

PROPUESTA PARA LA UTILIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓXIDOS Y DEL HIDRÓXIDO DE MANGANESO EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

En este artículo se analizan las reacciones de formación del hidróxido y de los diferentes óxidos de manganeso así como la utilidad y la posibilidad real de llevarlas a cabo en un laboratorio de Enseñanzas Medias.

Palabras clave: Óxidos de manganeso; Hidróxido de manganeso.

ABSTRACT

In this paper I show the synthesis reactions of manganese hydroxide and the different manganese oxides, and also the utility and real possibility to carry them out in a laboratory of Middle School.

Key words: Manganese oxides; Manganese hydroxide.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Los óxidos y el hidróxido de manganeso pueden ser utilizados con ventaja en las Enseñanzas medias gracias a la diversidad de sus colores y a la interesante reactividad de sus compuestos. La oxidación paulatina y sencilla del Mn(OH)_2 hasta MnO_2 es fácil de seguir gracias a la gradación de sus colores, que van del blanco al pardo oscuro, si no negro, permitiendo al alumnado relacionar la oxidación con la acción del O_2 atmosférico y la temperatura. De la misma manera la intensidad de los colores de los compuestos con alta valencia, así como sus diversas y atractivas reacciones rédox, en las que el pH tiene una importancia crucial a la hora de que la reacción vaya en uno u otro sentido, y la fácil desproporción de alguno de sus derivados, hacen que estos compuestos tengan un gran atractivo didáctico.

Por otra parte, en la química en general y en la química industrial en particular, los compuestos derivados del manganeso presentan una importancia primaria, sobre todo en las aleaciones, siendo un elemento indispensable para la confección de aceros especiales, sin olvidar el recurido dióxido de manganeso, tan extendido para las baterías de tipo LeClanché².

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

² Se puede ojear el boletín de la :

https://www.manganese.org/wp-content/uploads/2019/05/IMnI_statistics_2019.pdf

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

De la misma forma que ya he utilizado en los artículos análogos de los otros metales de la primera serie de transición, empezaré disolviendo el metal puro en una disolución de ácido sulfúrico para, tras referirnos brevemente al hexaacuocomplejo de manganeso (II), ir subiendo el pH mediante la adición de sosa, lo que permitirá ir obteniendo el hidróxido y los otros óxidos correspondientes. Al menos esa es la línea que voy a seguir de forma muy general. Una vez hecho esto pasaré a ver las reacciones correspondientes a las valencias más altas, pasando del MnO_2 hasta el permanganato y al revés, comprobando los pros y los contras que presentan estas reacciones para un laboratorio de instituto.

Sin embargo en una descripción algo más pormenorizada, la sucesión de etapas es más compleja y algunas de las reacciones me han causado más problemas de los que en un principio hubiese esperado.

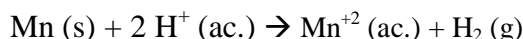
- 1) La disolución inicial del metal en el ácido de hecho no llegaba a dar la tonalidad rosada que tantas veces había visto en imágenes de manual, o que yo mismo había observado directamente al disolver sales de Mn^{+2} en otras actividades de laboratorio.
- 2) La formación del MnO ha sido otro caballo de batalla debido a las discrepancias del color del óxido obtenido, que dista bastante del “verde” o “verde oliva” con el que se le describe en algunos manuales, mientras que en otros se usa simplemente “gris verdoso” cuando no directamente “gris”, como en las tablas del libro de Steele³.
- 3) La formación del resto de óxidos ha sido bastante más sencilla y en todos los casos me ha resultado extraordinariamente interesantes, ofreciendo muy hermosas imágenes y agradables sorpresas. Así las obtenciones del hidróxido de Mn^{+2} y del óxido e hidróxido mixto $\text{MnO}(\text{OH})$ del Mn^{+3} permite pasar rápidamente al MnO_2 , al Mn_2O_3 y al Mn_3O_4 simplemente calentando a temperatura creciente y bajo la acción del oxígeno atmosférico.
- 4) A partir del MnO_2 se despliega todo un abanico de reacciones del manganeso que es de una valiosa utilidad académica tal y como exploraré en otro artículo posterior y que ya de por sí es muy conocido por los docentes de secundaria y bachillerato. La síntesis del hipomanganato y su desproporción en agua agrega color a la química del manganeso, de una forma tan llamativa y viva, que justifica de por sí toda la laboriosidad del artículo, que me ha exigido muchas horas de trabajo.
- 5) Por último se lleva a cabo la obtención de los compuestos de mayor estado de oxidación, el permanganato y el “aceite” del Mn_2O_7 cuyo color es muy curioso. El permanganato y su química requieren, junto con la del MnO_2 un extenso artículo con el que recopilar parte de la Química Recreativa basada en ellos.

³ Steele, D., Química de los elementos metálicos, Alhambra, Madrid, 1971, p. 172

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) DISOLUCIÓN EN MEDIO ÁCIDO DEL MANGANESO

El manganeso se disuelve con extrema facilidad en medios ácidos, incluso muy diluidos, pasando a Mn^{+2} que se coordina con seis moléculas de agua formando el compuesto $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ de color rosa claro, prácticamente imperceptible si no está muy concentrado o en las sales en las que mantiene esa misma coordinación⁴. El potencial⁵ del par rédox es alto $\varepsilon^0 (\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}) = -1,18\text{V}$ lo que explica su fácil disolución en un medio ácido.



Al igual que sucede con otros metales, el manganeso reacciona en contacto con un ácido oxidándose y generando H_2 que sale de la disolución en forma de abundantes burbujas. Como estoy empleando manganeso en polvo, la disolución es prácticamente inmediata. La pureza del manganeso es fundamental para obtener un color rosa pálido, ya que si tenemos otros contaminantes metálicos, interferirán fácilmente y sus colores (generalmente más intensos) enmascararán el tono rosado del Mn divalente. En este caso he empleado Mn en polvo con una pureza del 99,7% pero sin considerarlo demasiado, se ha almacenado en el armario de productos químicos, cerca de los ácidos, por lo que las emanaciones parece que han facilitado el proceso de oxidación que ya de por sí se lleva a cabo al aire⁶ (la bolsita en la que viene no es particularmente hermética).



Lo que se obtiene inmediatamente después de añadir el metal en polvo es una suspensión de color anaranjada-parda problemática, que después se va aclarando hasta dejar una disolución más o menos rosácea. No es fácil explicar la aparición de ese color marrón, que al principio se aprecia como una sustancia en suspensión, pero después desaparece. La primera opción nos hace pensar en la presencia de Mn_2O_3 hidratado en suspensión o incluso MnO_2 , que se encontraba bien recubriendo los gránulos de polvo, bien como sustancia mayoritaria, pero hay que tener en cuenta que el MnO_2 no es soluble en ácidos y habría que llevar a 100°C la disolución con ácido sulfúrico para que se disolviese, formando entonces un sulfato ácido de manganeso (III)⁷. Como tras la

⁴ Burriel, M. et al., Química Analítica Cualitativa, Paraninfo, Madrid, 1991, p.683.

⁵ Ibídem, p. 1012.

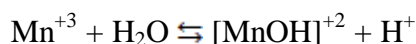
⁶ <https://www.britannica.com/science/manganese>

⁷ Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990, p. 899.

disolución del metal, el color marrón desaparece, dejando un tono más o menos rosado correspondiente al Mn(II), lo más probable es que ese color marrón rojizo no se deba a la existencia de óxidos sino a intermedios inestables de Mn(III). Es cierto que no estoy considerando la posibilidad de que haya restos de otro metal en la muestra, por ejemplo trazas de Fe, que son habituales, pero con una presencia del 0,01% según el fabricante donde adquirimos la muestra⁸ el efecto sobre el color no debería ser tan significativo, sobre todo considerando que desaparece después, algo que no ocurriría con el Fe(III).

Los derivados del Mn(III) son de esa misma tonalidad que se observa y la posibilidad de que se formen momentáneamente, como intermedio de reacciones redox, para acabar transformándose después en Mn(II) por dismutación o por reacción con el agua no es desdeñable, sobre todo en medio ácido⁹. De hecho el Mn(III) puede aparecer en medio ácido en la oxidación del metal y en presencia de oxígeno con cierta facilidad, aunque después, a medida que el oxígeno desaparece, los derivados del Mn(III) tienden a revertir en Mn(II) de color rosa pálido. De cualquier forma el Mn(III) no existe como tal en agua de manera estable, sino como $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, por lo que equilibrios de estabilización son importantes.

Algunos equilibrios a tener en cuenta y con complejos de color marrón-rojizo son los siguientes¹⁰:



En sendos equilibrios el medio ácido estabiliza momentáneamente a los acuocomplejos del Mn^{+3} responsables del color marrón. De ahí que considere que el color que se produce inmediatamente después de añadir el manganeso en polvo se deba a complejos de Mn(III)¹¹. Repetir la disolución desoxigenando el tubo y el agua destilada permitiría, de ser así, la formación de una mayor cantidad de Mn(II) y por tanto, menos Mn(III), lo que facilita la obtención de unas disoluciones más rosadas.



⁸ <http://www.globalsources.com/si/AS/Xiamen-FD/6008845964686/pdtl/Electrolytic-Manganese-Metal-Flake-99.7/1068234127.htm>

⁹ Cotton, F.A., op. cit. p. 895.

¹⁰ Ibídem, p. 895.

¹¹ Por otra parte, un análisis muy interesante sobre los colores del manganeso se encuentra en esta página de Heurema, donde de nuevo vuelven a realizar un soberbio análisis químico: <http://www.heurema.com/DFQ0.htm>

Vemos lo que ocurre cuando desoxigenamos la disolución y disolvemos manganeso en dos concentraciones diferentes. Una más concentrada:



Y otra menos, obtenida añadiendo lentamente el polvo de manganeso:



Hay una circunstancia obvia. La tonalidad rosa está parcialmente enmascarada por otra de color pardo que no desaparece con el tiempo. A pesar de nuestros esfuerzos en desoxigenar completamente el tubo y el agua destilada (aunque con nuestros medios, está claro que siempre va a haber un poco de O_2) el tono beige-pardo se presenta siempre en los repetidos ensayos, con mayor concentración de ácido y con una concentración mínima. En todos los casos la disolución es inmediata, pero el color pardo persiste. La explicación que encontramos es que el manganeso de partida no esté tan puro como el vendedor dice, algo posible teniendo en cuenta que se ha comprado a través de *ebay* sin grandes garantías.

El color del $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ se aprecia bien en algunas sales, particularmente en el mineral rodocrosita¹², que químicamente es MnCO_3 . Ahí el Mn(II) es el responsable del llamativo color rosa que hace de la especie mineral un atractivo mineral de coleccionismo.

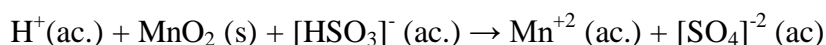
¹² En Mindat: <https://www.mindat.org/min-3406.html>



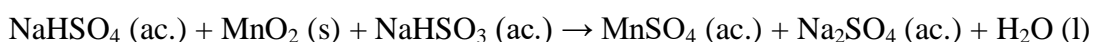
B) FORMACION DEL ÓXIDO DE MANGANESO (II)

Para obtener el primero de los óxidos de manganeso, hay que obtener previamente carbonato de manganeso (II) para después hacer una descomposición térmica del mismo que libera CO_2 y rinde mayoritariamente MnO siempre que la reacción se lleve a cabo en ausencia de oxígeno u oxidantes de cierta potencia dado que el Mn(II) tiende a pasar a Mn(III) con gran facilidad.

El MnCO_3 es una sustancia de aspecto untuoso, dado que se obtiene hidratada, y de un color rosa pálido que tiende a ser de color “carne” al oxidarse levemente con el inevitable oxígeno atmosférico a lo largo del proceso de síntesis. La reacción redox global que permite la reducción del MnO a Mn(II) emplea el poder reductor del bisulfito de sodio, muy empleado con los metales¹³. En resumen es la siguiente:



En esta reacción es más conveniente añadir poner el medio ácido a través de un sulfato ácido de manera que al final se obtenga el sulfato de manganeso sin demasiados aniones:



El Mn^{+2} es inestable en medio básico (a partir de un pH de 8,5), de ahí que el aporte del bisulfato de sodio sea clave para estabilizarlo¹⁴ puesto que aunque las

¹³ Dulski, T.R. A Manual for the Chemical Analysis of Metals, American Society for Testing & Materials, Ann Harbor (MI), 1996, p.39.

¹⁴ Burriel, M., op.cit.p.683.

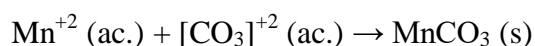
disoluciones de bisulfitos sean ácidas¹⁵ (tienen más tendencia a protonar el agua que a protonarse) no es suficiente para mantener el pH lo suficientemente bajo, además de que para que la reacción se produzca se requiere un medio ácido extra.

De esta manera la reacción anterior producirá Mn^{+2} en disolución acuosa que podrá ser precipitado por la adición de una cantidad estequiométrica de Na_2CO_3 para formar el carbonato insoluble del manganeso con un pK_s de 9,3.



Considerando que las proporciones¹⁶ suelen ser de 10 g de MnO_2 puro, 4 g de C en forma de carbón activo y 2 g de NH_4Cl en una pila, se tomaron 5,4 g de MnO_2 útil, tal y como se indica en el artículo de la referencia anterior, 2 g de $NaHSO_3$ y 5,9 g de $NaHSO_4$, que se disuelve completamente en agua destilada. A continuación el óxido de manganeso (IV) y el bisulfito se añaden en el vaso de precipitados que contiene el hidrogenosulfato de sodio y se mezclan bien, cubriéndolo todo con una película de plástico para impedir que se escape el SO_2 (g) que se forme como intermedio, dado el carácter inestable del $[HSO_3]^-$ que también exhibe a pH ácido¹⁷.

La mezcla se deja en reposo durante al menos un día para que todo el manganeso del MnO_2 pase a Mn^{+2} soluble y que hay que separar después. Para filtrar he usado un Venturi con un kitasato y el correspondiente embudo Büchner, para el que se ha preparado un disco con papel de filtro. Una vez se filtra se obtiene una disolución rosada de Mn^{+2} con un color pálido que resulta apenas visible y que queda en el kitasato. Paralelamente se prepara una disolución estequiométricamente en exceso de Na_2CO_3 , que es soluble en agua, y que reaccionará con el Mn^{+2} , formando el $MnCO_3$ insoluble, que precipitará en el fondo, y se separará de nuevo recurriendo a la filtración a vacío con el embudo Büchner. Hay que tener en cuenta que el carbonato formado es purulento y que el tamaño de poro de un filtro normal no es suficiente para retener por completo el precipitado antes de que se forme la torta, así que se pierde parte de la sustancia, que es lo que me ha sucedido. Aún con todo se obtiene una cantidad más que suficiente para el objetivo de sintetizar MnO . La reacción de precipitación es:



¹⁵ Bailar, J.C, Moeller T., Kleinberg, J., Química Básica, Alhambra, Madrid, 1968, p.384.

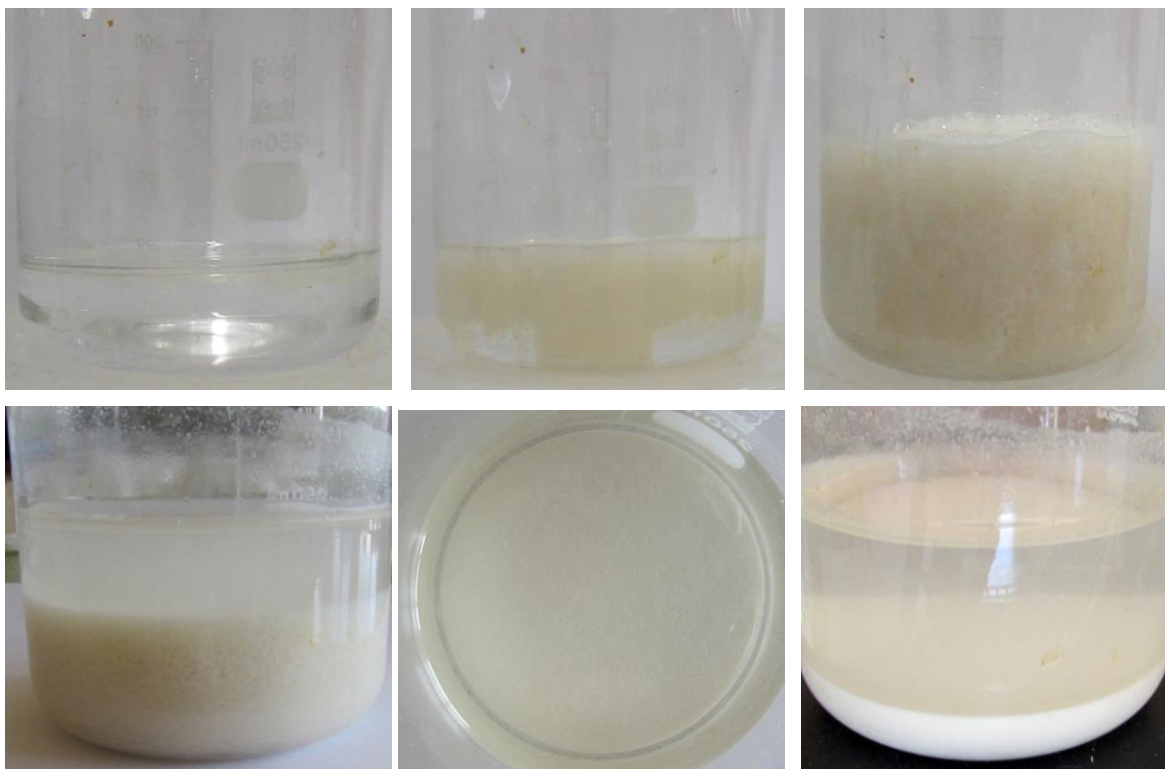
¹⁶ Para las reacciones y los datos aportados en esta sección ver la entrada *Commercial Galvanic Cells de Chemistry-Libretexts*:

[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Exemplars/Commercial_Galvanic_Cells](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Exemplars/Commercial_Galvanic_Cells)

¹⁷ Bailar, J.C, Moeller T., Kleinberg, J., op.cit.p.384.



Al añadir la disolución de $MnSO_4$ sobre la de Na_2CO_3 con una agitación continua, se produce un precipitado de $MnCO_3$ que mantiene el mismo color rosado del ión Mn^{+2} . El precipitado que se forma captura bastante agua, muchas veces en forma de grupos hidroxilos¹⁸ por lo que es aspecto varía mucho cuando se seca por completo respecto al que se obtiene directamente en la torta de filtrado.



¹⁸ Housecroft, C.E., Sharpe, A.L., Inorganic Chemistry, Pearson, Segunda Edición, Harlow, 2005, p.616.

Se procede a filtrar a vacío con el Büchner y se mantiene la succión hasta que el producto se seque completamente.



El MnCO_3 obtenido se descompone fácilmente con la temperatura, pero los productos difieren mucho dependiendo de si hay oxígeno en el medio o no, y en general, dependiendo de si hay algún oxidante que pueda oxidar al Mn^{+2} a algún estado de oxidación superior, algo que se da con gran facilidad.

El MnO es un óxido no estequiométrico cuyo color, según la bibliografía, oscila entre el gris y el verde grisáceo¹⁹, dependiendo claramente del método de obtención, aunque también puede ser muy oscuro, hasta negro²⁰. Para su obtención hay muchos métodos pero aquí usará la descomposición del carbonato (hubiera podido usarse también el oxalato correspondiente) al óxido del metal divalente, siendo necesaria una atmósfera no oxidante, inerte, bien de CO_2 o de N_2 . También puede lograrse calentando el carbonato en condiciones de vacío (la clave es la ausencia de O_2), a una temperatura por debajo de la franja entre 300 y 450°C²¹.



En tal caso se libera CO_2 y el MnO puede oxidarse a Mn^{+3} y Mn^{+4} si la temperatura sube por encima de unos 450°C a causa del CO_2 que se desprende, aunque hay diferentes posibilidades²² (la primera de ellas no está ajustada y solo representa el proceso):

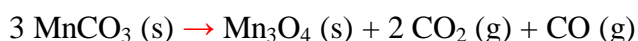
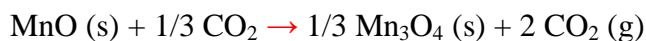
¹⁹ Burriel, M., op.cit.p.1002

²⁰ Jassem, E.K., Majeed A.M.A., Umran, N.M., The Effect of Temperature on Structural and optical properties of Manganese Oxide Nanoparticles, Journal of Physics: Conference Series, 1279 (2019) 012004, doi:10.1088/1742-6596/1279/1/012004

https://www.researchgate.net/publication/334801369_The_Effect_of_Temperature_on_Structural_and_optical_properties_of_Manganese_Oxide_Nanoparticles/link/5d41ac5792851cd04696c295/download

²¹ Stern, K.H., High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions, CRC Pres, Boca Raton, 2001, p.19

²² Stern, K.H., op.cit. pp.20-21.

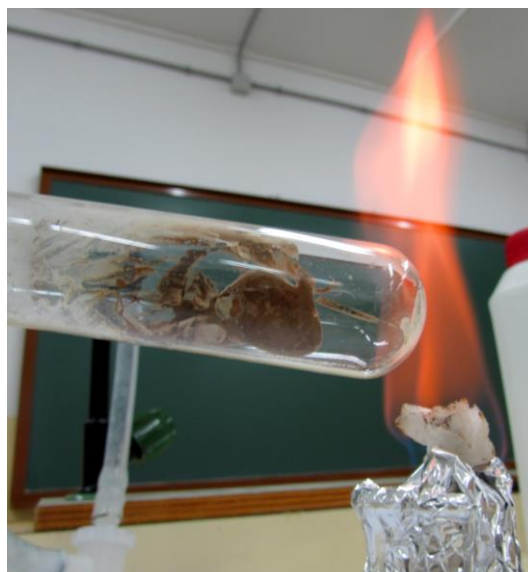
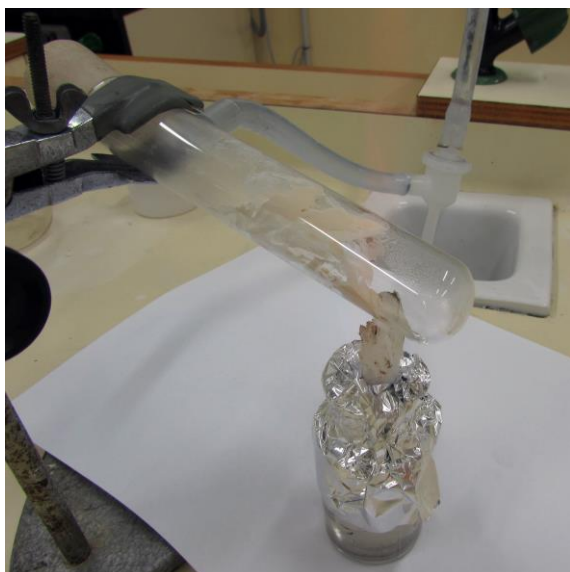


Una buena solución para evitar estas reacciones paralelas e indeseadas es hacer la descomposición térmica a vacío, dado que así se retira inmediatamente el CO₂ que se genera, limitando su efecto sobre el MnO formado. En tal caso el MnO, que es bastante estable térmicamente, se produce en buena proporción, aunque un oscurecimiento por oxidación es inevitable.

El control de la temperatura en un laboratorio como el de nuestro centro es deficitario, por lo que se han llevado a cabo diferentes experimentos que van desde una mayor exposición térmica a una mucho menor, de manera que quede dentro de los parámetros adecuados, por debajo de los 300°C.

1) Calentamiento por encima de 350°C

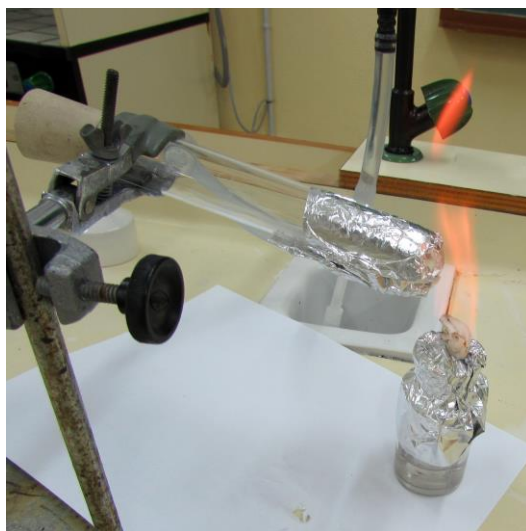
El tubo de ensayo con el MnCO₃ se conecta a la bomba de vacío durante unos minutos hasta que no quede oxígeno y después se descompone a la llama de un mechero de alcohol. Se aprecia por el color pardo, con ciertos visos de color verde oscuro, del MnO obtenido, que la cantidad de óxidos de manganeso (III) y (IV) o sesquióxido según su nombre clásico es muy significativa en él.



Es posible que a pesar del tiempo que empleé desoxigenando la muestra, quedase todavía suficiente oxígeno en la humedad y en la estructura del compuesto como para justificar en parte el color de la parte que está inmediatamente pegada al vidrio. También es cierto que el CO₂ desprendido es particularmente efectivo en estas condiciones de temperatura, sobre todo si se compara el resultado con el de los otros ensayos. El resultado de las tres experiencias se puede comparar al final de la exposición de las mismas.

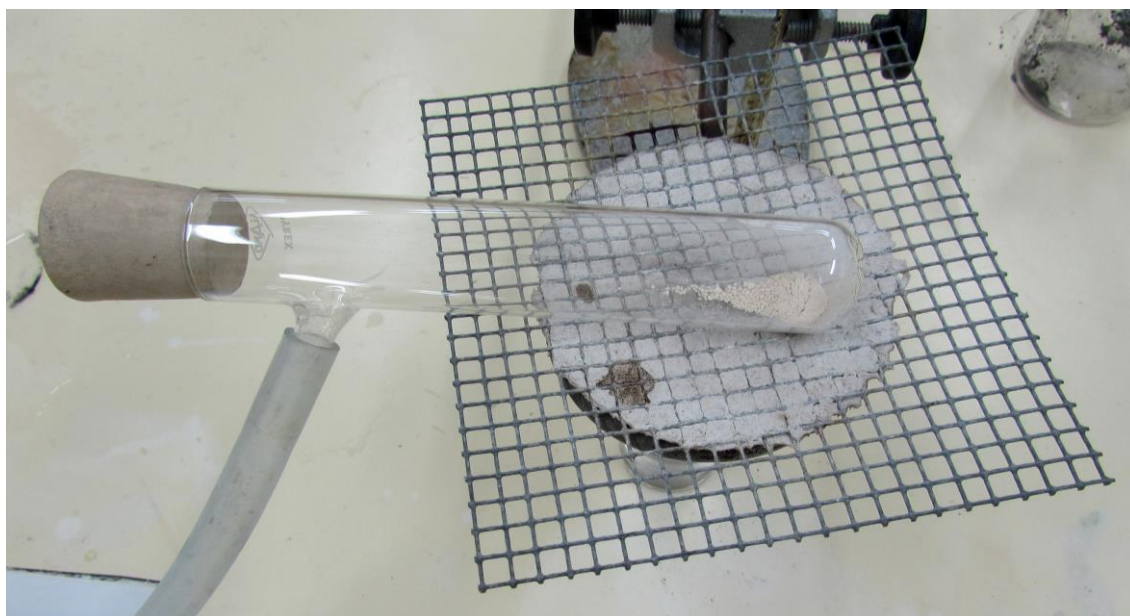
2) Temperatura en la franja de 300 a 400°C

Para moderar el efecto de la llama se ha usado papel de aluminio arrollado en varias capas. El calentamiento se ha mantenido durante una media hora para asegurar la reacción. El MnO obtenido tiene un aspecto granulado y un aspecto marrón en el que se puede entrever una tonalidad verdosa, a no ser que sea una percepción derivada de conocer el color que debería de tener el compuesto, que habitualmente se obtiene mediante procesos de reducción de óxidos de manganeso con valencia elevada²³.



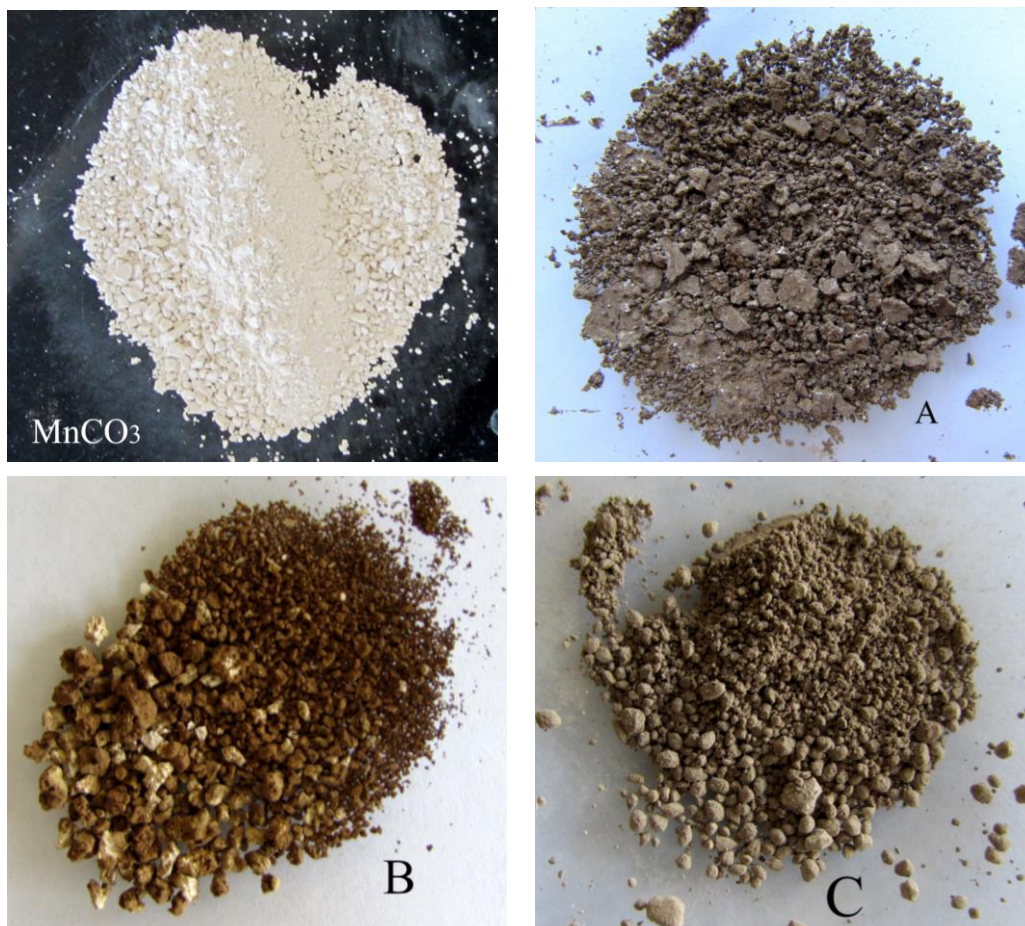
3) Temperatura por debajo de 350°C

Se ha empleado una rejilla de amianto para lograr un calentamiento moderado del carbonato, siguiendo el mismo proceso de desoxigenación por vacío y posterior calentamiento a la llama durante una media hora. El resultado en este caso tiene un color bastante más claro y grisáceo, con una cierta tonalidad verde pálida que se confunde con el gris.



²³ Patnaik, P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, Nueva York, 2003, p. 549

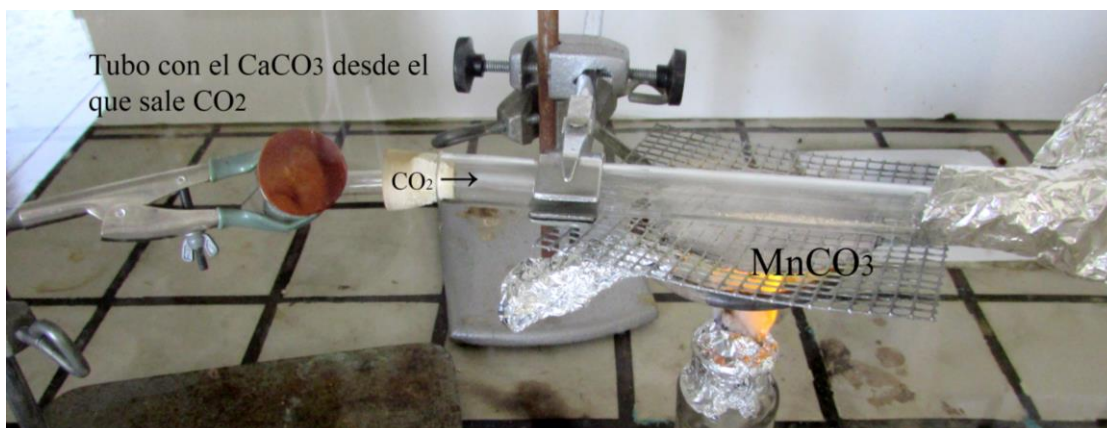
Los resultados de los tres casos se pueden comparar aquí, junto con el carbonato de manganeso (II) de partida. No parece haber una clara progresión de la tonalidad verdosa que, reconozco, se aprecia mejor en la sustancia que en las imágenes, aunque sí es cierto que tal vez la que presenta un aspecto más parecido a lo esperado es la C, que se ha llevado a cabo a una menor temperatura.



A partir de la reacción del MnO recién formado con ácidos se puede retornar a la disolución de partida de Mn⁺² de color rosado siempre y cuando se lleve a cabo evitando la presencia de oxidantes (en particular el O₂ del aire). Aunque el MnO es estable al aire, basta con calentarlo para que se produzca la oxidación del manganeso divalente a Mn(III) o incluso a Mn(IV), que como veremos a continuación forman parte de los productos habituales cuando se disuelve el metal en medio ácido y en exposición al aire. Entonces la formación del MnO₂, del Mn₂O₃ y del óxido mixto, Mn₃O₄ se produce a medida que varían la temperatura y la cantidad de oxígeno presente.

Otras alternativas que he probado en el laboratorio, como es la de hacer la reacción en atmósfera de CO₂ desplazando el aire del tubo donde está el MnCO₃ por una corriente de CO₂ generado a través de la descomposición de CaCO₃ en medio

ácido, usando un sistema de conexión apropiado, no ha resultado ventajoso respecto al sistema de vacío, bastante menos aparatoso.

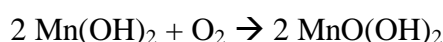


C) OBTENEMOS EL HIDRÓXIDO DE MANGANESO

Sólo hay un hidróxido estable para los diferentes estados de oxidación del manganeso, el $\text{Mn}(\text{OH})_2$, una sustancia de color blanco compacta y con una estructura definida, que no se parece en nada a los típicos óxidos hidratados que forman sustancias mucho más gelatinosas con algunos de los metales de la primera serie²⁴.

Para formar el hidróxido es necesario alcanzar un valor de pH superior²⁵ a 8,5 lo que puede lograrse con la adición de una disolución concentrada de NaOH en agua destilada. La formación del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en sí no es tan espectacular como ocurre con los de otros metales, pero la oxidación de ese hidróxido, que se lleva a cabo por el oxígeno que queda en el tubo, permite al alumnado observar bonitas imágenes que evidencian el proceso de oxidación.

Si no desoxigenamos el tubo, la oxidación del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en medio básico se produce fácilmente, por lo que se forma el óxido e hidróxido mixto $\text{MnO}(\text{OH})$ de color café²⁶ que en realidad es un óxido hidratado con el Mn^{+3} como posibilidad formal, pero que probablemente sea fruto de combinaciones de Mn^{+2} y Mn^{+4} . Se podría diferenciar entre el $\text{MnO}(\text{OH})$ que se formaría por el contacto con el O_2 del aire, de color café y con el manganeso con valencia +3, y el $\text{MnO}(\text{OH})_2$ que es el que se forma dentro del agua con el O_2 disuelto²⁷ y color crema, recubriendo al $\text{Mn}(\text{OH})_2$, con el manganeso con valencia +4. Hay cierta discrepancia sobre la diferenciación y naturaleza de estos compuestos. La formación de este último sería:



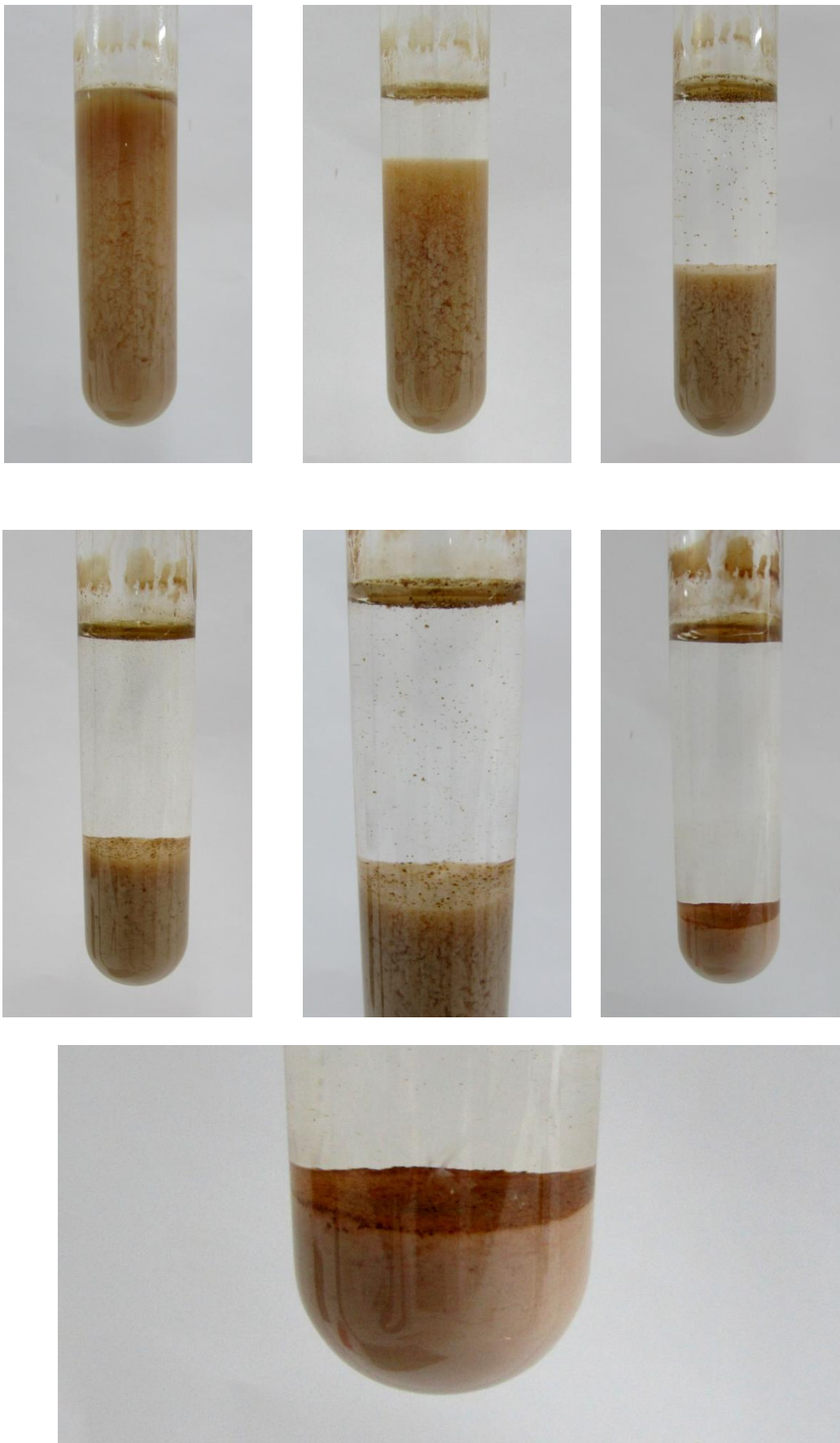
²⁴ Cotton, F.A., op. cit. p. 891.

²⁵ Burriel, M., op. cit. p.683.

²⁶ Cotton, F.A., op.cit. p. 894.

²⁷ Joshi, P. B., *Experiments in Engineering Chemistry*, I.K.I. Publishing, Nueva Delhi, 2016, p.11.

Aquí podemos ver una serie de fotografías con las disoluciones sin desoxigenar:

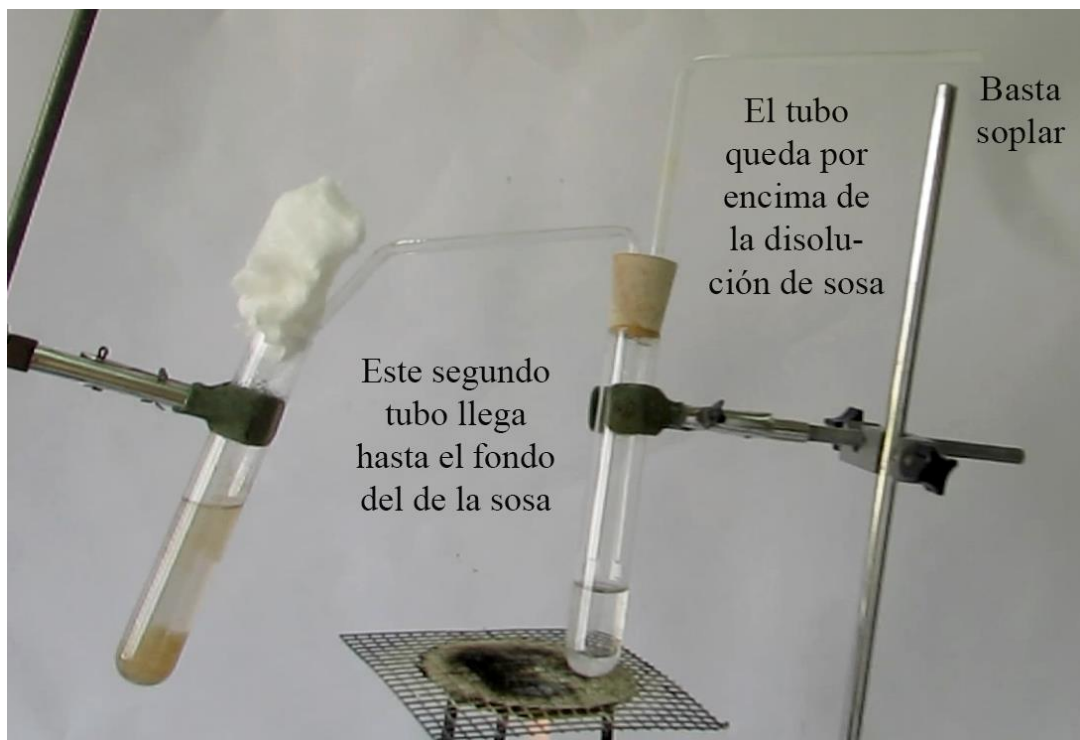
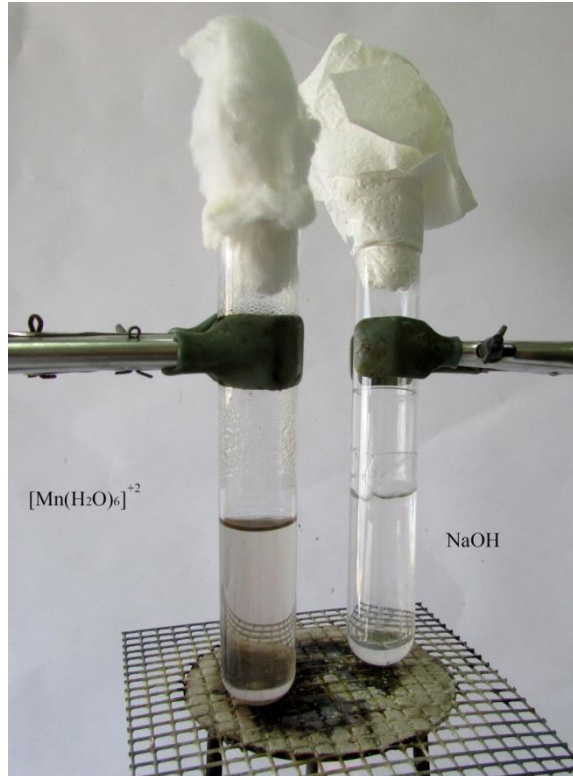




Se puede ver cómo sobre el Mn(OH)_2 de color crema que se forma y como consecuencia de la oxidación a MnO(OH) , va cayendo una lenta lluvia de partículas de MnO(OH) más oscura, dependiendo de la proporción MnO(OH) y Mn(OH)_2 existente. En la imagen que ocupa la página anterior se puede ver con detalle esa lluvia tan característica de esta oxidación en medio básico.

Cuando se repite la experiencia desoxigenando los tubos (el del $[\text{Mn(H}_2\text{O)}_6]^{+2}$ y el de la disolución de NaOH), mediante un calentamiento continuo hasta ebullición, tapando la boca del tubo con algodones o con un tapón con agujeros pequeños, para que no entre aire y el vapor de agua arrastre todo el oxígeno de dentro, el resultado es un Mn(OH)_2 mucho más blanco, como veremos.

Para que en el trasiego no haya una excesiva contaminación con el oxígeno del aire, voy a añadir directamente la disolución básica sobre el Mn(II) aprovechando la diferencia de presiones con el dispositivo de abajo.



El resultado se aprecia fácilmente en las imágenes, con un Mn(OH)_2 mucho más blanco que inevitablemente se oscurece por el oxígeno inevitable que ha quedado en el sistema.





A medida que se añade más sosa y se agita, la disolución se torna aún más blanca y se compacta debido a que los copos se rompen y aumenta la densidad de las bonitas formas que se han generado.





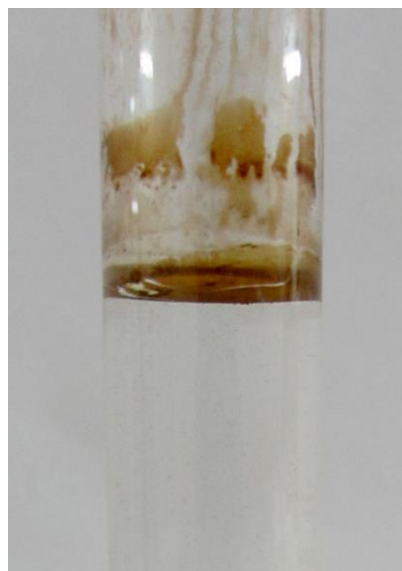
Si dejamos que pase el tiempo y vaya entrando poco a poco aire en el tubo, el hidróxido de manganeso (II) se irá oscureciendo hasta convertirse en una sustancia oscura de color crema, el $\text{MnO}(\text{OH})_2$ y $\text{MnO}(\text{OH})$ de color café. El $\text{MnO}(\text{OH})$ así formado puede tomarse como punto de partida para obtener el MnO_2 cuyo color oscuro, prácticamente negro se ha empleado a lo largo de la historia como pigmento estable.

Si aumentamos mucho más la concentración de NaOH , el precipitado de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ no se redisuelve, salvo una pequeña cantidad que pasa a formar complejo aniónico por lo que el hidróxido es levemente anfótero²⁸, aunque eso no nos sirve de mucho para ilustrar el anfoterismo. Lo he llevado a cabo en el laboratorio y ciertamente la redisolución es mínima y en todo caso imperceptible.



D) UN POCO MÁS SOBRE EL $\text{MnO}(\text{OH})$

La oxidación del Mn^{+2} en medio básico está muy favorecida, por lo que en el proceso de formación del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ resulta casi inevitable que se nos forme en la superficie de las aguas madres una capa oscura de $\text{MnO}(\text{OH})$ de color marrón oscuro, a no ser que trabajemos en condiciones de ausencia absoluta de oxígeno. El aspecto de esa capa es feo y de alguna manera parece «ensuciarnos» la cosecha del hidróxido. De hecho, basta con dejar el precipitado de hidróxido fuera del agua y dejar que se oxide al aire, para que se forme una masa densa de $\text{MnO}(\text{OH})$ de color chocolate con leche, que se va oscureciendo a medida que se va deshidratando y oxidando por completo a Mn^{+3} como vemos en el siguiente punto.



Sin embargo esa capa que se nos forma de manera accidental de este óxido hidratado de Mn (III), es muy fina, lo que a veces tiene repercusiones bastante

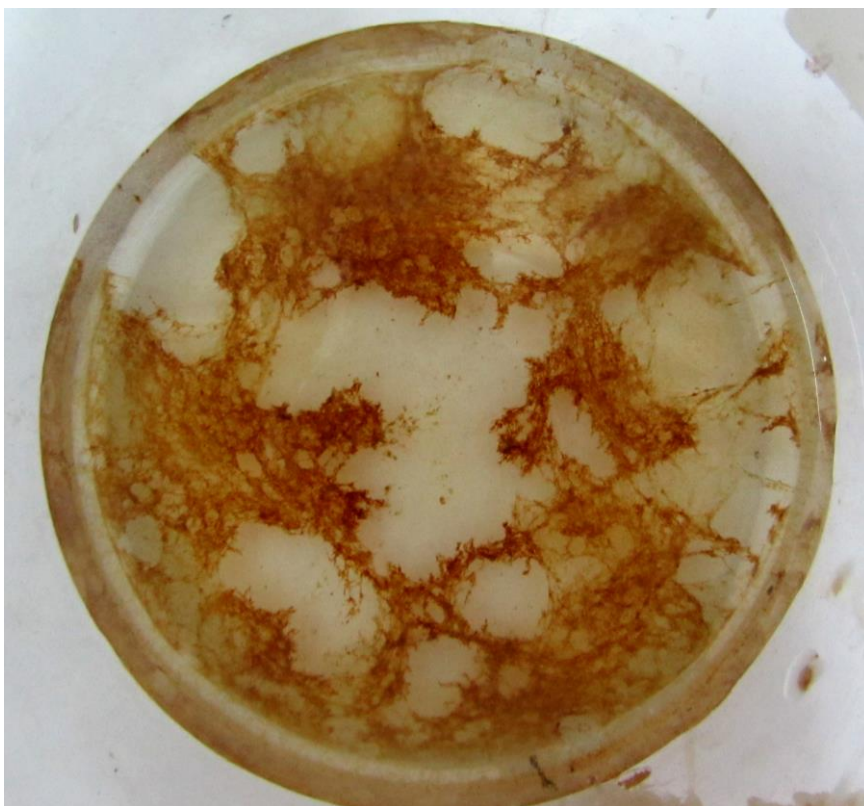
²⁸ Cotton, F.A., op. cit. p. 891.

inesperadas, pues lo que es marrón se puede ver por transmisión de la luz a través de las escamas que de un color dorado muy bonito. Las siguientes imágenes pertenecen a las aguas madres retiradas de un tubo de ensayo donde había precipitado $Mn(OH)_2$ y que habían quedado olvidadas a un lado. La capa de $MnO(OH)$ que se formó era lo suficientemente grande como para, una vez rota permitir las siguientes imágenes.





De la misma forma se pueden encontrar formaciones llamativas en otros recipientes, que recuerdan que a pesar de todo el aspecto de un compuesto químico, su color y su cristalización, debe mucho al proceso de síntesis y a la maduración posterior.



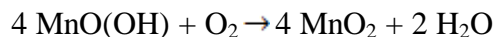
E) OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE MANGANESO (IV)

Para poder hacer el óxido de manganeso (IV) hemos retirado parte del agua sobrenadante del Mn(OH)_2 y lo hemos dejado expuesto al aire. Desde los primeros momentos se observó el cambio de coloración, oscureciéndose hasta generar una tonalidad que recuerda a la del chocolate con leche, para ir paulatinamente haciéndose más y más oscuro en un periodo inferior al de la hora de clase, por lo que creo es un excelente experimento para mostrar los efectos de la oxidación provocada por el oxígeno atmosférico.

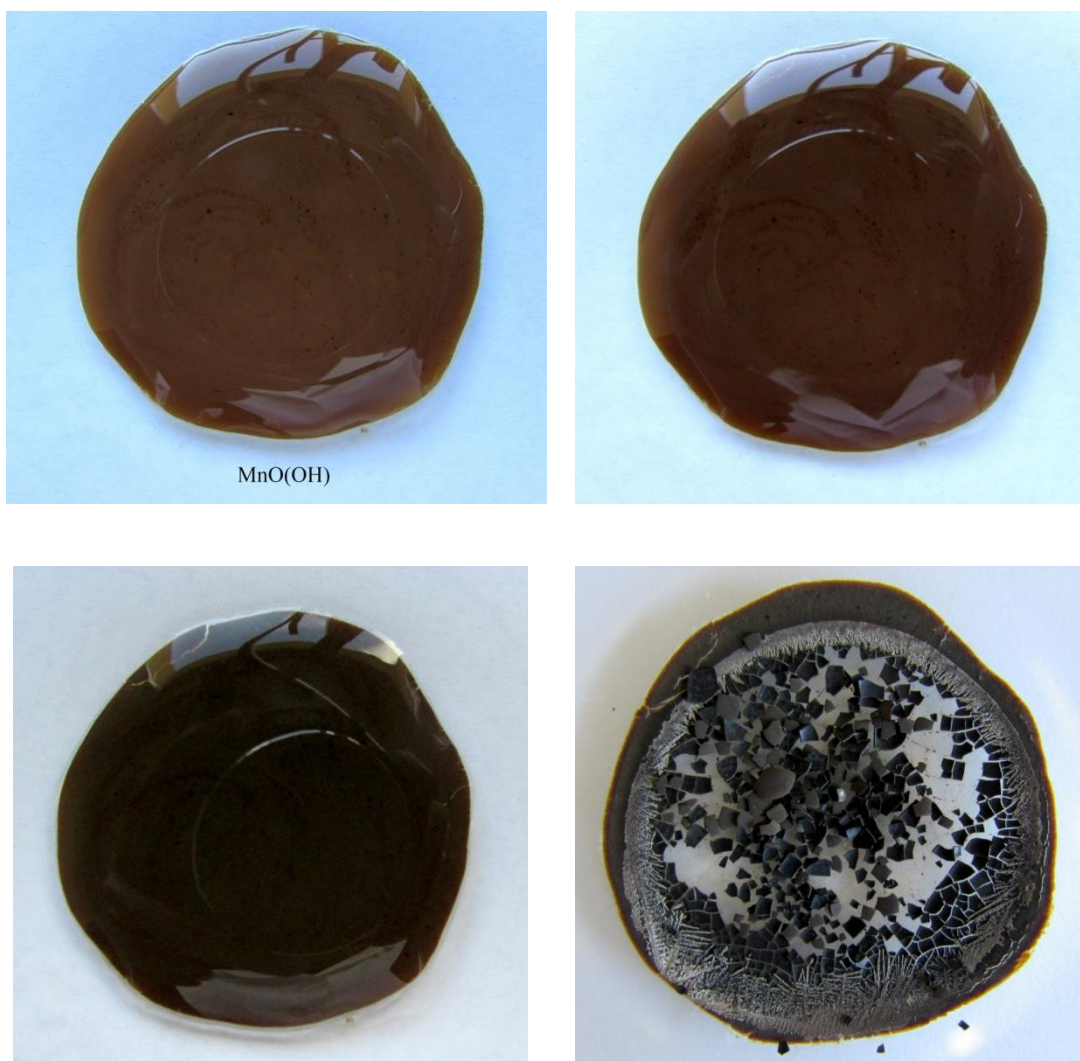
El proceso de oxidación que va desde el Mn(OH)_2 al MnO_2 no es sencillo ya que aparecen varias formas más o menos hidratadas y con un color u otro, siempre marrones u oscuras hasta prácticamente el negro. El control de la temperatura determina qué porcentaje del óxido buscado vamos a obtener²⁹, por eso vamos a calentar el MnO(OH) marrón a una temperatura de 300°C , moderando la acción de la llama del mechero de

²⁹ Kohler, T., Armbruster, T., Libowitzky, E., *Hydrogen Bonding and Jahn-Teller Distortion in Groutite, α - MnOOH , and Manganite, γ - MnOOH , and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite*, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 133 (2): 486–500. doi:10.1006/jssc.1997.7516.

alcohol mediante un papel de aluminio plegado, en vez de usar el tubo de borosilicato. La reacción que se produce genera agua vapor³⁰:



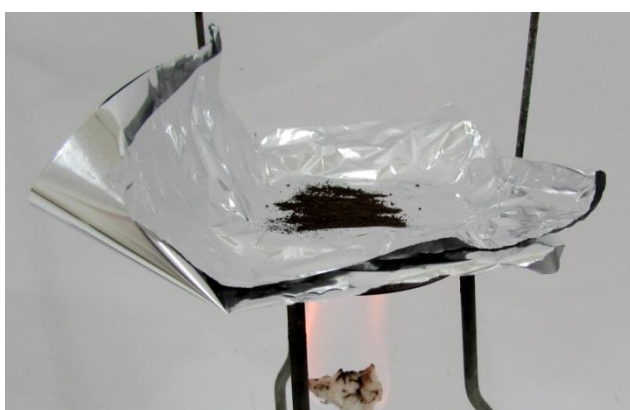
Algunas de las imágenes de este proceso son particularmente hermosas a pesar de que los colores no auguraban nada parecido. Las tres primeras fotografías se han obtenido dejando la muestra en un vidrio de reloj a lo largo de una hora, mientras que la última es ya al día siguiente (la temperatura media del laboratorio era de unos 26°C):



Merece la pena ver la imagen en grande de la última, casi artística.

³⁰ DongEn Zhang, Qing Xie, AiMei Chen, MingYan Wang, XiaoBo Zhang, ShanZhong Li, Ailing Ying, GuiQuan Han, GaoYang Xu & ZhiWei Tong (2013) Fabrication and characterisation of MnOOH and β -MnO₂ nanorods with rectangular cross-sections, Journal of Experimental Nanoscience, 8:1, 77-83, DOI: [10.1080/17458080.2011.561444](https://doi.org/10.1080/17458080.2011.561444)





Este compuesto de color café sigue siendo $\text{MnO}(\text{OH})$ aunque con menos agua retenida. Una vez molturado lo calentaremos a una temperatura de unos 300°C para obtener mayoritariamente MnO_2 , pues es inevitable la presencia de otros óxidos.

Es un compuesto marrón o gris oscuro, casi negro, la descripción depende mucho de la bibliografía y, se entiende, del modo de obtención. A nosotros nos ha quedado una sustancia de un intenso color negro en apenas unos cuantos segundos de exposición al aire a esa temperatura. El MnO_2 obtenido es uno de los principales compuestos del manganeso en estado de oxidación (IV). Entre sus usos más importantes está el servir de cátodo para la pila Leclanché, como veremos más adelante para la obtención del Mn_2O_3 . Además de eso es un pigmento históricamente importante, denominado Negro de Manganeso³¹, empleado no sólo por los hombres prehistóricos³², sino por muchas civilizaciones. El color negro usado en las bonitas pinturas aztecas es igualmente pirolusita machacada³³ no es otra cosa sino pirolusita machacada, la mena principal del manganeso, de un color



³¹ Doerner, M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, Reverté, 2005, Barcelona. p. 81.

³² Se puede ver como ejemplo imagen de la cueva de Lascaux de:

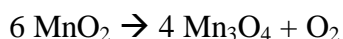
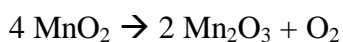
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6909701>

³³ De la Fuente, B., La pintura mural prehispánica en México, V. II Teotihuacán, UNAM, México, 2006, p.212.

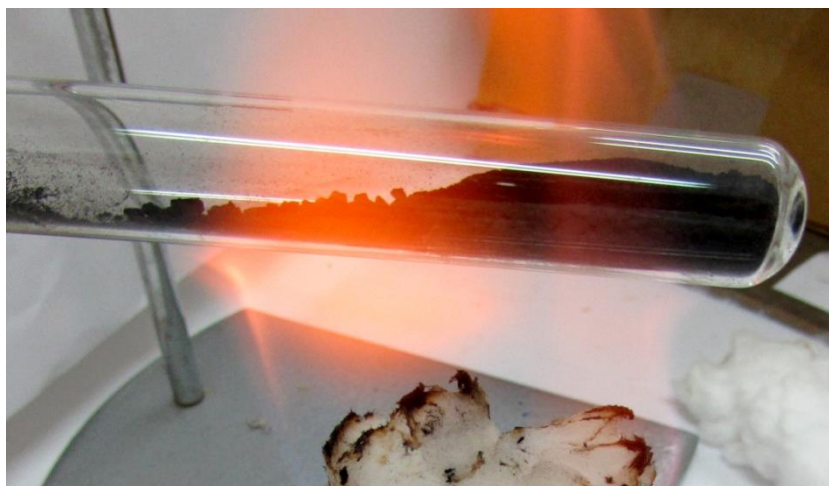
grisáceo, que es lo suficientemente estable y barato como para ser usado en una gran variedad de pinturas. No obstante, en este artículo prestaremos más interés por el Azul de Manganeso, gracias a su hermoso color celeste en una aplicación diferente del anión permanganato.

F) FORMACIÓN DEL ÓXIDO DE MANGANESO (III)

El Mn_2O_3 es el óxido correspondiente al Mn^{+3} y se puede preparar fácilmente a partir del MnO_2 por descomposición térmica que sucede con emisión de O_2 . El proceso se produce a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por lo que se puede conseguir bien mediante un mechero de alcohol que suministra suficiente temperatura para que se lleve a cabo la descomposición. Si la temperatura alcanzada fuese mayor de $800\text{ }^\circ\text{C}$ la descomposición del MnO_2 produciría el Mn_3O_4 como ya veremos en el apartado correspondiente³⁴.



El color del Mn_2O_3 depende mucho del método empleado en su elaboración, por lo que oscila entre el negro y el marrón negruzco, según la fase cristalina que tenga³⁵. Para que el cambio de color respecto al óxido de manganeso (IV) sea visible el calentamiento se prolongó entre media hora y tres cuartos de hora.



En las siguientes imágenes podemos ver el cambio de color que se produce en la sustancia a medida que va perdiendo oxígeno por la descomposición. Es interesante resaltar el contraste que se da con lo que ocurre con otros compuestos de los metales de la primera serie de transición, donde el calentamiento en exposición al aire suele provocar la oxidación de la materia.

³⁴ Kemmitt, R.D.W., Peacock, R.D., *The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium*, Pergamon Press, Exeter, 1973, pp. 800-801.

³⁵ *Ibidem*, p. 801.



G) FORMACIÓN DEL Mn_3O_4 POR CALENTAMIENTO

Si seguimos aumentando la temperatura utilizando la fuente de calor de una forma más efectiva, que optimice el calentamiento directamente en una espátula con cazoleta, observaremos que hay un nuevo cambio de color y por tanto se ha producido una reacción química diferente. Aunque la fórmula parezca implicar un Mn^{+4} la realidad es que se trata de un óxido mixto, probablemente $Mn^{+2}Mn_2^{+3}O_4$ aunque la variante $Mn^{+4}Mn_2^{+2}O_4$ ha sido propuesta a su vez³⁶.

En las imágenes podemos seguir el color negro, con una tonalidad o brillo púrpura o rojo oscuro, característica del óxido.



³⁶ *Ibidem*, p. 800.

H) OBTENCIÓN DEL HIPOMANGANATO

El llamado hipomanganato $[\text{MnO}_4]^{-3}$ es el ion de Mn (V) que sólo tiene existencia en medios fuertemente alcalinos, como el NaOH fundido. Si seguimos la bibliografía³⁷, la reacción que genera al hipomanganato se obtiene reduciendo el KMnO_4 con exceso de $[\text{SO}_3]^{-2}$, sin embargo partiendo de MnO_2 en medio básico y con O_2 aportado por el KNO_3 fundido, he obtenido lo que no puede ser sino el hipomanganato del alcalino correspondiente. Si se funde sólo NaOH y se añade el MnO_2 o se funde sólo la mezcla preparada de antemano, no parece ocurrir nada (al menos no hay un cambio significativo de color), cosa que tiene lugar cuando se emplea el KNO_3 . El color del hipomanganato es azul brillante, que puede tender a azul celeste o verdoso cuando aparecen las primeras trazas de humedad atmosférica, pero en ningún caso verde oscuro, que sería el color correspondiente del manganato³⁸, $[\text{MnO}_4]^{-2}$ el anión correspondiente de Mn^{+6} . Además, la desproporción del hipomanganato obtenido, con simple agua, da manganato (de color verde intenso) y MnO_2 (aquí de color pardo oscuro en uno de los casos, aunque quizás sea por la probable presencia de Mn(III) transicional), pero no permanganato (violeta casi negro) y MnO_2 que es lo que se hubiera esperado para un manganato en medio acuoso ligeramente ácido.

La reacción de síntesis del hipomanganato probablemente sea³⁹:



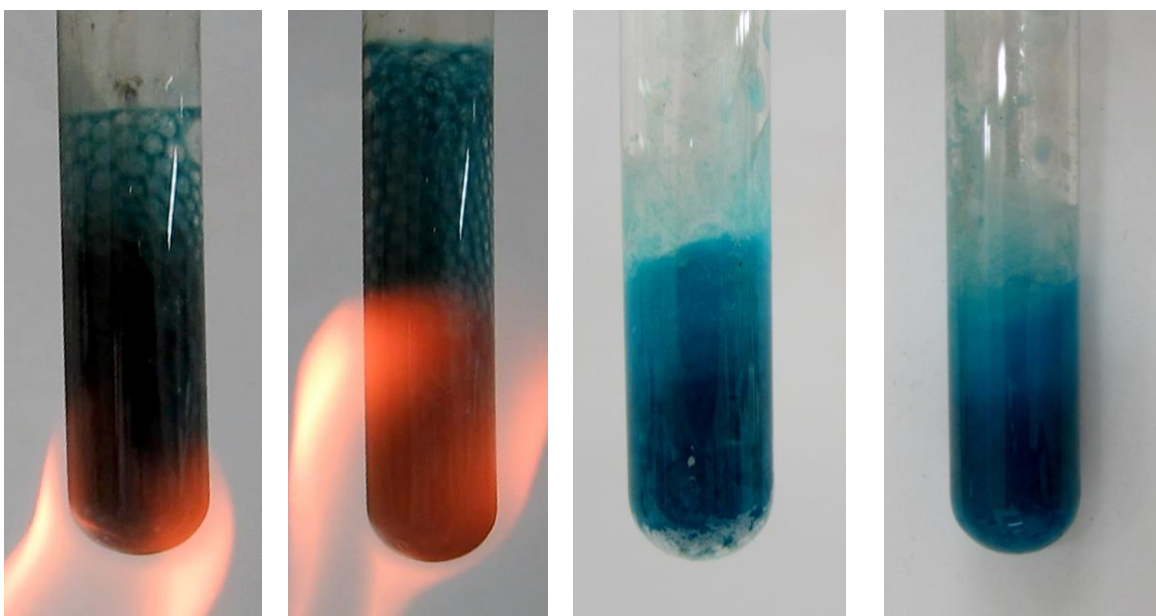
He de reconocer que el resultado de esta reacción es gratificante, el cambio de color que se produce, pasando de un color negro a un hermoso azul⁴⁰, llama la atención del alumnado. La primera vez que llevamos a cabo la experiencia se hizo mezclando y calentando primero el NaOH y el KNO_3 en proporciones 1:2, para después añadir el MnO_2 estando ya fundida la mezcla. Es la proporción que mejores resultados ha dado. En la página siguiente podemos ver el proceso.

³⁷ Cotton, F.A., op. cit. pp. 900-901. Cf. Burriel, M., op. cit. p. 688.

³⁸ Para ambos colores. Ver simplemente las referencias de la nota anterior. Es importante notar la dificultad a la hora de precisar los colores en este tipo de compuesto. La suma de colores asociados a diferentes compuestos de Mn o el enmascaramiento son fenómenos que hay que tener en cuenta a la hora de ver qué color es el que tenemos, pero a veces es muy difícil.

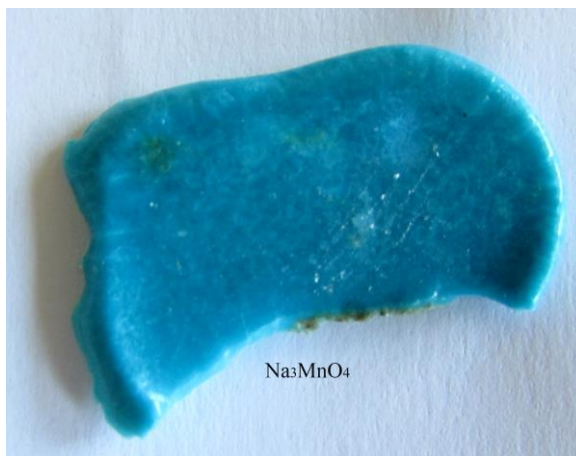
³⁹ La dificultad a la hora de estudiar las reacciones rédox de las valencias altas del Mn es proverbial. Cf. Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4ª edición, editorial Wiley, Nueva York, 1981, p.746.

⁴⁰ La posibilidad de interpretar el color azul como suma del color verde del manganato y del amarillo del óxido de manganeso (IV) creo poder descartarla como consecuencia de la posterior dismutación en agua destilada.

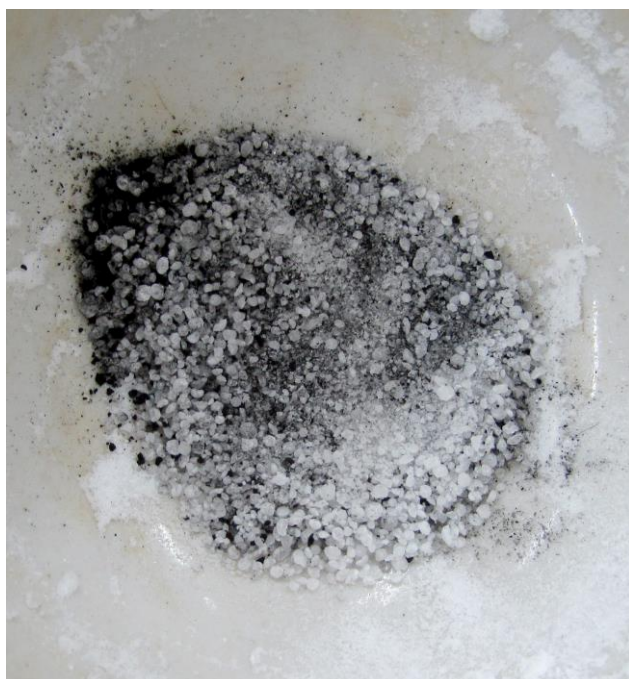




Se puede ver en dos de las imágenes anteriores el continuo burbujeo correspondiente a la descomposición térmica del KNO_3 . El resultado final, una vez que el hipomanganato se ha enfriado, tiene un bonito color celeste, como puede apreciarse en las diferentes imágenes. El tono del $[\text{MnO}_4]^{-3}$ fundido se puede decir que es azul brillante, aunque hay mejores imágenes donde se aprecia perfectamente.

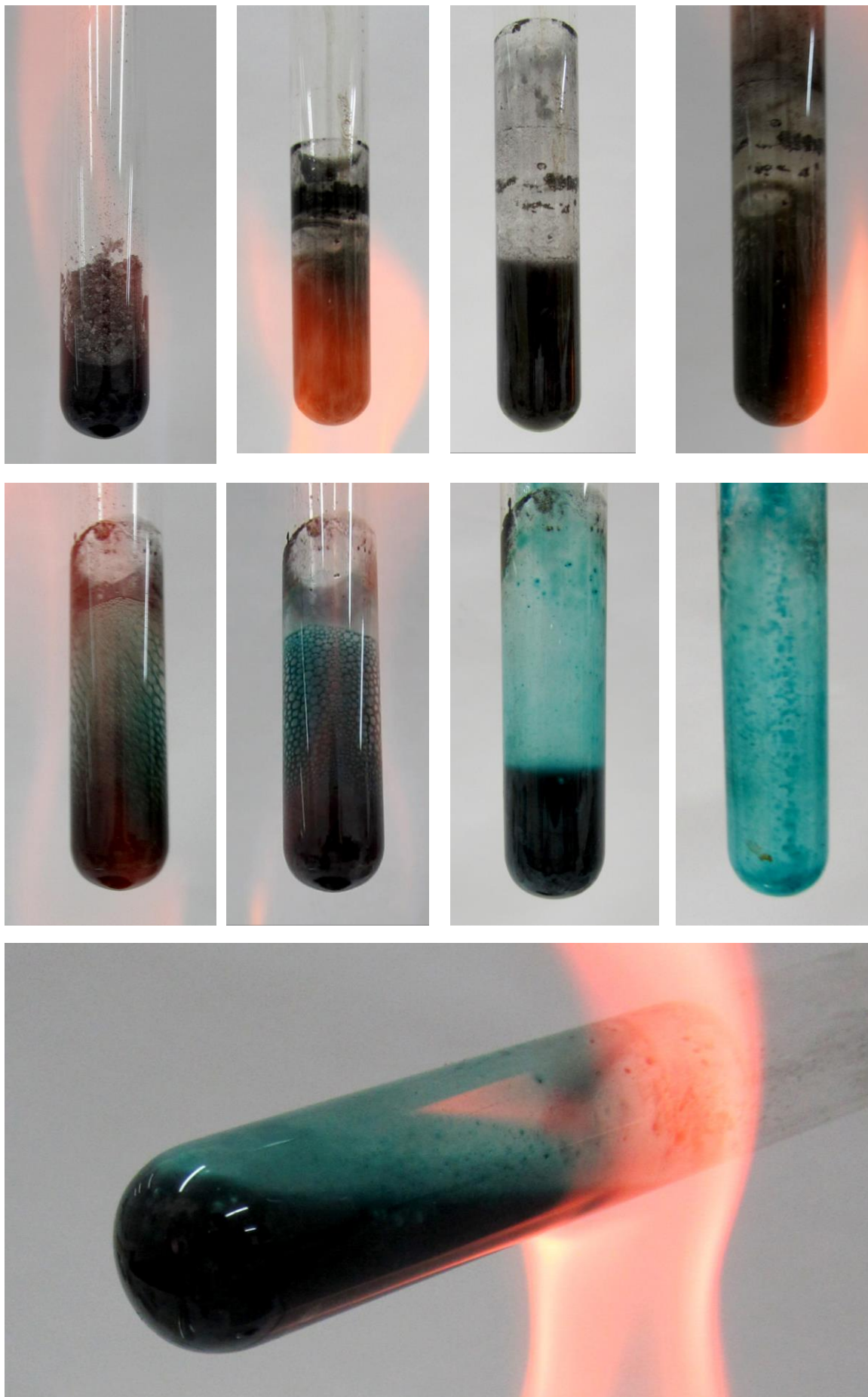


La siguiente experiencia mezclaba inicialmente los tres componentes MnO_2 , NaOH y KNO_3 en proporciones 1:1:2 aproximadamente. Se molturan en el mortero y se calientan en el tubo de ensayo hasta que se produce la reacción a más de 400°C ⁴¹. El resultado es muy parecido al anterior, aunque ahora he realizado algunas fotos estando el hipomanganato fundido, en la experiencia anterior lo intenté echando el fundido directamente sobre un vidrio de reloj, que se quebró por el contraste térmico de una manera impresionante, haciéndose añicos al tiempo que prendía el papel que uso como protección de la mesa de trabajo. El KNO_3 lo facilitó sin duda:



⁴¹ La sosa funde a 318°C y el nitrato de potasio a 334°C , siendo la temperatura de descomposición de este último de 400°C .

<http://www.centroagroindustrial.com/fertilizantes/hg/hg8.pdf>





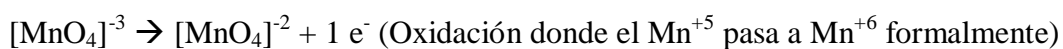


La preciosa imagen del Na_3MnO_4 revela tanto su higroscopicidad como su inestabilidad en medio ya no acuoso sino simplemente húmedo. A medida que se enfría y adquiere la tonalidad celeste, se va empañando con el vapor de agua de la atmósfera y se va tornando cada vez más verde, ese color glauco que se puede ver en los bordes de la pieza y sobre todo en la sexta fotografía de la página anterior. Es en esas condiciones cuando comienza la desproporción a manganato y óxido de manganeso (IV) que veremos en la siguiente sección. Se comprende que ese color azul del centro lo que parece un corazón, se pueda denominar azul brillante, propio del hipomanganato, como ocurre con el líquido recién vertido sobre el papel de aluminio y que no parece que pueda ser un manganato cuyos colores como veremos oscilan desde el verde oscuro, casi verde botella hasta un color verde esmeralda que recuerda al de los cromitos.

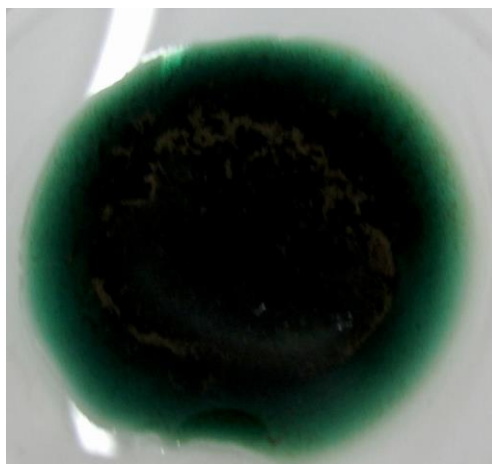
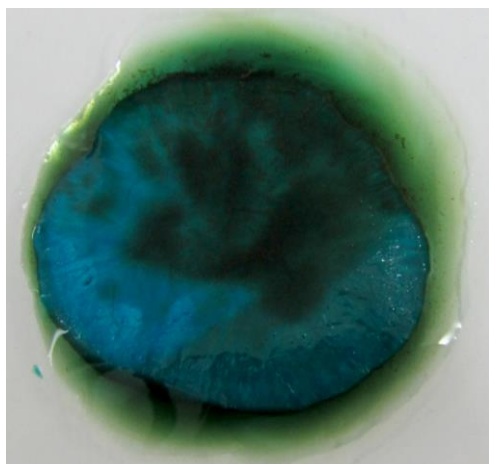
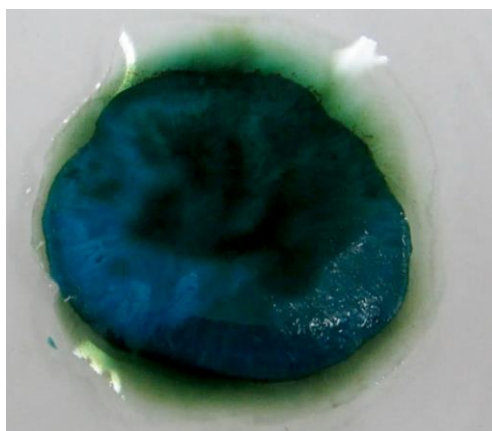
I) DISMUTACIÓN DEL HIPOMANGANATO CON FORMACIÓN DEL MANGANATO

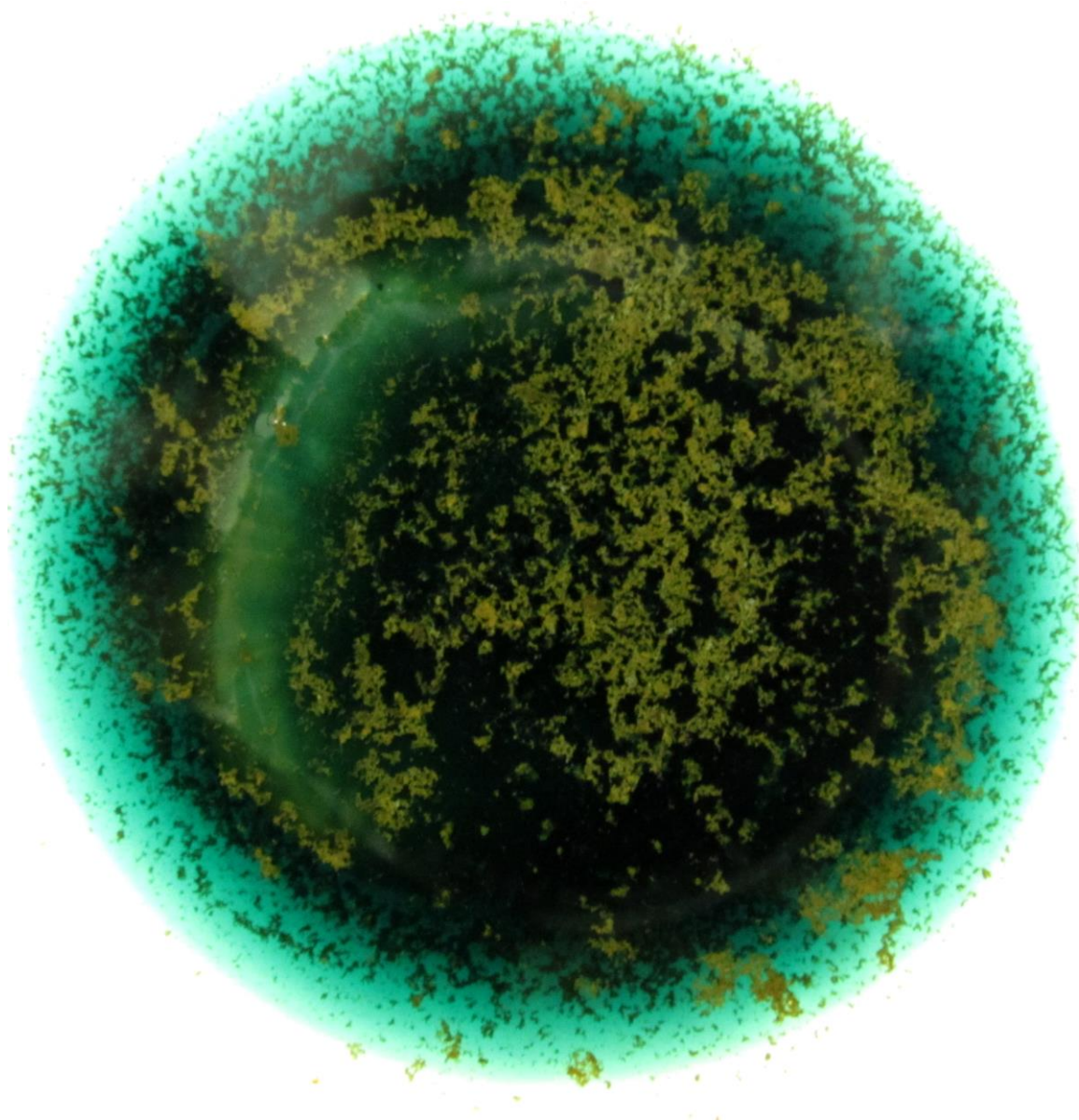
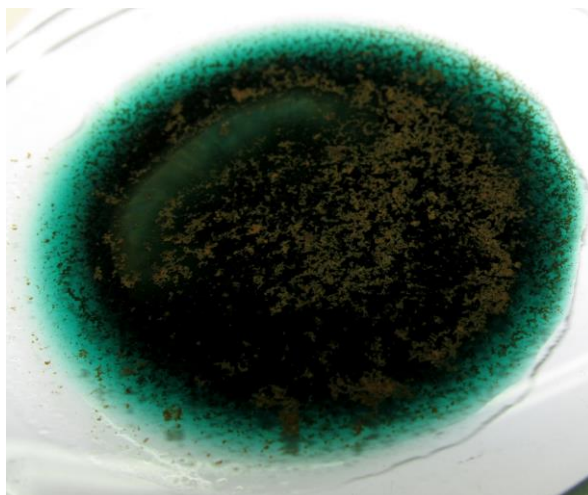
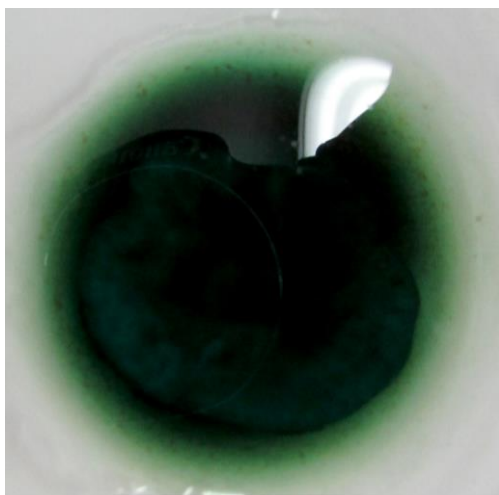
Esta experiencia que paso a describir brevemente, al margen de ser de un atractivo visual indiscutible, permite poder explicar visualmente en 2º de Bachillerato un fenómeno bastante complejo como es el de la dismutación. La dismutación o desproporción consiste en la descomposición de una especie química en otras dos especies más estables mediante una reducción y una oxidación. Lo curioso es que el mismo compuesto de partida se oxida y reduce a sí mismo. En esta experiencia la ventaja es que las tres especies químicas tienen colores muy diferenciados, por lo que el alumnado puede seguir visualmente la desproporción.

Las dos semirreacciones serían:



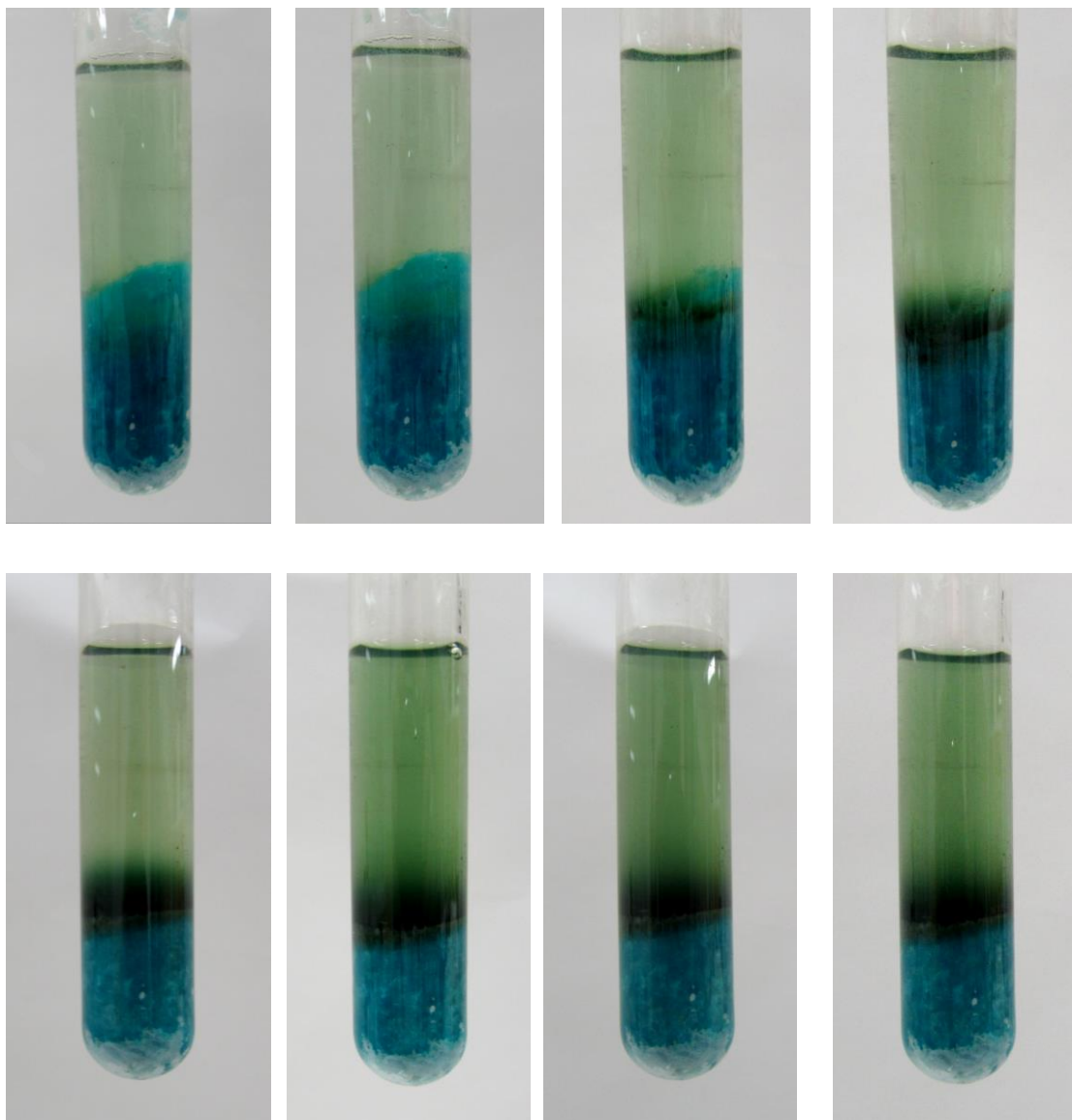
Para llevar a cabo la desproporción añadiremos primero unas gotas de agua destilada al Na_3MnO_4 en un vidrio de reloj y veremos cómo se forman el anión manganato $[\text{MnO}_4]^{-2}$ de color verde, que se mantiene en disolución acuosa, y el precipitado pardo oscuro del MnO_2 . Después haremos otro tanto en un tubo de ensayo. En ambos casos el agua no lleva ningún tipo de ácido, por lo que su pH es 7.



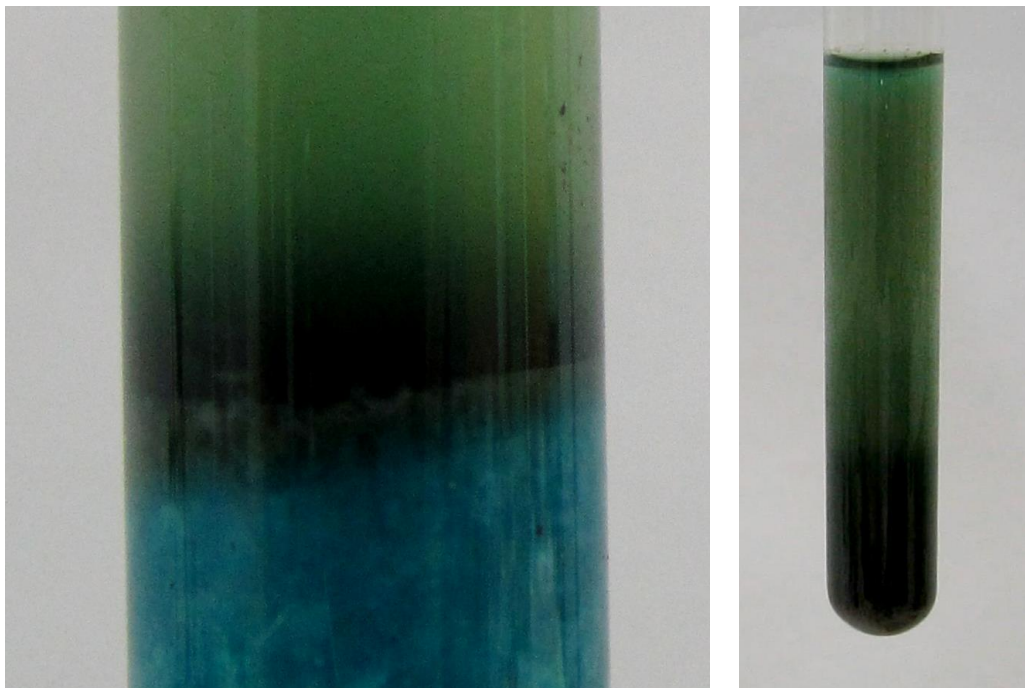


El color que MnO_2 que se aprecia en la última imagen es en realidad más oscuro, como el de la segunda imagen de arriba. El flash de la cámara vino bien para remarcar el color verde del manganato pero altera el del MnO_2 , a no ser que se trate de algún intermedio de Mn(III) de tonos más claros y que no se produce en la segunda prueba.

Debajo de la disolución de manganato se puede aún ver la silueta de la pieza de hipomanganato. De la misma forma, sobrenadando la disolución encontramos el color amarillento del MnO_2 . La secuencia de imágenes es muy interesante por tanto para entender la desproporción de compuestos inestables en determinadas condiciones. La misma operación se puede llevar a cabo en un tubo de ensayo. Curiosamente, el MnO_2 que se genera en este caso tiene un aspecto mucho más oscuro, que se aprecia prácticamente negro.



El Na_3MnO_4 forma un sólido que puede quedar aislado y relativamente inalterado durante un tiempo, mientras progresivamente el agua va provocando la dismutación y formando el manganato verde y el óxido de manganeso (IV) negro. Se puede ver muy bien la franja de color negro que se va formando en la interfaz de contacto entre el agua y el hipomanganato. Con el tiempo, todo el hipomanganato se ha descompuesto en las otras dos sustancias más estables en las nuevas condiciones.

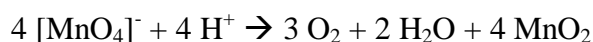


J) FORMACIÓN DE PERMANGANATO Y SU DESPROPORCIÓN

El manganato que hemos obtenido es un anión estable en medio básico, pero a pH ácido, aunque sea levemente ácido, desproporciona al igual que lo hacía el hipomanganato, pero formando el anión permanganato $[\text{MnO}_4]^-$ y el MnO_2 . Es decir que el Mn^{+6} del manganato verde pasará a Mn^{+7} del permanganato violeta y a Mn^{+4} del MnO_2 . La reacción sería la siguiente:



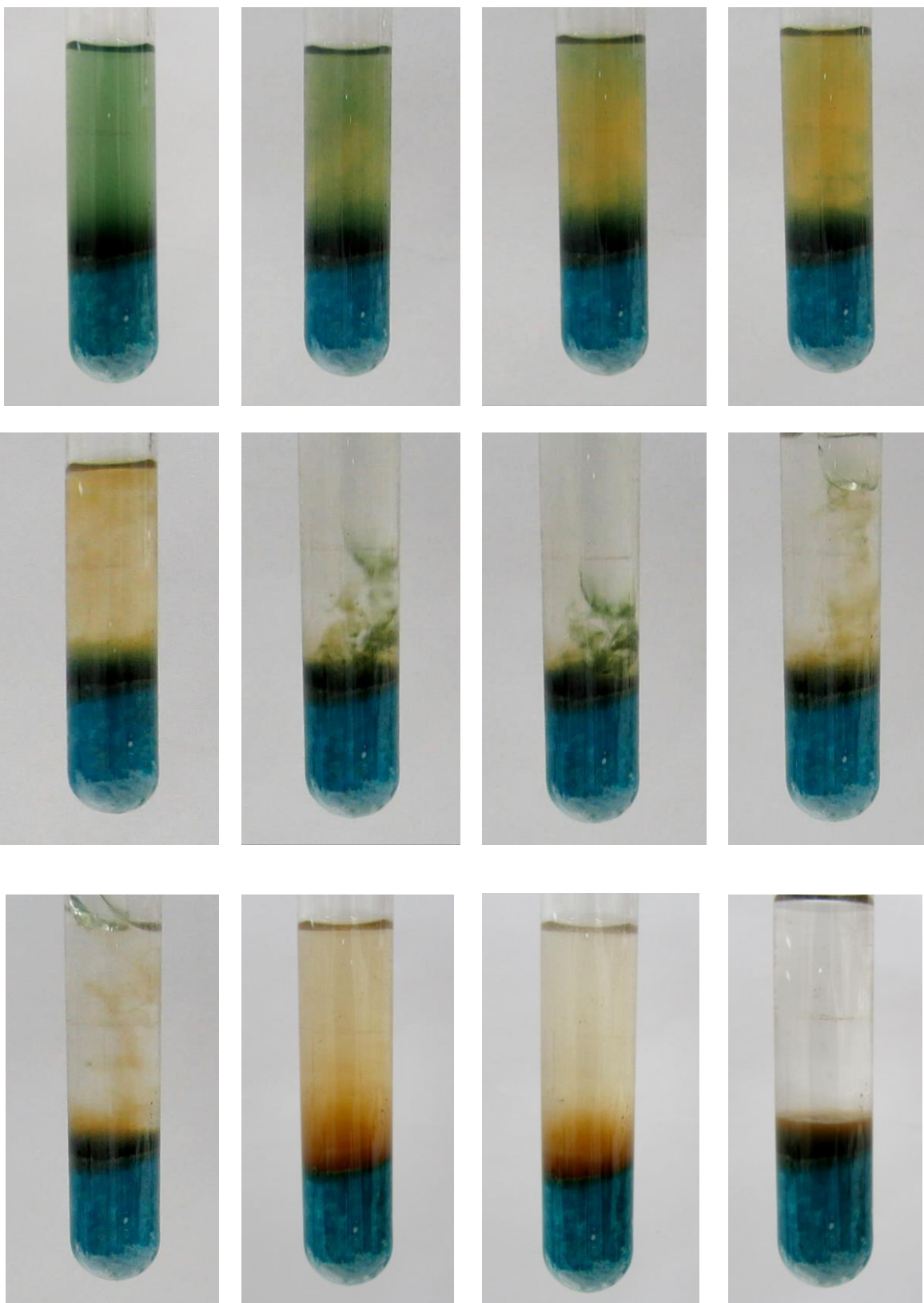
El problema es que en medio ácido, el permanganato se descompone a su vez en MnO_2 por lo que al final el único compuesto que se obtiene de manera estable es el óxido⁴². Es el responsable del color naranja y marrón oscuro-negro del precipitado.

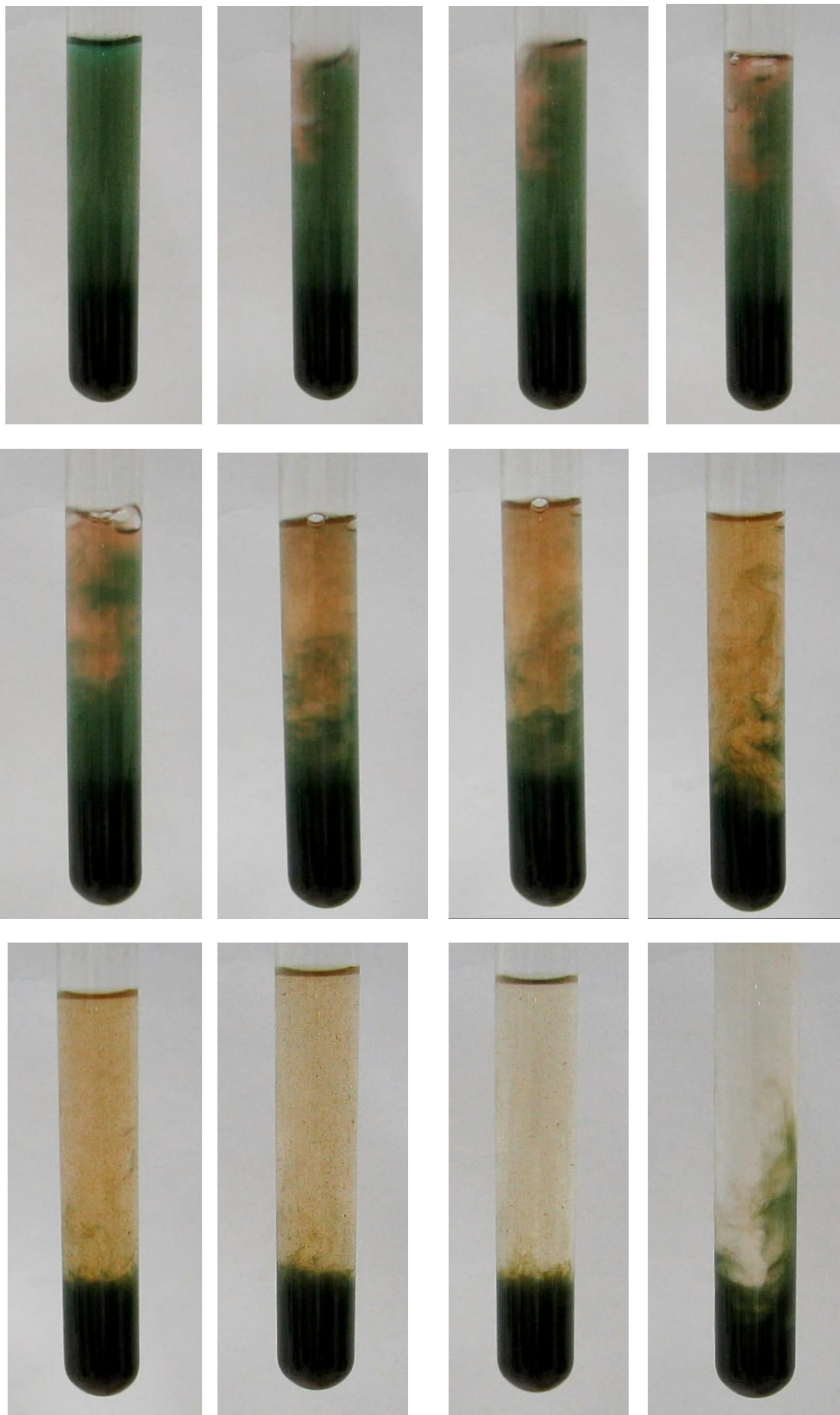


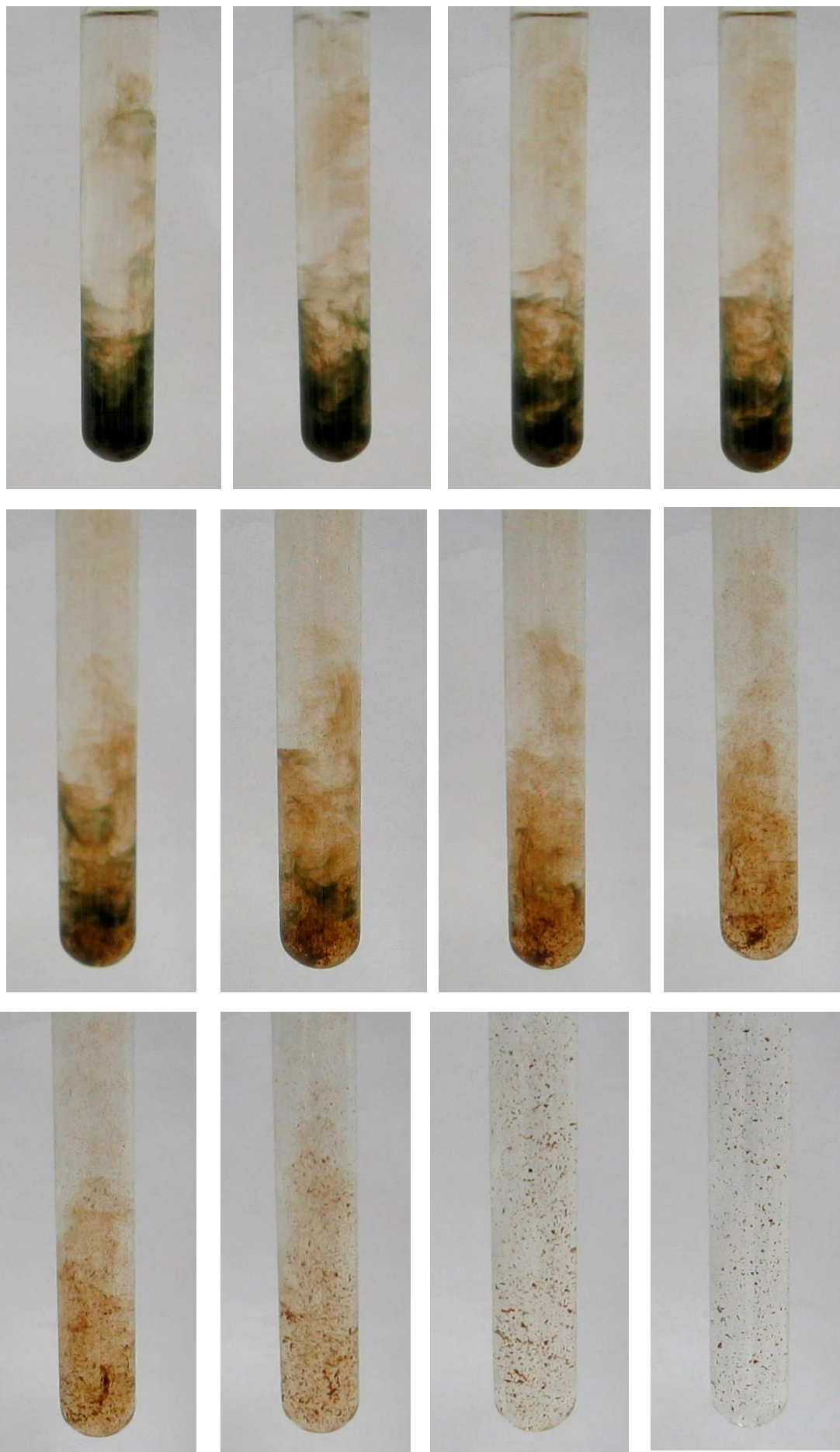
El residuo final de MnO_2 queda en forma de capa de color marrón oscuro que permanece sobre el cristal de hipomanganato. Una evolución del proceso se puede seguir en las siguientes imágenes, donde he empleado unas gotas de H_2SO_4 concentrado

⁴² Cotton, F. A., p. 901.

al 98%. En este caso la acidez es tal que ni siquiera podemos apreciar el color violeta del permanganato. Aquellas en las que el color naranja reaparece, o donde hay una turbidez, he movido el precipitado con la varilla y he añadido unas gotas más de ácido.





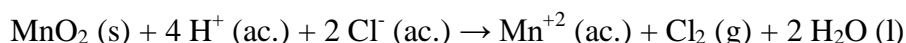


En este segundo ejemplo se añade ácido con una concentración mucho menor (con un pH de entre 3 y 4) de manera que se lleva a cabo la dismutación del manganato, pero más lentamente, e incluso se pueden apreciar los tonos rojos o violetas del $[\text{MnO}_4]^-$ que se destruye inmediatamente para formar MnO_2 que al final es todo lo que queda en forma de partículas de color marrón suspendidas en la disolución.

K) SÍNTESIS DE PERMANGANATO

El siguiente estado de oxidación que nos encontramos es el Mn(VII), sin dudas uno de los más característicos e importantes para la química de este metal. Una de las formas más bonitas de preparar el permanganato es sin dudas haciendo la reacción entre el manganato, con Mn (VI) de color verde y el cloro, gas tóxico de color amarillo verdoso.

Para obtener el gas cloro recurriré a la reacción de Scheele partiendo de MnO_2 que he recuperado de una pila, añadiendo HCl al 37% en exceso para lograr que se produzca todo el cloro posible⁴³.



Esta reacción debe ser llevada a cabo en vitrina, debido a la peligrosidad del cloro, por lo que quizás sea más apropiada como experiencia de cátedra más que como práctica de laboratorio propiamente dicha. La reacción entre el MnO_2 y el ácido es inmediata y la producción del cloro se detecta en el aire de forma instantánea por lo que el tubo procedente del recipiente donde se produce el gas debe insertarse de antemano en el vaso de precipitados con el $[\text{MnO}_4]^{2-}$ para evitar la emisión al aire del gas (aunque para ello ya tenemos la campana).

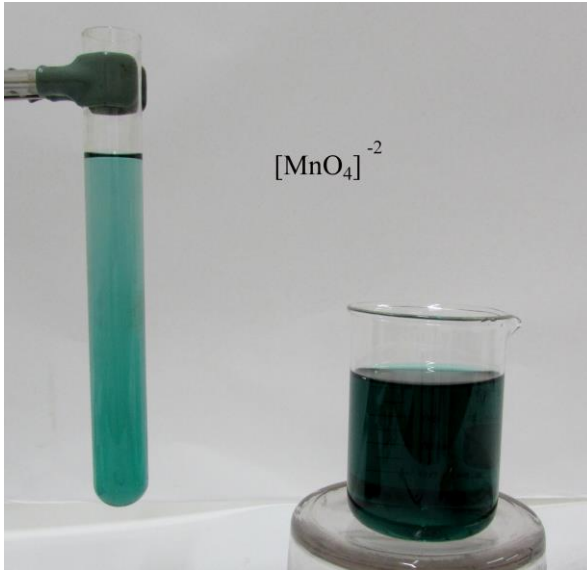
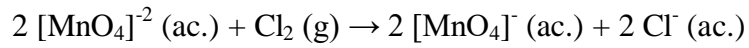
El borboteo de cloro se observa desde el principio y el cambio de color tarda en producirse, sobre todo si la disolución de manganato usada está concentrada. Poco a poco la coloración se vuelve azulada, mezcla del color propio de ambas especies, permanganato (violeta) y manganato (verde), hasta que finalmente todo el manganato se acaba convirtiendo en permanganato, generando una disolución violeta de color más o menos intenso, dependiendo de la concentración del manganato de partida. El viraje a violeta final a partir del azul oscuro se produce rápidamente y es sorprendente sobre todo si la disolución no está muy concentrada.

La reacción de oxidación del manganato es⁴⁴:

⁴³ Mattson, B., Anderson M.P., *Microscale Gas Chemistry*, University of Creighton, Web Edition, 2017, p. 229.

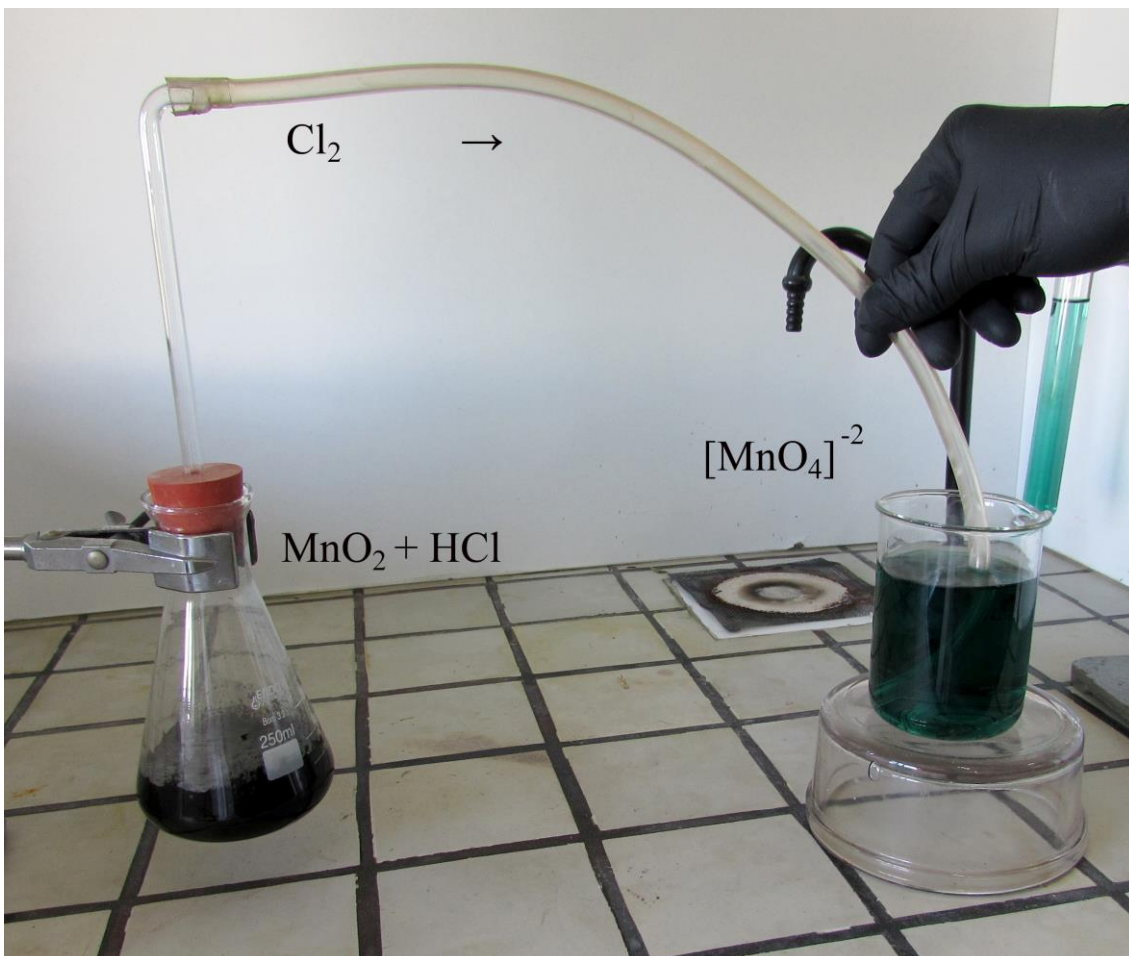
http://mattson.creighton.edu/Gas_Book_Web_Version_2017/Microscale%20Gas%20Chemistry%202017%20Web%20Edition%20Download%20Page.html

⁴⁴ Abdrashitov, Y.M., et al., The means of production of potassium permanganate through calcium permanganate, *European Journal of Natural History*, 2014, nº1 pp. 52-55.
<https://world-science.ru/en/article/view?id=33251>



Para que el cambio de color se aprecie bien partimos de dos concentraciones diferentes de $[\text{MnO}_4]^{-2}$ una más intensa en el vaso de precipitados y otra más clara en el tubo de ensayo. El cloro se generará en un erlenmeyer que se tapa con tapón agujereado en el que se inserta un tubo acodado y una goma, cuyo extremo se introduce directamente en el vaso de precipitados y en el tubo de ensayo respectivamente.

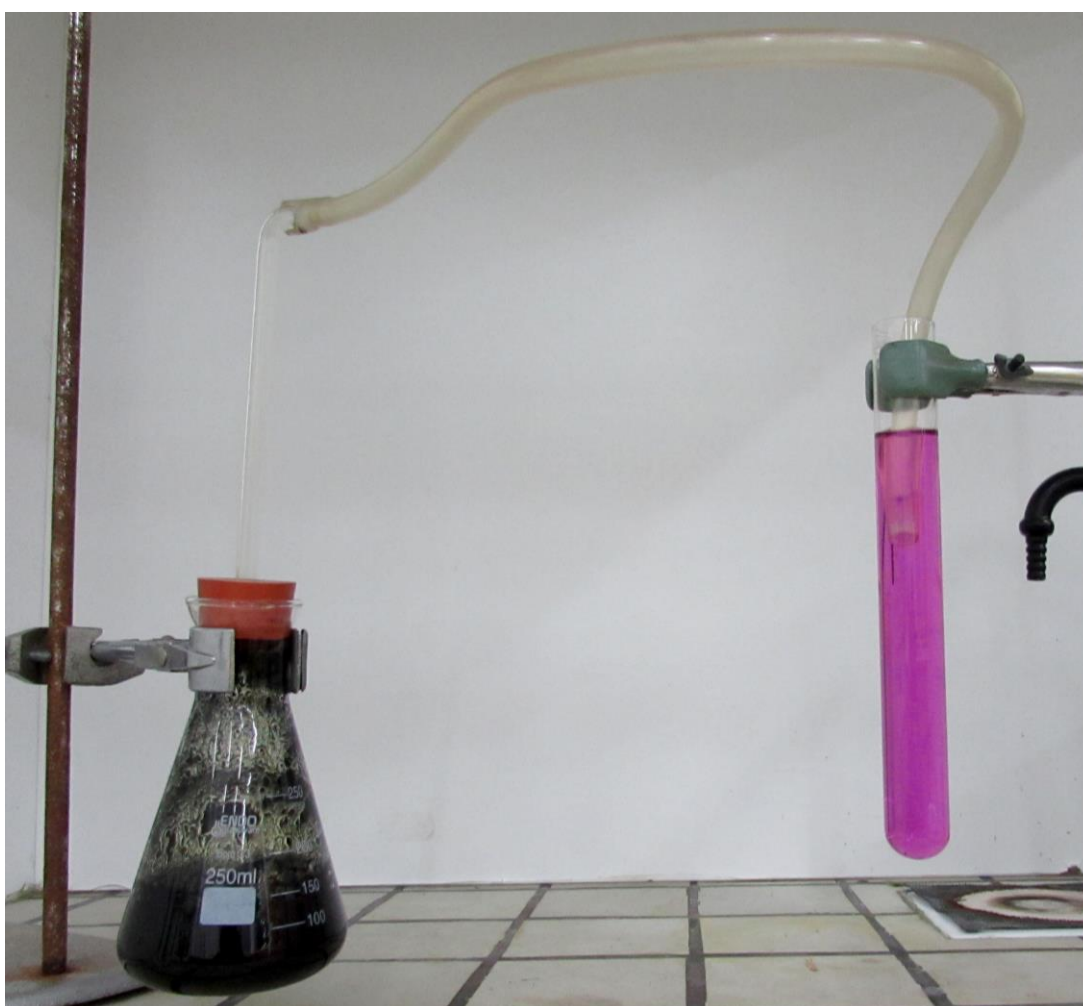
El montaje en campana extractora se puede ver aquí:



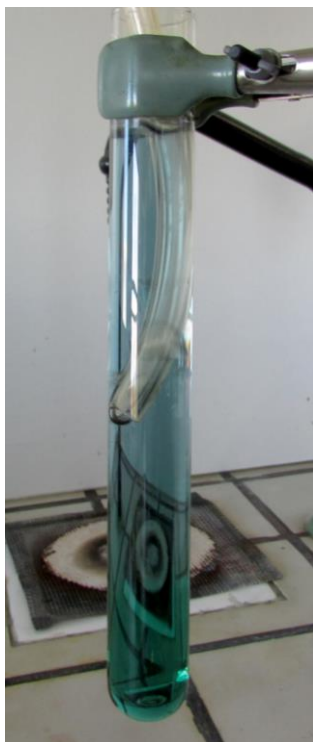
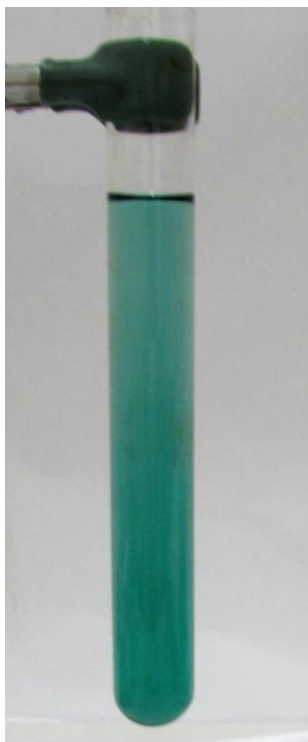
El resultado se puede ver tras una media hora de burbujeo sostenido:



Sin embargo el resultado se aprecia mucho mejor en la disolución más diluida, donde el burbujeo es ostensible y el cambio de color muy evidente.

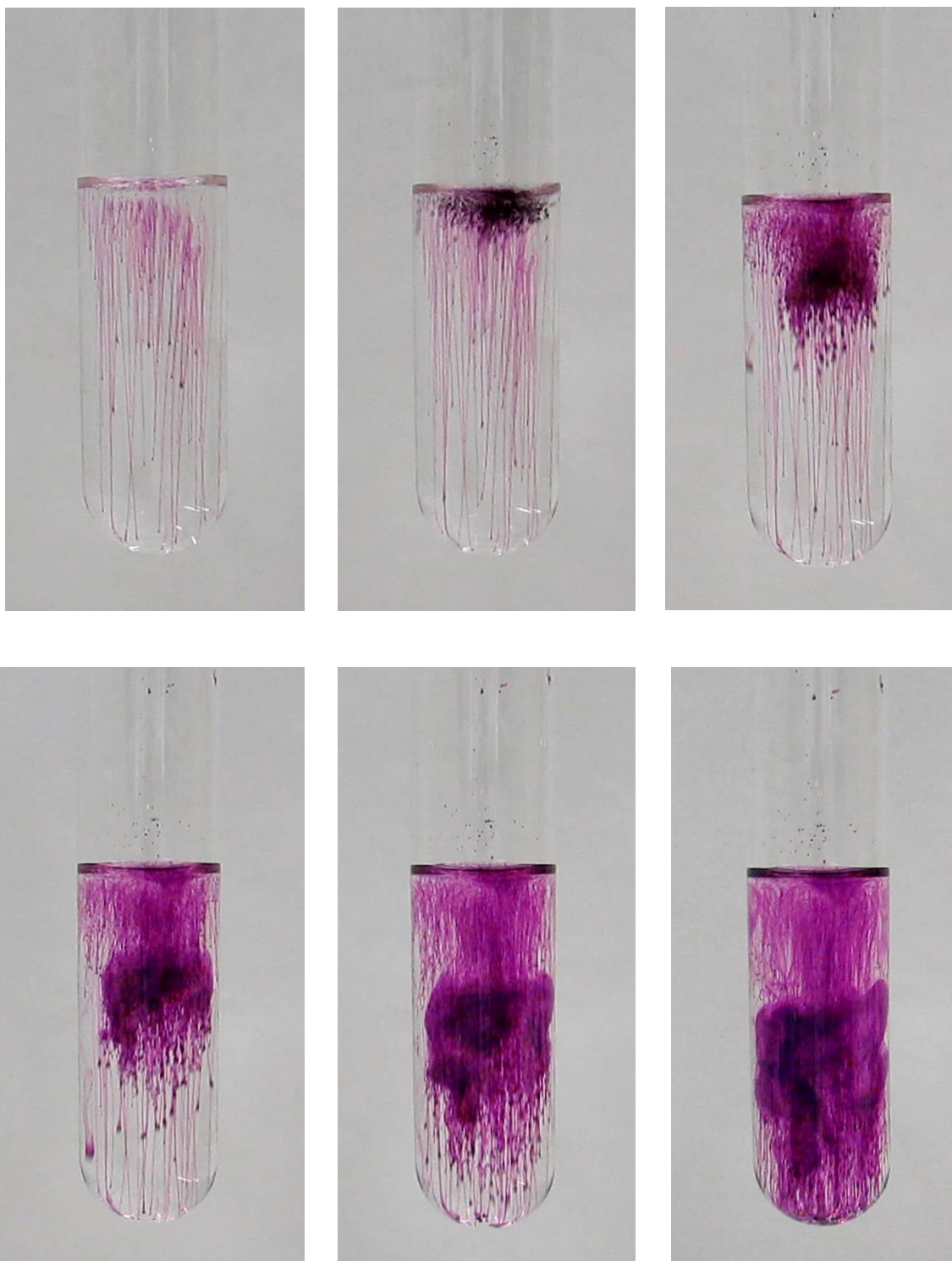


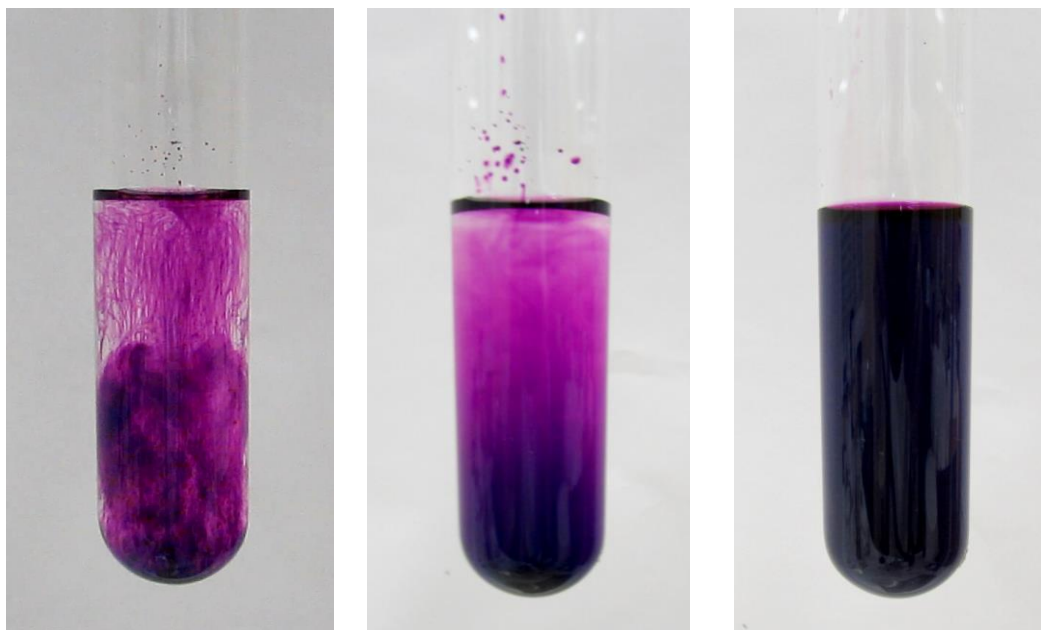
La secuencia del cambio aquí es muy útil dado que el seguimiento visual de la transformación se ve perfectamente en apenas unos diez minutos, además de que el burbujeo se visualiza mejor y el alumnado puede seguir el borboteo y relacionar la acción del cloro con el cambio de color, a causa de la oxidación del Mn (VI) a Mn (VII) facilitada por el reducción del Cl_2 a Cl^- .



L) REDUCCIÓN DEL PERMANGANATO EN MEDIO ÁCIDO

El KMnO_4 es una de las sales más espectaculares y útiles de la química inorgánica. Su color violeta oscuro, casi negro, en el estado sólido, estalla en un violeta intenso en disolución. Si la concentración es alta el color de la misma se torna negro, así que la tonalidad es representativa de la concentración. Las estelas de los cristallitos al entrar en contacto con el agua son verdaderamente mágicas como podemos apreciar.

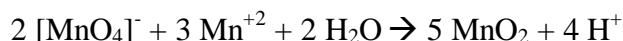




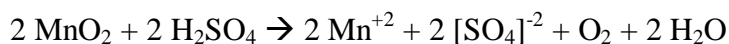
En medio ácido el permanganato se reduce muy lentamente a Mn^{+2} aunque en exceso de $[\text{MnO}_4]^-$ el Mn^{+2} puede a su vez oxidarse hasta MnO_2 . No obstante he utilizado gotas de ácido sulfúrico concentrado, por lo que la reacción acaba produciendo Mn^{+2} . Las reacciones de descomposición en medio ácido serían las siguientes⁴⁵:



La semirreacción de oxidación genera oxígeno molecular, que se desprende en forma de burbujeo continuo. La otra reacción posible sería la que acaba oxidando el Mn^{+2} a MnO_2 pero no he apreciado la formación del óxido, salvo algunas motitas de color ocre o marrón que desaparecían tan pronto como se formaban:



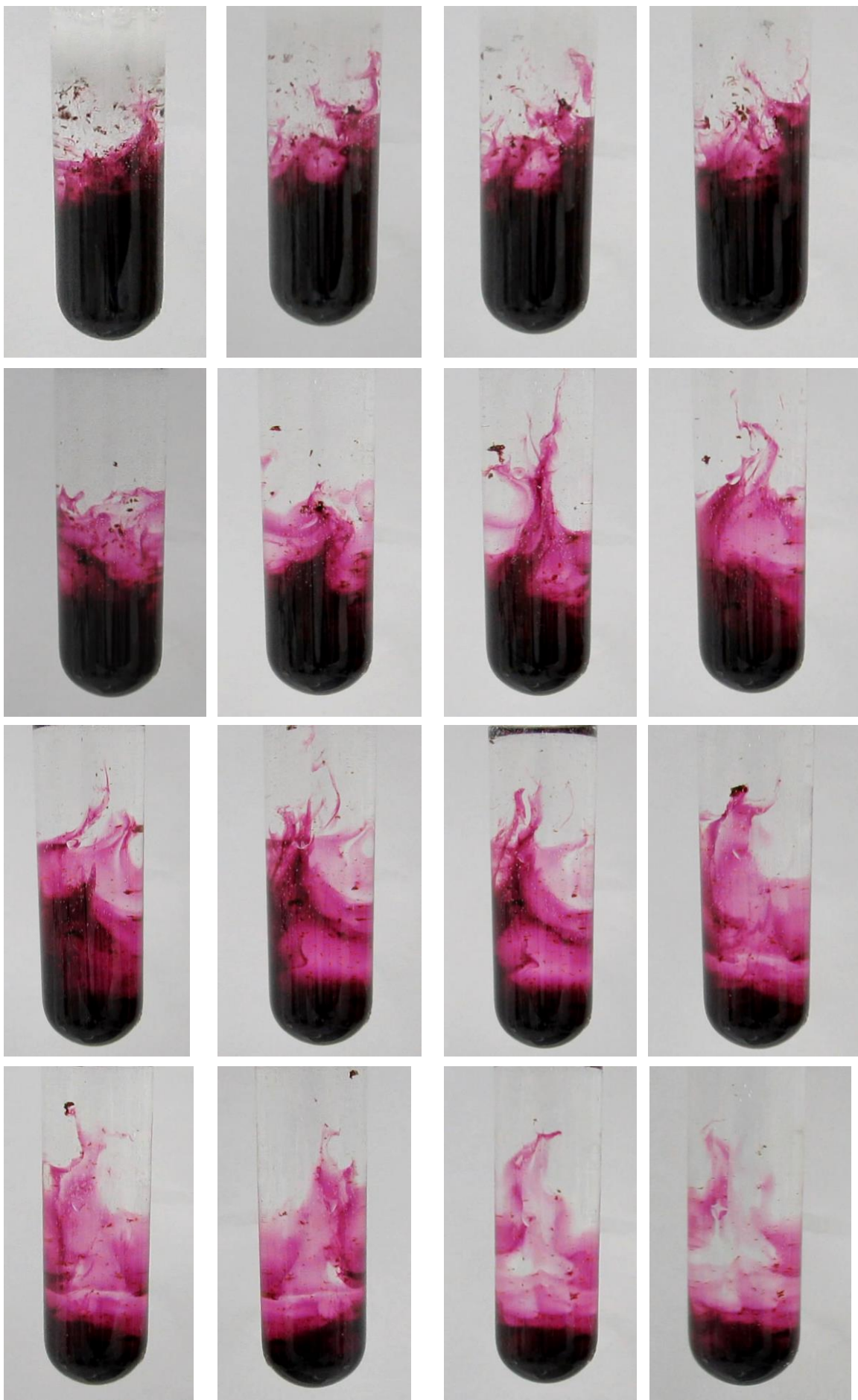
Es posible que, en el caso en que se forme, se reduzca inmediatamente al estar en medio ácido concentrado y a alta temperatura (la dilución del sulfúrico es exotérmica y la disolución puede elevar su temperatura hasta valores cercanos a 100°C)⁴⁶.



En todo caso la disolución queda transparente por lo que la única especie de manganeso existente es el Mn^{+2} como $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ de color supuestamente rosa pálido, pero que resulta inapreciable a la concentración en la que se encuentra. En las siguientes páginas pongo una serie de las bonitas imágenes que ofrece este proceso de reducción del permanganato. Las tonalidades rosadas son tan estéticas que resulta difícil elegir o más bien descartar imágenes, de ahí que haya decidido poner tantas aún a riesgo de ser exagerado.

⁴⁵ Cotton, F. A., op. cit. p. 902.

⁴⁶ Greenwood, N. N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984, pp. 1218-20.

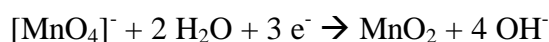




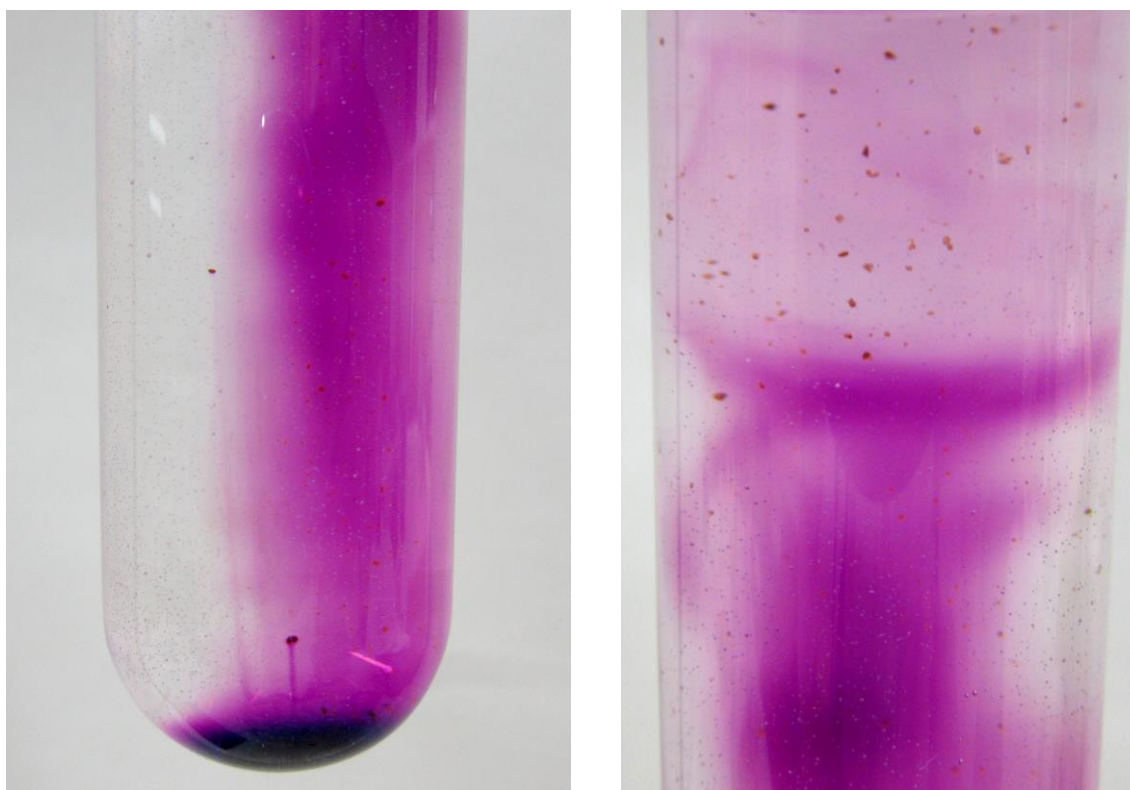
M) REDUCCIÓN DEL PERMANGANATO EN MEDIO BÁSICO

A) pH < 13

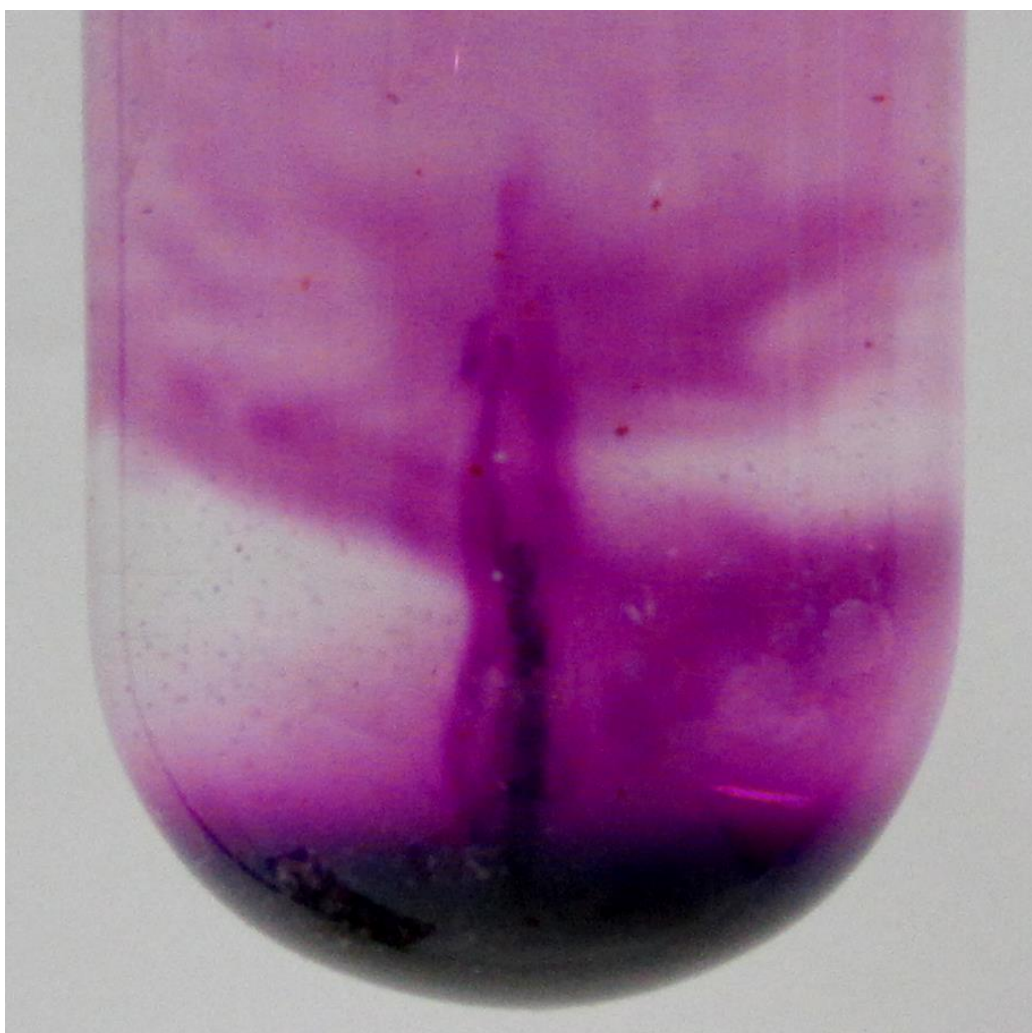
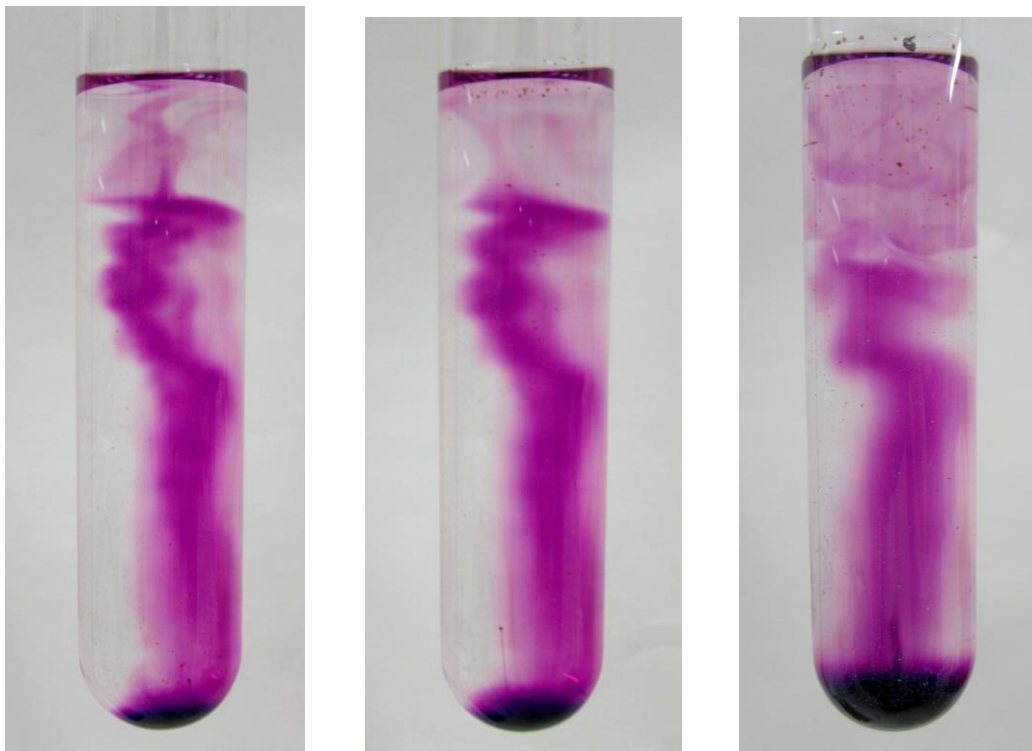
De forma análoga el ión permanganato $[\text{MnO}_4]^-$ se puede reducir a MnO_2 cuando el pH básico no es extremo (es decir, inferior a 13). La reacción entonces se produce muy lentamente, pudiéndose apreciar fácilmente la aparición de pequeños gránulos de MnO_2 de pequeño tamaño flotando en el medio y acumulándose en la parte superior del tubo de ensayo. Incluso parecen apreciarse minúsculas burbujas de oxígeno completamente estáticas, pegadas a las paredes del vidrio. La semirreacción de oxidación implica emisión de O_2 . La reacción requiere tiempo y luz. El mecanismo de reacción es complejo y probablemente conlleve la formación del manganato primero y su posterior dismutación a permanganato y óxido de manganeso (IV)⁴⁷.



El experimento se llevó a cabo a pH en torno a 10. En las imágenes podemos ver la estabilidad relativa del permanganato a este pH, pero también se puede apreciar la proliferación de MnO_2 de color pardo oscuro (que también podrían ser $\text{MnO}(\text{OH})$ por intermedios de Mn^{+3} debido a la complejidad de las reacciones de reducción del permanganato, como se puede apreciar en la introducción de la tesis de D.G. Fleming). Por su cinética no parece muy apropiado para el alumnado.

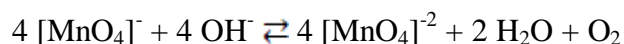


⁴⁷ Fleming, D.G., *The mechanism of permanganate oxidations*, Tesis Doctoral, Universidad de Columbia, 1963, pp. 1-5. <https://open.library.ubc.ca/media/download/pdf/831/1.0061920/1>
Cf. Cotton, F. A., op. cit. p.902.

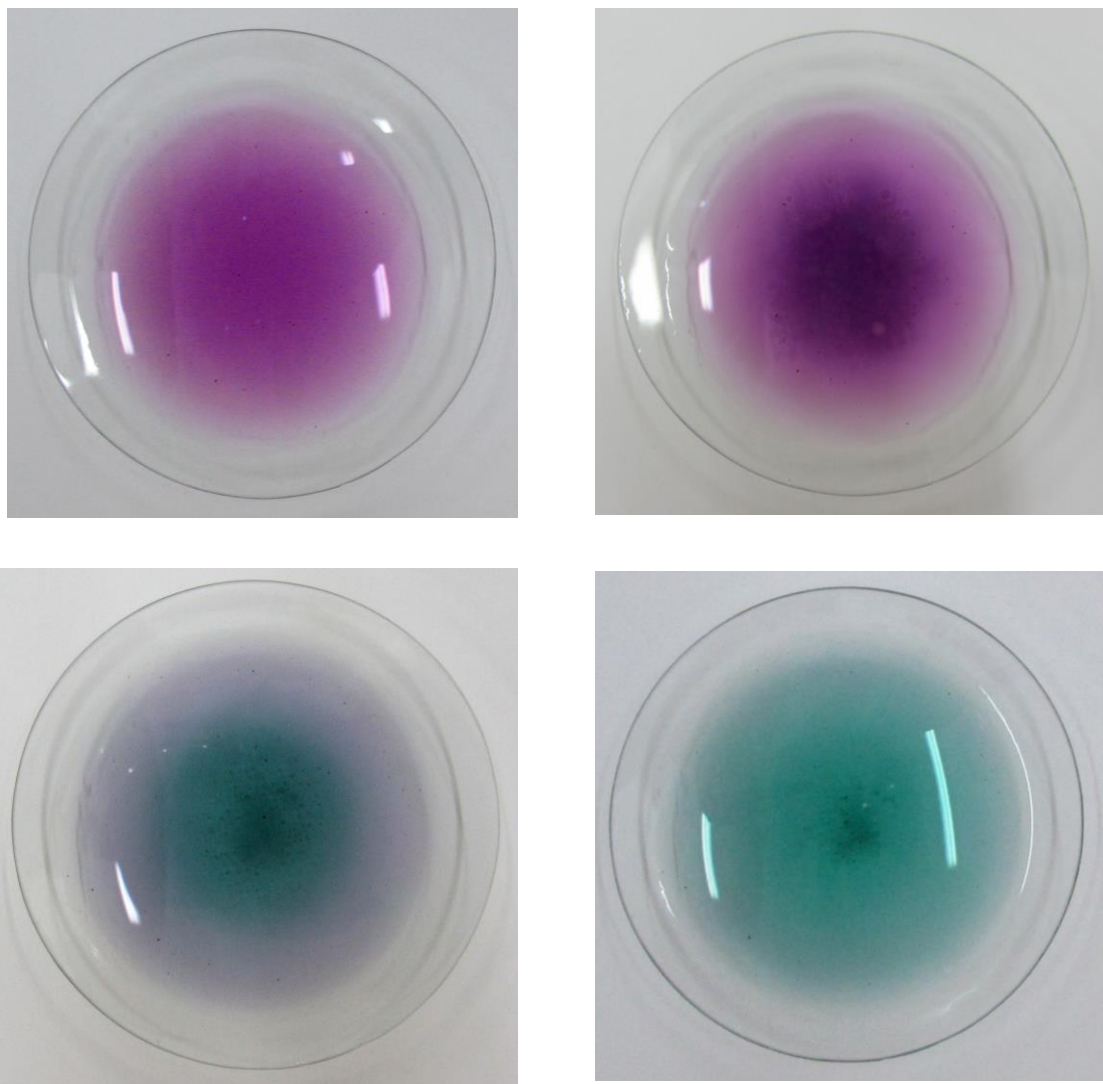


B) pH > 13

La reacción de descomposición del permanganato en disolución acuosa a un pH alcalino extremo se encuentra mejor establecida, dado que el resultado principal de la reducción del $[\text{MnO}_4]^-$ es estable a ese pH. El anión manganato $[\text{MnO}_4]^{2-}$ de color verde aparece lentamente en esas condiciones de basicidad y puede mantenerse estable siempre que las condiciones de pH no cambien. Al igual que antes, la reducción del permanganato de Mn^{+7} a Mn^{+6} se produce junto a la oxidación del O^{-2} del agua a O_2 que se desprende de forma lenta, de acuerdo a la cinética de la reacción⁴⁸.



En este caso he preferido echar parte de la disolución de permanganato en un vidrio de reloj y añadir después en el centro un poco de NaOH en bolitas. De esta manera se puede hacer fácilmente un seguimiento de cómo cambia el color de la reacción al pasar el permanganato violeta a manganato verde.



⁴⁸ Fleming, D.G., op.cit. p. 2.

N) FORMACIÓN DEL ÓXIDO DE MANGANESO (VII)

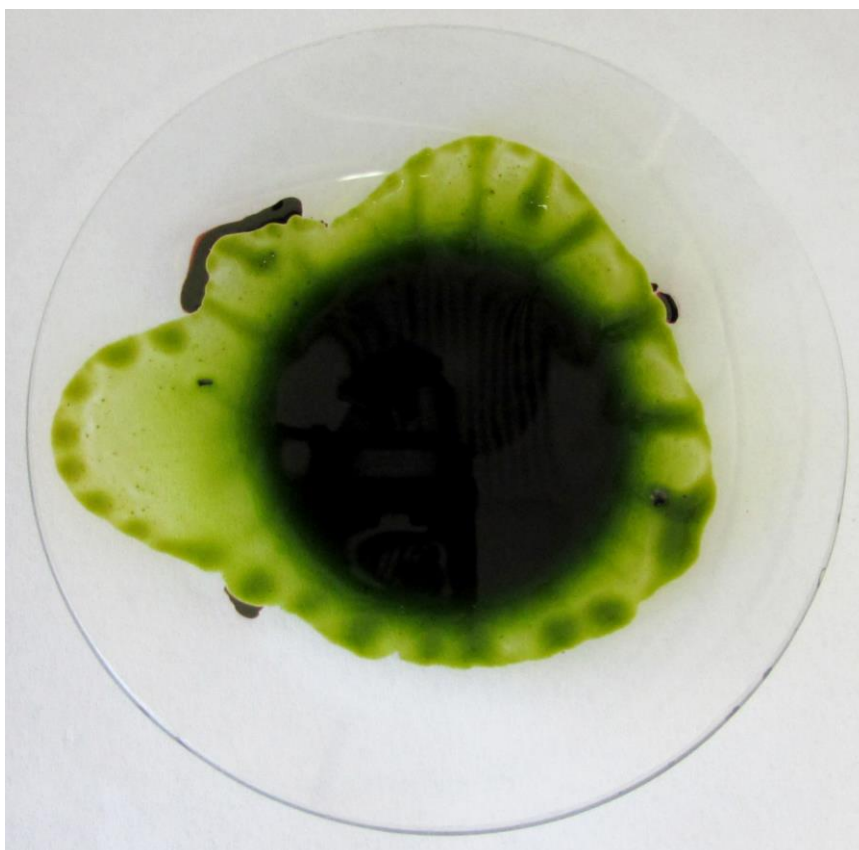
Cuando se añaden pequeñas cantidades de KMnO_4 a ácido sulfúrico concentrado, se forma el Mn_2O_7 que tiene un estado de agregación líquido en estas condiciones y una apariencia curiosa de líquido aceitoso de color verde intenso. La reacción que se produce parece ser la siguiente⁴⁹:



Que acaba formando el óxido⁵⁰:

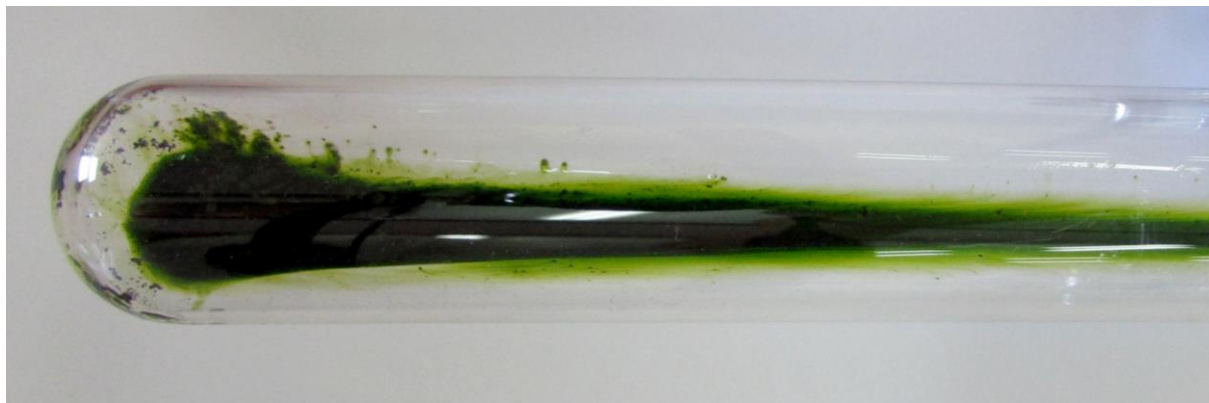


Este Mn_2O_7 es un aceite explosivo (al superar los 55°C) que se puede estabilizar en CCl_4 y que para nada es adecuado para los niveles educativos con los que trabajamos. A pesar de ello su color es precioso con la singularidad de ser rojo al trasluz y verde por reflexión.



⁴⁹ Cotton, F.A., op. cit. p. 903.

⁵⁰ Che, C., *Surface Chemistry and Macroscopic Assembly of Graphene for Application in Energy Storage*, Springer, Heidelberg, 2016, p.6.



CONCLUSIONES

Una vez llevados a cabo todos estos experimentos relacionados con el hidróxido, los óxidos y los aniones del manganeso, considerando la gran variedad de estados de oxidación del metal, se concluye que estamos ante uno de los metales más atractivos para la didáctica de la Química en todos los niveles de las enseñanzas medias. Los derivados de este metal no son muy tóxicos, al contrario de lo que ocurría con los del cromo, donde el Cr(VI) era particularmente peligroso y se debía evitar su uso dentro de lo posible.

La disolución del metal en ácido se produce de forma sencilla, preferentemente en ácidos diluidos o de concentración media, aunque hay que cuidar la pureza del metal de partida pues es fácil la aparición de compuestos de color pardo que en nada recuerdan el tono rosa pálido esperado. Además ese color rosa pálido es tan leve que sólo aparece en las concentraciones más altas, por lo que es más aconsejable que nuestro alumnado lo reconozca en sales de Mn^{+2} en las que los orbitales del manganeso tengan una distorsión semejante a la que provoca la esfera de coordinación del agua en el $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$.

Sí es muy atractivo para cursos como 4º ESO o superiores la cadena de reacciones que lleva al Mn^{+2} a formar $\text{Mn}(\text{OH})_2$ primero por adición de sosa y los diferentes óxidos $\text{MnO}(\text{OH})$, MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 por calentamiento progresivo a diferentes temperaturas. Es muy visual y útil sobre todo en los primeros.

La belleza del hipomanganato con su brillante color azul es adecuada para un 1º de Bachillerato, sobre todo por lo impactante que resulta ver cómo a partir de una mezcla gris de MnO_2 con KNO_3 y sosa aparece un compuesto tan radicalmente distinto en su aspecto. La dismutación posterior del hipomanganato es muy adecuada para el 2º de Bachillerato, así como la misma síntesis del hipomanganato.

Las disoluciones de KMnO_4 por su coloración y por las estelas que dejan cada uno de los cristalitos del permanganato en el agua, tan hermosas como didácticas,

BIBLIOGRAFÍA

- Abdrashitov, Y.M., et al., *The means of production of potassium permanganate through calcium permanganate*, *European Journal of Natural History*, 2014, nº1.
- Bailar, J.C, Moeller T., Kleinberg, J., *Química Básica*, Alhambra, Madrid, 1968.
- Burriel, M. et al., *Química Analítica Cualitativa*, Paraninfo, Madrid, 1991.
- Che, C., *Surface Chemistry and Macroscopic Assembly of Graphene for Application in Energy Storage*, Springer, Heidelberg, 2016.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4ª edición, editorial Wiley, Nueva York, 1981.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa, Méjico, 1990.
- De la Fuente, B., *La pintura mural prehispánica en México, V. II Teotihuacán*, UNAM, México, 2006.
- Doerner, M., *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Reverté, 2005, Barcelona.
- DongEn Zhang, Qing Xie, AiMei Chen, MingYan Wang, XiaoBo Zhang, ShanZhong Li, Ailing Ying, GuiQuan Han, GaoYang Xu & ZhiWei Tong; *Fabrication and characterisation of MnOOH and β -MnO₂ nanorods with rectangular cross-sections*, *Journal of Experimental Nanoscience*, 8:1, 2013.
- Dulski, T.R. *A Manual for the Chemical Analysis of Metals*, American Society for Testing & Materials, Ann Harbor (MI), 1996.
- Fleming, D.G., *The mechanism of permanganate oxidations*, Tesis Doctoral, Universidad de Columbia, 1963.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- Housecroft, C.E., Sharpe, A.L., *Inorganic Chemistry*, Pearson, Segunda Edición, Harlow, 2005.
- Jassem, E.K., Majeed A.M.A., Umran, N.M., *The Effect of Temperature on Structural and optical properties of Manganese Oxide Nanoparticles*, *Journal of Physics: Conference Series*, 1279 (2019) 012004, doi:10.1088/1742-6596/1279/1/012004
- Joshi, P. B., *Experiments in Engineering Chemistry*, I.K.I. Publishing, Nueva Delhi, 2016.
- Kemmitt, R.D.W., Peacock, R.D., *The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium*, Pergamon Press, Exeter, 1973.
- Kohler, T., Armbruster, T., Libowitzky, E., *Hydrogen Bonding and Jahn-Teller Distortion in Groutite, α -MnOOH, and Manganite, γ -MnOOH, and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite*, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 133 (2): pp. 486–500.

- Mattson, B., Anderson M.P., *Microscale Gas Chemistry, University of Creighton, Web Edition* , 2017.
- Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, Nueva York, 2003.
- Steele, D., *Química de los elementos metálicos*, Alhambra, Madrid, 1971.
- Stern, K.H., *High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions*, CRC Pres, Boca Raton, 2001.