

Cet oxyde traité par l'acide chlorhydrique forme 3 équivalents de protochlorure de manganèse, et dégage 1 équivalent de chlore :  $Mn^2O^3 + 4ClH = 4HO + 3ClMn + Cl$ .

**Bioxyde ou peroxyde de manganèse.**  $MnO^2$ .

Équiv. = 43,57.

Ce corps est le plus important de tous les oxydes de manganèse.

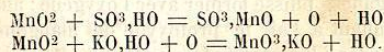
Le peroxyde de manganèse est abondamment répandu dans la nature, tantôt sous la forme de cristaux prismatiques très-nets et d'un gris d'acier, tantôt en masses cristallines et radiées : on lui donne, en minéralogie, le nom de *pyrolusite*. Il est ordinairement mélangé avec du sesquioxyde de manganèse hydraté, ainsi qu'avec du peroxyde de fer, du carbonate de chaux, du carbonate de baryte et de la silice.

On le rencontre principalement dans les terrains primitifs et intermédiaires.

Saint-Dié, Romanèche près Mâcon, Thiviez, la Saxe, la Bohême, fournissent de grandes quantités de peroxyde de manganèse. L'oxyde de manganèse de Romanèche contient une quantité considérable de baryte qui paraît être en combinaison avec le peroxyde de manganèse jouant le rôle d'un acide faible.

**Propriétés.** — Le peroxyde de manganèse est décomposable par la chaleur et laisse dégager le tiers de l'oxygène qu'il contient, en passant à l'état d'oxyde rouge de manganèse :  $3MnO^2 = Mn^2O^3 + O^2$ . Un kilogramme de peroxyde de manganèse supposé pur peut fournir environ 69 litres d'oxygène.

Le bioxyde de manganèse a été placé dans cette classe particulière de composés désignés sous le nom d'*oxydes singuliers*, c'est-à-dire qui ne se comportent ni comme base ni comme acide. Leur enlève-t-on un équivalent d'oxygène, on en fait des bases puissantes ; vient-on, au contraire, à leur ajouter un équivalent de ce gaz, on les transforme en de véritables acides : c'est ce qu'expriment les réactions suivantes :



Cependant l'existence bien constatée de composés tels que :  $MnO, MnO^2, BaO, MnO^2, CaO, MnO^2$ , doit faire considérer le bioxyde de manganèse comme un acide faible, qui pourrait prendre le nom d'acide manganeux.

L'acide chlorhydrique décompose le peroxyde de manganèse et forme du protochlorure de manganèse et du chlore :  $MnO^2 + 2ClH = 2HO + ClMn + Cl$ . C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du chlore.

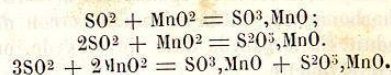
L'acide sulfurique concentré est sans action à froid sur le per-

oxyde de manganèse ; mais sous l'influence de la chaleur, il en dégage la moitié de l'oxygène qu'il contient et forme du sulfate de protoxyde de manganèse :  $MnO^2 + SO^3,HO = SO^3,MnO + HO + O$ .

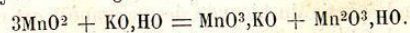
L'acide azotique n'attaque pas le peroxyde de manganèse.

Une dissolution d'acide oxalique est décomposée par le peroxyde de manganèse sous l'influence de la chaleur ; on obtient de l'oxalate de protoxyde de manganèse et un dégagement d'acide carbonique. Un équivalent de peroxyde produit 4 volumes ou 2 équivalents d'acide carbonique ; en effet l'acide oxalique ayant pour formule  $C^2O^6,6HO$ , on peut représenter ainsi la réaction :  $2(C^2O^6,6HO) + 2MnO^2 = C^2O^6,2MnO + 4CO^2 + 12HO$ .

L'acide sulfureux forme avec le peroxyde de manganèse un mélange d'hyposulfate et de sulfate de protoxyde de manganèse :



La potasse et la soude chauffées à l'abri de l'air avec le peroxyde de manganèse le dédoublent en acide manganique et en hydrate de sesquioxyde de manganèse (Mitscherlich) :



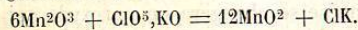
Le peroxyde de manganèse chauffé avec de la potasse en présence de l'air ou d'un corps oxydant, se transforme complètement en manganate de potasse :  $MnO^2 + O + KO,HO = MnO^3,KO + HO$ .

Cet oxyde se dissout dans le verre et dans le borax, et les colore en un beau violet foncé.

On le distingue facilement du sesquioxyde ; en effet ce dernier oxyde n'est attaqué que très-difficilement par l'acide sulfurique concentré qui dissout au contraire avec rapidité le peroxyde de manganèse. En outre, le peroxyde de manganèse donne par la trituration une poudre d'un gris très-foncé, tandis que celle du sesquioxyde est brune.

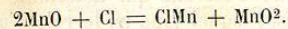
**Préparation.** — On peut obtenir le bioxyde de manganèse par divers procédés.

1° En chauffant avec du chlorate de potasse l'un des autres oxydes de manganèse, et particulièrement le sesquioxyde :



Une température trop élevée changerait le peroxyde en oxyde rouge.

2° En traitant l'hydrate ou le carbonate de protoxyde de manganèse, en suspension dans l'eau, par un excès de chlore :



Le peroxyde de manganèse préparé par cette méthode constitue



un hydrate pulvérulent, qui a pour formule  $MnO^2,HO$  (Berthier).

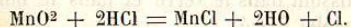
3° En calcinant à une douce chaleur l'azotate de protoxyde de manganèse; il se dégage de l'acide hypoazotique, et il reste du bioxyde de manganèse. On reprend la masse calcinée par l'acide azotique qui n'attaque pas le peroxyde de manganèse, mais qui dissout les autres oxydes du manganèse qui auraient pu se former, ainsi que les autres bases, chaux, baryte, oxyde de fer, qui se seraient trouvées comme impuretés dans l'azotate employé.

**Usages.** — Le bioxyde de manganèse sert pour la préparation de l'oxygène. Il est employé dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer en faisant passer celui-ci à l'état de peroxyde; il décolore également les verres noircis par des matières charbonneuses. De là le nom de *savon des verriers*, donné à ce produit. En forçant la dose de bioxyde, on donnerait au verre une teinte violette.

On peut rendre siccatives les huiles servant à délayer les couleurs en les faisant chauffer avec du bioxyde de manganèse, qui leur cède de l'oxygène.

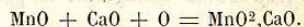
La plus grande partie du bioxyde de manganèse est employée à la préparation du chlore, destiné à la fabrication des hypochlorites décolorants.

Nous avons vu que la réaction qui donne naissance au chlore est la suivante :



Remarquons qu'en opérant ainsi, on n'utilise même théoriquement que la moitié du chlore de l'acide chlorhydrique; pratiquement la perte est bien plus grande. De plus, le manganèse est entièrement perdu, car le chlorure de manganèse est jeté dans les rivières, ce qui suscite les plaintes des riverains.

M. Weldon s'est proposé de régénérer le manganèse. Pour cela il décompose le chlorure de manganèse par de la chaux hydratée, de façon à former du chlorure de calcium et du protoxyde de manganèse hydraté qui se précipite. Si on ajoute un léger excès de chaux, puis qu'on fasse passer un courant d'air dans la liqueur chauffée à 60 ou 80°, il y aura absorption d'oxygène, et le protoxyde de manganèse se changera en peroxyde qui se combinera avec la chaux en excès :



La présence de cette chaux en excès est tout à fait nécessaire au succès de l'opération; c'est elle qui détermine la formation du bioxyde de manganèse, lequel joue ici le rôle d'acide.

M. Weldon a même pu obtenir, en opérant ainsi le composé :  $(MnO^2)^{3/2}, CaO$ .

Le produit  $MnO^2, CaO$ , traité par l'acide chlorhydrique, donne une quantité de chlore égale à celle qu'avait dégagée le bioxyde de manganèse primitivement employé.

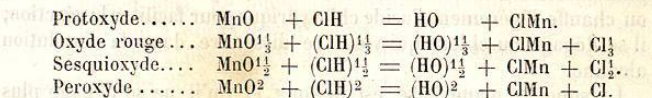
Le procédé Weldon est très-usité en Angleterre. Dans certaines usines françaises où cette méthode n'est pas encore appliquée; on utilise les résidus de chlorure de manganèse en les traitant par de la chaux. Il se précipite du protoxyde de manganèse qu'on lave et qu'on livre aux usines où se fabrique le ferro-manganèse, très-employé aujourd'hui pour la production de l'acier.

Un autre procédé, celui de M. Deacon, supprime complètement le bioxyde de manganèse dans la préparation du chlore. Dans ce procédé, on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique gazeux et d'air dans des tuyaux contenant plusieurs millions de billes d'argile, préalablement imbibées de sulfate de cuivre, maintenus à la température de 400° environ. Dans ces conditions l'oxygène décompose l'acide chlorhydrique en proportion considérable; il sort donc de l'appareil un mélange de vapeur d'eau, de chlore et d'acide chlorhydrique non décomposé. Ce mélange traverse des colonnes contenant de l'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique; le chlore se dessèche en passant sur du chlorure de calcium et se rend directement dans les chambres à chlorure de chaux.

#### Essais des oxydes de manganèse.

Ces essais ont pour but de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rappeler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse :



Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse donnent, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qui se trouve en plus de l'oxygène du protoxyde; ainsi le protoxyde de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau; l'oxyde rouge dégage  $1/3$  d'équivalent de chlore; le sesquioxyde en produit  $1/2$  équivalent, et le peroxyde de manganèse en donne 1 équivalent.

Les manganèses du commerce n'ayant de valeur que par le chlore



qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode que l'on doit à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur pris sous le poids de 3gr,98 donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de 0<sup>m</sup>,76, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse 3gr,98 que l'on introduit dans un petit ballon, qui porte un long tube venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon à long col (fig. 39); on

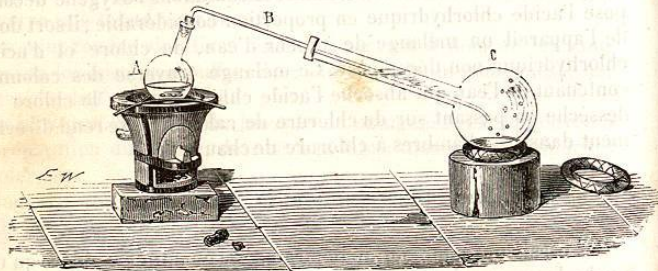


Fig. 39.

verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré qui ne doit pas contenir d'acide sulfureux, on bouche immédiatement le ballon avec un bouchon qui s'adapte au tube et on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la dissolution alcaline.

Lorsque le manganèse est dissous et qu'il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'opération; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre; on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré par une méthode qui a été décrite en traitant de la chlorométrie.

Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 pour 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 20 pour 100 de matières étrangères. On dit alors qu'il marque 80 degrés.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70 degrés chlorométriques.

L'essai d'un manganèse doit faire connaître une autre donnée très-importante pour le fabricant : en effet, les manganèses du commerce sont souvent mélangés à du sesquioxyde de fer, à des carbonates de chaux, de baryte, etc., qui saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum. Dans l'essai complet d'un manganèse, il faut donc déterminer non-seulement la quantité de chlore qu'il peut dégager, mais encore la proportion d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers, on peut traiter le manganèse par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très-simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie*.

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode dont nous allons donner le principe, en suivant les indications de Gay-Lussac.

On traite 3gr,98 du peroxyde de manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre de l'oxyde par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On apprécie cet excès d'acide chlorhydrique en versant dans la liqueur une dissolution titrée de carbonate de soude; il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique en excès; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de dissolution titrée de carbonate de soude qui a été nécessaire pour saturer l'acide fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui était libre; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employé. Le reste représente la quantité d'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre de l'oxyde ayant été déterminé par une expérience préalable, on connaît la quantité d'acide chlorhydrique qui a été employée pour attaquer le peroxyde de manganèse; le reste représente donc la quantité d'acide chlorhydrique consommée par les corps étrangers contenus dans l'oxyde. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction.



### Combinaisons acides du manganèse avec l'oxygène.

On connaissait depuis longtemps un composé qui se produit lorsqu'on fait fondre de la potasse avec du peroxyde de manganèse et du nitre; on savait que ce corps communique à l'eau une teinte verte, et que sous l'influence d'une grande quantité de ce liquide, la couleur passe du vert au violet et ensuite au rouge; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *caméléon minéral*.

MM. Chevillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contient un acide particulier, l'acide manganique: plus tard Mitscherlich étudia de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxyde de manganèse; il mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et fit connaître leur composition ainsi que leurs principales propriétés.

#### Acide manganique. $MnO^3$ .

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine au contact de l'air ou en présence d'un corps oxydant du peroxyde de manganèse avec de la potasse. On forme ainsi du manganate de potasse qui a pour formule:  $MnO^3, KO$ .

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'acide manganique isolé; quand on traite un manganate par un acide, l'acide manganique se décompose immédiatement.

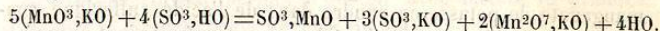
Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit de la calcination au contact de l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène, d'un mélange de poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qu'on peut dessécher ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine déglourdie.

Le manganate de potasse est d'une grande instabilité: il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesquioxyde de manganèse: toutes les matières organiques le détruisent; aussi sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier. Un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Soumis à une température rouge, il se décompose en oxygène, en sesquioxyde de manganèse et en potasse:  $2(MnO^3, KO) = 2KO + Mn^2O^3 + O^3$ .

Le manganate de potasse en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse qui est rouge, et laisse déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse: dans cette décomposition, 2 équivalents de potasse deviennent libres:  $3(MnO^3, KO) + 3HO = Mn^2O^7, KO + MnO^2, HO + 2(KO, HO)$ .

Cette réaction explique le changement de teinte du caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très-faible, l'acide carbonique, par exemple, fait passer au rouge la teinte verte du manganate; il se forme du permanganate de potasse qui est rouge, et un sel de protoxyde de manganèse:



Les acides sulfureux, phosphoreux transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse en d'un sel de protoxyde de manganèse:  $MnO^3, KO + 2SO^2 = SO^3, KO + SO^3, MnO$ .

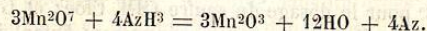
Le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le chromate de potasse, et dans les manganates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3:1 (Mitscherlich).

#### Acide permanganique. $Mn^2O^7$ .

L'acide permanganique est un liquide épais, d'un noir verdâtre, à reflets métalliques, qui paraît pouvoir se solidifier. Il est très-avide d'eau. Sa dissolution est violette; elle se conserve assez bien lorsqu'elle est étendue et à l'abri de toutes poussières.

Lorsqu'on chauffe l'acide permanganique vers 65°, il détone; mais si l'on chauffe modérément, une partie de l'acide se volatilise en produisant des vapeurs violettes. Les matières organiques, telles que le sucre, le papier, etc., en opèrent la décomposition. L'oxygène, l'azote, le chlore, sont sans action sur lui; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxydation, le décomposent rapidement.

En présence de l'ammoniaque, l'acide permanganique est décomposé et donne de l'eau, de l'azote et du sesquioxyde de manganèse:



Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau, dont la dissolution est d'un beau rouge; ces sels sont isomorphes avec les perchlorates.

L'acide permanganique est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré.

**Préparation.** — On obtient l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide sulfurique étendu et froid.

Pour préparer le permanganate de baryte, on peut: 1° calciner de l'azotate de baryte avec du peroxyde de manganèse; 2° traiter une dissolution chaude de permanganate de potasse

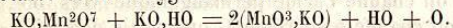


par de l'azotate d'argent; il se forme de l'azotate de potasse, et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude, et décomposé par le chlorure de baryum qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble.

M. Aschoff prépare l'acide permanganique en faisant tomber du permanganate de potasse en poudre dans de l'acide sulfurique concentré et refroidi à  $-20^{\circ}$ . L'acide permanganique vient nager à la surface du liquide.

**Permanganate de potasse.** — Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide; sa dissolution est d'un très-beau rouge, tirant sur le violet; il se décompose dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesquioxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit avec le phosphore et le soufre des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution du permanganate de potasse, la liqueur, de rose qu'elle était, passe au vert-émeraude; il s'est formé, dans cette circonstance, du manganate de potasse et de l'oxygène est devenu libre :



La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1<sup>o</sup> pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution de permanganate de potasse; 2<sup>o</sup> pour distinguer les sels de fer au minimum des sels au maximum, qui ne décolorent pas le permanganate, et pour doser le fer (M. Margueritte) 3<sup>o</sup> pour le dosage du soufre (MM. Cloëz et Guignet).

M. Tessié du Mothay a proposé récemment l'emploi du permanganate de potasse pour le blanchiment du lin et du chanvre : les toiles sont plongées pendant vingt minutes dans une dissolution faible de ce sel additionnée de sulfate de magnésie, puis exposées à l'air. Le permanganate de potasse oxyde la matière organique colorée de ces toiles, qui de violettes deviennent jaunes, en étant ramené lui-même à l'état d'oxyde; en même temps il s'est formé du sulfate de potasse et de magnésie. Un lavage dans une solution faible d'acide sulfureux, puis à l'eau pure, enlève l'oxyde de manganèse et la magnésie, et laisse les toiles parfaitement blanches.

**Préparation.** — Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action

d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mélange intimement 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 parties et demie de chlorate de potasse; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau, et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos, et filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose, au bout d'un certain temps, de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse doit être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur (MM. Wöhler et Grégory).

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

#### Caractères distinctifs des sels de protoxyde de manganèse.

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose.

**Potasse.** — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir; le chlore opère ce changement avec rapidité.

**Soude.** — Même réaction.

**Ammoniaque.** — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

**Carbonate de soude ou de potasse.** — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

**Carbonate d'ammoniaque.** — Même réaction.

**Phosphates alcalins.** — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

**Acide oxalique ou oxalates.** — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées; si elles contiennent du chlorhydrate



un hydrate pulvérulent, qui a pour formule  $\text{MnO}^2, \text{HO}$  (Berthier).

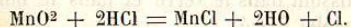
3° En calcinant à une douce chaleur l'azotate de protoxyde de manganèse; il se dégage de l'acide hypoazotique, et il reste du bioxyde de manganèse. On reprend la masse calcinée par l'acide azotique qui n'attaque pas le peroxyde de manganèse, mais qui dissout les autres oxydes du manganèse qui auraient pu se former, ainsi que les autres bases, chaux, baryte, oxyde de fer, qui se seraient trouvées comme impuretés dans l'azotate employé.

**Usages.** — Le bioxyde de manganèse sert pour la préparation de l'oxygène. Il est employé dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer en faisant passer celui-ci à l'état de peroxyde; il décolore également les verres noircis par des matières charbonneuses. De là le nom de *savon des verriers*, donné à ce produit. En forçant la dose de bioxyde, on donnerait au verre une teinte violette.

On peut rendre siccatives les huiles servant à délayer les couleurs en les faisant chauffer avec du bioxyde de manganèse, qui leur cède de l'oxygène.

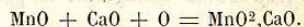
La plus grande partie du bioxyde de manganèse est employée à la préparation du chlore, destiné à la fabrication des hypochlorites décolorants.

Nous avons vu que la réaction qui donne naissance au chlore est la suivante :



Remarquons qu'en opérant ainsi, on n'utilise même théoriquement que la moitié du chlore de l'acide chlorhydrique; pratiquement la perte est bien plus grande. De plus, le manganèse est entièrement perdu, car le chlorure de manganèse est jeté dans les rivières, ce qui suscite les plaintes des riverains.

M. Weldon s'est proposé de régénérer le manganèse. Pour cela il décompose le chlorure de manganèse par de la chaux hydratée, de façon à former du chlorure de calcium et du protoxyde de manganèse hydraté qui se précipite. Si on ajoute un léger excès de chaux, puis qu'on fasse passer un courant d'air dans la liqueur chauffée à 60 ou 80°, il y aura absorption d'oxygène, et le protoxyde de manganèse se changera en peroxyde qui se combinera avec la chaux en excès :



La présence de cette chaux en excès est tout à fait nécessaire au succès de l'opération; c'est elle qui détermine la formation du bioxyde de manganèse, lequel joue ici le rôle d'acide.

M. Weldon a même pu obtenir, en opérant ainsi le composé :  $(\text{MnO}^2)^{3/2}, \text{CaO}$ .

Le produit  $\text{MnO}^2, \text{CaO}$ , traité par l'acide chlorhydrique, donne une quantité de chlore égale à celle qu'avait dégagée le bioxyde de manganèse primitivement employé.

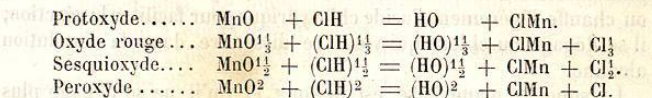
Le procédé Weldon est très-usité en Angleterre. Dans certaines usines françaises où cette méthode n'est pas encore appliquée; on utilise les résidus de chlorure de manganèse en les traitant par de la chaux. Il se précipite du protoxyde de manganèse qu'on lave et qu'on livre aux usines où se fabrique le ferro-manganèse, très-employé aujourd'hui pour la production de l'acier.

Un autre procédé, celui de M. Deacon, supprime complètement le bioxyde de manganèse dans la préparation du chlore. Dans ce procédé, on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique gazeux et d'air dans des tuyaux contenant plusieurs millions de billes d'argile, préalablement imbibées de sulfate de cuivre, maintenus à la température de 400° environ. Dans ces conditions l'oxygène décompose l'acide chlorhydrique en proportion considérable; il sort donc de l'appareil un mélange de vapeur d'eau, de chlore et d'acide chlorhydrique non décomposé. Ce mélange traverse des colonnes contenant de l'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique; le chlore se dessèche en passant sur du chlorure de calcium et se rend directement dans les chambres à chlorure de chaux.

#### Essais des oxydes de manganèse.

Ces essais ont pour but de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour faire comprendre le principe de cette analyse, il est utile de rappeler ici l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les différents oxydes de manganèse :



Ces formules démontrent que les oxydes de manganèse donnent, quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, une proportion de chlore qui est représentée exactement par la quantité d'oxygène qui se trouve en plus de l'oxygène du protoxyde; ainsi le protoxyde de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, ne produit que du chlorure de manganèse et de l'eau; l'oxyde rouge dégage 1/3 d'équivalent de chlore; le sesquioxyde en produit 1/2 équivalent, et le peroxyde de manganèse en donne 1 équivalent.

Les manganèses du commerce n'ayant de valeur que par le chlore



qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique, on comprend que l'essai d'un manganèse puisse se faire en appréciant la quantité de chlore qu'il dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

C'est sur ce principe qu'est fondée l'analyse des manganèses, par la méthode que l'on doit à Gay-Lussac.

L'expérience directe a démontré que du peroxyde de manganèse pur pris sous le poids de 3<sup>gr</sup>,98 donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de 0<sup>m</sup>,76, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse 3<sup>gr</sup>,98 que l'on introduit dans un petit ballon, qui porte un long tube venant se rendre dans une dissolution étendue de potasse placée dans un ballon à long col (fig. 39); on

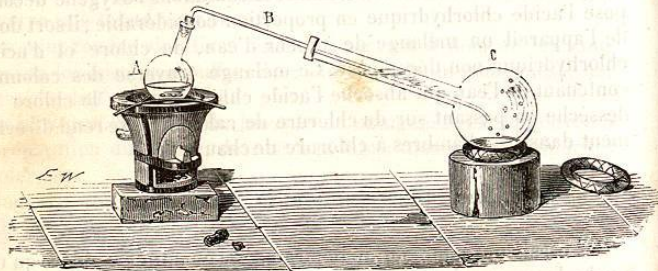


Fig. 39.

verse sur le manganèse 25 ou 30 grammes d'acide chlorhydrique concentré qui ne doit pas contenir d'acide sulfureux, on bouche immédiatement le ballon avec un bouchon qui s'adapte au tube et on chauffe légèrement l'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction; il se dégage du chlore qui vient se dissoudre dans la dissolution alcaline.

Lorsque le manganèse est dissous et qu'il ne se dégage plus de chlore, on arrête l'opération; la liqueur alcaline chlorée est mêlée à une quantité d'eau telle que son volume représente un litre; on l'analyse ensuite au moyen de l'acide arsénieux titré par une méthode qui a été décrite en traitant de la chlorométrie.

Si l'analyse démontre que cette dissolution contient, par exemple, 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse soumis à l'expérience était formé de 80 pour 100 de peroxyde de manganèse pur, et de 20 pour 100 de matières étrangères. On dit alors qu'il marque 80 degrés.

Les manganèses que l'on trouve en général dans le commerce marquent de 65 à 70 degrés chlorométriques.

L'essai d'un manganèse doit faire connaître une autre donnée très-importante pour le fabricant : en effet, les manganèses du commerce sont souvent mélangés à du sesquioxyde de fer, à des carbonates de chaux, de baryte, etc., qui saturent une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui se trouve ainsi consommée inutilement pour produire des chlorures de fer, de calcium, de baryum. Dans l'essai complet d'un manganèse, il faut donc déterminer non-seulement la quantité de chlore qu'il peut dégager, mais encore la proportion d'acide chlorhydrique qui est consommée par les corps étrangers.

Pour apprécier d'une manière approximative la quantité d'oxydes ou de carbonates étrangers, on peut traiter le manganèse par une dissolution titrée d'acide chlorhydrique, qui est assez étendue pour dissoudre les corps étrangers sans attaquer le peroxyde de manganèse. L'opération est très-simple et se fait d'après les principes posés à l'article *Alcalimétrie*.

Cette détermination peut encore être faite par une autre méthode dont nous allons donner le principe, en suivant les indications de Gay-Lussac.

On traite 3<sup>gr</sup>,98 du peroxyde de manganèse à essayer par un grand excès d'acide chlorhydrique, soit 25 centimètres cubes, et on détermine le titre de l'oxyde par le procédé ordinaire. Il reste en dissolution du chlorure de manganèse et un excès d'acide chlorhydrique.

On apprécie cet excès d'acide chlorhydrique en versant dans la liqueur une dissolution titrée de carbonate de soude; il se forme du carbonate de manganèse qui se redissout tant que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique en excès; la saturation est opérée lorsque le précipité de carbonate de manganèse ne se redissout plus. Le volume de dissolution titrée de carbonate de soude qui a été nécessaire pour saturer l'acide fait connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui était libre; on la retranche donc des 25 centilitres d'acide employé. Le reste représente la quantité d'acide chlorhydrique qui a servi à attaquer le peroxyde de manganèse et à dissoudre les corps étrangers. Le titre de l'oxyde ayant été déterminé par une expérience préalable, on connaît la quantité d'acide chlorhydrique qui a été employée pour attaquer le peroxyde de manganèse; le reste représente donc la quantité d'acide chlorhydrique consommée par les corps étrangers contenus dans l'oxyde. On néglige dans cette analyse la faible quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage avec le chlore pendant la réaction.



### Combinaisons acides du manganèse avec l'oxygène.

On connaissait depuis longtemps un composé qui se produit lorsqu'on fait fondre de la potasse avec du peroxyde de manganèse et du nitre; on savait que ce corps communique à l'eau une teinte verte, et que sous l'influence d'une grande quantité de ce liquide, la couleur passe du vert au violet et ensuite au rouge; cette propriété singulière lui avait fait donner le nom de *caméléon minéral*.

MM. Cheillot et Edwards reconnurent la véritable nature de ce corps et démontrèrent qu'il contient un acide particulier, l'acide manganique: plus tard Mitscherlich étudia de la manière la plus complète l'action des alcalis sur le peroxyde de manganèse; il mit hors de doute l'existence de deux acides du manganèse et fit connaître leur composition ainsi que leurs principales propriétés.

#### Acide manganique. $MnO^3$ .

L'acide manganique prend naissance lorsqu'on calcine au contact de l'air ou en présence d'un corps oxydant du peroxyde de manganèse avec de la potasse. On forme ainsi du manganate de potasse qui a pour formule:  $MnO^3, KO$ .

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'acide manganique isolé; quand on traite un manganate par un acide, l'acide manganique se décompose immédiatement.

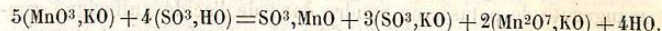
Lorsqu'on dissout dans une petite quantité d'eau le produit de la calcination au contact de l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène, d'un mélange de poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse et qu'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux verts de manganate de potasse qu'on peut dessécher ensuite sur une brique ou sur une plaque de porcelaine déglourdie.

Le manganate de potasse est d'une grande instabilité: il cède facilement une partie de son oxygène à un grand nombre de corps, et tend à se décomposer en potasse et en sesquioxyde de manganèse: toutes les matières organiques le détruisent; aussi sa dissolution ne doit jamais être filtrée sur du papier. Un excès de potasse donne de la stabilité à ce sel. Soumis à une température rouge, il se décompose en oxygène, en sesquioxyde de manganèse et en potasse:  $2(MnO^3, KO) = 2KO + Mn^2O^3 + O^3$ .

Le manganate de potasse en présence d'une grande quantité d'eau, se transforme en permanganate de potasse qui est rouge, et laisse déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse: dans cette décomposition, 2 équivalents de potasse deviennent libres:  $3(MnO^3, KO) + 3HO = Mn^2O^7, KO + MnO^2, HO + 2(KO, HO)$ .

Cette réaction explique le changement de teinte du caméléon minéral, lorsqu'on étend d'eau sa dissolution.

Un acide même très-faible, l'acide carbonique, par exemple, fait passer au rouge la teinte verte du manganate; il se forme du permanganate de potasse qui est rouge, et un sel de protoxyde de manganèse:



Les acides sulfureux, phosphoreux transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse en d'un sel de protoxyde de manganèse:  $MnO^3, KO + 2SO^2 = SO^3, KO + SO^3, MnO$ .

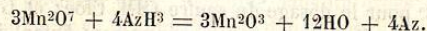
Le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate, le séléniate, le chromate de potasse, et dans les manganates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3:1 (Mitscherlich).

#### Acide permanganique. $Mn^2O^7$ .

L'acide permanganique est un liquide épais, d'un noir verdâtre, à reflets métalliques, qui paraît pouvoir se solidifier. Il est très-avide d'eau. Sa dissolution est violette; elle se conserve assez bien lorsqu'elle est étendue et à l'abri de toutes poussières.

Lorsqu'on chauffe l'acide permanganique vers 65°, il détone; mais si l'on chauffe modérément, une partie de l'acide se volatilise en produisant des vapeurs violettes. Les matières organiques, telles que le sucre, le papier, etc., en opèrent la décomposition. L'oxygène, l'azote, le chlore, sont sans action sur lui; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, les acides au minimum d'oxydation, le décomposent rapidement.

En présence de l'ammoniaque, l'acide permanganique est décomposé et donne de l'eau, de l'azote et du sesquioxyde de manganèse:



Cet acide forme avec les bases alcalines des sels solubles dans l'eau, dont la dissolution est d'un beau rouge; ces sels sont isomorphes avec les perchlorates.

L'acide permanganique est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré.

**Préparation.** — On obtient l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide sulfurique étendu et froid.

Pour préparer le permanganate de baryte, on peut: 1° calciner de l'azotate de baryte avec du peroxyde de manganèse; 2° traiter une dissolution chaude de permanganate de potasse

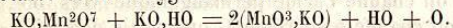


par de l'azotate d'argent; il se forme de l'azotate de potasse, et du permanganate d'argent qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se dépose en cristaux; ce dernier sel est redissous dans l'eau chaude, et décomposé par le chlorure de baryum qui produit du chlorure d'argent insoluble et du permanganate de baryte soluble.

M. Aschoff prépare l'acide permanganique en faisant tomber du permanganate de potasse en poudre dans de l'acide sulfurique concentré et refroidi à  $-20^{\circ}$ . L'acide permanganique vient nager à la surface du liquide.

**Permanganate de potasse.** — Le permanganate de potasse peut être obtenu en cristaux volumineux de la plus grande régularité; il est soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide; sa dissolution est d'un très-beau rouge, tirant sur le violet; il se décompose dans les mêmes circonstances que l'acide permanganique, en sesquioxyde de manganèse, en potasse et en oxygène. Il produit avec le phosphore et le soufre des mélanges qui détonent par le choc ou par la chaleur.

Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution du permanganate de potasse, la liqueur, de rose qu'elle était, passe au vert-émeraude; il s'est formé, dans cette circonstance, du manganate de potasse et de l'oxygène est devenu libre :



La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1<sup>o</sup> pour reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique; ces composés, de même que l'acide sulfureux, décolorent promptement la dissolution de permanganate de potasse; 2<sup>o</sup> pour distinguer les sels de fer au minimum des sels au maximum, qui ne décolorent pas le permanganate, et pour doser le fer (M. Margueritte) 3<sup>o</sup> pour le dosage du soufre (MM. Cloëz et Guignet).

M. Tessié du Mothay a proposé récemment l'emploi du permanganate de potasse pour le blanchiment du lin et du chanvre : les toiles sont plongées pendant vingt minutes dans une dissolution faible de ce sel additionnée de sulfate de magnésie, puis exposées à l'air. Le permanganate de potasse oxyde la matière organique colorée de ces toiles, qui de violettes deviennent jaunes, en étant ramené lui-même à l'état d'oxyde; en même temps il s'est formé du sulfate de potasse et de magnésie. Un lavage dans une solution faible d'acide sulfureux, puis à l'eau pure, enlève l'oxyde de manganèse et la magnésie, et laisse les toiles parfaitement blanches.

**Préparation.** — Le permanganate de potasse prend naissance toutes les fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action

d'un corps oxydant, tel que le nitre, le chlorate de potasse, etc. On peut le préparer en faisant passer un courant d'oxygène sur du manganate de potasse placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge sombre.

Le procédé suivant permet d'obtenir avec facilité de grandes quantités de permanganate de potasse pur.

On mélange intimement 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 parties et demie de chlorate de potasse; on ajoute au mélange 5 parties de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau; on fait sécher la masse qu'on pulvérise de nouveau, et qu'on maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre.

La masse refroidie est traitée à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, et la dissolution ainsi obtenue est abandonnée au repos, et filtrée sur du verre pilé. Il ne reste plus qu'à la concentrer suffisamment pour qu'elle dépose, au bout d'un certain temps, de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration du permanganate de potasse doit être opérée à une température aussi basse que possible pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur (MM. Wöhler et Grégory).

L'acide permanganique peut former avec la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont colorés en rouge et qui présentent une certaine analogie avec le permanganate de potasse.

Tous ces sels peuvent être obtenus en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques.

#### Caractères distinctifs des sels de protoxyde de manganèse.

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose.

**Potasse.** — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse, en partie soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; ce précipité exposé à l'air devient brun et ensuite noir; le chlore opère ce changement avec rapidité.

**Soude.** — Même réaction.

**Ammoniaque.** — Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Si la dissolution est très-acide, il ne se fait pas de précipité, mais la liqueur brunit bientôt au contact de l'air, et laisse déposer un oxyde brun.

**Carbonate de soude ou de potasse.** — Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse, inaltérable à l'air; peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

**Carbonate d'ammoniaque.** — Même réaction.

**Phosphates alcalins.** — Précipité blanc, inaltérable à l'air.

**Acide oxalique ou oxalates.** — Précipité blanc, cristallin, si les liqueurs sont concentrées; si elles contiennent du chlorhydrate