高校化学 L01 第 131 講 クロム・マンガンとその化合物

この講でできるようになること

- クロムやマンガンの化合物について、酸化数・色・反応条件の関係を説明できる。
- クロム酸イオンと二クロム酸イオンの平衡を、酸塩基条件と関連づけて判断できる。
- 過マンガン酸イオンの還元反応について、反応条件・生成物・受け取る電子数を対応付けて説明できる。

クロムとマンガンの性質

クロムCrとマンガンMnは金属元素であり、単体はともに銀灰色の金属で、酸化数は 0 である。

クロムは耐食性を利用しためっきやステンレス鋼の材料として利用される。

マンガンは鋼に加えることで、金属材料の性質を改善する合金元素として利用される。

金属単体の色と、その化合物の水溶液や沈殿の色は区別して考える必要がある。

代表的な化学種の酸化数と色を比較すると、

元素	化学種	酸化数	代表的な色・状態
Cr	CrO_4^{2-}	+6	黄色、水溶液
Cr	$Cr_2O_7^{2-}$	+6	橙色、水溶液
Cr	Cr^{3+}	+3	緑系など、水溶液
Mn	MnO_4^-	+7	紫色、水溶液
Mn	Mn^{2+}	+2	淡桃色（希薄ではほぼ無色）、水溶液
Mn	MnO_2	+4	褐色〜黒褐色、固体
Mn	MnO_4^{2-}	+6	緑色、水溶液

色は酸化数や化学種によって変化するが、色だけで酸化還元の有無を判断することはできない。

クロム酸イオンと二クロム酸イオン

クロム酸イオンCrO_4^{2-}は黄色、二クロム酸イオン$Cr_2O_7^{2-}$は橙色である。

どちらもクロムの酸化数は+6であり、この変化は酸化還元反応ではない。

水溶液中では、 $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ の平衡が成立する。

酸を加えるとH^+が増えるため、二クロム酸イオン側へ平衡が移動する。

一方、塩基性条件ではクロム酸イオン側が有利になる。

条件	主な化学種	色
酸性側	$Cr_2O_7^{2-}$	橙色
塩基性側	CrO_4^{2-}	黄色

ただし、条件によって両方の化学種が存在するため、必ず一方だけになると考えない。

©ミライコーチング

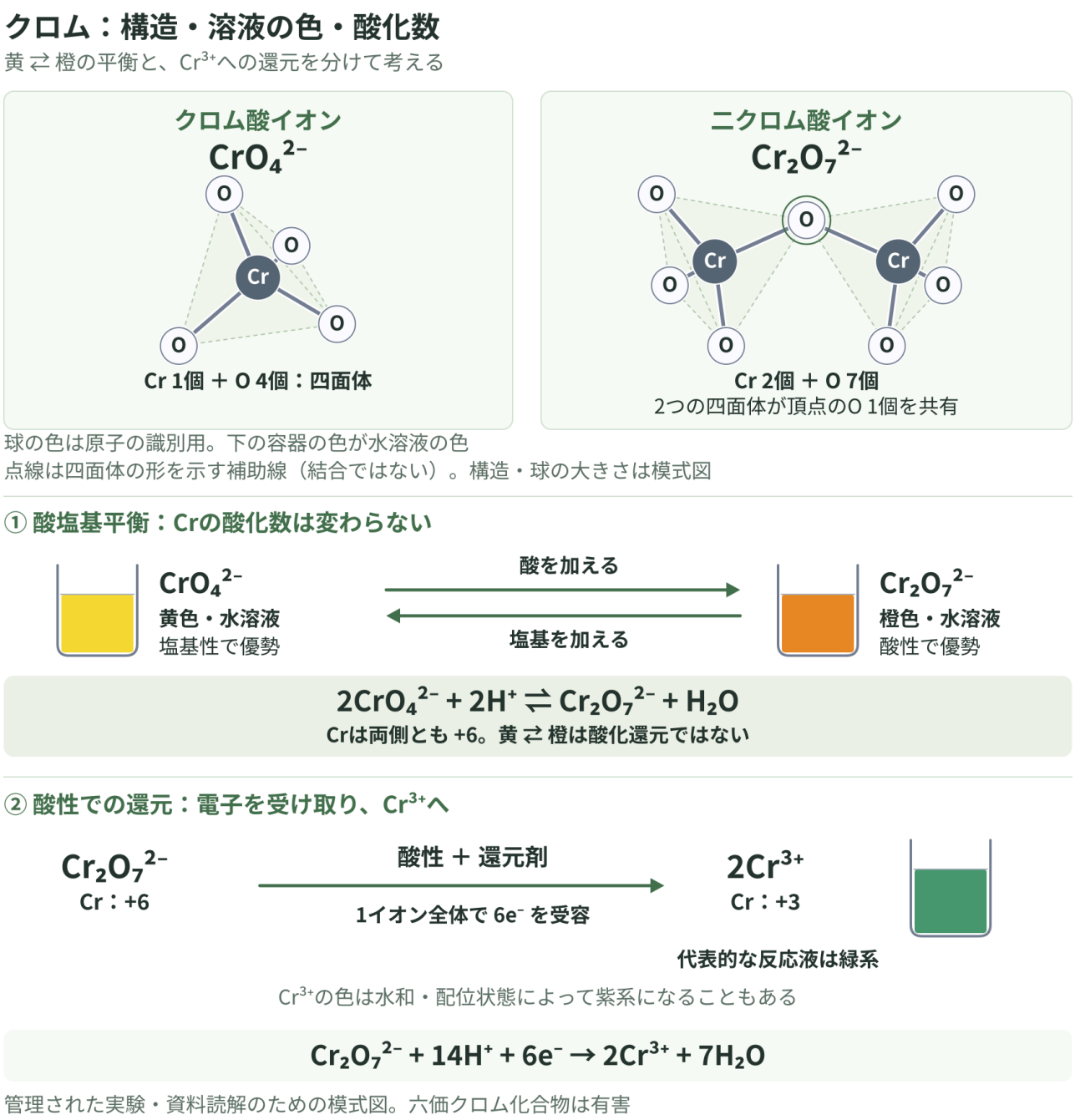

図 1　クロム酸イオンと二クロム酸イオンの構造と酸塩基条件による平衡を比較する。

クロム酸イオンCrO_4^{2-}では、Cr を中心に 4 個の O が配置された四面体構造を持つ。

二クロム酸イオン$Cr_2O_7^{2-}$では、2 つの四面体が頂点の O を共有した構造を持つ。

クロム(VI)の還元反応

酸性条件では、二クロム酸イオンは電子を受け取ってCr^{3+}になる。

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

この反応では、Cr 1 個あたり、 $+6 \rightarrow +3$ となり、3 個の電子を受け取る。

二クロム酸イオン 1 個では Cr が 2 個あるため、全体では 6 個の電子を受け取る。

例えば、鉄(Ⅱ)イオンとの反応では、 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ と組み合わせる。

電子数をそろえると、$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$ となる。

この反応では、二クロム酸イオンの橙色が変化し、鉄(Ⅱ)イオンが酸化される。

Cr^{3+}の色は水和や配位状態によって変化する場合があり、常に 1 種類の色だけを示すとは限らない。

マンガンと過マンガン酸イオン

過マンガン酸イオンMnO_4^-はマンガンの酸化数が+7であり、紫色を示す。

還元される条件によって生成物が変化する。

酸性条件

十分な硫酸酸性では、$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ となる。

このときマンガンは、$+7 \rightarrow +2$ となり、5 個の電子を受け取る。

生成するMn^{2+}は淡桃色であり、希薄ではほぼ無色に見える。

中性〜弱塩基性条件

中性付近では、$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ のようにMnO_2が生成する場合がある。

このときマンガンは、$+7 \rightarrow +4$ となり、褐色〜黒褐色の固体を生じる。

強塩基性条件

条件によっては、$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ のようにマンガンが+6のマンガン酸イオンとなる場合がある。

このように、過マンガン酸イオンの還元生成物は液性や反応条件によって変化する。

「NaOH を加えれば必ず緑色になる」など、液性だけで生成物を固定することはできない。

©ミライコーチング

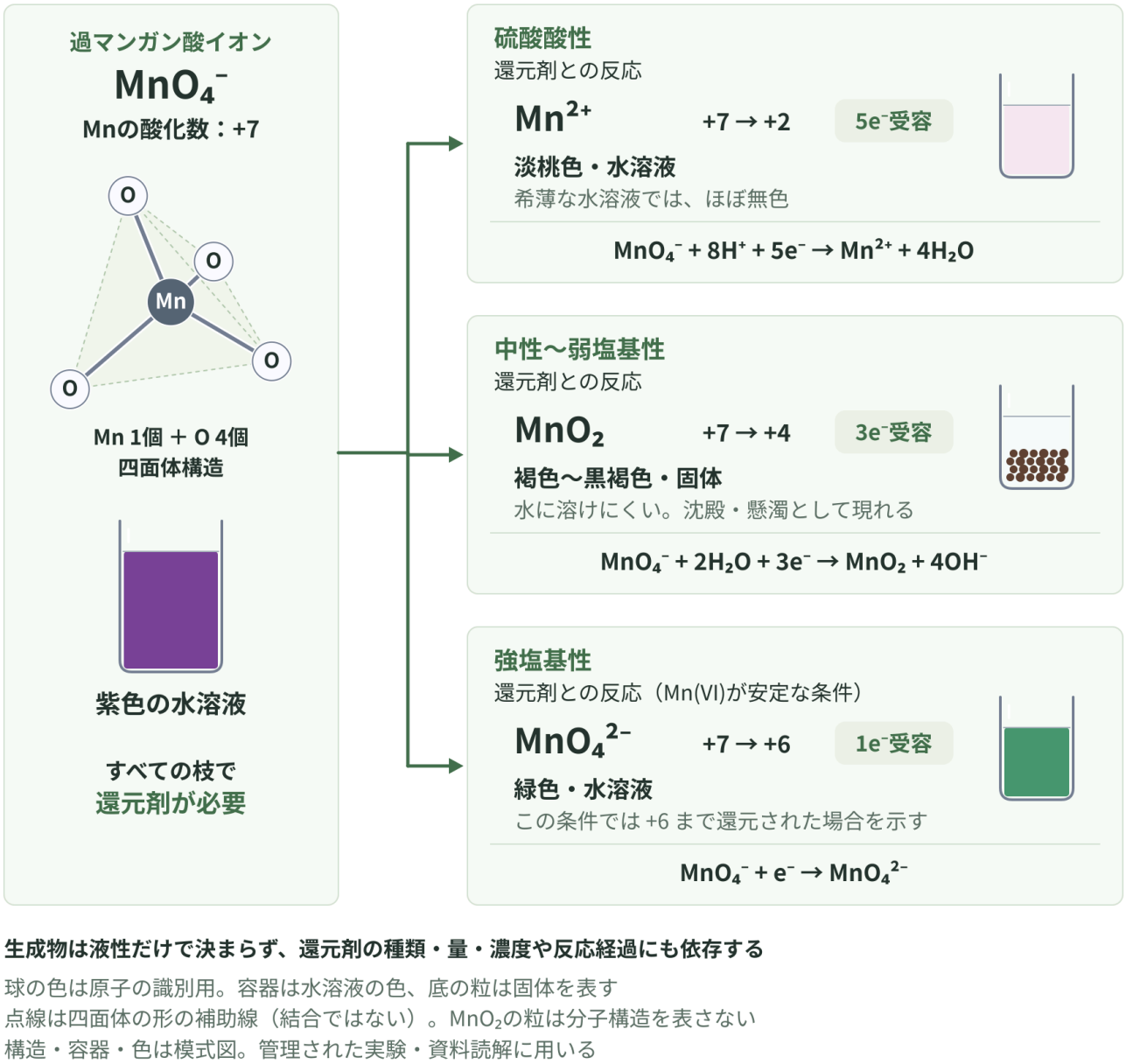

図 2　過マンガン酸イオンの還元条件による生成物と酸化数の違いを比較する。

過マンガン酸イオンと過酸化水素

酸性条件では、過マンガン酸イオンと過酸化水素が反応する。

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

この反応では、H_2O_2中の酸素は、 $-1 \rightarrow 0$ となり酸化される。

したがって、H_2O_2は還元剤として働く。

一方、弱塩基性条件では、 $2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 2OH^- + 2H_2O$ のようにMnO_2が生成する場合がある。

この条件では、生成したMnO_2が残った過酸化水素の分解を促進する場合があるため、酸素発生量を単純な反応量として扱わない。

©ミライコーチング



図 3　過マンガン酸イオンの反応で紫色から褐色の MnO2 が生じる様子を示すイメージ。

二酸化マンガンの酸化剤・触媒としての違い

二酸化マンガンMnO_2は条件によって役割が異なる。

濃塩酸と加熱すると、 $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ となる。

この反応では、

- Mn：$+4 \rightarrow +2$
- Cl：$-1 \rightarrow 0$

であり、MnO_2は酸化剤として働く。

一方、通常の過酸化水素分解では、 $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ であり、MnO_2は触媒として働く。

触媒の場合、反応速度を変化させるが、化学反応式の量論的な反応物には含まれない。

条件	MnO_2の役割	特徴
濃塩酸との反応	酸化剤	Mn が還元される
H_2O_2分解	触媒	反応速度を高める

クロムやマンガンの化合物では、酸化数だけでなく、液性や反応条件を合わせて判断することが重要である。

実験の安全

六価クロム化合物や塩素は有害であり、濃酸・強塩基も危険である。ここで扱う反応は、設備と指導者の管理下での観察または資料として学び、家庭では行わない。

例題

例題 1

クロム酸イオンCrO_4^{2-}と二クロム酸イオン$Cr_2O_7^{2-}$について考える。

1. CrO_4^{2-}と$Cr_2O_7^{2-}$に含まれる Cr の酸化数をそれぞれ求めよ。
2. 次の平衡について、酸性条件と塩基性条件で平衡がどちらへ移動するか説明し、この変化が酸化還元反応ではない理由を述べよ。

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

解答・解説

1.

Cr の酸化数をxとする。CrO_4^{2-}では、酸素の酸化数を-2とすると、$x + 4(-2) = -2$ より、$x = +6$ となる。

$Cr_2O_7^{2-}$では、$2x + 7(-2) = -2$ より、$x = +6$ となる。

したがって、どちらも Cr の酸化数は+6である。

2.

平衡式では、左辺にH^+が含まれるため、酸を加えてH^+濃度が増加すると右側の$Cr_2O_7^{2-}$生成方向へ移動する。

一方、塩基性条件ではH^+が減少するため、左側のCrO_4^{2-}側へ移動する。

この変化では Cr の酸化数はどちらも+6のままであり、電子の受け渡しがない。

したがって、これは酸化還元反応ではなく酸塩基条件による平衡変化である。

例題 2

硫酸酸性条件で、二クロム酸イオン$Cr_2O_7^{2-}$と鉄(Ⅱ)イオンFe^{2+}が反応する。

条件として、H^+は十分に存在し、副反応は起こらないものとする。

1. 次の半反応式を用いて全イオン反応式を示せ。

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

2. $Cr_2O_7^{2-}$が2.00×10^{-3} mol反応するとき、必要なFe^{2+}の物質量を求めよ。

解答・解説

1.

二クロム酸イオンの半反応では 6 個の電子を受け取る。

一方、鉄(Ⅱ)イオン 1 個は 1 個の電子を放出する。

そのため、鉄(Ⅱ)イオンの半反応を 6 倍する。

$$6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$

電子を消去すると、

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

となる。

2.

反応式の係数比より、 $Cr_2O_7^{2-} : Fe^{2+} = 1 : 6$ である。

したがって、 $2.00 \times 10^{-3} \times 6$ より、 $n(Fe^{2+}) = 1.20 \times 10^{-2}$ mol となる。

必要な鉄(Ⅱ)イオンは1.20×10^{-2} molである。

例題 3

過マンガン酸イオンMnO_4^-の還元反応について考える。

1. 硫酸酸性条件でMn^{2+}を生じる場合と、中性〜弱塩基性条件でMnO_2を生じる場合について、それぞれ Mn の酸化数変化と受け取る電子数を答えよ。
2. 強塩基性条件でマンガン酸イオンMnO_4^{2-}が生成する場合、Mn の酸化数と受け取る電子数を答え、液性だけで生成物を決められない理由を説明せよ。

解答・解説

1.

硫酸酸性条件では、 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ である。

Mn は、 $+7 \rightarrow +2$ となり、5 個の電子を受け取る。

中性〜弱塩基性条件では、 $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ である。

Mn は、 $+7 \rightarrow +4$ となり、3 個の電子を受け取る。

2.

強塩基性条件では、 $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ のようにマンガン酸イオンが生じる場合がある。

このとき、 $Mn : +7 \rightarrow +6$ となり、1 個の電子を受け取る。

MnO_4^{2-}は緑色の水溶液として扱われる。

ただし、生成物は pH だけで一意に決まるわけではなく、還元剤の種類、量、濃度、反応条件などによって変化する。

例題 4

二酸化マンガンMnO_2の反応について考える。

1. MnO_2に濃塩酸を加え、加熱した場合の反応式を示し、MnO_2が酸化剤として働く理由を酸化数から説明せよ。
2. 通常の過酸化水素分解でMnO_2が触媒として働く理由を、反応式と量論から説明せよ。

解答・解説

1.

反応式は、 $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ である。

酸化数を見ると、

元素	変化
Mn	$+4 \rightarrow +2$
Cl_2になる Cl	$-1 \rightarrow 0$

となる。

Mn は電子を受け取り還元されるため、MnO_2は相手を酸化する酸化剤として働く。

2.

過酸化水素の通常の分解は、 $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ である。

この反応ではMnO_2は反応式の反応物や生成物に含まれず、反応速度を高める触媒として働く。

したがって、MnO_2は量論的に消費される物質ではない。

ただし、酸性条件など別の反応ではMnO_2自身が酸化剤として働く場合があるため、条件によって役割を判断する必要がある。

演習

演習 1

クロムCrとマンガンMnの性質について考える。

1. CrとMn単体について、酸化数と代表的な外観・用途を説明せよ。
2. CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$、MnO_4^{-}、MnO_2について、中心元素の酸化数と代表的な色・状態を答えよ。

演習 2

クロム酸イオンCrO_4^{2-}と二クロム酸イオン$Cr_2O_7^{2-}$の平衡を考える。

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

1. 酸を加えた場合と塩基を加えた場合に、平衡がどちらへ移動するか。また、それぞれの主な色を答えよ。
2. この変化が酸化還元反応ではない理由を、酸化数から説明せよ。

演習 3

硫酸酸性条件で、二クロム酸イオン$Cr_2O_7^{2-}$と鉄(Ⅱ)イオンFe^{2+}を反応させる。

条件として、H^+は十分に存在し、副反応は起こらないものとする。

1. 半反応式を用いて全イオン反応式を示し、$Cr_2O_7^{2-}$ 1 個が受け取る電子数を答えよ。
2. 濃度0.0100 mo$\frac{1}{\mathrm{L}}$の$Cr_2O_7^{2-}$水溶液20.0 mLと過不足なく反応するFe^{2+}の物質量を求めよ。

演習 4

硫酸酸性条件で、過マンガン酸イオンMnO_4^-と過酸化水素H_2O_2を反応させる。

条件として、H^+は十分に存在し、副反応は起こらないものとする。

1. 全イオン反応式を示し、H_2O_2が還元剤として働く理由を酸化数から説明せよ。
2. 濃度0.0200 mo$\frac{1}{\mathrm{L}}$のMnO_4^-水溶液20.0 mLと過不足なく反応するH_2O_2の物質量を求めよ。

演習 5

過マンガン酸イオンMnO_4^-が還元剤と反応する場合を考える。

1. 中性〜弱塩基性条件でMnO_2が生成する場合の半反応式を示し、Mn の酸化数変化、受け取る電子数、生成物の色と状態を答えよ。
2. 強塩基性条件でMnO_4^{2-}が安定に生成する場合を考える。このときの Mn の酸化数、受け取る電子数、溶液の色を答え、NaOH を加えるだけで必ずこの生成物になるわけではない理由を説明せよ。

演習 6

二酸化マンガンMnO_2の反応について考える。

1. MnO_2 0.0100mol を十分な濃塩酸と加熱し、示した反応のみが完全に進行するとする。生成するCl_2の物質量を求め、MnO_2の役割を説明せよ。
2. H_2O_2を0.0200 mol含む通常の過酸化水素水を、MnO_2触媒で完全分解する。このとき生成するO_2の物質量を求め、MnO_2を消費量に数えない理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習の解答・解説

解答 1

1.
CrとMnの単体はいずれも銀灰色の金属であり、単体なので酸化数は 0 である。

Crは耐食性を利用しためっきやステンレス鋼の材料に用いられる。

Mnは鋼の合金元素として利用され、金属材料の性質改善に関わる。

2.
各化学種の中心元素の酸化数は、

化学種	中心元素	酸化数	色・状態
CrO_4^{2-}	Cr	+6	黄色、水溶液
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr	+6	橙色、水溶液
MnO_4^-	Mn	+7	紫色、水溶液
MnO_2	Mn	+4	褐色〜黒褐色、固体

である。

色は化学種によって異なるが、酸化数だけで色を決めるものではなく、物質の構造や状態も関係する。

解答 2

1.
平衡式は、 $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ である。

酸を加えるとH^+が増えるため、右側の$Cr_2O_7^{2-}$生成方向へ移動する。

このとき橙色になる。

一方、塩基を加えるとH^+が減少するため、左側のCrO_4^{2-}生成方向へ移動し、黄色になる。

2.
CrO_4^{2-}と$Cr_2O_7^{2-}$では、どちらも Cr の酸化数は、 +6 である。

酸化数の変化や電子の移動がないため、この変化は酸化還元反応ではなく、酸塩基条件による平衡変化である。

©ミライコーチング

解答 3

1.
半反応式は、

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

である。

鉄(Ⅱ)イオンの半反応を 6 倍すると、 $6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$ となる。

電子を消去すると、

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

となる。

$Cr_2O_7^{2-}$ 1 個は 6 個の電子を受け取る。

2.
$Cr_2O_7^{2-}$の物質量は、 $0.0100\,\mathrm{mo}\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{L}} \times 0.0200\,\mathrm{L}$ より、 $2.00 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$ である。

反応式より、 $Cr_2O_7^{2-} : Fe^{2+} = 1 : 6$ なので、

$$2.00 \times 10^{-4} \times 6 = 1.20 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

となる。

必要なFe^{2+}は$1.20 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$である。

解答 4

1.
硫酸酸性条件では、 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ である。

Mnは、 $+7 \rightarrow +2$ となり、5 個の電子を受け取る。

H_2O_2では酸素が、 $-1 \rightarrow 0$ となるため電子を失い、H_2O_2は還元剤として働く。

全イオン反応式は、

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

である。

2.
MnO_4^-の物質量は、 $0.0200\,\mathrm{mol/L} \times 0.0200\,\mathrm{L}$ より、 $4.00 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$ である。

反応式より、 $MnO_4^- : H_2O_2 = 2 : 5$ なので、

$$4.00 \times 10^{-4} \times \frac{5}{2} = 1.00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

となる。

必要なH_2O_2は$1.00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$である。

解答 5

1.
中性〜弱塩基性条件では、 $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ である。

Mnは、 $+7 \rightarrow +4$ となり、3 個の電子を受け取る。

生成するMnO_2は褐色〜黒褐色の固体である。

2.
強塩基性条件では、 $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ となる場合がある。

このとき、 $Mn : +7 \rightarrow +6$ であり、1 個の電子を受け取る。

MnO_4^{2-}は緑色の水溶液として扱われる。

ただし、NaOH を加えるだけで必ずこの生成物になるわけではない。

還元剤の種類、量、濃度、反応条件などによって生成物は変化する。

解答 6

1.
反応式は、 $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ である。

係数比より、 $MnO_2 : Cl_2 = 1 : 1$ となる。

したがって、MnO_2 0.0100mol から、 $n(Cl_2) = 0.0100\,\mathrm{mol}$ 生成する。

酸化数は、

元素	変化
Mn	$+4 \rightarrow +2$
Cl_2になる Cl	$-1 \rightarrow 0$

である。

Mn が還元され、Cl^-が酸化されるため、MnO_2は酸化剤として働く。

2.
過酸化水素の分解反応は、 $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ である。

反応比より、 $H_2O_2 : O_2 = 2 : 1$ なので、

$$0.0200 \times \frac{1}{2} = 0.0100\,\mathrm{mol}$$

となる。

生成するO_2は$0.0100\,\mathrm{mol}$である。

この反応でMnO_2は触媒として働き、反応速度を高めるが、反応式の反応物ではない。

そのため、量論的に消費される物質として数えない。