le poids. La liqueur est mêlée à un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et traitée ensuite par l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux ; ce sel est lavé et calciné avec un excès d'acide sulfurique ; le poids du sulfate de chaux donne la quantité de chaux contenue dans le calcaire. Enfin, pour doser la magnésie, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque ; la magnésie se précipite à l'état de carbonate ; ce sel est lavé et pesé après calcination ; le résidu de cette calcination est de la magnésie pure.

(*) MANGANÈSE (Mn = 344,68).

En 1774, Schèele démontra que la substance que l'on nommait alors *magnésie noire* contenait une terre nouvelle (un oxyde nouveau); plus tard, Gahn retira de cette terre un métal qui a été appelé successivement *magnésium, manganésium,* et enfin *manganèse.*

Propriétés. — Le manganèse est solide, dur, cassant, fixe et très-réfractaire ; sa couleur est grisâtre; il ressemble à de la fonte blanche. Il a un faible éclat métallique, et se laisse attaquer par la lime ; sa densité est à peu près 8. Il a beaucoup d'affinité pour l'oxygène ; il s'oxyde à l'air, en se recouvrant d'une rouille brune qui finit par se transformer en une poudre noire; il décompose l'eau à la température ordinaire, en produisant un dégagement d'hydrogène qui devient beaucoup plus abondant à la température de 100° ; lorsqu'on le manie entre les doigts humides, il exhale une odeur désagréable ayant quelque analogie avec celle du carbure d'hydrogène qui se forme dans l'action des acides sur la fonte de fer. On doit conserver le manganèse dans l'huile de naphte, comme le potassium et le sodium, ou dans un tube de verre que l'on ferme à la lampe aux deux extrémités.

Préparation. — On obtient le manganèse en réduisant un oxyde de manganèse dans un *creuset brasqué* ; on donne ce nom à un creuset ordinaire dont l'intérieur est revêtu d'une couche épaisse et fortement tassée de charbon en poudre.

Pour opérer cette réduction, on mêle avec de l'huile l'oxyde de manganèse provenant de la calcination du carbonate de manganèse, et l'on chauffe le mélange dans un creuset couvert, de manière à décomposer l'huile, qui laisse un résidu de charbon très-divisé et intimement mélangé à la masse ; on la triture une seconde fois avec de l'huile et l'on en forme une pâte qu'on divise en boulettes.

Ces boulettes sont placées dans un creuset brasqué qu'on achève de remplir avec du charbon en poudre, et on les chauffe pendant deux heures au feu de forge. Lorsque le creuset est refroidi, on y trouve un bouton de manganèse qui retient toujours une petite quantité de carbone ; pour purifier le métal, on le fond dans un creuset de porcelaine avec une petite quantité de carbonate de manganèse.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE.

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses ; on les représente par les formules suivantes :

Protoxyde	MnO ;
Oxyde rouge	$Mn^3O^4 = (MnO\,1\frac{1}{3})^2$;
Sesqui-oxyde	$Mn^2O^3 = (MnO\,1\frac{1}{2})^2$;
Bioxyde ou peroxyde	MnO^2 ;
Acide manganique	MnO^3 ;
Acide permanganique	$Mn^2O^7 = (MnO^3\,\frac{1}{2})^2$.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE. MnO.

Le protoxyde de manganèse est la base des principaux sels de manganèse. Lorsqu'il est anhydre, il est verdâtre ; cet oxyde est indécomposable par la chaleur. Il absorbe facilement l'oxygène et devient brun. Son affinité pour l'oxygène varie avec sa cohésion ; quand il a été fortement calciné, il peut être conservé à l'air pendant longtemps sans s'oxyder.

Chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, il se change en oxyde rouge de manganèse ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager de chlore : $MnO + ClH = ClMn + HO$.

A l'état d'hydrate, il est blanc et se transforme rapidement à l'air en sesqui-oxyde de manganèse, même à la température ordinaire ; les corps oxydants, tels que le chlore, opèrent immédiatement cette transformation, et peuvent même faire passer le protoxyde à l'état de peroxyde (M. Berthier).

Préparation. — Pour préparer l'hydrate de protoxyde de

manganèse, on décompose un sel de manganèse soluble par une dissolution de potasse ou de soude :

$$SO^3,MnO + KO,HO = MnO,HO + SO^3,KO.$$

Le protoxyde de manganèse anhydre s'obtient :

1° En réduisant un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène. La désoxydation s'arrête toujours au protoxyde :

$$MnO^2 + H = HO + MnO;$$

2° En calcinant du carbonate ou de l'oxalate de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène.

3° On l'obtient encore en chauffant un mélange de chlorure de manganèse et de carbonate de soude avec un peu de sel ammoniac : $ClMn + CO^2,NaO = CO^2 + ClNa + MnO$. Le sel ammoniac a pour effet de réduire des traces d'oxyde rouge de manganèse qui pourraient se former : obtenu par cette dernière méthode, l'oxyde de manganèse est d'un gris verdâtre ; on peut le laver à l'air sans qu'il s'oxyde (MM. Liebig et Wœhler).

OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE. Mn^3O^4.

Cet oxyde existe dans la nature ; on lui donne le nom d'*hausmannite*.

L'oxyde rouge est le composé le plus fixe que le manganèse puisse former avec l'oxygène ; aussi l'obtient-on, soit en chauffant à l'air le protoxyde de manganèse, soit en calcinant les oxydes plus oxygénés que lui :

$$3Mn^2O^3 = 2Mn^3O^4 + O;$$
$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2.$$

L'oxyde rouge de manganèse, n'étant pas altéré par la chaleur, sert toujours à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

Cet oxyde ne se combine pas avec les acides ; lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide sulfurique, il donne naissance à un mélange de sulfates de protoxyde et de sesqui-oxyde de manganèse : $Mn^3O^4 + 4(SO^3,HO) = 4HO + 3SO^3,Mn^2O^3 + SO^3,MnO$. L'oxyde rouge de manganèse peut donc être considéré comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde de manganèse.

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

SESQUI-OXYDE DE MANGANÈSE. Mn^2O^3.

Cet oxyde se trouve dans la nature ; les minéralogistes le désignent sous le nom de *braunite* quand il est anhydre, ou de *manganite* quand il est hydraté : sa formule est alors : Mn^2O^3HO.

On le trouve souvent mélangé avec le peroxyde de manganèse.

Il est d'un brun noirâtre ; il se dissout dans quelques acides sans s'altérer et forme de véritables sels. Il entre en dissolution dans l'acide chlorhydrique préalablement refroidi et dégage ensuite du chlore par la plus faible élévation de température : $3ClH + Mn^2O^3, + 2ClMn + 3HO + Cl$.

L'équation précédente démontre que cet oxyde pourrait servir à la préparation du chlore.

Préparation. — On obtient le sesqui-oxyde de manganèse en laissant le protoxyde de manganèse hydraté s'oxygéner à l'air ou en soumettant l'azotate de protoxyde de manganèse à une calcination ménagée : $2(AzO^5,MnO) = Mn^2O^3 + 2AzO^4 + O$.

Le sesqui-oxyde de manganèse prend encore naissance par l'action du manganate et du permanganate de potasse sur une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. On peut aussi le préparer en faisant passer du chlore sur du protoxyde ou du carbonate de manganèse en excès, et en traitant le produit par de l'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de protoxyde ou de carbonate de manganèse et laisse le sesqui-oxyde pur.

BI-OXYDE OU PEROXYDE DE MANGANÈSE. MnO^2.

Ce corps est le plus important de tous les oxydes de manganèse. Il sert à la préparation de l'oxygène et du chlore ; on l'emploie dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer ou de l'oxyde intermédiaire.

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 donne, en minéralogie, le nom de *pyrolusite* au peroxyde de manganèse pur et anhydre, mais on le trouve rarement à cet état. Il contient ordinairement du spath fluor, des hydrates de sesqui-

oxyde de manganèse et du peroxyde de fer, de carbonate de chaux, de la baryte et une certaine quantité d'eau.

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 : $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$. Un kilogramme de peroxyde de manganèse supposé pur peut fournir environ 69 litres d'oxygène.

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 peroxyde 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 sulfurique étendu, mêlé à des matières organiques, peut aussi attaquer, sous l'influence de la chaleur, le bi-oxyde de manganèse.

A froid comme à chaud, l'acide azotique paraît être sans action sur le peroxyde de manganèse ; mais en présence d'une matière organique qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'oxyde, l'acide azotique produit de l'azotate de protoxyde de manganèse.

L'acide oxalique est décomposé par le peroxyde de manganèse et donne 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 $C^2O^3,3HO$, on peut représenter ainsi la réaction : $2(C^2O^3,3HO) + MnO^2 = C^2O^3,MnO + 6HO + 2CO^2$.

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

$$SO^2 + MnO^2 = SO^3,MnO\,;$$
$$2SO^2 + MnO^2 = S^2O^5,MnO.$$
$$3SO^2 + 2MnO^2 = SO^3,MnO + S^2O^5,MnO.$$

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 sesqui-oxyde de manganèse (M. Mitscherlich) :

$$3MnO^2 + KO,HO = MnO^3,KO + Mn^2O^3,HO.$$

Le peroxyde de manganèse chauffé avec de la potasse en présence de l'air ou d'un corps oxydant, se transforme complétement 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 sesqui-oxyde ; 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 sesqui-oxyde est brune.

Préparation. — On peut obtenir le bi-oxyde de manganèse par divers procédés.

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

$$6Mn^2O^3 + ClO^5,KO = 12MnO^2 + ClK.$$

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 :

$$2MnO + Cl = ClMn + MnO^2.$$

Le peroxyde de manganèse préparé par cette méthode constitue un hydrate pulvérulent, qui a pour formule MnO^2,HO (M. Berthier).

3° En décomposant à chaud les manganates ou les permanganates alcalins par des acides étendus. On obtient ainsi un hydrate qui est le même que le précédent (M. Mitscherlich).

4° En évaporant le bromate de protoxyde de manganèse, il se précipite une poudre noire qui a pour composition : $3MnO^2,HO$ (M. Rammelsberg).

5° En traitant de l'oxyde rouge de manganèse par de l'acide azotique concentré, il se forme un hydrate qui a pour composition : $4MnO^2,HO$ (M. Berthier).

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 M. 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 et leurs principales propriétés.

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.

MANGANATE DE POTASSE. MnO^3,KO.

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 dégourdie.

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 sesqui-oxyde 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 sesqui-oxyde de manganèse et en potasse : $2(MnO^3,KO)2KO + Mn^2O^3 + O^3$.

On analyse l'acide manganique en déterminant la quantité de peroxyde de manganèse et d'oxygène que donne le manganate de potasse en se décomposant ; on reconnaît ainsi que cet acide est formé de 1 équivalent de manganèse et de 3 équivalents d'oxygène (M. Mitscherlich).

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 : $3(MnO^3,KO) + 2HO = Mn^2O^7,KO + MnO^2 + 2(KO,HO)$.

Le manganate de potasse peut se transformer dans une grande quantité d'eau froide en permanganate de potasse, sans laisser déposer d'hydrate de peroxyde de manganèse ; l'oxygène tenu en dissolution dans l'eau détermine alors l'oxydation du manganate.

Ces réactions expliquent 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 :

$$5(MnO^3,KO) + 4SO^3 = SO^3,MnO + 3(SO^3,KO) + 2(Mn^2O^7,KO).$$

Un excès d'acide déplace l'acide permanganique : si la liqueur est légèrement chauffée, elle se décolore, parce que l'acide permanganique se décompose par une faible élévation de température.

Les acides en *eux*, tels que les acides sulfureux, phosphoreux, transforment le manganate de potasse en un mélange d'un sel de potasse et 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 (M. Mitscherlich).

Le manganate de soude présente une grande analogie avec le manganate de potasse et s'obtient d'une manière analogue ; les autres manganates sont insolubles et peuvent être préparés par double décomposition.

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 brusquement l'acide permanganique, 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 sesqui-oxyde de manganèse :

$$3Mn^2O^7 + 4AzH^3 = 3Mn^2O^3 + 12HO + 4Az.$$

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 ; la dissolution est verte ; dans l'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau, la dissolution a une couleur violette.

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.

On peut préparer encore l'acide permanganique en décomposant le permanganate de baryte par l'acide phosphorique.

PERMANGANATE DE POTASSE. Mn^2O^7,KO.

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 sesqui-oxyde 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.

Un grand nombre de matières organiques décomposent à froid le permanganate de potasse. Si l'on introduit une petite quantité de sucre dans une dissolution de permanganate de potasse, ce sel se change en manganate, et la liqueur, de rouge qu'elle était d'abord, devient verte ; par un contact plus prolongé du sucre, avec le permanganate, la dissolution passe au brun jaunâtre, et contient alors du sesqui-oxyde de manganèse qui, à l'état naissant, se dissout dans la liqueur à cause de la potasse qui est devenue libre ; mais cet oxyde se précipite au bout de quelques instants en flocons bruns.

Le permanganate de potasse peut revenir à l'état de manganate vert, lorsqu'on le met en présence d'un grand excès de potasse. On suppose que, dans cette réaction, les matières étrangères contenues dans la potasse absorbent de l'oxygène, et changent le permanganate en manganate.

La dissolution de permanganate de potasse est devenue depuis quelque temps un réactif précieux. On s'en sert : 1° 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° 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° pour le dosage par voie humide des azotates et des phosphates ; 4° pour le dosage du soufre (MM. Cloëz et Guignet).

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 nou-

veau, 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, ou 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. Wœhler 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 DES SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Ces sels sont en général incolores, ou légèrement colorés en rose : cette couleur a été attribuée pendant longtemps à la présence d'un sel de cobalt, ou bien à des traces d'acide permanganique; mais on a prouvé récemment qu'elle est inhérente aux sels de manganèse (M. Gorgeu).

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

d'ammoniaque, il ne se fait pas de précipité ou du moins le précipité ne se forme qu'à la longue, et dans ce cas il est coloré.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun, insoluble dans les acides.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité de sulfure de manganèse, couleur de chair. Ce précipité brunit à l'air; il est insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, même en présence des acétates alcalins.

Les substances organiques non volatiles peuvent masquer en partie les réactions des sels de manganèse.

Les sels de protoxyde de manganèse, chauffés au chalumeau avec du borax, donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme extérieure et qui se décolore dans la flamme intérieure.

Chauffés avec de l'azotate de potasse et de la potasse, les sels de manganèse donnent du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus, et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques, comme le sucre, le papier, etc. Ce dernier caractère est le plus important, et sert à distinguer le manganèse de tous les autres métaux.

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 :

Protoxyde.....	MnO	$+$	ClH	$=$	HO	$+$	$ClMn$.	
Oxyde rouge	$MnO^{1\frac{1}{3}}$	$+$	$(ClH)^{1\frac{1}{3}}$	$=$	$(HO)^{1\frac{1}{3}}$	$+$	$ClMn$ $+$	$Cl^{\frac{1}{3}}$.
Sesqui-oxyde	$MnO^{1\frac{1}{2}}$	$+$	$(ClH)^{1\frac{1}{2}}$	$=$	$(HO)^{1\frac{1}{2}}$	$+$	$ClMn$ $+$	$Cl^{\frac{1}{2}}$.
Peroxyde..... .	MnO^{2}	$+$	$(ClH)^{2}$	$=$	$(HO)^{2}$	$+$	$ClMn$ $+$	Cl.

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 pro-

toxyde ; 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 sesqui-oxyde 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'esssai 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 $3^{gr},98$ donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de $0^{m},76$, quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on se propose de faire l'essai d'un manganèse du commerce, on en pèse $3^{gr},98$ 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 ; on verse sur la 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 ; 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 sesqui-oxyde 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 $3^{gr},98$ 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.

FER (Fe = 350,00).

Le fer est considéré comme le plus important de tous les métaux. Il est très-abondamment répandu dans la nature ; il s'y