融化後20秒，再加人 $MnSO_4$ →產生大量紫色 $KMnO_4$ 結塊及黑色沈澱（沈澱量明顯比a多）。

<證明> $KClO_3$ 融化時會分解產生氧化很強的 $KClO$ 、 $KClO_2$ 可將 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{7+} ，但若加熱太久，則 $KClO$ 、 $KClO_2$ 亦與雜質作用消耗。所剩物質氧化力不夠，致 Mn^{2+} 僅被氧化成 MnO_2 是為黑色粉末之成因。

5. 實驗4中在粉末變成紫色結塊的過程中，曾產生綠色物質（推測含 MnO_4^{2-} 再加上實驗4的證明，可知此紫色結塊為 $KMnO_4$ 。

6. 實驗5中，推測發生如下的反應：



I_2 使得溶液呈黃褐色到橘色，反應完全後，含未知粉末及 HCl 的溶液，會由原來混濁的黑色，變成透明澄清，可作為反應完全終點的判定依據。

7. 若還原劑過量則即使在高 pH 值的環境下，綠色也只能維持一下子：過量的還原劑，會繼續將 MnO_4^{2-} 還原生成沈澱。

8.a. 將 MnMnO_3 、 MnO_2 放於電熱板加熱二小時，再以前述方法檢驗，發現兩者並未變質。

b. 資料顯示： Mn_2O_3 要加熱至1080度，才會分解， MnO_2 則要535度。

<證明>電熱板應不會使產物變質。

9. 由實驗4、5，知 MnO_2 的含量隨 pH 增加而增加，又因為 MnO_2 明顯增加的點是在 $\text{pH} \geq 13$ ，同時也是棕色出現。

10. 由實驗2、5以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 Na_2SO_3 當還原劑時，中性環境之產物含 Mn^{2+} 之化合物的比例很高。

推論：

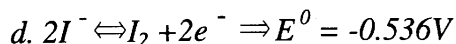
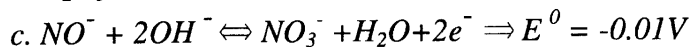
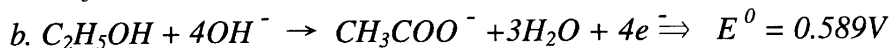
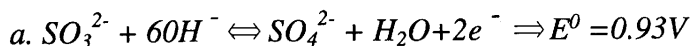
a. 由於我們所檢測的未知粉末，皆是在還原劑過量的情況下製造出來，故上層液應幾乎不含任何 Mn^{2+} 之化合物（由實驗2知無 Mn^{2+} ，且 MnO_4^{2-} 必繼續還原成二價 Mn 或四價 Mn 之化合物）故沈澱物 Mn 原子的個數應相同（來自定量的 KMnO_4 ）。

b. 由文獻探討(5) Mn 的各價化合物中，以 MnO_2 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 最穩定，而 MnS 之 K_{sp} 值極小（介於 MnO_2 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 之間）故 Na_2S 應可檢測出所有含 Mn^{2+} 之化合物。

c. 由實驗三， MnO_2 的量隨 pH 增加而增加。

d. 上述推論：未知粉末含 Mn^{2+} 化合物之比例隨 pH 減少而增加。

11. 各還原劑的的氧化電位：



12. 不同還原劑與 KMnO_4 作用的結果：

A. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

1. 由實驗3及討論2，實驗4及討論(5)， $\text{pH}=7\sim 15$ 之產物皆

含 Mn^{2+} 之化合物。

2.由實驗5及討論(7)， $pH=7\sim 15$ 皆含有 MnO_2 ，且 $pH\geq 14$ 含量明顯增加，且粉末呈棕色（ $pH\leq 13$ 呈黑色）。

3. MnO_4^{2-} 的穩定有兩大要素：

1. $[C_2H_5OH]\leq 0.2m$ 。

2. $pH=13$ 以上。

B. Na_2SO_3

1.由實驗3及討論2，實驗4及討論(5)， $pH=7\sim 15$ 之產物皆含 Mn^{2+} 之化合物。

2.由實驗5及討論(7)， $pH=7\sim 15$ 皆含有 MnO_2 ，且 $pH\geq 14$ 含量明顯增加，且粉末呈棕色（ $pH\leq 13$ 呈黑色）。

3. MnO_4^{2-} 的穩定有兩大要素：

1. $[Na_2SO_3]\leq 0.1$ 。

2. $pH=13$ 以上。

C. KI

1.由實驗3及討論2，實驗4及討論(5)， $pH=7\sim 15$ 之產物皆含 Mn^{2+} 之化合物。

2.由實驗5及討論(7)， $pH=7\sim 15$ 皆含有 MnO_2 ，且 $pH\geq 13$ 含量明顯增加，且粉末呈棕色（ $pH\leq 12$ 呈黑色）。

3. MnO_4^{2-} 的穩定有兩大要素：

1. $[KI]\leq 0.1M$

2. $pH=13$ 以上。

D. $NaNO_2$

1.由實驗3及討論2，實驗4及討論(5)， $pH=7\sim 15$ 之產物皆含 Mn^{2+} 之化合物。

2.由實驗5及討論(7)， $pH=7\sim 13$ 之產物的 MnO_2 含量皆相同，且粉末皆呈棕色，而 $pH\geq 14$ 則無沈澱。

3. $pH=13$ 以上，在各濃度下 MnO_4^{2-} 皆可維持穩定。

八、結論

高中化學涉及 $KMnO_4$ 與還原劑在鹼性中作用時，產物皆說是綠色的 MnO_4^{2-} ，由本實驗討論結果應該說明確告訴學生當還原劑過量時， $pH \geq 13$ ，產物應為棕色含 $Mn(II)$ 及 $Mn(IV)$ 的化合物而不是綠色的 MnO_4^{2-} 。

九、參考資料

書名	作者	出版社
普通化學實驗	北大教研所	藝軒
化學	曾國輝	藝軒
分析化學基本原理		曉園
<i>Modern Approach to Inorganic Chemistry</i>	<i>C.F.Bell & K.A.K.Lott</i>	
<i>The Study of Kinetics and Mechanism Reactions of Transition Metal Complex</i>	<i>Ralph G.Winking</i>	
<i>Chemistry Principles and Applications</i>	<i>Peter A.Rock George A.Gerhold</i>	
<i>Basic Principles of Chemistry</i>	<i>Harry B. Gary Gilbert P. Haight W.A.Benjamin</i>	
化學化工百科辭典		曉園
<i>The Merck Index</i>	<i>Martha Windholz</i>	合記圖書
<i>Handbook of Chemistry and Physics</i>	<i>David R. Cide</i>	
<i>Advanced Inorganic Chemistry</i>	<i>F.Albert Cotton & Geoffrey Willcinso</i>	美亞

評語

本件作品在分析 $KMnO_4$ 在鹼性及中性的條件下與還原劑作用的各種化學性質。作者的態度仔細、慎密，因此各項反應均已徹底探討；經過反覆再三地對產物加以確定證明，而能夠對現行教材加以補充修正。