

THÈSES

présentées

a la Faculte des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES D'UNIVERSITÉ

par

ARTHUR D. MERRIMAN,

M.A. (Cambridge), B.Sc., A.I.Mech.E., F.R.A.S.

Principal du Secondary School, et du Technical Institute, Wallsend.

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude des
ferricyanures de Potassium,

Formes α et β et dosage des ferricyanures.

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculte.

Wallsend-on-Tyne,
John Thornton, Printer, Sharpe Road.
870—1929.

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES D'UNIVERSITÉ

par

ARTHUR D. MERRIMAN,

M.A. (Cambridge), B.Sc., A.I.Mech.E., F.R.A.S.

Principal du Secondary School, et du Technical Institute, Wallsend.

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude des ferricyanures de Potassium,

Formes α et β et dosage des ferricyanures.

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenue ————— devant la Commission d'Examens.

M. PÉLABON, *Président.*

M.M. PARISELLE }
JOUNIAUX } *Examineurs.*

Contribution a l'étude des potassium ferricyanides ;-

Les formes α et β l'estimation des ferricyanides.

UNIVERSITE DE LILLE.

FACULTÉ DES SCIENCES.

Doyen MM. MAIGE Botanique générale et appliquée.
Assesseur MALAQUIN Zoologie générale et appliquée.
Doyen honoraire DAMIEN.

Professeurs honoraires

MM. HALLEZ, DAMIEN, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL.

Professeurs

MM. SWYNGEDAUF Physique et Electricité Industrielles.
GAMBIER Analyse et Géométrie supérieure.
PELABON Chimie Générale.
CHAZY Calcul différentiel et intégral.
BERTRAND Paléobotanique.
PARISELLE Chimie physique et organique.
BÉGHIN Mécanique rationnelle et appliquée.
PAILLOT Physique expérimentale et Radiotélégraphie.
DEHORNE Histologie comparée et Biologie maritime.
PAUTHENIER Physique Générale.
PRUVOST Géologie et Minéralogie.
LERICHE Géologie générale et Géographie physique.
JOUNIAUX Chimie analytique,

Professeurs sans chaire

MM. CHAPELON Mathématiques.
DOLLÉ Hydrologie.
KAMPE DE FÉRIET Mathématiques.
FLEURY Physique générale.

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM CHAUDRON Chimie et appliquée à l'Industrie et à
DUPARQUE Géologie. [l'Agriculture.
MANDLBRÖJT Mathématiques.

Secrétaire MM. BOURY.

Secrétaire honoraires... GUILLET, LEBRUN.

A. Monsieur PÉLABON,
Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lille.

Et à Monsieur CLEMO,
Professeur de Chimie, Durham.

RESPECTUEUX HOMMAGE.

HISTORIQUE.

En 1869 Stradeler (annalem 1869) décrit la préparation d'un nouveau composé, obtenu par oxydation directe du ferri-cyanure de potassium. Bong (J.S.C. 1876) a confirmée ce résultat en employant l'acide chlorique comme agent d'oxydation. La formule donnée à ce nouveau composé était $K_2 Fe (CN)_6$.

En 1899 Locke et Edwards (Amer. Chem. J.) répétèrent ces préparations en employant la méthode décrite par Skraup en 1877. Ils refroidirent le liquide pour empêcher la transformation de $CNCl$ et obtinrent un précipité cristallin en ajoutant de l'alcool. Ce précipité purifié par dissolution dans l'eau et addition d'alcool, ils obtenaient finalement une masse cristalline de couleur jaune verdâtre.

Après l'avoir desséchée par l'acide sulfurique, ils trouvèrent par l'analyse que la composition pouvait être représentée par la formule $K_3Fe(CN)_6 \cdot H_2O$.

Ce nouvel hydrate était considéré comme un isomère du ferricyanure de potassium et appelé β ferricyanure. Ils recherchèrent les propriétés de cette substance et les différences principales entre cette forme et la forme α , différences montrées dans le tableau suivant :

Réactif ajouté	action produite sur ferricyanure	action produite sur ferri-cyanure
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	peu soluble, précipité jaune paille, insoluble dans l'acide nitrique	pas de précipité ; après repos, précipité noir probablement de ferri-cyanure de bismuth.
Sn Cl_4	pas de précipité	précipité
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	ferricyanure de Pb_a insoluble dans l'eau et dans l'acide étendu	ferricyanure de Pb_β peu soluble dans l'eau
AgNO_3	précipité jaune, insoluble dans l'acide étendu mais soluble dans NH_4OH	précipité floconneux brun foncé ; dans l'eau à 100° , est transformé en ferricyanure α

Plus tard Edwards et Locke trouvèrent que la transformation du ferricyanure α en ferricyanure β pouvait se produire sans employer un oxydant. Ils dirent que l'acide chlorhydrique et certains autres acides pouvaient accomplir lentement le changement la vitesse de la réaction étant le résultat de l'ionisation de l'acide employé.

Après la publication de ces résultats, on chercha à confirmer ou à contredire les conclusions données ci-dessus.

Ainsi Haser et Biesulski (Ber. 1912) disent que l'isomère supposé n'est pas une substance nouvelle, mais du ferri-cyanure rouge ordinaire mélangé d'un peu de bleu de Prusse en suspension colloïdale.

Après avoir comparé les réactions des deux ferricyanures sur certains réactifs communs, ils ont déclaré que les résultats étaient identiques et par conséquent, ils ont tâché de réfuter l'existence d' un isomère.

Ils ont préparé une solution qui contenait du ferricyanure de potassium rouge et un peu de bleu de Prusse et ils ont montré la grande similitude entre cette solution et le soi-disant ferricyanure β .

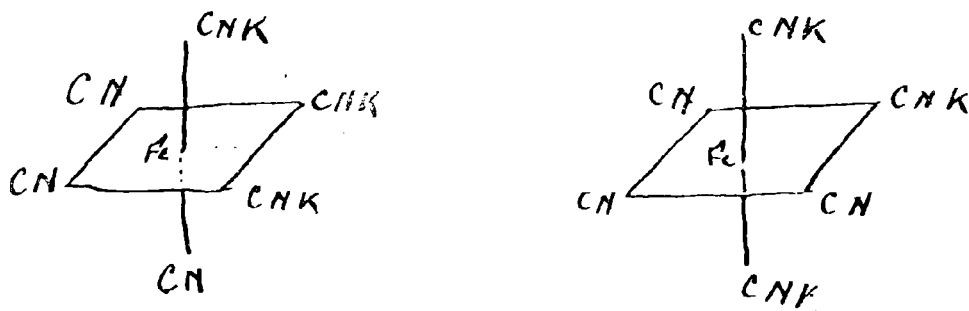
Leur thèse était soutenue par des observations de similitude dans le spectre absorbant des deux formes et dans les courbes d'absorption données par Piutte. (Ber. 1912).

D'un autre côté, Bellucci (Gazzetta 1920) a conclu de ses expériences que la forme β ne peut être considérée comme un ferricyanure ordinaire contenant un peu de bleu de Prusse. Tandis que Wells (Amer. Chem. 1913) faisant la critique du travail d' Hauser s'appuie sur le fait que les formes α et β du ferricyanure réagissent très différemment sur le nitrate de bismuth.

La méthode de préparation du ferricyanure de potassium décrite par Gemlin (Schw. J. Ph. 1822) consiste à oxyder le ferricyanure en se servant de chlore. Avec un excès de chlore et après un action prolongée, on obtient une solution violette, amorphe. La composition de cette substance a été diversement donnée $K_2Fe(CN)_6$ et $K_2(CN)_5 \cdot H_2O$. Mais les différents agents d'oxydation donnent des résultats différents. Le chlore et le brome agissent d'une manière semblable, mais l'iode donne une solution vert olive qui se contient $K_3Fe(CN)_6 \cdot 6KI$, tandis que l'eau oxygénée donne un nouveau composé $2 [K_3Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O_2$. Après une étude des méthodes de préparation du ferricyanure β , Luck (Apoth. Zeit 1919) montre que les produits obtenus avec des agents d'oxydation différents ne sont pas identiques.

Les agents forts d'oxydation, selon toute apparence, décomposent le ferricyanure et donnent de l'aquopentaferricyanure et la présence même d'une petite quantité de cette substance donne à la solution une couleur foncée que les expérimentateurs ont remarquée.

La méthode de préparation la plus satisfaisante paraît être celle de Locke et Edwards et une répétition de leurs expériences a confirmé les résultats obtenus. Le travail de Briggs (J.C.S. 1908) confirme l'existence de la forme β et la formule doit être ainsi représentée.



Dans toutes ces recherches, les meilleures conditions de préparation et, la stabilité de la substance n'ont pas retenues l'attention ainsi qu'elles le méritent.

On a fait mention de temps en temps de la tendance de la forme β à se transformer en la forme α et Luck a recommandé une température minimum de 45°C pour la préparation du composé,

Il n'est donc pas étonnant que les propriétés physiques des formes α et β et n'aient pas été examinées.

Aucune valeur donnée pour la solubilité du ferricyanure de potassium n'était exacte et ce travail a été entrepris pour déterminer la solubilité de ce sel.

Le fait le plus important dans la détermination de la solubilité a été la découverte d'une méthode juste pour doser le ferricyanure.

Une étude comparative des méthodes valables a été entreprise et les résultats donnés dans les tableaux suivants ont été obtenus avec une nouvelle méthode de dosage des ferricyanures.



Dosage du ferricyanure de potassium.

Il est convenable de donner pour commencer un court résumé des méthodes employées pour le dosage des ferricyanures. Ces méthodes peuvent être divisées en deux classes :

(a) Le ferricyanure est réduit à l'état de ferrocyanure et ensuite réoxydé.

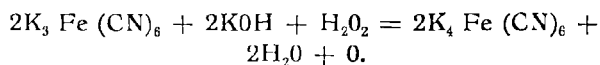
(b) Le ferricyanure est décomposé et un produit de la décomposition est dosé.

Les agents de réduction sont très variés dans leurs genres et leurs actions. Ceux qui sont acceptés le plus généralement sont examinés les premiers. Le ferricyanure employé avait été recristallisé trois fois et les solutions étaient employées froides et étaient approximativement concentrées à 10% et 20%. Presque toujours, il est plus convenable d'employer la solution la plus étendue.

On a trouvé que l'amalgame de sodium et de glucose ne pouvait être employé car la réduction n'était pas complète.

L'emploi d'argent précipité, recommandé par Edler (Chem. Centr. 1877) convenait encore moins car le ferricyanure d'argent ne se décomposait pas facilement en échauffant la solution.

On a essayé l'emploi de l'eau oxygénée. Ainsi Kessner (Arch. Pharm. 1890) a déterminé la force d'une solution de ferricyanure de potassium par la réduction de ce sel en solution alcaline par l'eau oxygénée.

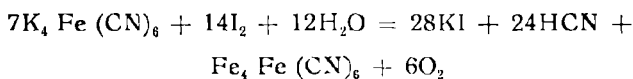


Il a recommandé qu'un excès de potasse soit ajouté d'abord et ensuite, l'eau oxygénée avec précaution jusqu'à un léger excès. Ce dernier excès était enlevé par ébullition et le ferricyanure trouvé était titré par du permanganate de potassium.

Le désavantage de cette méthode est l'emploi du permanganate de potassium car la fin de la réaction ne peut être observée qu'avec peine. On a confirmé dès la première réduction que la quantité d'alcali exerce un effet marqué sur la vitesse de la réaction. La modification proposée par Baumann (*Zeit. angew. Chem.* 1892) et par Quincke (*Zeit. anal. Chem.* 1892), consistant à mesurer le volume de l'oxygène produit, quand la solution alcaline du ferricyanure est traitée par l'eau oxygénée, a donné des résultats trop faibles de 4 à 5% environ.

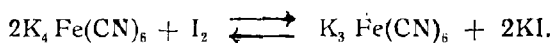
Le travail de E. R. et A. Schied (*Ber.* 1902) est d'accord avec les résultats ci-dessus. Après avoir montré que la méthode de Haens pour doser le ferricyanure réduit par le permanganate de potassium est inexacte, ils décrivent une méthode qui entraîne l'emploi de l'iode. Cette substance est ajoutée en excès et le résidu d'iode est dosé par l'hyposulfite de sodium en présence de bicarbonate de sodium:

L'emploi du bicarbonate a été mis en question par Dienfonthaler (*Zeitsch. anorg. Chem.* 1910) mais ses dires n'ont pas été entièrement confirmés. La variation de la méthode de Schiedt, exécutée par Matuschen (*Chem. Zeit.* 1903), dosage de l'iodure de potassium formé d'après l'équation :



est embarrassante.

L'intérêt particulier de la méthode de Scheidt et de Rupp tient au fait que la réaction de l'iode sur le ferricyanure de potassium est réversible.



Mais dans une solution bien étendue, la réaction inverse est lente et peut être facilement négligée, surtout en présence d'un excès d'iode. La nature de la réaction a été soigneusement étudiée par Donnan et Rossignol (J.C.S. 1903) et par Just (Zeit phys. Chem. 1908) et bien que leurs résultats ne soient pas en parfait accord, il est certain que la réaction n'est pas aussi simple que l'équation écrite. La présence des sels de potassium et de zinc affirme la réaction beaucoup.

Depuis aucunes des méthodes ci-dessus ne paraissant exacte, on a fait appel à la méthode gravimétrique.

Dans la méthode d'analyse découverte par Luck, l'acide nitrique était employé pour décomposer le ferri-cyanure, mais Briggs a montré que la décomposition était incomplète, et que la quantité de fer obtenue par cette méthode était trop faible. Briggs a substitué à l'acide nitrique l'acide sulfurique et a dosé le sulfate double de fer et de potassium formé; mais le produit n'a pas une composition déterminée. En combinant les principes essentiels de cette méthode avec ceux de Dethrick et Hassel (Ber. 1903), on a obtenu une méthode beaucoup plus satisfaisante. Cette dernière méthode est décrite dans ce qui suit.

Dosage du fer dans le ferricyanure de potassium.

Une certaine quantité de ferricyanure de potassium est pesée, pulvérisée et mise dans une capsule de platine avec une quantité suffisante d'acide sulfurique pour être recouverte. Le mélange est chauffé très doucement dans un bain de sable. On voit d'abord une écume et il faut éviter toute perte provenant de cette cause. On chauffe dans une cage bien aérée jusqu'à ce que la réaction cesse. Après avoir laissé refroidir, on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et quelques gouttes d'acide nitrique concentré puis on chauffe doucement jusqu'à siccité. Le résidu est ensuite chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis versé dans un récipient contenant de l'eau chaude. Après dissolution la solution refroidie est versée dans un vase gradué et le volume est complété à 500 cm³. exactement.

100 cm³ de cette solution sont traités par l'ammoniaque en excès ; l'hydrate de fer précipité est bien lavé, filtré et séché au four électrique à 110°. Le précipité sec est calciné et on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique. Le résidu est chauffé puis pesé après refroidissement. On considérerait les résultats comme satisfaisants, mais supérieurs de .5% à ceux donnés par la formule.

Résultats :	1°)	Fe : 17.045%
	2°)	Fe : 17.051%
	3°)	Fe : 17.058%
	D'après la formule	Fe : 16.96%

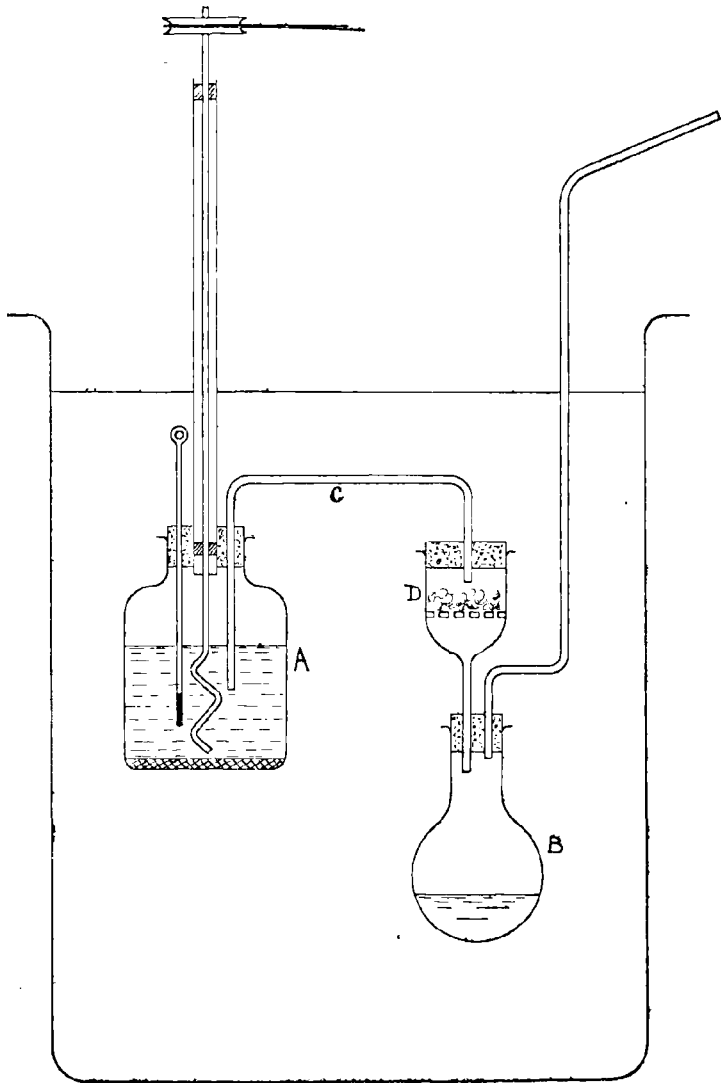
L'absence d'acide nitrique pendant la décomposition du ferricyanure de paraît modifier en rien les résultats.

Determination de la solubilité du ferricyanure de potassium.

L'appareil dont on se sert est celui que Lumsden a décrit en 1902 (J.C.S. 1902, 81,350).

Le ferricyanure est pulvérisé et agité avec de l'eau pendant douze heures dans un thermo—rhéostat. La bouteille de saturation est marquée A. Le tuyau D` contient une plaque perforée, circulaire en porcelaine sur laquelle on a mis du coton de verre bien lavé et séché. La solution saturée est amenée dans la bouteille par un tuyau C est filtrée. La bouteille B est pesée soigneusement, une quantité convenable de la solution passe dans un siphon et la bouteille, étant enlevée du thermo-rhéostat, est séchée et pesée. La porcelaine étant attaquée pendant la décomposition, la solution est mise dans une capsule de platine et évaporée à siccité. Il faut chauffer pendant cette dernière opération car si l'on abandonne la solution concentrée, elle a tendance à grimper et une partie du solide pourrait ainsi se perdre. Le ferricyanure est par conséquent décomposé comme je l'ai indiqué et les solubilités sont déterminées. 1/5 du sel ferrique étant précipité, le poids du ferricyanure est obtenu en multipliant le poids du résidu d'oxyde de fer par le facteur 5i.

$$\text{ou } i = \frac{K^3 \text{Fe} (\text{CN})^6}{\text{Fe}^2 \text{O}^3} = 4.124.$$



RESULTATS EXPERIMENTALS.

666

Température	Poids de la solution.	Poids du Fe_2O_3	Poids du $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Solubilité.
4.5°	22.9685	.2276	5.7253	33.14
10.0°	72.303	.940	19.388	36.64
15.5°	52.3053	.7187	14.822	39.43
20.0°	25.171	.3652	7.531	42.45
29.1°	87.950	1.415	29.195	49.68
34.0°	56.654	.9679	19.96	54.6
38.1°	44.781	.8023	16.545	58.60
41.6°	37.135	.682	14.023	60.67
51.1°	38.705	.7282	15.017	63.39
59.5°	22.422	.4393	9.058	67.79
67.8°	34.092	.6763	13.945	69.22
73.5°	30.074	.6107	12.593	71.95
	gms.	gms.	gms.	gms.

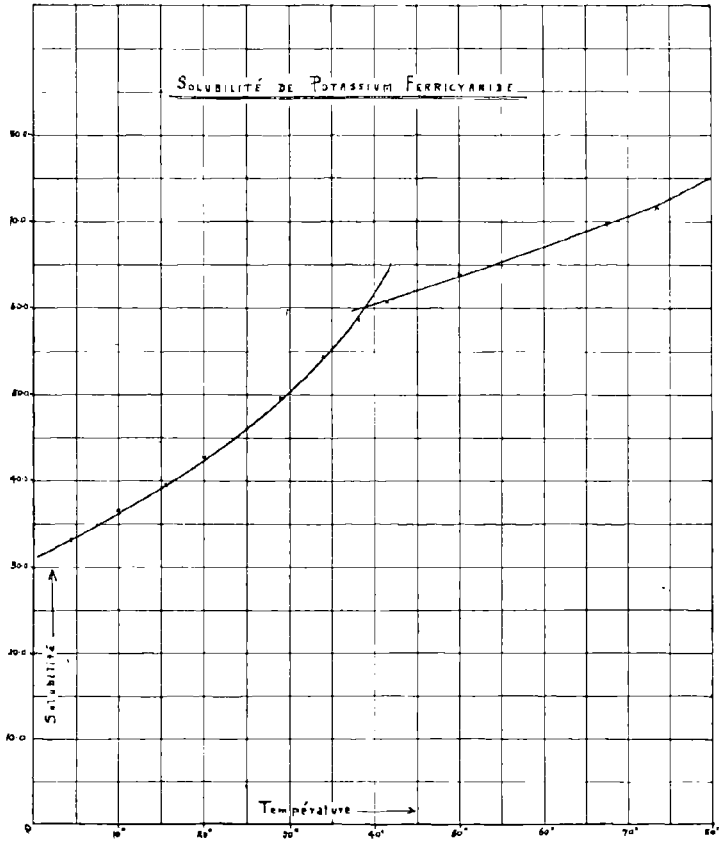
La température de transition telle qu'elle est obtenue par la courbe de solubilité est 39°C et il est intéressant de remarquer que dans la préparation de l'isomère par Luck, il est nécessaire d'élever la température de la solution à 45°C environ, température supérieure à la température de transition.

Les résultats expérimentaux sont donnés ci-dessus et la courbe a été tracée.

La courbe de refroidissement pour une solution saturée de ferricyanure de potassium est pratiquement une ligne droite et ainsi elle ne fournit pas d'indication sur la température de transition.

Les variations de conductivité avec la température sont obtenues en se servant d'un pont de Wheatstone ordinaire. La résistance basique est une bobine de 1 ohm et on a employé un courant alternatif. Les électrodes circulaires sont en platine, ont un diamètre de 2.3 cm et sont maintenues à 2 cm. l'une de l'autre.

Quand les résultats sont représentés par une courbe, celle-ci indique un changement de direction à 40°C environ



La courbe température—conductivité qu'on a obtenue est intéressante au point de vue du travail de Kolthoff.

Il a montré que ; étant donnée la grande mobilité des ions potassium, le point d'inflexion de la courbe ne peut être aigu.

RÉSULTATS EXPERIMENTALS.
TEMPÉRATURE-CONDUCTIVITÉ.

Température.	AD	Conductivité.
47.5°C	25.7	.945
46.5°	26.5	.887
45.5°	27.2	.834
44.5°	28.0	.785
43.5°	28.5	.754
42.5°	28.8	.736
41.5°	28.7	.742
40.5°	28.5	.754
39.5°	29.0	.724
38.7°	29.5	.695
37.5°	30.0	.666
36.5°	30.6	.634



RÉSUMÉ.

(1) Des méthodes diverses pour doser les ferricyanures alcalins ont été examinées critiquement.

(2) Ci-dessus, on décrit une méthode nouvelle pour transformer le ferricyanure en sel ferrique par addition d'acide sulfurique et d'un peu d'acide nitrique. Le sel ferrique est transformé en hydrate ferrique et du poids de Fe_2O_3 formé, on peut calculer le poids de ferricyanure. La méthode est exacte et peut être utilisée pour déterminer la solubilité.

(3) Les solubilités du ferricyanure de potassium dans l'eau ont été déterminées jusqu'à la température de 70°C et les résultats ont été représentés par une courbe. Le changement de courbure indique un point de transition à 40°C environ.

(4) Les courbes temps—température et température—conductivité ont été déterminées. Cette dernière indique que le point de transition est à 40°C environ. Les cristaux qui se développent au-dessus et au-dessous de cette température ne présentent aucune différence d'apparence dans les formes cristallines.

(5) L'existence du ferricyanure de potassium β est confirmée.

INDEX.

Livres, Journals, etc.

American Chemical Journal.
Annalen de Physik und Chemie.
Apoth. Zeit.
Archiv de Pharmacie.
Atti R. Accad.
Berliner Akademie-Berichte.
Chemisches Central-Blatt.
Zeitschrift fur chemie.
Gazzette chemica italiana.
Journal of the Chemical Society.
Scherer's Journal der Pharm.
Zeit Anal. chemie.
Zeitschrift fur angew. chemie.
Zeitschrift fur anorg. chemie.
Zeitschrift fur physikalische.
Chem.

SECOND THESE.

Propositions donnees par lar FACULTE.

1° THÉORIE DE WERNER.

.....

.....

VU ET APPROUVE,

Lille, le 27 Mai 1929

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

A. MAIGE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Lille, le 29 Mai 1929

Le Recteur de l'Académie de Lille :

A. CHATELET.