

N° 2. — Note sur la constitution du peroxyde de manganèse;
par MM. W. SPRING et M. LUCION.

Les peroxydes ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux ; néanmoins les chimistes ne sont pas encore d'accord sur leur constitution. La difficulté paraît tenir surtout à ce que les peroxydes ne se comportent pas de la même manière quand on les soumet à l'action d'un acide : les uns donnent de l'eau oxygénée, d'autres n'en donnent pas ; en outre, les uns forment des sels en réagissant avec des acides, d'autres au contraire en réagissant avec les bases, etc.

Traube a pensé, à la suite de son travail sur la formation du peroxyde d'hydrogène pendant l'électrolyse de l'eau (1), que les peroxydes proprement dits pourraient être des combinaisons dans lesquelles l'oxygène fonctionnerait plutôt à l'état moléculaire, $O=O$, qu'à l'état atomique, $-O-O-$. Mais cette opinion a été bientôt combattue par F. Richarz (2), qui se déclare plutôt disposé à revenir aux idées de Schönbein sur les ozonides et sur les antozonides, pour expliquer les différences de propriétés des corps de formule XO^2 . Il propose même des formules nouvelles pour représenter ces deux catégories de corps ; selon lui, les antozonides devraient s'écrire $X \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$, tandis que dans les ozonides toutes les valences

(1) *Deutsch. chem. Ges.*, t. 21, p. 821, c.

(2) *Ibid.*, t. 21, p. 1675, a.

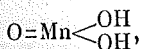
de l'oxygène seraient unies à l'atome X qui fonctionnerait nécessairement alors comme tétravalent



Dans cet ordre d'idées, le peroxyde de manganèse aurait pour formule l'expression :



Cette formule revient, au fond, à celle que Franke (1) a proposée, à peu près à la même époque, dans son travail sur les oxydes du manganèse, pour le peroxyde monohydraté



qui se forme par l'action de l'eau sur le sulfate $O=Mn=SO^4$, lequel est, à son tour, un produit de décomposition du sulfate manganique $Mn^2(SO^4)^3$, comme Frémy (2) l'avait déjà démontré.

Si la formule de Richarz paraît trouver ainsi un appui, il n'est pas moins vrai qu'elle est en opposition avec les idées que plusieurs chimistes éminents ont exprimées sur la constitution du peroxyde de manganèse.

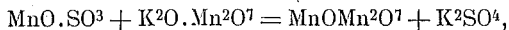
On a souvent proposé, en effet, de considérer MnO^2 non comme un peroxyde proprement dit, mais comme un manganate ou un permanganate de manganèse (3), c'est-à-dire :



ou



Si l'on peut faire, aujourd'hui, diverses objections à cette manière de voir (4), on conviendra cependant que la formation de MnO^2 par la réaction du permanganate de potassium sur les sels manganoux s'explique plus commodément par une double décomposition accompagnée de la formation d'un sel basique selon :



que par toute autre hypothèse.

En outre, le caractère salin et parfois basique du peroxyde de manganèse se trouverait mieux exprimé par la formule $3MnO.Mn^2O^7$ que par $O=Mn=O$.

(1) *Journ. f. prakt. chem.*, t. 36, p. 451.

(2) *Comptes rendus*, t. 82, p. 475.

(3) GUYARD, *Soç. chim. de Paris* (2), t. 1, p. 88, et VOLHARD, *Ann. der Chem.*, t. 198, p. 318.

(4) O. T. CHRISTENSEN, *Journ. f. prakt. chem.* (2), t. 28, p. 1 à 37.

Le caractère acide lui-même du peroxyde de manganèse n'est pas en opposition avec la formule précédente, $3\text{MnO} \cdot \text{Mn}^2\text{O}^7$ pouvant donner naissance à un sel plus basique encore, tel que $4\text{MnO} \cdot \text{Mn}^2\text{O}^7$ comme M. Gorgeu (1) l'a montré.

Ce court aperçu historique montre, pensons-nous, l'utilité de vérifier, autant que la question le permet, si le corps MnO^2 est véritablement un sel ou s'il est une combinaison particulière, plus simple, de manganèse et d'oxygène.

Nous demandons la permission de faire connaître succinctement le résultat des recherches que nous avons entreprises sur ce sujet.

1° Nous nous sommes demandé d'abord s'il n'existe vraiment aucune analogie de constitution entre les peroxydes alcalins (par exemple BaO^2) et le peroxyde de manganèse.

A cet effet nous avons broyé ensemble du peroxyde de baryum pur et du chlorure manganéux cristallisé, en léger excès. La réaction se fait immédiatement; elle est accompagnée d'un dégagement d'oxygène. On obtient une masse noirâtre. Après avoir éloigné le chlorure de baryum formé et le chlorure manganéux en excès par un lavage à l'eau, on a fait l'analyse du produit.

Les nombres obtenus concordent avec la formule Mn^2O^3 et non avec MnO^2 .

Il en résulte que le MnO^2 a bien une structure différente de celle de BaO^2 (2).

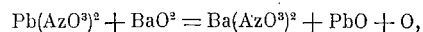
2° Cela posé nous avons essayé de former le peroxyde de manganèse par double décomposition à l'aide d'un manganate.

A cet effet nous avons traité le manganate de baryum pur, obtenu par la fusion de la baryte avec le peroxyde de manganèse, par une solution de sulfate manganéux.

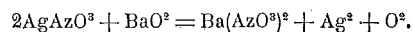
Il suffit de maintenir les deux corps en présence, au bain-marie, pour que la réaction se passe. Elle a lieu lentement et demande

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. 66, p. 160. — WELDON, *Jahresbericht für Chemie*, 1869, p. 1031; 1874, p. 1098.

(2) Nous avons traité également de l'azotate de plomb et de l'azotate d'argent par BaO^2 . Ces corps réagissent à sec, mais ne donnent pas de peroxydes. L'azotate de plomb réagit selon :



et l'azotate d'argent :



Les peroxydes de ces métaux ne peuvent donc pas non plus s'obtenir par double décomposition avec BaO^2 .

une semaine environ pour une dizaine de grammes de matière.

On obtient une poudre noire qui donne à l'analyse :

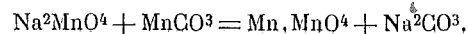
Mn.....	62.81
Oxygène disp.....	18.33

tandis que MnO^2 exige :

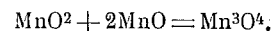
Mn.....	63.20
Oxygène disp.....	18.45

On a donc en réalité un corps de formule MnO^3 ; nous pensons qu'il est permis de l'écrire sous la forme $\text{MnO} \cdot \text{MnO}^3$, eu égard à son mode de formation. Ce manganate manganéux pourrait être isomère avec le peroxyde de manganèse naturel ou avec celui que l'on obtient par le permanganate de potassium (voir plus haut); mais, à part une faible différence dans sa teinte, nous n'avons pu saisir jusqu'à présent aucun caractère nous obligeant à conclure à une isomérisation.

3° Nous avons traité du manganate de sodium par le carbonate manganéux à l'effet de vérifier si :



La réaction ne se passe qu'à une température élevée et elle aboutit à Mn^3O^4 et non à MnO^2 , sans doute parce que le MnO^2 formé d'abord a réagi ensuite avec de l'oxyde manganéux naissant provenant de la décomposition de MnCO^3 par la chaleur.



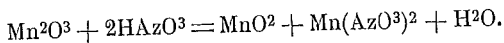
On doit conclure de la sorte parce que nous n'avons pas pu constater de dégagement d'oxygène pendant la réaction.

4° L'expérience n° 2 paraissant démontrer la formule $\text{MnO} \cdot \text{MnO}^3$, nous avons essayé de vérifier le caractère salin du composé en le fondant dans une atmosphère d'azote, avec de la soude. Cette expérience a déjà été faite souvent, mais sans que l'accès de l'air fût rendu absolument impossible; nous avons donc cru devoir la reprendre. On a opéré dans une nacelle d'argent placée dans un tube en verre de Bohême où circulait de l'azote. Le produit de la réaction a été lavé à fond dans un courant d'azote et séché dans les mêmes conditions.

L'analyse a donné Mn^2O^3 .

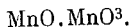
On avait trouvé toujours MnO^2 pour résidu dans cette opération (voir Fremy); le fait de la formation de Mn^2O^3 permet de conclure, pensons-nous, à la formation de MnO car $\text{MnO}^2 + \text{MnO} = \text{Mn}^2\text{O}^3$.

5° Pour vérifier la relation précédente, on a chauffé $Mn^{2}O^{3}$ pur, préparé à l'aide de $Mn^{2}(SO^{4})^{3}$, avec $HAzO^{3}$ étendu et constaté que la formation de MnO^{2} , dans ce cas, n'est pas due à une oxydation de $Mn^{2}O^{3}$ par l'acide azotique comme on l'a annoncé, mais à la formation de nitrate manganoux :

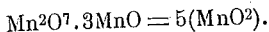


Conclusions. — Les conclusions à tirer de ce qui précède nous paraissent devoir être les suivantes :

Le peroxyde de manganèse ne répond pas à la formule moléculaire MnO^{2} , mais au moins au double de celle-ci : $Mn^{2}O^{4}$; il représente très probablement le manganate manganoux



Toutefois la possibilité d'obtenir un peroxyde de manganèse par la réaction d'un permanganate alcalin avec un sel manganoux permet aussi d'envisager ce corps comme un permanganate de manganèse



La question revient donc aujourd'hui à décider entre ces deux formules ou, peut-être, à s'assurer si véritablement le peroxyde de manganèse se présente sous des états isomériques. Nous nous proposons de résoudre cette question.

(Laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Liège.)