

H. F. u. f. 167 (11,1)

N° D'ORDRE  
**306**

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

A. DESCAMPS



**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ÉTUDE SUR LES CYANURES DOUBLES ANALOGUES AUX FERRO-CYANURES ET AUX FERRICYANURES ET PRODUITS PAR LES MÉTAUX DE LA CLASSE DU FER.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE LA PHOTOCHEMIE ET DE LEUR APPLICATION A LA MESURE DE L'INTENSITÉ DES RADIATIONS SOLAIRES.

*23 Janvier*

Soutenues le ~~28~~ novembre 1868 devant la Commission d'Examen.

MM. JAMIN,

Président ;

H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE,  
DE LUYNES,

} Examinateurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE E. MARTINET

RUE MIGNON, 2.

1868



# ACADÉMIE DE PARIS.

## FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

**Doyen.** . . . . . MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie.

**Professeurs honoraires.** { LEFÉBURE DE FOURCY.  
DUMAS.  
BALARD.

**Professeurs.** . . . . . { DELAFOSSE. . . . . Minéralogie.  
CHASLES. . . . . Géométrie supérieure.  
LE VERRIER. . . . . Astronomie.  
DUHAMEL. . . . . Algèbre supérieure.  
LAMÉ. . . . . Calcul des probabilités, Physique mathématique.  
DELAUNAY. . . . . Mécanique physique.  
CL. BERNARD. . . . . Physiologie générale.  
P. DESAINS. . . . . Physique.  
LIOUVILLE. . . . . Mécanique rationnelle.  
HÉBERT. . . . . Géologie.  
PUISEUX. . . . . Astronomie.  
DUCHARTRE. . . . . Botanique.  
JAMIN. . . . . Physique.  
SERRET. . . . . Calcul différentiel et intégral.  
N. . . . . Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.  
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Chimie.  
PASTEUR. . . . . Chimie.

**Agrégés.** . . . . . { BERTRAND. . . . . } Sciences mathématiques.  
J. VIEILLE . . . . . }  
PELIGOT . . . . . Sciences physiques.

**Secrétaire.** . . . . . PHILIPPON.

A

## MON PÈRE

Hommage de mon affection et de ma reconnaissance.

A

M. ED. FREMY

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Fremy au Muséum d'histoire naturelle. Qu'il me soit permis de remercier ici cet éminent professeur de sa bienveillance et des excellents conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

# PREMIÈRE THÈSE

## ÉTUDE

SUR LES

# CYANURES DOUBLES

ANALOGUES AUX FERROCYANURES ET AUX FERRICYANURES

ET PRODUITS

PAR LES MÉTAUX DE LA CLASSE DU FER

L'action des cyanures alcalins sur les cyanures métalliques donne lieu, comme on le sait, à deux ordres de phénomènes bien distincts; tantôt on obtient de véritables cyanures doubles, tels sont ceux que forment le zinc, le nickel, l'argent, etc..., avec le cyanure de potassium; tantôt au contraire, il en résulte des sels alcalins dont l'acide, de nature complexe et organométallique, est constitué par le métal intimement uni au cyanogène: les ferrocyanures et les ferricyanures en sont les meilleurs exemples.

A ce dernier groupe, on peut rattacher les cyanures doubles formés par le platine et par quelques métaux de la classe du fer, le manganèse, le cobalt et le chrome.

L'étude de ces composés a déjà été commencée par Gmelin, Berzelius, Rammelsberg, Haidlen et Fresenius, et enfin par M. Balard; mais ces chimistes n'ont examiné que les sels analogues aux ferricyanures. J'ai cru qu'il serait intéressant de compléter cette étude en cherchant à produire les composés analogues aux ferrocyanures, et c'est le résultat de

mes premières expériences, quoique bien incomplètes encore, que je vais exposer dans ce travail.

---

## CYANURES DE MANGANÈSE

### MANGANOCYANURE DE POTASSIUM.

On obtient le manganocyanure de potassium toutes les fois qu'on met une solution concentrée de cyanure de potassium, chauffée à 40 ou 50 degrés, en contact, soit avec du protoxyde de manganèse, du carbonate ou mieux du cyanure de manganèse récemment précipités.

Au bout d'une demi-heure de contact, la liqueur jaune-paille qui en résulte, filtrée, abandonne par refroidissement des cristaux de manganocyanure de potassium.

Ce sel est d'un violet très-foncé, cristallisé en tables carrées comme le ferrocyanure de potassium. Il s'altère rapidement au contact de l'air en absorbant de l'oxygène et se décompose en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse.

On le conserve aisément dans une solution concentrée de cyanure de potassium ou dans l'alcool ; desséché avec soin dans le vide, et enfermé dans des tubes bien secs, on peut le garder sans qu'il se décompose.

Sous l'action de la chaleur et au contact de l'air il se décompose en sesquioxyde de manganèse et en cyanate de potasse, comme le fait le cyanoferrure.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins ne l'attaquent pas sensiblement.

Les acides même étendus le décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Le véritable dissolvant de ce sel est le cyanure de potassium. Cette solution est jaunâtre et se conserve quelque temps à froid ; mais si on

la chauffe, elle s'oxyde rapidement avec formation de manganicyanure de potassiu.

Le chlore, les hypochlorites et le permanganate de potasse oxydent immédiatement la solution de manganocyanure de potassium et le changent en manganicyanure.

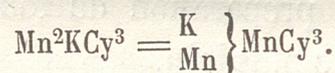
L'hydrogène sulfuré est sans action sur ce sel, et ramène à l'état de manganocyanure une solution de manganicyanure.

Le manganocyanure de potassium a pour formule :

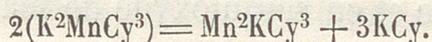


L'action de l'eau sur ce sel est assez intéressante et mérite quelque attention : quand on l'introduit dans l'eau, il commence par se dissoudre très-rapidement, puis la dissolution se trouble en quelques instants et laisse bientôt déposer un abondant précipité vert ; l'eau retient en solution du cyanure de potassium.

Ce précipité vert recueilli, bien lavé et desséché à 100 degrés, m'a présenté la composition suivante :



La décomposition du manganocyanure de potassium par l'eau peut donc s'exprimer par l'équation suivante :



Ce composé vert s'obtient encore de plusieurs manières ; d'abord en versant goutte à goutte un acide dans une solution de manganocyanure : un excès d'acide le redissout.

On le forme aussi en précipitant un sel de manganèse par le manganocyanure de potassium, ce qui permet de le considérer comme un *manganocyanure de manganèse et de potassium*  $\left. \begin{array}{c} \text{K} \\ \text{Mn} \end{array} \right\} \text{MnCy}^3$ , analogue au ferrocyanure de fer (ferrosium) et de potassium qu'on obtient par

l'action de l'acide sulfurique étendu sur le ferrocyanure de potassium, ou bien encore en traitant un sel ferreux par le ferrocyanure.

Je citerai enfin un dernier mode de préparation direct et rapide de ce composé vert, d'autant plus précieux qu'il permet de préparer le manganocyanure de potassium en quelques instants et sans la moindre difficulté.

Lorsqu'on verse une dissolution de cyanure de potassium dans du chlorure de manganèse, on obtient un précipité blanc rosé de cyanure de manganèse  $MnCy$ .

Mais en présence d'un léger excès de cyanure de potassium, ce précipité verdit rapidement et on peut le laver par décantation et le recueillir. Ce précipité vert n'est autre que le sel vert dont je viens de parler : il est très-soluble dans le cyanure de potassium chauffé à  $50^{\circ}$  environ, et si la solution est suffisamment concentrée, elle abandonne par refroidissement le manganocyanure de potassium en très-beaux cristaux.

Ce mode de préparation du manganocyanure de potassium est non-seulement rapide et d'une exécution facile, mais de plus il est général et peut s'appliquer à la préparation de tous les manganocyanures solubles comme on le verra plus loin.

Il faut avoir soin toutefois d'opérer avec des dissolutions de cyanure alcalin très-concentrées, car l'évaporation des liqueurs par le feu est impossible : le manganocyanure se décomposant rapidement dans ce cas en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse.

Le sel vert dont je viens de parler précédemment est insoluble dans l'eau et l'alcool : altérable à l'air humide, mais desséché à  $100$  degrés, il se conserve très-bien à l'abri de l'humidité.

Il est décomposé par les acides étendus avec dégagement d'acide cyanhydrique.

La potasse le décompose : il se précipite du protoxyde de manganèse hydraté et la liqueur retient du manganocyanure de potassium en dissolution.

Voici en quelques mots la méthode que j'ai adoptée pour faire l'analyse du manganocyanure de potassium et celle du composé vert dont je viens de parler, le manganocyanure de manganèse et de potassium. Cette méthode m'a servi du reste pour les autres manganocyanures.

Le cyanogène a été dosé dans ses deux éléments : cependant le dosage du carbone présentait quelque difficulté en présence de la potasse que renfermaient ces composés. Je suis arrivé à avoir des résultats assez exacts en employant un procédé indiqué par M. Schaller en 1864, pour le dosage du carbone dans le ferricyanure.

Ce procédé consiste à mêler la matière à analyser avec son poids environ de silice pure et calcinée obtenue par la décomposition d'un silicate alcalin par un acide ; on ajoute ensuite l'oxyde de cuivre et l'analyse se poursuit à la manière ordinaire.

Dans leurs analyses de tartrates renfermant des alcalis, MM. Dumas et Piria, en 1842, avaient indiqué l'acide antimonieux pour obtenir tout le carbone de leurs sels ; enfin plus récemment, M. Cloez s'est servi avec avantage, dans le même but, d'acide tungstique. Pour doser le manganèse et le potassium, je m'y suis pris de la manière suivante :

Une quantité convenable de la matière à analyser, desséchée avec soin à 100°, était introduite et pesée dans un creuset de platine ; j'y ajoutais ensuite de l'acide sulfurique pur en léger excès pour saturer le manganèse et le potassium : il se produit aussitôt un dégagement d'acide cyanhydrique et il faut avoir soin de fermer le creuset de platine avec son couvercle afin d'éviter toute projection.

La réaction terminée, je chauffais le creuset au rouge sombre pour chasser l'excès d'acide sulfurique.

Si l'opération a été bien menée, on trouve après refroidissement au fond du creuset un culot blanc entièrement soluble dans l'eau, constitué par les deux sulfates de manganèse et de potassium.

Il faut avoir soin de ne pas trop chauffer pour éviter une décomposition partielle du sulfate de manganèse. Le creuset refroidi, pesé, donne le poids des deux sulfates. Ce poids connu, il ne reste plus qu'à dissoudre ces sulfates dans l'eau bouillante et précipiter à chaud le

manganèse par le carbonate de soude : le manganèse est alors dosé à l'état de  $Mn^3O^4$ .

Enfin son poids étant connu, on en déduit facilement par le calcul le poids du potassium.

Cette méthode assez rapide m'a toujours donné des résultats satisfaisants.

*Analyse du manganocyanure de potassium.*

Poids de la matière = 0,936

Poids des 2 sulfates = 1,266

	Trouvé.	Calculé.
Poids de $Mn^3O^4$ =	0,187	0,194

d'où l'on tire :

$MnO.SO^3$  = 0,367

$KO.SO^3$  = 0,899

Et enfin :

	Trouvé.	Calculé.
Mn =	0,134	0,140
K =	0,403	0,398

DOSAGE DU CARBONE.

1<sup>re</sup> analyse. — Poids de la matière = 1,643.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone =	0,343	0,322

2<sup>e</sup> analyse. — Poids de la matière = 1,737.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone =	0,333	0,340

*Analyse du composé vert.*

Poids de la matière = 1,202

Poids des 2 sulfates = 1,671

$Mn^3O^4$  = 0,523

d'où l'on tire :

$$\text{MnO.SO}^3 = 1,035$$

$$\text{KO.SO}^3 = 0,636$$

Et enfin :

	Trouvé.	Calculé.
Mn =	0,377	0,384
K =	0,285	0,273

DOSAGE DU CARBONE.

$$\text{Poids de la matière} = 1,317$$

	Trouvé.	Calculé.
Carbone =	0,269	0,275.

ACIDE MANGANOCYANHYDRIQUE.

On prépare cet acide en décomposant par l'hydrogène sulfuré le manganocyanure de plomb tenu en suspension dans l'eau. L'opération terminée, on filtre pour séparer le sulfure de plomb et l'on obtient ainsi un liquide parfaitement incolore; c'est une dissolution dans l'eau d'acide manganocyanhydrique.

Cette dissolution s'altère assez rapidement à la température ordinaire et se décompose en acide cyanhydrique, en même temps qu'il se dépose un précipité rose qui paraît n'être constitué que par du protoxyde de manganèse hydraté.

Si l'évaporation de la dissolution précédente a été opérée assez rapidement dans le vide, on obtient de petites houppes de cristaux incolores d'acide manganocyanhydrique. Ces cristaux sont un peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Ils sont excessivement altérables.

COMBINAISON DE MANGANOCYANURE DE POTASSIUM AVEC LE CYANOFERRURE DE POTASSIUM.

Cette combinaison a été obtenue en faisant digérer à 60° du cyanoferrure de manganèse dans une solution concentrée de cyanure de po-

tassium. Après un quart d'heure de contact, la liqueur filtrée a laissé déposer par refroidissement d'abondantes paillettes cristallines de couleur verte, constituant une combinaison du manganocyanure de potassium avec le ferrocyanure de potassium.

La réaction qui leur a donné naissance est facile à expliquer.

L'oxyde de manganèse combiné primitivement avec l'acide ferrocyanhydrique a été remplacé par la potasse prise au cyanure de potassium, et enfin cet oxyde se trouvant libre s'est combiné avec le cyanure de potassium pour former le manganocyanure.

Les deux sels ainsi formés ont cristallisé ensemble.

Ces cristaux verts sont très-altérables à l'air humide; ils le sont moins cependant que le manganocyanure de potassium.

Mais on les conserve assez aisément dans une solution concentrée de cyanure de potassium, ou mieux encore dans l'alcool.

Ils sont très-solubles dans l'eau : mais leur solution ne tarde pas à se décomposer : le manganocyanure se change, comme nous l'avons vu plus haut, en  $\frac{\text{Mn}}{\text{K}} \left\{ \text{MnCy}^3 \right\}$  composé vert qui se dépose, et en  $\text{KCy}$  qui reste dissous, mêlé au ferrocyanure de potassium non altéré.

La liqueur filtrée, colorée en jaune, présente toutes les réactions du cyanoferrure de potassium.

On peut encore obtenir cette combinaison d'une autre manière, en faisant cristalliser un mélange de ferrocyanure de potassium et de manganocyanure dissous tous deux dans une solution concentrée de cyanure de potassium.

COMBINAISON DU MANGANOCYANURE DE POTASSIUM AVEC LE CHLORURE  
DE POTASSIUM  $\text{K}^2\text{MnCy}^3 + \text{KCl}$ .

Cette combinaison s'obtient en abandonnant à la cristallisation une dissolution de manganocyanure dans le cyanure de potassium à laquelle on a ajouté un peu de chlorure de potassium.

Elle se présente en petits cristaux bleus, altérables à l'air, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Leur solution dans l'eau s'altère promptement par la décomposition du manganocyanure; l'eau retient un mélange de cyanure et de chlorure de potassium.

Ces cristaux se conservent sans altération dans l'alcool.

On peut obtenir une combinaison analogue avec l'iodure de potassium.

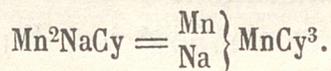
#### MANGANOCYANURE DE SODIUM $\text{Na}^2 \text{MnCy}^3$ .

Cristaux d'un bleu foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et présentant les mêmes propriétés que le sel de potassium.

On le prépare de la même façon en remplaçant le cyanure de potassium par celui de sodium.

La dissolution dans l'eau s'altère aussi rapidement que celle du sel de potassium.

Il se forme un précipité vert dont la composition est représentée par la formule suivante



L'eau retient en dissolution du cyanure de sodium.

#### MANGANOCYANURE DE BARYUM $\text{Ba}^2\text{MnCy}^3$ .

Ce sel s'obtient en chauffant légèrement du carbonate de manganèse, de l'oxyde ou mieux du cyanure de manganèse avec une dissolution concentrée de cyanure de baryum; après un quart d'heure de contact environ, on filtre la dissolution et on la soumet à une évaporation rapide sous une cloche dans laquelle on fait le vide; sans cette précaution, le cyanure de baryum s'altérant rapidement active la décomposition du manganocyanure, et il est impossible d'obtenir des cristaux.

Quand les cristaux sont formés, on décante l'eau mère et on lave ces

derniers à plusieurs reprises avec l'alcool, puis on les conserve dans l'alcool qui les préserve de toute altération.

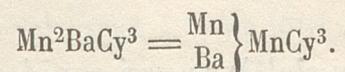
Le manganocyanure de baryum se présente en petits cristaux d'un bleu très-foncé, translucides, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Ces cristaux sont très altérables à l'air et se décomposent par oxydation en sesquioxyde de manganèse et en manganicyanure de baryum qui est rouge.

Les acides décomposent ce sel avec dégagement d'acide cyanhydrique. Le chlore le transforme rapidement en manganicyanure.

La décomposition par l'eau est identique avec celle que présente le sel de potassium; il se dissout d'abord très-rapidement; puis la liqueur se trouble bientôt et laisse déposer une poudre verte, tandis que l'eau retient du cyanure de baryum.

La composition de ce sel vert est exprimée par la formule suivante :



C'est le manganocyanure de baryum et de manganèse.

Ce sel s'altère au contact de l'eau ou de l'air humide; mais bien desséché, il se conserve sans altération.

On peut aussi préparer ce composé vert d'une façon plus expéditive en précipitant un sel de manganèse par une dissolution concentrée de cyanure de baryum. Le précipité de cyanure de manganèse formé d'abord verdit très-rapidement en se déposant; il suffit de le laver par décantation et de le recueillir sur un filtre. Ce précipité est très-soluble dans le cyanure de baryum et forme de suite le manganocyanure de baryum.

MANGANOCYANURE DOUBLE DE BARYUM ET DE POTASSIUM  $\frac{\text{Ba}}{\text{K}} \left\} \text{MnCy}^3$

Ce sel s'obtient très-rapidement en dissolvant le composé vert dont nous venons de parler  $\frac{\text{Mn}}{\text{Ba}} \left\} \text{MnCy}^3$  dans une solution concentrée de cyanure de potassium.

Je l'ai encore obtenu en dissolvant dans le cyanure de baryum le manganocyanure de manganèse et de potassium  $\begin{matrix} \text{Mn} \\ \text{K} \end{matrix} \left\{ \text{MnCy}^3 \right\}$  dont il a été parlé plus haut.

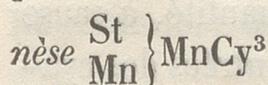
Par l'un et l'autre de ces deux procédés, on obtient par évaporation des liqueurs, de petits cristaux bleuâtres, solubles dans l'eau, très-altérables et qu'on peut conserver dans l'alcool.

C'est le manganocyanure de baryum et de potassium.

#### MANGANOCYANURE DE STRONTIUM $\text{St}^2\text{MnCy}^3$ .

J'ai préparé ce sel de la même manière que le manganocyanure de baryum auquel il ressemble complètement. Même couleur, même altérabilité.

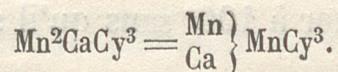
La solution dans l'eau se décompose rapidement en donnant le composé vert analogue : *manganocyanure de strontium et de manganèse*



#### MANGANOCYANURE DE CALCIUM $\text{Ca}^2\text{MnCy}^3$ .

Ce sel présente la plus grande analogie avec le sel de baryum. Même préparation, même couleur, mêmes propriétés;

Lorsqu'on verse dans un sel de manganèse, une dissolution concentrée de cyanure de calcium, il ne se forme d'abord aucun précipité; mais au bout de quelques minutes, la liqueur claire se trouble subitement et laisse déposer par le repos un précipité vert qu'on peut facilement laver par décantation et recueillir sur un filtre. Desséché à 100°, ce précipité présente la composition suivante :



C'est le manganocyanure de manganèse et de calcium.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; très-altérable à l'air hu-

mide ; mais il se dissout parfaitement dans le cyanure de calcium et la liqueur colorée qui en résulte, évaporée dans le vide, abandonne des cristaux d'un bleu très-foncé de manganocyanure de calcium.

Ce sel est très-soluble dans l'eau ; mais cette dissolution se décompose rapidement et de la même manière que les sels de potassium et de baryum examinés précédemment.

Le manganocyanure de calcium est déliquescent, très-altérable au contact de l'air ; il se conserve assez bien dans l'alcool.

Si l'on dissout dans le cyanure de potassium ou dans le cyanure de baryum le composé vert  $\begin{matrix} \text{Mn} \\ \text{Ca} \end{matrix} \left\{ \text{Mn Cy}^3 \right.$  dont je viens de parler, on obtient des manganocyanures doubles à base de calcium et de potassium ou de baryum.

Ces sels doubles ont la même couleur bleue caractéristique des manganocyanures alcalins et terreux.

Les manganocyanures de baryum, de strontium et de calcium dont je viens de parler sont difficiles à obtenir en grande quantité, à cause de la rapidité avec laquelle s'altèrent les solutions concentrées des cyanures simples de ces trois métaux.

L'évaporation rapide dans le vide permet seule d'obtenir les cyanures doubles cristallisés.

#### RÉACTIONS QUE DONNE LE MANGANOCYANURE DE POTASSIUM AVEC LES DISSOLUTIONS MÉTALLIQUES.

*Manganocyanure de zinc.* — On l'obtient sous la forme d'un précipité violet, en traitant un sel de zinc soluble par le manganocyanure de potassium.

Il s'altère au bout de quelques heures au contact de l'eau ; mais on peut le laver et le dessécher à 100° sans qu'il s'altère. Il est insoluble dans un excès de réactif.

Le *manganocyanure de cadmium* possède la même couleur que celui de zinc.

*Manganocyanure d'alumine.* — On l'obtient par précipitation d'un sel d'alumine ; il est bleuâtre comme celui de zinc, assez altérable au contact de l'eau.

*Sels de fer.* — Si l'on verse une dissolution de manganocyanure de potassium dans un sel de protoxyde ou de sesquioxyde de fer, on obtient un précipité bleu foncé de la couleur du bleu de Prusse, mais qui est altérable au contact de l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique.

*Sels de manganèse.* — Dans les sels de manganèse, le manganocyanure de potassium donne un précipité vert qui n'est autre que le manganocyanure de manganèse et de potassium  $\frac{\text{Mn}}{\text{K}} \left\{ \text{Mn Cy}^3 \right\}$  dont j'ai parlé plus haut.

*Sels de cobalt.* — Précipité brun rougeâtre très-altérable au contact de l'eau.

*Sels de plomb.* — Avec les sels de plomb, le manganocyanure donne un précipité jaune, assez stable, et qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, permet de préparer l'acide manganocyanhydrique en solution aqueuse.

*Sels de cuivre.* — Précipité brun rougeâtre.

*Sels d'argent.* — Précipité gris, noircissant presque immédiatement ; insoluble dans un excès de réactif.

#### MANGANICYANURES.

Je ne dirai que peu de mots des divers manganicyanures, ces sels ayant été déjà étudiés par Rammelsberg, Haidlen et Fresenius et enfin par M. Balard.

Les manganicyanures alcalins, alcalino-terreux et terreux ont tous à peu près la même couleur ; ils sont d'un rouge plus ou moins foncé, anhydres et présentent la même forme cristalline que le ferricyanure de potassium.

On les prépare, soit en abandonnant au contact de l'air la dissolution des manganocyanures correspondants dans le cyanure de potassium, ou plus rapidement en faisant passer un courant de chlore dans ces dissolutions.

On les obtient cristallisés par évaporation : ces sels brunissent lentement à l'air ; ils sont très-solubles dans l'eau, mais leur dissolution ne tarde pas à se décomposer et laisse déposer le sesquioxyde de manganèse hydraté. Si l'on chauffe leurs dissolutions, leur décomposition est immédiate.

Les acides dégagent de l'acide cyanhydrique de leur solution. Les alcalis sont sans action sur eux. Desséchés dans du papier à filtrer, on peut les conserver dans un flacon bien sec, sans qu'ils s'altèrent sensiblement. Ils ont du reste une stabilité beaucoup plus grande que les manganocyanures.

Les manganicyanures en dissolution dans le cyanure de potassium sont réduits par l'hydrogène sulfuré et reproduisent les manganocyanures.

L'amalgame de sodium produit le même résultat, mais beaucoup plus rapidement. Ce dernier mode de réduction peut s'appliquer à tous les cyanures doubles analogues aux ferricyanures. On savait que sous l'influence de l'amalgame de sodium, une dissolution de ferricyanure était immédiatement ramenée à l'état de ferrocyanure.

J'ai eu l'idée d'appliquer ce mode de réduction au manganicyanure, au chromicyanure et au cobalticyanure, et comme on le verra dans la suite de ce travail, ces essais ont parfaitement réussi : ces divers cyanures et même le cobalticyanure, dont la stabilité paraît si grande et qui résiste à tous les autres modes de réduction, ont été immédiatement réduits ; il suffit, quand la réduction est opérée, de précipiter les dissolutions par un grand excès d'alcool pour obtenir les cyanures réduits presque purs.

Voici les principales réactions que les manganicyanures solubles donnent avec les solutions métalliques.

*Sels de zinc.* — Précipité rose de manganicyanure de zinc. Ce sel est assez altérable au contact de l'eau, mais on peut le laver vivement et le dessécher sans qu'il s'altère notablement.

*Sulfate de cadmium.* — Précipité rose analogue à celui que donne le zinc.

*Sulfate d'alumine.* — Précipité rose d'apparence gélatineuse.

*Sels de protoxyde de fer.* — Précipité d'un bleu foncé très-joli ; assez altérable

*Sels de sesquioxyde de fer.* — Pas de précipité d'abord ; décomposition rapide de la liqueur.

*Sels de manganèse.* — Précipité de couleur orangée.

*Sels de cobalt.* — Précipité brun rougeâtre.

*Sels de plomb.* — Précipité jaune foncé assez stable.

*Sulfate de cuivre.* — Précipité brun rougeâtre.

*Azotate d'argent.* — Précipité rouge-brique, brunissant très-rapidement à l'air.

---

## CYANURES DE COBALT

### COBALTOCYANURE DE POTASSIUM.

On savait déjà par les travaux de Gmelin que le cyanure de cobalt  $\text{CoCy}$ , en se dissolvant dans le cyanure de potassium, donne lieu, après avoir absorbé l'oxygène de l'air, à un sel jaunâtre bien défini, le *cobaltocyanure de potassium* dont je ne dirai que quelques mots, ce sel ayant été assez complètement étudié ; mais on n'avait pas entrevu le *cobaltocyanure de potassium*, bien que ce soit lui qui se forme tout d'abord dans cette réaction et que l'autre n'en dérive que par oxydation. Voici comment je suis arrivé à préparer ce composé :

Lorsqu'on verse une solution concentrée de cyanure de potassium dans un vase contenant du cyanure de cobalt hydraté, en ayant soin de laisser ce dernier sel en excès et en évitant toute élévation de température, on obtient une liqueur verdâtre, simple solution de cyanure de cobalt dans le cyanure alcalin. Si l'on abandonne quelque temps

cette liqueur à elle-même, on la voit bientôt devenir rouge à la surface, par la formation du cobaltocyanure de potassium, et elle laisse en même temps déposer un précipité vert qui est, comme je le dirai plus loin, le cobaltocyanure de cobalt et de potassium.

Si, au contraire, on a soin d'ajouter primitivement un très-léger excès de cyanure de potassium, on obtient bientôt une solution rouge très-foncée de cobaltocyanure de potassium.

J'ai recommandé plus haut d'éviter toute élévation de température en entourant de glace le vase où s'opère la réaction, et en effet sans cette précaution, la liqueur rouge s'échauffe rapidement en se décolorant, et l'oxydation du sel s'effectue en quelques instants aux dépens de l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Évaporée dans le vide, cette solution abandonne sur les bords de la capsule quelques petits cristaux rouges de cobaltocyanure de potassium; mais la plus grande partie se décompose. Je suis arrivé à préserver ce sel d'une oxydation aussi rapide, en le précipitant immédiatement de sa solution aqueuse par l'alcool et le lavant plusieurs fois à l'alcool.

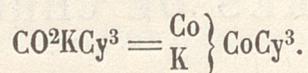
Si alors on dissout dans un peu d'eau le précipité rouge ainsi obtenu, on obtient une liqueur rouge moins altérable et qui peut cristalliser dans le vide.

Le cobaltocyanure de potassium a pour formule  $K^2CoCy^3$ . C'est un sel rouge très-altérable, déliquescent, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution dans l'eau qui est d'un très-beau rouge se décompose lentement à froid, mais instantanément à la moindre élévation de température. La liqueur se décolore subitement avec formation de cobaltocyanure de potassium qui reste dissous et de sesquioxyde de cobalt qui se précipite. L'ébullition active beaucoup la précipitation de sesquioxyde.

Le cobaltocyanure de sodium et celui de baryum possèdent la même couleur et la même instabilité.

Si l'on verse dans une solution concentrée d'azotate de cobalt une solution concentrée de cyanure de potassium rendue très-alcaline par de la potasse hydratée, au lieu de former du cyanure de cobalt  $CoCy$ ,

on obtient un précipité vert que j'ai décrit plus haut et qui est le cobaltocyanure de cobalt et de potassium.



Ce composé vert se produit aussi, si l'on verse une solution de potasse caustique sur du cyanure de cobalt hydraté.

Il est insoluble dans l'eau, on peut le laver rapidement et le dessécher sans qu'il se décompose. Il est très-soluble dans le cyanure de potassium et forme immédiatement le cobaltocyanure de potassium.

On peut encore préparer le cobaltocyanure de potassium par un autre procédé : En réduisant le cobaltocyanure par l'amalgame de sodium.

La solution de ce sel qui est incolore, sous cette action réductrice, devient rapidement d'un rouge très-foncé et l'on peut obtenir le cobaltocyanure assez pur en le précipitant par un grand excès d'alcool.

Tous les cobaltocyanures alcalins, alcalino-terreux et terreux sont solubles : Voici les réactions que celui de potassium donne avec les dissolutions métalliques.

*Sulfate de zinc.* — Précipité rouge, assez stable, insoluble dans un excès de réactif.

*Sulfate d'alumine.* — Précipité rougeâtre et gélatineux.

*Sulfate de cadmium.* — Précipité rose.

*Chlorure de manganèse.* — Précipité rose, couleur de chair.

*Sulfate de fer.* — Précipité blanc sale, très-altérable.

*Perchlorure de fer.* — Pas de précipité.

*Acétate neutre de plomb.* — Précipité jaune, assez stable.

*Azotate d'argent.* — Précipité rose.

*Sulfate de cuivre.* — Précipité vert tendre.

*Bichlorure de mercure.* — Précipité orangé, soluble dans un excès de réactif.

## CYANURES DE CHROME

### CHROMOCYANURE DE POTASSIUM.

Ce sel que je n'ai pu encore étudier d'une façon complète est d'un rouge très-foncé, très-instable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

La dissolution aqueuse se décompose immédiatement : il se précipite une poudre verte qui paraît être analogue aux composés verts obtenus avec la manganèse et le cobalt.

Ce composé s'altère lui-même assez rapidement et donne enfin du sesquioxyde de chrome et du cyanure de potassium.

J'ai essayé de préparer le chromocyanure de potassium en faisant arriver de l'acétate de protoxyde de chrome en bouillie très-épaisse dans un ballon contenant une dissolution concentrée de cyanure de potassium. Il faut avoir soin d'opérer dans une atmosphère d'acide carbonique, l'acétate de protoxyde de chrome devenant immédiatement vert au contact de l'air. Il est nécessaire aussi de refroidir constamment le ballon en le maintenant dans de la glace, la chaleur dégagée dans cette réaction étant très-considérable.

Ce ballon fut immédiatement fermé à la lampe. Il se forma d'abord une grande quantité d'un précipité vert (chromocyanure de chrome et de potassium), et sur les parois du ballon de petits cristaux rouges de chromocyanure de potassium.

J'ai préparé encore ce sel en réduisant le chromocyanure de potassium, sel jaune décrit par Berzelius, par l'amalgame de sodium.

La dissolution jaune de ce sel devient immédiatement d'un rouge très-foncé et l'alcool en précipite le chromocyanure.

Après quelques lavages à l'alcool, on peut l'employer à cet état pour étudier les réactions qu'il donne avec les dissolutions métalliques. En voici les principales :

*Sels de zinc.* — Précipité rouge insoluble dans un excès de réactif. Il se décompose rapidement au contact de l'eau en devenant tout à fait blanc (chromicyanure de zinc).

*Sels de protoxyde de fer.* — Précipité rouge devenant bientôt rouge-brique (chromicyanure de protoxyde de fer).

*Sels de sesquioxyde de fer.* — Pas de précipité. Coloration verte de la liqueur.

*Sels de manganèse.* — Précipité rose devenant rapidement blanc (chromicyanure de manganèse).

*Sels de cobalt.* — Précipité rose.

*Sels de plomb.* — Précipité vert foncé.

*Sels de cuivre.* — Précipité vert tendre.

*Sels de bioxyde de mercure.* — Précipité bleu verdâtre.

---

## ANALYSE DES PRINCIPAUX SELS DÉCRITS DANS CE TRAVAIL.

### DOSAGE DU CYANOGENÈ.

Le cyanogène contenu dans ces divers cyanures a été dosé par la méthode suivante, indiquée par M. Heisch et reproduite dans le *Traité de chimie organique* de Gerhardt, tome I<sup>er</sup>, p. 304.

La substance à analyser est placée dans un petit ballon avec quelques morceaux de zinc pur et de l'eau. Le col du ballon reçoit un bouchon percé de deux trous dont l'un reçoit un tube de sûreté, tandis que l'autre est traversé par un tube recourbé à deux angles droits et qui va se rendre dans un flacon contenant une solution de nitrate d'argent. On verse de l'acide sulfurique par le tube de sûreté de manière à dégager de l'hydrogène : Sous l'influence de ce gaz naissant, le cyanogène est entièrement converti en acide cyanhydrique et va se rendre dans la so-

lution de nitrate d'argent qu'il précipite à l'état de cyanure d'argent qu'on recueille sur un filtre et qu'on pèse ensuite après l'avoir complètement desséché. On continue le dégagement d'hydrogène, jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne soit plus précipité.

MANGANOCYANURE DE SODIUM.

Un poids connu de sel a été traité par l'acide azotique : la réaction terminée, le mélange a été évaporé et calciné modérément. Si l'on traite par l'eau après refroidissement, on dissout en totalité l'azotate de soude et l'oxyde de manganèse reste insoluble : on le lave avec soin et on le dose à cet état.

La dissolution d'azotate de soude évaporée à siccité et additionnée d'acide chlorhydrique permet de doser la soude à l'état de chlorure.

$\text{Na}^2\text{MnCy}^3.$	$p = 0,982.$	
	Trouvé.	Calculé.
$\text{Mn}^3\text{O}^4 =$	0,234	0,247
$\text{NaCl} =$	0,752	0,758
$p = 0,487.$	$\text{AgCy} = 1,281$	1,292

$\text{NaMn}^2\text{Cy}^3.$	$p = 0,923.$	
	Trouvé.	Calculé.
$\text{Mn}^3\text{O}^4 =$	0,443	0,451
$\text{NaCl} =$	0,341	0,346
$p = 0,419.$	$\text{AgCy} = 1,072$	1,079

MANGANOCYANURES DE BARYUM ET DE STRONTIUM.

Un poids déterminé de la substance a été traité par un léger excès d'acide sulfurique étendu qui donne immédiatement du sulfate de manganèse et du sulfate de baryte ou de strontiane.

Aussitôt la réaction terminée, on étend d'eau et on filtre la liqueur.

Les sulfates de baryte ou de strontiane restent sur le filtre. On les lave avec soin, puis on les dose à la manière ordinaire. La liqueur réunie aux eaux de lavage est précipitée à chaud par le carbonate de soude en léger excès et permet de doser le manganèse à l'état de  $Mn^3O^4$ .

$Ba_2MnCy_3$ .  $p = 1,317$ .

	Trouvé.	Calculé.
$BaO.SO^3$	$= 1,273$	$1,265$
$Mn^3O^4$	$= 0,203$	$0,207$
$p = 1,533$ .	$C = 0,223$	$0,227$

$BaMn^2Cy^3$ .  $p = 1,413$ .

	Trouvé.	Calculé.
$BaO.SO^3$	$= 0,639$	$0,643$
$Mn^3O^4$	$= 0,413$	$0,421$
$p = 1,619$ .	$C = 0,282$	$0,289$

$St^2MnCy^3$ .  $p = 1,185$ .

	Trouvé.	Calculé.
$StO.SO^3$	$= 1,128$	$1,126$
$Mn^2O^4$	$= 0,225$	$0,234$
$p = 0,865$ .	$AgCy = 1,793$	$1,804$

$StMn^2Cy^3$ .  $p = 1,203$ .

	Trouvé.	Calculé.
$StO.SO^3$	$= 0,619$	$0,624$
$Mn^3O^4$	$= 0,511$	$0,519$
$p = 0,704$ .	$AgCy = 1,589$	$1,601$

ANALYSE DE  $K^2MnCy^3 + KCl$ .

	Trouvé.	Calculé.
$p = 0,885$ .	$AgCl = 0,482$	$0,491$
$p = 1,021$ .	$AgCl = 0,559$	$0,567$

MANGANOCYANURE DE CALCIUM.

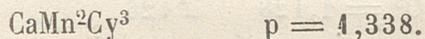
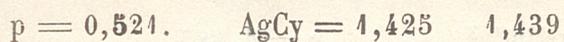
Je n'ai pu suivre, pour ce sel, le mode d'analyse indiqué pour les sels de baryum et de strontium, à cause de la solubilité plus considérable du sulfate de chaux dans l'eau.

J'ai suivi la même marche que pour le sel de sodium : Traiter par l'acide azotique, évaporer et calciner.

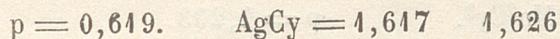
En traitant par l'eau, le nitrate de chaux seul se dissout et l'oxyde de manganèse resté insoluble se dose directement. La dissolution de nitrate de chaux additionnée d'acide sulfurique, évaporée à siccité et calcinée, permet de doser la chaux à l'état de sulfate.



	Trouvé.	Calculé.
$\text{Mn}^3\text{O}^4 =$	0,344	0,317
$\text{CaO}.\text{SO}^3 =$	4,119	4,129



	Trouvé.	Calculé.
$\text{Mn}^3\text{O}^4 =$	0,664	0,667
$\text{CaO}.\text{SO}^3 =$	0,587	0,594



COBALTOCYANURE DE POTASSIUM.

J'ai employé pour analyser ce sel, la méthode indiquée précédemment pour le manganocyanure de potassium.

Un poids connu du sel était traité par un léger excès d'acide sulfurique et les sulfates ainsi formés étaient chauffés au rouge jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique ait été chassé. On n'a pas à redouter, dans ce

cas, une trop haute température, le sulfate de cobalt résistant beaucoup mieux que le sulfate de manganèse à l'action de la chaleur, surtout en présence du sulfate de potasse.

Du reste, il est indispensable de chauffer à une température plus élevée que pour l'analyse du manganocyanure si l'on veut décomposer complètement le sulfate acide de potasse formé primitivement. Cette calcination s'opère très-régulièrement dans une moufle. Après refroidissement du creuset, on obtient une masse bleue entièrement soluble dans l'eau : le cobalt en a été précipité par la potasse et dosé à l'état métallique.

$K^2CoCy^2.$	$p = 0,954.$		
		Trouvé.	Calculé.
Poids des 2 sulfates =	1,283	1,283	1,292
	Co = 0,145	0,145	0,151
$p = 0,493.$	AgCy = 1,058	1,058	1,067

$KCo^2Cy^3.$	$p = 1,137.$		
		Trouvé.	Calculé.
Poids des 2 sulfates =	1,556	1,556	1,562
	Co = 0,369	0,369	0,380
$p = 0,567$	AgCy = 1,281	1,281	1,294

Vu et approuvé, le 30 octobre 1868.

*Le Doyen de la Faculté des sciences,*

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer, le 3 novembre 1868.

*Le Vice-recteur,*

A. MOURIER.

## DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Étude des phénomènes de la photochimie et de leur application à la mesure de l'intensité des radiations solaires.

Vu et approuvé, le 30 octobre 1868.

*Le Doyen de la Faculté des sciences,*

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer, le 3 novembre 1868.

*Le Vice-recteur,*

A. MOURIER.