

RÉSUMÉ.

1^o Nous avons établi l'isotherme de saturation de 25° pour le système ternaire $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Nous avons déterminé les lignes de saturation des sels Ag_3PO_4 , Ag_2HPO_4 et AgH_2PO_4 et constaté qu'il existe un domaine dans lequel AgH_2PO_4 et H_3PO_4 forment, à 25°, des liquides anhydres non saturés.

2^o Nous indiquons des méthodes de préparation et quelques propriétés du phosphate monoargentique AgH_2PO_4 .

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université, Lausanne.

77. Réactions d'échange entre composés de différentes valences du manganèse¹⁾

par P. Jordan.

(19 I 51)

Le manganèse a déjà fait l'objet de plusieurs études de réactions d'échange²⁾³⁾⁴⁾. Toutefois, ces travaux furent effectués dans des conditions différentes et souvent mal définies qui rendent difficile la comparaison de leurs résultats, mais n'en permettent pas moins de relever des indications peu concordantes et en partie nettement contradictoires. C'est ce qui nous a incité à reprendre le problème en accordant une attention particulière à la nature des oxydes et notamment à la constitution saline de certains d'entre eux.

Dans le but de mettre en évidence une relation entre le comportement des systèmes soumis à l'échange et l'état de valence du manganèse y participant, des réactions d'échange furent effectuées avec des oxydes contenant soit uniquement du manganèse tétravalent, soit uniquement du manganèse bivalent, soit l'un et l'autre conjointement. Les effets dus aux caractères chimiques des corps en présence furent différenciés de ceux provenant de leur structure et de leur état d'aggrégation, en faisant varier séparément la composition chimique et l'état physique des oxydes étudiés.

Une attention spéciale fut vouée aux phénomènes secondaires tels que les effets d'adsorption et de transport d'une phase à l'autre par réaction chimique. Il apparut en effet que ces phénomènes jouent

1) Extrait de la thèse N° 1942 EPF Zurich, à paraître prochainement.

2) Polissar & Libby, Am. Soc. **58**, 1372 (1936).

3) Broda, British Report N° 379 (1944).

4) Pullmann & Haïssinsky, J. Phys. et Rad. **8**, 36 (1947).

un rôle important dans l'interprétation du comportement particulier du manganèse tétravalent. Les effets *Szillard*¹⁾ intervenant lors de l'irradiation des composés du manganèse furent déterminés quantitativement et confrontés avec la constitution de ces derniers.

La progression des réactions d'échange en fonction du temps présentant toujours la même allure, les résultats relatifs aux échanges effectués furent soumis à un traitement numérique, et il apparut que tous les échanges pouvaient être représentés par des fonctions analytiques simples.

L'usage des radiotraceurs permet enfin de mettre en évidence d'une manière particulièrement simple le caractère permutant des manganites, et de jeter un coup d'œil direct sur le mécanisme de la réduction de l'ion permanganique.

1° *Traitement numérique des données expérimentales.*

Les grandeurs directement mesurables dans une réaction d'échange hétérogène sont les activités de chaque phase observées avec un dispositif approprié dans des conditions demeurant inchangées au cours d'une même réaction. Ces activités, exprimées en unités arbitraires et déjà corrigées pour tenir compte de la décroissance radioactive du traceur, sont représentées dans ce qui suit par les symboles suivants:

A_0	Activité de la solution avant l'échange.
A_t	Activité de la solution après le temps t .
A_∞	Activité de la solution pour $t = \infty$.
B_0, B_t, B_∞	Mêmes grandeurs se rapportant au solide,

avec

m_A	Masse de l'élément échangeant dans la phase liquide.
m_B	Masse de l'élément échangeant dans la phase solide.

Il fut admis et vérifié expérimentalement que la relation: $A_t + B_t = A_0$ ou B_0 , était toujours valable pour n'importe quelle valeur de t .

La définition d'une grandeur caractéristique d'un échange à partir de ces quantités implique la validité des hypothèses suivantes:

a) L'activité d'un échantillon est proportionnelle au nombre d'atomes radioactifs qu'il contient.

b) Ces derniers se confondent au point de vue physico-chimique avec les atomes dont ils se distinguent par leurs propriétés nucléaires.

Considérons la progression d'une réaction d'échange dont nous suivons le cours à l'aide de mesures successives de l'activité de l'une des phases du système. En reportant graphiquement les valeurs observées en fonction du temps, on obtient une courbe que nous appellerons courbe d'activation ou courbe de désactivation, selon qu'elle se rapportera à la phase initialement inactive ou à la phase marquée du système considéré.

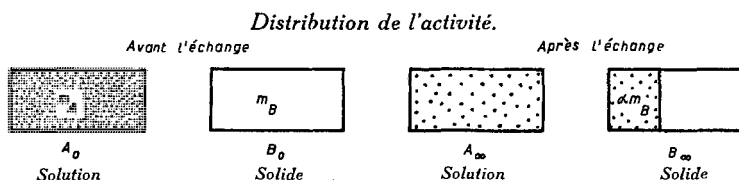
¹⁾ Cf. p. 711.

Dans la règle, le phénomène débute à une allure rapide, puis se poursuit à une vitesse toujours plus faible en tendant vers un état stationnaire défini par les valeurs A_∞ et B_∞ . Le mode de répartition de l'activité entre les deux phases du système parvenu à cet état est constant pour ce système dans des conditions déterminées. On peut y faire correspondre un taux d'échange α caractéristique de ce dernier.

Nous avons été guidé dans le choix de la définition d' α par la remarque que la phase liquide d'un système d'échange hétérogène contient généralement l'élément échangeant sous une seule forme chimique, c'est à dire que celui-ci n'y est représenté que par un seul type d'ions ou de molécules jouissant tous de propriétés indentiques. S'il en était de même de la phase solide, l'échange ne pourrait qu'être nul ou total. Les échanges restreints qu'on observe habituellement sont donc limités par l'inhomogénéité chimique ou structurale du solide. C'est pourquoi nous avons défini le taux d'échange comme quotient de la masse de l'élément échangeant ayant participé à la réaction dans la phase solide, au moment où le système a atteint son état stationnaire, par la masse totale de cet élément contenue dans la même phase.

Deux cas sont à considérer, selon que la solution ou la phase solide est radioactive au début de l'échange:

a) *La solution est marquée.* Après l'échange, l'activité concentrée initialement dans la solution est répartie d'une manière homogène entre la phase liquide et la partie du solide participant à la réaction:



$$B_0 = 0; B_\infty = A_0 \frac{\alpha m_B}{m_A + \alpha m_B},$$

d'où

$$\alpha = \frac{m_A \cdot B_\infty}{m_B (A_0 - B_\infty)} \equiv \frac{m_A}{m_B} \frac{B_\infty}{A_\infty} \quad (1)$$

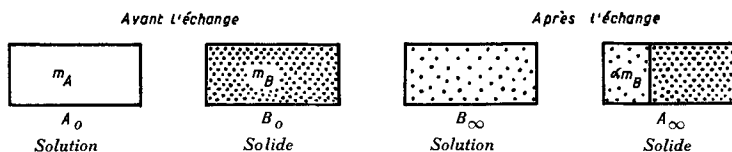
b) *La phase solide est marquée.* La partie du solide inapte à l'échange conserve au cours de celui-ci son activité initiale, tandis que l'activité de la fraction participant à l'échange se répartit d'une manière uniforme entre cette dernière et la solution.

Les formules (1) et (2) ne s'appliquent qu'à des états stationnaires, car elles présupposent une distribution uniforme de l'activité entre les parties du système aptes à l'échange. Or, des essais¹⁾ montrèrent qu'il règne un gradient d'activité dans le solide au cours de

¹⁾ Cf. thèse Jordan citée, § 3.

l'échange. D'ailleurs, de par sa définition, α n'a de sens que pour $t = \infty$.

Distribution de l'activité.



$$A_0 = 0; \quad A_\infty = \alpha B_0 \frac{m_A}{\alpha m_B + m_A},$$

d'où

$$\alpha = \frac{A_\infty \cdot m_A}{B_0 m_A - A_\infty m_B} \equiv \frac{1}{\frac{B_0}{A_\infty} - \frac{m_B}{m_A}} \quad (2)$$

S'il s'agit, d'un autre côté, d'étudier la cinétique d'une réaction d'échange, il faut alors faire intervenir les variations, en fonction du temps, des grandeurs A et B définies précédemment. Sans aborder ce problème, nous avons seulement cherché à représenter la progression des réactions par des fonctions analytiques simples capables de traduire les faits expérimentaux avec une approximation suffisante.

L'allure générale des courbes d'activation, suggérait l'existence d'une relation linéaire entre le temps et le logarithme du quotient de la différence des activités de l'une des phases aux temps t et t_∞ , par la différence des activités de la même phase aux temps t_0 et t_∞ . La représentation graphique de cette expression en fonction du temps fit apparaître la relation attendue. Toutefois, il apparut du même coup que le transfert de l'activité d'une phase à l'autre ne se faisait pas selon un processus unique, mais se composait de deux processus superposés de périodes très différentes.

Nous allons illustrer ces considérations par un exemple.

A 20° C, une préparation irradiée d'oxyde de manganèse contenant 7 g de manganèse, obtenue par réduction d'une solution de KMnO_4 avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, fut traitée par une solution de MnCl_2 contenant également 7 g de manganèse. La courbe 1 de la figure 1 représente l'activation de la solution, la figure 2 montre la décomposition graphique de l'échange en deux processus exponentiels de périodes T_1 et T_2 , avec les constantes de décroissance correspondantes k_1 et k_2 .

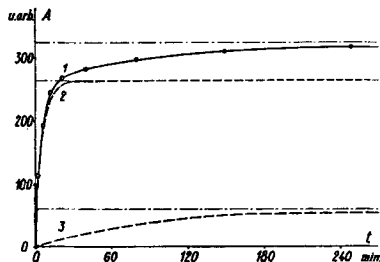


Fig. 1.

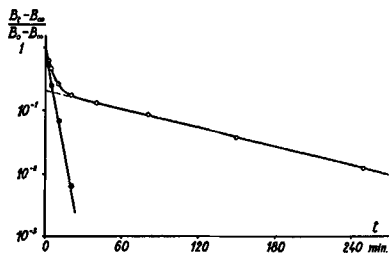


Fig. 2.

Le caractère composé des échanges considérés dans ce travail ne constitue probablement pas une propriété commune à toutes les réactions d'échange; nous l'attribuons pour notre part à la nature complexe des oxydes y participant. Les courbes d'activation relatives à ces échanges se distinguent en effet de celles publiées pour d'autres systèmes, par leur branche faiblement ascendante qui ne se rapproche que très lentement de l'asymptote.

En se reportant à la figure 2, on voit qu'au bout d'une vingtaine de minutes l'échange ne progresse plus que par le processus lent. Si l'on prolonge la droite de longue période du côté des temps décroissants, elle coupe l'axe des ordonnées en un point P' dont l'ordonnée est égale à la valeur jusqu'à laquelle décroît la quantité $(B_t - B_\infty)/(B_0 - B_\infty)$ uniquement par l'effet du processus rapide. Comme B_0 et B_∞ sont connus, on peut calculer la valeur B'_∞ , à laquelle se limiterait la décroissance de B sans la contribution du processus lent, en posant: $(B'_\infty - B_\infty)/(B_0 - B_\infty) = \text{ordonnée de P'}$. En fait, des essais préliminaires montrèrent que le processus lent dépend du processus rapide et ne démarre que par l'intermédiaire de celui-ci. Aussi avons-nous pris à la place de l'ordonnée de P' celle du point P situé sur la même droite et dont l'abscisse est égale à la période du processus rapide. Ce procédé constitue une première approximation et comporte la simplification la plus plausible qu'il est possible d'envisager pour exprimer le phénomène en tenant compte de son allure initiale. Comme, d'ailleurs, les deux périodes T_1 et T_2 sont très différentes, les écarts entre l'allure réelle du phénomène et sa représentation mathématique sont de toute manière faibles.

La grandeur B'_∞ permet à son tour de définir au moyen de la formule (2) un taux d'échange partiel α' , égal au taux qui serait observé en l'absence du processus lent:

$$\alpha' = \frac{1}{\frac{B_0 - m_B}{A'_\infty - m_A}} \quad (3)$$

avec

$$A'_\infty = B_0 - B'_\infty$$

ou, si c'est la phase liquide qui avait été marquée:

$$\alpha' = \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{B'_\infty}{A'_\infty}.$$

On peut définir un second taux d'échange partiel α'' , égal au taux qui serait observé en l'absence du processus rapide, α , α' et α'' satisfaisant à l'identité $\alpha \equiv \alpha' + \alpha''$.

Les courbes 2 et 3 de la figure 1 représentent séparément les processus rapide et lent. Elles furent construites sur la base des résultats expérimentaux de la courbe 1, par l'intermédiaire des grandeurs déterminées graphiquement à l'aide de la figure 2. La courbe analytique constituée par la somme de 2 et de 3 coïncide pratiquement avec la courbe expérimentale 1.

2° Technique expérimentale.

Le manganèse de masse 56 utilisé comme traceur fut produit par exposition de son isotope stable, sous une forme chimique appropriée, aux neutrons du tensateur ou du cyclotron de l'Institut. Une attention particulière fut vouée aux réactions nucléaires susceptibles de se manifester en même temps que la réaction (n,p) et d'engendrer ainsi d'autres radioéléments gênants.

Nous avons naturellement veillé, d'autre part, à ce que le traceur fût toujours présent dans le système étudié sous la même forme chimique que son isotope inactif. C'est ainsi que les combinaisons contenant du manganèse de valence supérieure à II ne purent être marquées par irradiation directe à cause des effets *Szillard*¹⁾ dont elles sont le siège, et durent être préparées à partir de composés déjà radioactifs.

Le composé de radiomanganèse le plus facile à préparer fut le nitrate, obtenu par simple irradiation. Le sulfate et le chlorure ne purent pas toujours être préparés de cette manière, en raison de l'activité parfois gênante, bien que faible, du radiophosphore formé au cours de l'irradiation selon les réactions (n,p) et (n, α) à partir du soufre et du chlore. La plupart des composés furent préparés à partir du dépôt de haute activité spécifique obtenu par filtration d'une solution irradiée de KMnO_4 .

Les réactions d'échange furent effectuées dans une fiole conique maintenue en rotation à l'intérieur d'une étuve électrique. Les prises successives étaient prélevées en pipettant chaque fois 1 à 2% du mélange après l'avoir bien agité, de manière à altérer le moins possible sa composition, et en filtrant aussitôt la quantité isolée de façon à interrompre l'échange. Une fraction du filtrat variant de 0,1 à 1 cm^3 était alors diluée à 32 cm^3 pour la mesure de la radioactivité.

Les mesures radioactives furent exécutées au moyen de tubes de *Geiger* en alliage léger, de 25 mm de diamètre et 50 ou 70 mm de longueur utile. Les préparations furent mesurées dans la règle à l'état liquide après avoir été dissoutes dans un solvant approprié. Avec le dispositif habituellement employé, la solution comprenant 32 cm^3 se trouvait répartie dans l'espace ménagé entre une cuvette cylindrique verticale et le compteur qui y était introduit coaxialement par un dispositif à crémaillère. Le tube de *Geiger* était protégé contre l'action chimique du liquide par une enveloppe en verre de 0,2 mm d'épaisseur, obtenue par attaque d'un tube de verre ordinaire à l'acide fluorhydrique.

Les corrections dues à l'absorption des rayons β furent déterminées empiriquement, en mesurant l'activité de préparations contenant une même quantité de radioélément en fonction de leur densité, qui était variée par dissolution d'une substance inactive. Dans les cas où la période du radioélément était trop courte pour que cette méthode pût être appliquée, les corrections furent calculées sur la base d'une loi d'absorption exponentielle lorsque l'absorption était faible, et par intégration graphique des courbes d'absorption lorsque celle-ci était importante²⁾.

Les pertes statistiques furent déterminées et corrigées par la méthode de *Beers*³⁾.

3° Réactions d'échange entre divers oxydes du manganèse et un sel manganoux en solution.

Une étude sur les aptitudes à l'échange des oxydes du manganèse devait tenir compte des différences de structure et de composition de ceux-ci. Dans ce qui suit, l'influence de la composition des oxydes, et particulièrement celle de leur teneur en manganèse bivalent et tétravalent, fut mise en évidence en soumettant à l'échange des combinaisons dans lesquelles la proportion entre les deux états de valence

¹⁾ Cf. p. 711.

²⁾ Cf. *Bleuler & Zünti*, *Helv. Phys. Acta* **19**, 375 (1946).

³⁾ *Rev. Sci. Inst.* **13**, 73 (1942).

variait d'un oxyde à l'autre. Il fut tenu compte des différences de structure des oxydes en étudiant dans plusieurs cas le comportement de préparations ayant la même composition chimique et des structures différentes.

Ces considérations nous conduisirent à fixer comme suit le choix des préparations à étudier:

- A. Hydroxyde et oxyde manganoux.
- B. Bioxyde de manganèse anhydre et hydraté.
- C. Oxydes contenant du manganèse bivalent et tétravalent.
- D. Oxydes contenant un métal étranger.

Avant de passer à l'étude particulière de chacun de ces systèmes, nous avons effectué quelques essais d'orientation sur le rôle de certains facteurs tels que l'acidité du milieu, la nature des anions présents dans la solution, le degré de division de la phase solide. Une étude systématique de l'influence du pH ne fut pas entreprise, car ce dernier dut être maintenu dans la plupart des cas entre d'étroites limites imposées par les conditions de stabilité des systèmes soumis à l'échange. Cependant, des essais parallèles montrèrent que l'acidité ne jouait pas de rôle appréciable dans les conditions en question et qu'il n'y avait pas de surprise à redouter de ce côté. La nature des anions se révéla de même sans influence sur les taux d'échange. Des essais entrepris avec des préparations de différentes finesses montrèrent que les échanges croissaient avec le degré de division des oxydes mais que l'effet était suffisamment petit pour être négligé.

Une attention particulière fut vouée aux réactions chimiques susceptibles de se produire dans les mêmes conditions que les réactions d'échange proprement dites et de fausser complètement l'interprétation de celles-ci. Nous nous sommes assuré que les taux d'échange attribués aux divers oxydes leur étaient caractéristiques et que les propriétés échangeantes de ces derniers ne se trouvaient pas modifiées à la suite d'une réaction d'échange¹⁾.

A. *Comportement de l'hydroxyde et de l'oxyde manganoux*²⁾. Comme l'ensemble des faits connus sur les propriétés échangeantes des oxydes du manganèse conduisait à penser que ceux-ci les devaient au manganèse bivalent qui entre dans leur composition, nous avons voulu vérifier s'il était possible d'obtenir un échange total avec un oxyde ne contenant que du manganèse bivalent. Nous avons mis en évidence l'influence de l'état d'aggrégation du solide en faisant l'expérience d'une part avec un oxyde fraîchement précipité et en la répétant d'autre part avec deux préparations du même produit partiellement et fortement deshydraté.

Nous avons observé les résultats suivants:

Tableau I.

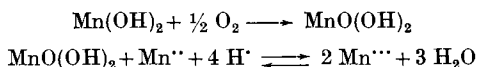
Essai No	Préparation	Durée min.	Temp. °C	α %
1	Hydroxyde fraîchement précipité. . .	150	92	100
2	Hydroxyde partiellement deshydraté .	150	20	20
3	Hydroxyde fortement deshydraté . .	150	20	20

¹⁾ Cf. thèse *Jordan* citée, § 3.

²⁾ Dans tout ce qui suit, la description des détails expérimentaux a été omise par souci de concision. Cf. thèse *Jordan* citée.

Ces résultats montrent que le manganèse bivalent est susceptible d'échanger complètement. La limitation affectant les échanges du 2e et du 3e essai est due à un obstacle de nature structurale engendré par le vieillissement du précipité plutôt que par sa deshydratation proprement dite¹⁾. Cet effet se traduit par la formation d'un agrégat plus ou moins nettement cristallisé, dont la cohésion oppose à la progression de la réaction une résistance qui peut varier dans d'assez larges limites. Il en résulte une dispersion des taux d'échange qui dépendent des traitements subis par les préparations.

Dans le premier essai, la solution filtrée après l'échange était parfaitement limpide et avait une couleur pourpre intense. Elle se décolora le jour suivant et il apparut un léger précipité brun contenant 3,5 mg de manganèse. Le manganèse trivalent auquel le filtrat dut sa coloration s'était probablement formé sous l'action d'une trace d'oxygène encore présent dans le système suivant les réactions:



Cette réaction, exceptionnelle à un pH aussi élevé, est due à la forte concentration des ions manganeux dans la solution.

B. *Comportement du bioxyde de manganèse.* Cette réaction est intéressante parce que le bioxyde de manganèse se présente à des états d'aggrégation très différents, ce qui permet de faire une nette distinction entre les effets dus à la structure cristalline de l'oxyde et ceux relevant de l'état de valence du manganèse.

Deux variétés d'oxyde furent choisies pour être soumises à l'échange avec du manganèse bivalent en solution:

1° Le bioxyde de manganèse anhydre, préparé par voie sèche, possédant un réseau du type rutile comme la pyrolusite et la polianite et dénommé par *Dubois*²⁾ α -MnO₂.

2° Le bioxyde de manganèse hydraté, préparé par voie humide, d'apparence amorphe, dénommé par *Glemser*³⁾ γ -MnO₂.

Les expériences effectuées avec ces oxydes sont groupées avec les résultats correspondants dans le tableau II.

Tableau II.

Essai N°	Préparation	Durée min.	Temp. °C	Echange %
4	Oxyde anhydre marqué par irr. dir. . .	180	20	0,036
5	Oxyde anhydre, solution marquée . .	180	20	0,022
6	Oxyde anhydre, solution marquée . .	180	92	0,087
7	Oxyde hydraté, solution marquée . .	210	22	< 1
8	Oxyde hydraté, solution marquée . .	210	91	< 1

¹⁾ *Kolthoff* a traité cette question d'une manière approfondie. Cf. par exemple *Am. Soc.* **59**, 1215 (1937).

²⁾ *Ann. chim.* **5**, 411 (1936).

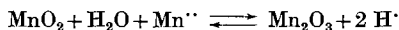
³⁾ *B.* **72**, 1879 (1939).

Les écarts affectant ici et plus loin les résultats d'essais parallèles, et qui proviennent des différentes manières dont furent activés les systèmes, sont considérés au § 5 qui traite des effets *Szilard* intervenant dans les oxydes exposés aux neutrons.

Les résultats relatifs à l'oxyde anhydre montrent clairement que ce dernier est absolument inapte à l'échange. Le nombre des atomes qui y participent dans la phase solide est du même ordre de grandeur que celui des atomes de manganèse qui sont situés dans la première couche atomique à la surface des grains.

Les résultats des expériences se rapportant à l'oxyde hydraté ne purent pas être obtenus avec la même précision que dans le cas de l'oxyde anhydre.

L'échange — si échange il y a — fut accompagné d'un transfert massif de manganèse de la solution au solide et dut être calculé d'après l'activité spécifique de l'une des phases avant et après la réaction. Le phénomène observé doit être attribué à la réaction suivante:



L'augmentation de l'acidité liée au déplacement de l'équilibre vers la droite fut très nettement observée.

Remarquons, pour en revenir aux échanges, que le bioxyde hydraté n'y participe pas non plus, bien que sa nature réactive soit mise d'autre part en évidence par la réaction qui vient d'être décrite. L'absence d'échange entre bioxyde de manganèse et manganèse bivalent n'est donc pas due à une passivité générale de l'oxyde, provenant de sa structure, mais doit être attribuée aux états de valence différents qui caractérisent le système.

C. Comportement des oxydes contenant du manganèse bivalent et tétravalent. Comme les expériences précédentes avaient montré que le manganèse bivalent est capable d'échanger complètement tandis que le manganèse tétravalent n'échange pas du tout avec des ions manganeeux en solution, la suite logique du travail consista à observer le comportement des oxydes contenant du manganèse aux deux valences.

Les produits étudiés furent préparés:

- 1° Par réduction de KMnO_4 avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- 2° Par réduction de KMnO_4 avec MnSO_4 .
- 3° Par réduction de KMnO_4 avec H_2O_2 .
- 4° Par oxydation de MnSO_4 avec H_2O_2 .
- 5° Par calcination de l'oxyde préparé selon 1.

Nous ne donnons ici que les résultats obtenus avec les oxydes préparés par les méthodes 1 et 5, car les quatre premières méthodes fournirent des préparations dont la composition et les propriétés étaient très semblables.

Deux échantillons a et b furent préparés selon la 1ère méthode. Le premier avait une composition correspondant à la formule $\text{MnO}_{1,71} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n étant égal à 1,36 pour l'oxyde laissé au contact de l'air, et à 0,83 après dessiccation à 120°. La composition du second b correspondait à la formule $\text{MnO}_{1,76} \cdot 1,44 \text{H}_2\text{O}$, et $\text{MnO}_{1,76} \cdot 0,85 \text{H}_2\text{O}$ après séchage à l'étuve. Le tableau III rend compte des expériences effectuées avec ces préparations.

Tableau III.

Essai N°	Préparation	α' %	α'' %
9	Echantillon a, marqué par irradi. directe . .	43,5	*)
10	Répétition de l'essai N° 9	40,5	
11	Echantillon a, solution marquée	25,5	19,2
12	Echantillon b marqué par irradi. directe . .	35,0	4,1
13	Echantillon b, solution marquée	21,2	

*) Les résultats relatifs à α'' ne sont pas cohérents dans les cas où le solide a été irradié.

L'oxyde préparé selon la 5e méthode avait une composition correspondant exactement à la formule Mn_3O_4 ; il fut soumis à 2 échanges à 20° (voir tableau IV).

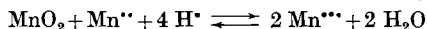
Tableau IV.

Essai N°	Préparation	α %
14	Oxyde marqué par irradi. directe . . .	0,92
15	Solution marquée	0,40

Quelques essais furent entrepris à des températures plus élevées; des taux d'échange de l'ordre de 20% furent observés à 90° C. D'une manière générale, la présence de manganèse trivalent fut observée dans la solution au cours de plusieurs réactions, particulièrement aux températures élevées.

Le comportement des oxydes préparés par la 1ère méthode présente plusieurs particularités intéressantes. Si l'on remarque que les formules attribuées plus haut à ces oxydes peuvent aussi s'écrire $(MnO)_{0,29} \cdot (MnO_2)_{0,71}$ et $(MnO)_{0,24} \cdot (MnO_2)_{0,76}$, on est conduit à établir une comparaison entre leur teneur en manganèse bivalent et les taux d'échange observés lors des essais N° 11 et N° 13. En tenant compte encore des résultats déjà acquis sur le comportement du manganèse bivalent et tétravalent, et de ceux qui sont décrits au § 5 à propos des effets *Szilar*d se manifestant dans les oxydes irradiés, on peut conclure avec certitude que le processus rapide est constitué par l'échange intervenant entre les ions manganoux en solution et le manganèse présent dans l'oxyde à l'état bivalent.

Le manganèse tétravalent participe aussi à l'échange sous la forme du processus lent, mais les indices n'en sont pas aussi sûrs que dans le cas du manganèse bivalent. Toutefois, si l'on considère l'incapacité à l'échange du manganèse tétravalent observée précédemment ainsi que la lenteur surprenante du processus considéré, on est tenté de rapprocher de ces faits la présence de manganèse trivalent observée dans la phase liquide des systèmes soumis à l'échange. Ce manganèse trivalent ne serait autre que l'intermédiaire permettant au manganèse tétravalent de participer à l'échange suivant le schéma



Les taux d'échange relatifs à l'oxyde préparé selon la 5e méthode sont anormalement bas en comparaison de sa teneur élevée en manganèse bivalent. Ce fait doit être attribué à la compacité de cet oxyde, résultant de sa structure cristalline caractérisée.

D. *Comportement des oxydes contenant un métal étranger.* Le comportement si différent des divers oxydes du manganèse nous engagea à soumettre aussi à l'échange les manganites de calcium et de zinc. Leur constitution est analogue à celle des oxydes étudiés sous C, mais ils ne contiennent que du manganèse tétravalent, le manganèse bivalent de ceux-ci étant remplacé par les métaux en question.

Le manganite de calcium, de formule approximative $2,5 \text{ MnO}_2 \cdot 1 \text{ CaO} \cdot 3,9 \text{ H}_2\text{O}$, fut soumis à deux réactions d'échange avec une solution marquée de sulfate manganoux acidifiée à pH 3 par H_2SO_4 . Le rapport (Mn dans l'oxyde/Mn en solution) était égal à 2,5 dans la 1ère expérience et à 0,3 dans la 2e. L'analyse de l'oxyde et du filtrat après réaction, et la mesure des activités spécifiques de chaque phase permirent d'établir que le manganèse se substituait entièrement au calcium dans l'oxyde et qu'il échangeait complètement dans les deux phases.

La réaction entre sel manganoux et manganite de zinc fut effectuée avec un oxyde radioactif préparé en oxydant un sel manganoux par le permanganate en présence d'un excès de sel de zinc marqué par ^{65}Zn . Les résultats furent identiques à ceux qui avaient été observés avec le manganite de calcium.

4^o Caractère permutant des manganites.

La substitution totale du calcium et du zinc par du manganèse (II) dans les manganites de calcium et de zinc était déjà un indice du caractère permutant de ces combinaisons. Les propriétés permutantes des manganites furent encore mises en évidence par des expériences d'un autre genre, conçues à la suite d'essais chromatographiques avec du radiomanganèse au cours desquels le manganèse avait été partiellement déplacé de son oxyde par une solution neutre de sulfate de cuivre.

Le procédé consista à mesurer la fraction de l'activité qui se laissait extraire d'un manganomanganite radioactif avec diverses solutions de sels inorganiques. Un oxyde de haute activité spécifique était préparé en filtrant simplement une solution irradiée de KMnO_4 sur un filtre en verre à fond poreux de 2,5 cm de diamètre. Il se formait ainsi une couche extrêmement mince d'environ 1 mg de manganite, doué d'une activité totale de l'ordre de $100\,000 \times 8$ coups/minutes dans les conditions de mesure habituelles. Après avoir été bien lavé avec de l'eau, l'oxyde était extrait avec 32 cm³ de la solution 0,5-n. du réactif choisi, en la faisant passer deux fois à travers le filtre, ce qui suffisait pour assurer pratiquement l'équilibre de répartition de l'activité entre le manganite et la solution.

Les résultats obtenus sont représentés à la figure 3 où l'on remarque que la fraction extraite de l'activité varia entre 0,05 % et 50 %. Nous nous sommes assuré de la neutralité des solutions utilisées, l'ion H^+ déplaçant facilement Mn^{++} en libérant du même coup de l'acide manganoux entraîné aussi en partie à travers le filtre. L'extraction correspondant à la rubrique « H^+ » sur la figure 3 fut effectuée avec une solution HNO_3 0,1-n.

L'étude du rôle des anions fut entreprise avant celle du comportement des cations. L'action des sulfates et nitrates de Na^+ , K^+ et NH_4^+ fut observée en premier lieu; le pouvoir d'extraction des solutions de ces sels se montra nettement inférieur à celui de l'eau. Les faibles extractions remarquées avec les chlorures et les iodures alcalins sont probablement dues à une légère réduction du manganèse tétravalent. Les sulfates et nitrates furent seuls utilisés par la suite.

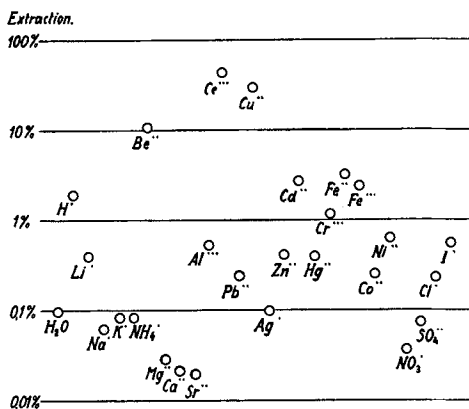


Fig. 3.

Les éléments ont été reportés sur la figure 3 par familles; d'une manière générale, il ne paraît pas y avoir de corrélation entre l'effet étudié et la position des éléments dans le système périodique. Le comportement du zinc et particulièrement celui du calcium paraissent curieux si l'on considère le rôle imparti à ces éléments dans la précipitation du manganèse par la méthode de *Volhard*; il semble que ceux-ci pourraient être avantageusement remplacés dans ce cas par l'un des éléments ayant une forte tendance à déplacer le manganèse bivalent dans les manganites. Il est intéressant, d'autre part, de comparer les résultats de la figure 3 avec ceux de *Sarkar & Dhar*¹⁾, qui étudièrent la formation de manganites avec la plupart des éléments. On remarque que l'aptitude d'un métal à former un manganite va généralement de pair avec son pouvoir d'extraction. Le béryllium et le cérium, qui ne forment pas de manganites d'après les auteurs cités, constituent à cet égard des exceptions marquées.

Le manganèse bivalent se comporte d'une manière particulière comme agent d'extraction. Il se manifeste au début un échange rapide qui provoque l'entraînement des deux tiers de l'activité totale avec le premier filtrat. Puis l'activité ne diminue plus que lentement d'un filtrat au suivant tandis que le dépôt d'oxyde diminue et finit par disparaître après avoir passé entièrement en solution à l'état d'ions Mn^{+++} . Le manganèse à l'état d'ions $\text{MnO}_4^{''}$ et $\text{MnO}_4^{'}$ fut sans effet sur l'extraction de l'activité. Il en fut de même des ions OH' .

¹⁾ Z. anal. Ch. **121**, 135 (1922).

5^o *Effet Szilard dans les oxydes du manganèse*¹⁾.

Les différences observées entre certains taux d'échange selon que les oxydes avaient été marqués par irradiation directe ou non trouvent leur explication dans l'effet *Szilard* dont les oxydes irradiés sont le siège. En se reportant aux résultats des échanges effectués avec des oxydes contenant du manganèse tétravalent, on constate que les valeurs obtenues dans les cas où l'oxyde avait été irradié sont toujours plus élevées que celles observées dans les mêmes conditions après avoir marqué le système sans exposer l'oxyde aux neutrons. Les résultats en question sont groupés dans le tableau V. On pouvait s'attendre à constater l'existence d'une relation simple entre les rapports α_2/α_1 et les rapports MnO_2/MnO des oxydes. On voit qu'il n'en est rien et que les premiers sont étonnamment constants et indépendants de la composition des oxydes.

Tableau V.

Préparation	O/Mn	α_1 %	α_2 %	α_2/α_1
Bioxyde anhydre. . . .	2,0	0,022	0,036	1,64
Manganomanganite. . .	1,76	21,2	35,0	1,65
Manganomanganite. . .	1,71	25,5	42,0	1,65
Hausmannite Mn_3O_4 . .	1,33	0,60	1,10	1,66

Le bioxyde est le siège d'effets essentiellement superficiels et le résultat qui s'y rapporte n'a guère une signification quantitative. L'effet *Szilard* qui se produit lors de l'irradiation de cet oxyde fut aussi mis en évidence par d'autres expériences parmi lesquelles nous citerons la suivante:

Un échantillon de 50 g d'oxyde, additionné d'une quantité d'eau suffisante pour le recouvrir, fut exposé aux neutrons. Après l'irradiation, les deux phases furent séparées par filtration et leur activité fut mesurée: 0,3% de l'activité totale avait passé dans l'eau²⁾. Les tests analytiques effectués sur le filtrat montrèrent que le radiomanganèse s'y trouvait à l'état bivalent et que son isotope inactif n'était pas décelable chimiquement. Or, si l'activité spécifique du manganèse en solution avait été la même que celle de l'oxyde, le filtrat aurait dû contenir environ 100 mg de manganèse. Cette expérience permet de conclure du même coup à l'absence d'échange entre les ions manganoux et le bioxyde utilisé.

¹⁾ Effet *Szilard*: Lorsqu'un noyau participe à une réaction, une partie de l'énergie mise en jeu se transmet à tout l'atome et entraîne une rupture des liaisons unissant ce dernier à d'autres atomes avec lesquels il formait un ion ou une molécule. Il s'en suit que même dans le cas des réactions (n, γ) et $(n, 2n)$, où il y a simplement capture ou perte d'un neutron, l'isotope formé peut se trouver à un état chimique différent de celui où il se trouvait avant la réaction, et se comporter d'une autre manière que l'atome dont il est issu.

²⁾ Le passage dans la solution d'une partie de l'activité engendrée dans le solide est une conséquence du recul subi par les atomes à la suite de la réaction nucléaire au cours de laquelle ils sont rendus radioactifs. Cet effet sera considéré en détail dans une prochaine publication.

Le rapport α_2/α_1 mesuré dans le cas de l'hausmannite est supérieur à la plus grande valeur concevable d'après la formule Mn_3O_4 et paraît surprenant. Mais, à part cette exception et d'une manière générale, les effets *Szilar*d observés ne furent jamais quantitatifs et les atomes de manganèse tétravalents ne paraissent subir une réduction que dans la moitié des cas.

Des expériences destinées à isoler par effet *Szilar*d du radiomanganèse à l'état tétravalent en irradiant un sel manganeux en solution fortement oxydante demeurèrent sans résultat. C'était à prévoir en solution aqueuse, où les atomes de radiomanganèse sont sans doute complètement désactivés par collisions avec des molécules d'eau avant de rencontrer l'oxydant. On pouvait par contre espérer un effet mesurable par irradiation d'un sel manganeux finement pulvérisé dans l'oxygène liquide, ce qui ne fut pas le cas.

6° Effet *Szilar*d dans les permanganates et dans les manganates.

Cette question fut déjà traitée d'une manière approfondie par *Libby*¹⁾ et n'est reprise ici qu'en rapport avec le problème relatif au mode de décomposition de l'anion permanganique.

a) *Permanganates*. On peut se demander à quel état de valence se trouve le radiomanganèse isolé sous forme de manganite par filtration d'une solution de permanganate exposée aux neutrons.

Deux expériences furent réalisées dans le but d'éclaircir ce point et consistèrent à étudier le comportement à l'échange de deux échantillons de manganite radioactifs préparés a) à partir d'une solution inactive de permanganate et d'une solution active de sel manganeux, et b) à partir d'une solution active de permanganate et d'une solution inactive de sel manganeux. Les propriétés échangeantes de ces oxydes furent étudiées en traitant ceux-ci sur filtre avec une solution de sel manganeux selon la méthode décrite au § 4. Les courbes d'extraction de l'activité furent trouvées toutes deux identiques à celle qui avait été observée lors de l'extraction du dépôt obtenu par filtration d'une solution irradiée de permanganate, courbe qu'on observe aussi lors de l'extraction d'un oxyde préparé par réduction d'une solution marquée de permanganate. On peut en déduire que le radiomanganèse se trouve statistiquement réparti dans chacun de ces cas entre les deux états de valence.

Ce fait est confirmé par l'observation suivante qui fut faite au cours de la préparation de l'oxyde b: la solution de permanganate radioactif possédait une très forte activité spécifique et ne contenait que quelques mg de manganèse. Elle fut ajoutée à une solution de plus d'un g de manganèse bivalent, et l'oxyde formé fut immédiatement filtré. Son activité spécifique fut trouvée égale à celle du manganèse resté en solution. Comme aucune des nombreuses autres expériences ne permet de conclure à un échange immédiat et complet entre Mn^{II} et Mn^{IV} , il semble bien que l'échange observé se produit au moment de la décomposition du permanganate, ce qui serait en accord avec la théorie relative à la cinétique de réduction de ce dernier, celle-ci postulant le passage immédiat du manganèse de la valence VII à la valence III²⁾3).

Ce point de vue paraît encore étayé par les résultats d'analyses chromatographiques de solutions irradiées de permanganate, qui furent entreprises dans le but d'établir si le radiomanganèse sujet à la rétention⁴⁾ se trouve bien entièrement à l'état de permanganate comme l'admettent *Libby & Broda*. Une solution aqueuse neutre à 3% de $KMnO_4$ fut exposée aux neutrons puis filtrée trois fois sur un filtre de verre qui retint 91% de l'activité.

1) Am. Soc. **62**, 1930 (1940).

2) *Schilow*, B. **36**, 2735 (1903).

3) *Skrabal*, Z. anorg. Ch. **42**, 1 (1904).

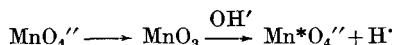
4) C'est-à-dire retenu dans le filtrat.

20 cm³ de cette solution furent chromatographiés sur une colonne d'oxyde d'aluminium de 18 mm de diamètre et 20 cm de hauteur, traitée au préalable avec HNO₃ 0,5-n. et bien lavée à l'eau distillée. Le permanganate se fixa dans la première moitié de la colonne; la solution qui sortit de celle-ci était tout à fait incolore. Son activité et celle de l'eau de lavage furent mesurées en trois fois par quantités de 32 cm³. Le liquide recueilli ensuite ne contenait plus d'activité. 7,5% de l'activité demeurée en solution après la triple filtration se laissèrent ainsi entraîner à travers la colonne simplement avec de l'eau. Cette fraction du radiomanganèse devait se trouver dans la solution irradiée à l'état bivalent, ce qui ne paraît pas impossible, en dépit de la présence des ions permanganiques, si l'on tient compte de l'extrême dilution du radioélément. D'autre part, on sait que la rétention croît avec l'acidité de la solution irradiée, ce qui se laisserait expliquer par le fait que la stabilité des ions manganoux en présence des ions permanganiques augmente aussi avec l'acidité du milieu.

Tous ces faits semblent indiquer que les atomes de radiomanganèse passent par la valence II ou III avant de participer à la formation de manganite sous l'action des ions permanganiques.

b) *Manganates*. Une différence intéressante fut observée dans le comportement du radiomanganèse selon que le manganate avait été irradié en solution ou à l'état solide après congélation de celle-ci dans la neige carbonique. Dans le premier cas, la rétention¹⁾ atteignit 85 %, valeur analogue à celle observée avec le permanganate irradié en milieu alcalin. Elle ne fut que de 25 % dans le second cas.

En admettant que l'irradiation d'un manganate engendre la formation des mêmes groupements d'atomes que celle d'un permanganate, on s'explique facilement la rétention élevée observée en solution, par reformation de l'anion manganique sous l'action des ions OH⁻:



tandis qu'à l'état solide les ions activés n'ont pas la possibilité de réagir de la même manière et passent à une valence inférieure.

7^o Discussion des résultats concernant les oxydes du manganèse.

La confrontation de nos résultats avec ceux des travaux cités au début appelle les remarques suivantes:

Polissar & Libby conclurent à l'absence d'échange entre un sel manganoux en solution et le bioxyde de manganèse. Mais ils utilisèrent un oxyde préparé par l'action du permanganate sur un sel manganoux et établirent leurs calculs sur la base de l'équation $2 \text{MnO}_4^{''} + 3 \text{Mn}^{..} \rightarrow 2 \text{Mn}^{\text{IV}} + 3 \text{Mn}^{\text{IV}}$. Or on sait que les oxydes obtenus de cette manière contiennent du manganèse bivalent. Nous avons étudié au § 6 la répartition de l'activité au sein des oxydes formés dans ces conditions. *Broda* prépara aussi l'oxyde par réduction du permanganate. Il observa un échange partiel entre une solution de sel manganoux et ce qu'il considérait comme du bioxyde de manganèse, mais qui était en fait un manganomanganite. D'autre part, il marqua indifféremment la solution ou l'oxyde par irradiation directe, sans tenir

¹⁾ Rappelons qu'on désigne par ce terme la fraction de l'activité présente sous forme soluble dans la solution d'une substance irradiée.

compte de l'effet *Szillard* intervenant dans le second cas. *Pullmann & Haüssinsky* observèrent des échanges allant jusqu'à 100%, qui nous paraissent étonnamment élevés et pourraient peut-être avoir été simulés par des effets de transport passés inaperçus. Nous attribuons les échanges relativement élevés observés par ces auteurs dans le cas du bioxyde préparé par décomposition thermique du nitrate manganoux, à la présence de manganèse bivalent incomplètement éliminé de l'oxyde en question.

RÉSUMÉ.

1° L'échange du manganèse entre une solution et un solide ne contenant que du manganèse bivalent est rapide et peut être complet si l'état d'aggrégation du solide ne s'y oppose pas.

2° Il n'y a pas d'échange entre du manganèse bivalent en solution et du bioxyde de manganèse. L'inaptitude à l'échange de ce système est de nature chimique et n'est pas dû, au moins dans le cas du bioxyde hydraté, à un obstacle lié à la structure physique de l'oxyde, comme en fait foi la réaction qui intervient d'autre part entre le manganèse bivalent et tétravalent.

3° Dans les oxydes contenant du manganèse bivalent et tétravalent, le premier échange d'une manière rapide, qui peut être complète si l'état d'aggrégation le permet. Le second échange très lentement et d'une manière limitée.

4° Il y a échange rapide et complet dans les systèmes composés d'un sel manganoux en solution et d'un manganite de calcium ou de zinc.

Bien que le comportement à l'échange des oxydes de manganèse dépende dans une large mesure du degré d'oxydation du manganèse qu'ils contiennent, il ne fut pas possible d'établir une relation quantitative systématique entre leur aptitude à l'échange et leur composition chimique; cette remarque s'applique aussi aux rendements des effets *Szillard*.

5° Les manganomanganites présentent des propriétés permuantes prononcées. Leur manganèse bivalent s'y laisse substituer par une série de cations, dans une mesure qui varie fortement de l'un à l'autre.

6° L'étude de l'effet *Szillard* dans les permanganates montre que, lors de la réduction de cet ion, le manganèse passe directement de la valence VII à la valence II, avant de repasser éventuellement à la valence IV.

Je remercie vivement M. le Prof. *P. Scherrer* dont l'appui bienveillant m'a permis de réaliser ce travail. J'exprime aussi ma gratitude au Docteur *Züti* qui m'a guidé de ses précieux conseils dans les questions d'ordre physique.

Zurich, Institut de Physique
de l'Ecole Polytechnique Fédérale.