

Préparation et Propriétés d'un Oxychlorure de Manganèse de Formule $Mn_8O_{10}Cl_3$

G. BUISSON

DRF.DN, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France

Received June 14, 1976

We have found a new compound $Mn_8O_{10}Cl_3$. It is prepared by oxidation of anhydrous or hydrated $MnCl_2$ in streaming ($N_2 + O_2$) at temperatures less than $680^\circ C$. At room temperature the compound is tetragonal, $a = b = 9.2898 \text{ \AA}$, $c = 13.0247 \text{ \AA}$. The more symmetric space group is $I4/mmm$. $Mn_8O_{10}Cl_3$ becomes cubic at $360^\circ C$ with the c -axis as cubic parameter. In air, DTA and GTA have shown that $Mn_8O_{10}Cl_3$ is transformed at $580^\circ C$ into Mn_2O_3 which gives Mn_3O_4 at $960^\circ C$. The exact formula has been determined only by crystal structure analysis.

En 1968, Briggs (1) signale l'existence de trois oxychlorures MnO_3Cl , MnO_2Cl_2 , $MnOCl_3$, dans lesquels le manganèse a les valences respectives 7^+ , 6^+ et 5^+ . Ces composés sont liquides à la température ambiante, et cristallisent à $-68^\circ C$. Leur structure cristalline est inconnue.

Cette publication est relative à l'étude d'un nouvel oxychlorure de manganèse, qui y possède les valences 2^+ et 3^+ , et dont la formule peut s'écrire $Mn^{2+}Mn^{3+}_7O_{10}Cl_3$.

Préparation

Nous obtenons ce composé par oxydation du chlorure de manganèse $MnCl_2$, anhydre ou hydraté. Cette préparation est caractérisée par:

- des températures de formation inférieures à $680^\circ C$, mais suffisamment élevées pour permettre l'oxydation de $MnCl_2$.

- un fort courant gazeux au début de l'oxydation, destiné à chasser les vapeurs de chlore et d'acide chlorhydrique du creuset contenant $MnCl_2$.

- un gaz dont les teneurs en oxygène sont comprises entre 2 et 85%, l'autre gaz étant

inerte (N_2). Nous n'avons jamais obtenu le produit dans un courant d'oxygène pur.

- l'obtention de cristaux entre 650 et $680^\circ C$. A ces températures, $MnCl_2$ est fondu, et nous obtenons de petits cristaux qui se forment sur la surface du bain. Si l'oxydation est suffisamment prolongée, on obtient une croûte noire de $Mn_8O_{10}Cl_3$ pur sur le creuset, $MnCl_2$ étant entièrement oxydé ou évaporé.

- une réaction lente à température inférieure à $450^\circ C$. On élimine $MnCl_2$ par lavage à l'eau froide du produit formé.

Si les trois conditions: température inférieure à $680^\circ C$, fort courant gazeux au début de l'oxydation, et pourcentage d'oxygène compris entre 2 et 85, ne sont pas remplies, nous obtenons des composés tels que: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 suivant les conditions opératoires.

Analyse

L'établissement exact de la formule n'a été possible que par la détermination de la structure cristalline par rayons X (2).

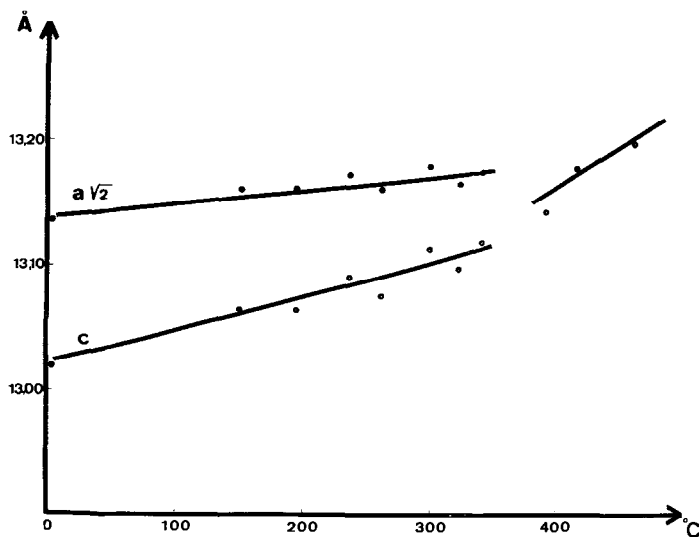


FIG. 1. Variation thermique des paramètres $a\sqrt{2}$ et c de $Mn_8O_{10}Cl_3$ (de quadratique, la maille devient cubique).

Mesures par rayons X

La maille est quadratique à la température ordinaire: $a = b = 9.2898 \pm 6 \cdot 10^{-4}$ Å, $c = 13.0247 \pm 9 \cdot 10^{-4}$ Å.

Les paramètres de la maille ont été mesurés avec un diffractomètre automatique Hilger et Watts; nous avons donné l'écart quadratique moyen pour la précision.

Des règles d'extinction observées (hkl n'existe qu'avec $h + k + l = 2n$, $hk0$ n'existe qu'avec $h + k = 2n$ et $00l$ que si $l = 2n$), ainsi que d'un test de piézoélectricité négatif, nous déduisons comme groupes possibles deux groupes d'espaces centrosymétriques,

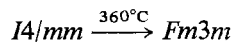
$$I4/mmm \text{ et } I4/m$$

et quatre groupes non centrosymétriques

$$I4, I422, I4mm, I\bar{4}m2.$$

Le produit $a\sqrt{2} = 13.13$ Å, très voisin de c , ainsi que les symétries pseudocubiques de ces cristaux nous ont amenés à étudier les variations thermiques de la maille cristallographique; cette expérience a été effectuée dans une chambre haute température UNICAM. La Fig. 1 représente les variations des paramètres cristallins de la maille en fonction de la température, sous vide. On passe, ainsi vers 360°C d'une symétrie

quadratique centrée à une symétrie cubique face centrée, du genre



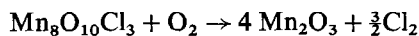
avec un paramètre voisin de $13,12$ Å.

Analyses thermiques gravimétrique et différentielle

Le composé $Mn_8O_{10}Cl_3$ présente un point de transition vers 360°C , et d'autre part, se décompose dans l'air en donnant Mn_2O_3 à plus haute température; il était donc intéressant d'étudier ces transformations.

Nous avons utilisé un appareillage DAM, avec ATD séparée de la thermo-balance Ugine-Eyraud. La Fig. 2 représente les résultats de l'analyse thermique différentielle du produit sous atmosphère statique d'air, avec une vitesse de montée en température de $600^\circ\text{C}/\text{heure}$, l'échantillon étant légèrement tassé dans le creuset.

Dans l'air, $Mn_8O_{10}Cl_3$ commence à se décomposer vers 580°C en donnant Mn_2O_3 et Cl_2 , c'est-à-dire en dessous de sa température maximale de formation en présence d'azote qui se situe à 680°C :



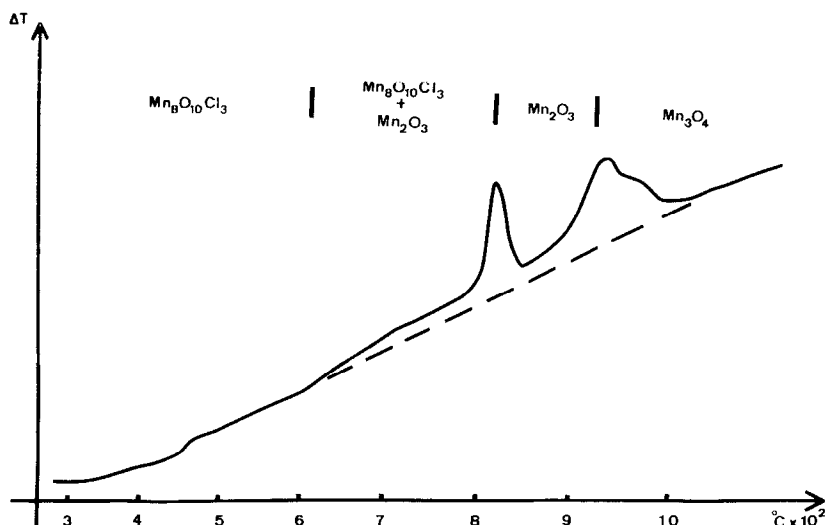


FIG. 2. Diagramme d'analyse thermique différentielle de $Mn_8O_{10}Cl_3$ dans l'air (montée en température de $600^\circ C/h$).

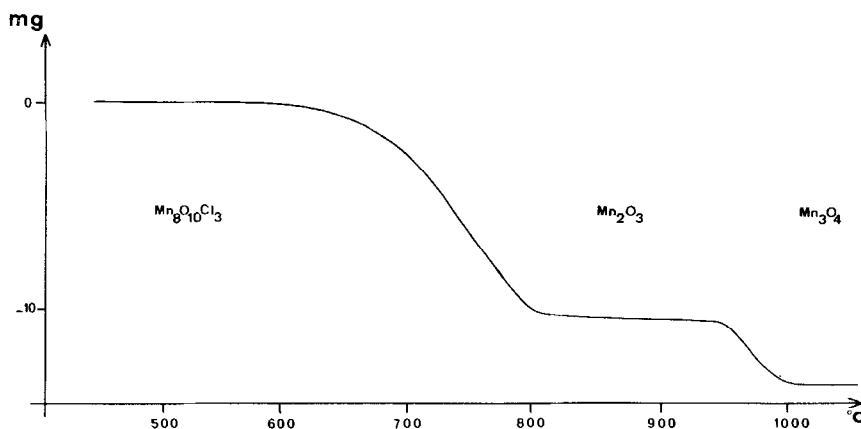


FIG. 3. Diagramme d'analyse thermogravimétrique de $Mn_8O_{10}Cl_3$ (montée en température de $200^\circ C/h$) pour 100 mg de produit dans l'air.

Cette transformation est lente, et sa vitesse va en augmentant jusqu'à $800^\circ C$, température à laquelle l'oxychlorure ne peut plus exister. Entre $800^\circ C$ et $960^\circ C$, c'est Mn_2O_3 qui est stable, avec un début de transformation en Mn_3O_4 dès $890^\circ C$. Au cours de cette expérience, nous n'avons pas observé de pic correspondant à la transformation cristallographique réseau quadratique-réseau cubique.

La Fig. 3 représente la courbe d'analyse thermique gravimétrique de $Mn_8O_{10}Cl_3$ sous atmosphère statique d'air, avec une vitesse de montée en température de $200^\circ C/heure$; la

perte en poids correspond à 100 mg d'échantillon. Nous retrouvons les mêmes températures de décomposition.

Discussion et conclusion

La perte en poids mise en évidence à l'analyse thermogravimétrique ainsi que l'analyse chimique correspondent à la formule $Mn_8O_{10}Cl_3$, mais il faut noter qu'elle n'a été déterminée exactement que par la résolution de la structure cristalline. Celle-ci nous a

permis d'affirmer qu'il existe un ion manganèse bivalent sur les huit ions Mn de la formule.

L'étude par rayons X de la transition cubique-quadratique en fonction de la température nous a suggéré un procédé d'obtention de cristaux non mâclés et appropriés à l'étude de la structure cristalline; celle-ci sera publiée ailleurs (2). On peut remarquer aussi que cet oxychlorure est relativement stable si on le compare aux autres oxychlorures de métaux de transition, tel FeOCl (3) que l'on doit conserver à l'abri de l'humidité.

Remerciements

Nous remercions Messieurs J. Laugier et Ph. Coeuré pour les mesures de diffraction à haute température et le test piézoélectrique, ainsi que Mademoiselle M. Martin et Monsieur H. Dadoun pour la préparation des produits.

Références

1. T. S. BRIGGS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2866 (1968).
2. G. BUISSON, *Acta Crystallogr.* à paraître.
3. S. GOLDSZTAUB, *C.R. Acad. Sci.* **110**, 1032 (1934).