

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

LIII. DOSAGE DES DÉRIVÉS DU CYANOGENÈ*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Ce mémoire se rapporte au dosage gravimétrique des ions cyanhydrique, thiocyanique, cyanique, ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique.

A. Ion cyanhydrique CN^-

Par pesée du cyanure d'argent. Nous avons déjà envisagé cette méthode dans l'article Argent¹. Le dégagement de cyanogène ne commence à se manifester qu'à 237°. R. FRESSENIUS, dans son traité d'analyse² recommande de sécher à 100°, ce qui est correct.

B. Ion thiocyanique SCN^-

Par pesée du thiocyanate d'argent. Cette question a également été envisagée dans l'article Argent¹; le palier horizontal de thiocyanate s'étend jusqu'à 224°, température à laquelle commence le départ de soufre. VAN NAME³ avait donné 115° pour température de séchage.

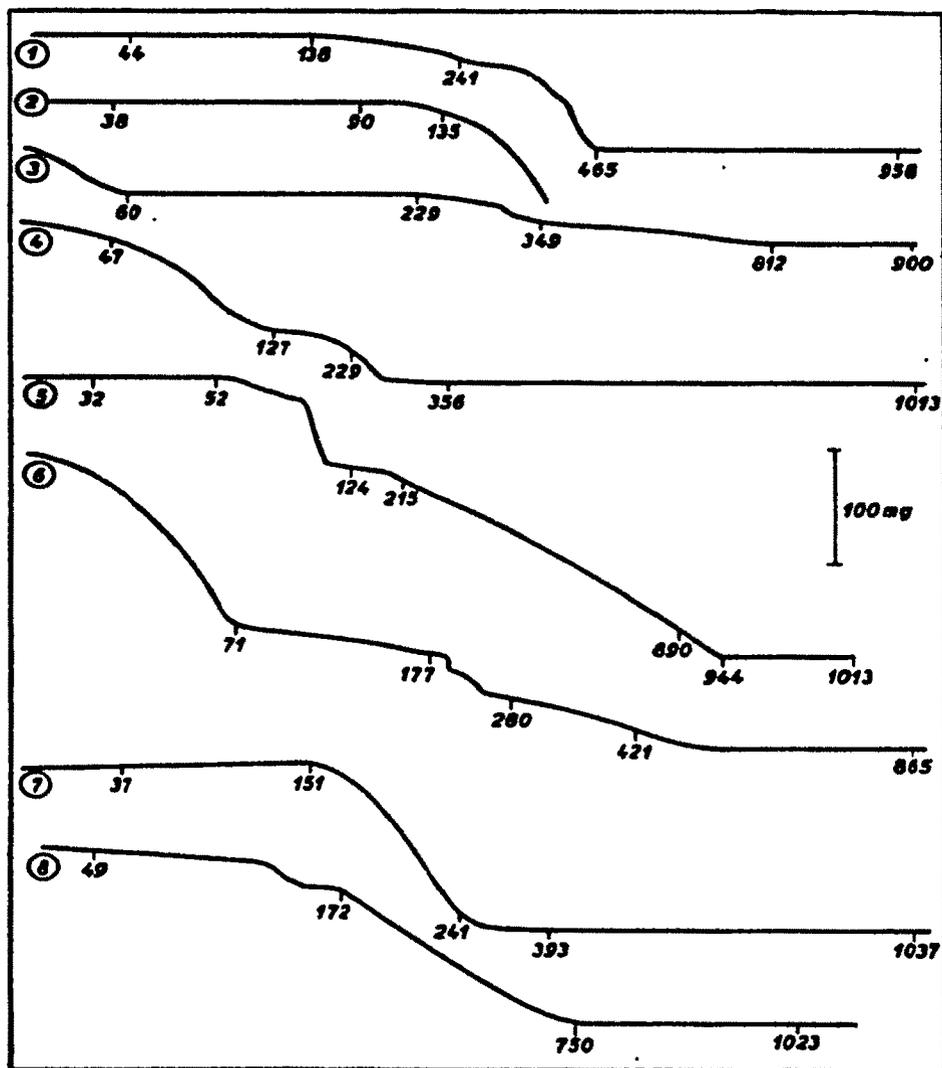
Par pesée du thiocyanate cuivreux. Rappelons⁴ que ce thiocyanate est stable jusqu'à 300° et que le palier qui lui correspond n'est pas rigoureusement horizontal. Divers auteurs, au lieu de le peser directement, le transforment en sulfate SO_4Cu ou en oxyde CuO .

Par pesée du sulfate de baryum. Cette question a déjà été traitée également⁵. Suivant les échantillons, il faut compter sur des températures comprises entre 780° et 1200° pour obtenir le poids constant. La température initiale du palier dépend de la nature et du poids des matières adsorbées.

Par pesée du thiocyanate de nickel-pyridine. Comme nous l'avons dit déjà dans l'article Nickel⁶, le dérivé de formule $(SCN)_2Ni(C_5H_5N)_4$, formé d'après SPACU⁷

* Pour LII (Mercure), voir C. DUVAL ET N. DAT XUONG, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 494.

Bibliographie p. 510.



Courbes de pyrolyse des dérivés du cyanogène:
 Fig. 1. Cyanate d'argent; Fig. 2. Hydrazodicarbonamide; Fig. 3. Ferrocyanure d'argent; Fig. 4. Ferrocyanure lutéocobaltique; Fig. 5. Ferrocyanure de benzidine; Fig. 6. Ferricyanure d'argent; Fig. 7. Ferricyanure lutéocobaltique; Fig. 8. Ferricyanure de benzidine

n'est stable que jusqu'à 63°. Il faut donc effectuer le séchage dans le dessiccateur comme le recommande l'auteur. On peut aussi peser sous la forme $(\text{SCN})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3$ à condition de maintenir le précipité entre 110° et 130°.

C. Ion cyanique CNO^-

Par pesée du cyanate d'argent. En suivant le mode opératoire de STAGG⁸, nous avons obtenu un précipité blanc CNOAg , se prêtant à l'obtention de la courbe de la Figure 1. Celle-ci accuse un poids constant jusqu'à 138°, mais le dégagement de cyanogène ne devient important qu'après 240° et l'argent métallique apparaît à 465°. La courbe 1 du cyanate ressemble beaucoup à celle du cyanure d'argent et peut servir au dosage automatique.

Par pesée de l'hydrazodicarbonamide. En opérant suivant le mémoire de LEBOUCCQ⁹, nous avons obtenu un précipité blanc, filtrant bien, correspondant à la formule $\text{NH}_2\text{-CO-NH-NH-CO-NH}_2$ du diamide de l'acide hydrazine-dicarboxylique. Il donne à l'enregistrement la courbe de la Figure 2; celle-ci présente un palier bien horizontal jusqu'à 91°; la perte est ensuite très faible jusqu'à 135°; après quoi, la vitesse de décomposition augmente rapidement et le creuset est vide à 600°. Il ne faut pas dépasser 90° pour le séchage du précipité.

D. Ion ferrocyanhydrique $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$

Par pesée du ferrocyanure d'argent. La double décomposition entre le ferrocyanure de potassium et l'azotate d'argent donne un précipité blanc que l'on traite comme l'indique CASTIGLIONI¹⁰. D'après la courbe de la figure 3, le ferrocyanure d'argent présente un palier bien horizontal s'étendant de 60° à 229°, satisfaisant pour l'exécution d'un dosage automatique avec la formule $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_4$. Au-dessus de 229° se produit la décomposition et vers 812°, on arrive au palier du mélange d'oxydes de fer et d'argent.

Par pesée du ferrocyanure lutécobaltique. HYNES, MALKO ET JANOWSKI¹¹ indiquent de sécher ce sel à 110° ou de calciner le mélange $8\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$. La première solution est inacceptable car la courbe de la Figure 4 montre nettement que la substance perd du poids jusqu'à 356°. La seconde est satisfaisante pour toute température comprise entre 356° et 1013°.

Par pesée du ferrocyanure de benzidine. Nous avons opéré comme l'indique CUMMING¹², mais, contrairement à cet auteur, notre précipité blanc ne renferme pas d'eau de cristallisation. Sa formule est donc tout simplement $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4 \cdot 3\text{Bzd}$. De plus, nous proposons pour l'avenir de ne pas détruire ce précipité, et, par suite, de ne pas peser sous forme d'oxyde Fe_2O_3 ce qui fournit un facteur analytique trop désavantageux. La courbe tracée (Fig. 5) avec ce précipité montre qu'il est stable jusqu'à 52° avec la formule ci-dessus. Le palier à peu près horizontal vers 124° ne correspond sans doute qu'à un mélange avec le poids moléculaire apparent de 650 pour un atome-gramme de fer. L'oxyde Fe_2O_3 apparaît à 944°.

Bibliographie p. 510.

E. Ion ferricyanhydrique $[Fe(CN)_6]^{-3}$

Par précipitation avec l'argent. Préparé par double décomposition entre le ferricyanure de potassium et l'azotate d'argent, d'après CASTIGLIONI¹⁰, ce sel est instable et perd du cyanogène dès la température ordinaire, ce qui laisse des doutes sur son individualité. La courbe de la Figure 6 qui se rapporte au précipité est décroissante jusqu'à 500° où commence le palier à peu près horizontal relatif aux mélanges d'oxydes de fer et d'argent.

Par pesée du ferricyanure lutécobaltique. La précipitation s'effectue par double décomposition entre le chlorure lutécobaltique et le ferricyanure de potassium. Le précipité jaune d'or, cristallisé, formé d'après MURGULESCU ET DRAGULESCU¹³ doit être, d'après ces auteurs, séché à froid, dans le vide. En fait, il ne se décompose qu'à partir de 151° en donnant au-dessus de 593°, un mélange d'oxydes de fer et de cobalt. Jusqu'à 151°, la droite obtenue monte sans cesse. Le gain d'oxygène s'élève à 3 mg sur 136 mg. Elle ne peut donc pas servir pour le dosage automatique (Fig. 7).

Par précipitation avec la benzidine. Nous avons répété la méthode de CUMMING ET GOOD¹⁴, mais, contrairement à ce qui se passe dans le cas du ferrocyanure, le précipité bleu-noir obtenu est un mélange perdant du poids dès la température ordinaire (Fig. 8). L'oxyde de fer apparaît déjà à 750°. C'est la forme de dosage qu'il convient de garder.

Le tableau ci-dessous résume les différentes formes de dosage des composés à base de cyanogène. Les méthodes marquées d'un astérisque sont proposées pour le dosage automatique.

Ion	Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
CN ⁻ SCN ⁻	*Nitrate d'argent	CNAg	<237°
	*Nitrate d'argent	SCNAg	<224°
CNO ⁻	Sulfate de cuivre	SCNCu	<300°
	Chlorure de baryum	SO ₄ Ba	780-1200°
	*Sulfate de nickel + pyridine id.	(SCN) ₂ Ni(C ₅ H ₅ N) ₄ (SCN) ₂ Ni(C ₅ H ₅ N) ₃	<63° 110-130°
[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	*Nitrate d'argent	CNOAg	<138°
	*Semicarbazide	NH ₂ -CO-NH-NH-CO-NH ₂	<90°
[Fe(CN) ₆] ⁻³	*Azotate d'argent	[Fe(CN) ₆]Ag ₄	60-229°
	Chlorure lutécobaltique	8Co ₂ O ₄ ·9Fe ₂ O ₃	356-1013°
[Fe(CN) ₆] ⁻³	*Benzidine id.	[Fe(CN) ₆]H ₄ ·3Bzd Fe ₂ O ₃	<52° >944°
	Nitrate d'argent	aucune	aucune
	Chlorure lutécobaltique Benzidine	[Fe(CN) ₆][Co(NH ₃) ₆] Fe ₂ O ₃	<151° >750°

Bibliographie p. 510.

RÉSUMÉ

L'auteur étudie la thermolyse des précipités servant à déterminer pondéralement les ions cyanhydrique, thiocyanique, cyanique, ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique et relève 7 nouvelles méthodes de dosage automatique.

SUMMARY

The author has studied the pyrolysis of the precipitates used for the gravimetric determination of the cyanide, thiocyanate, cyanate, ferrocyanide, and ferricyanide ions. Seven new methods for the automatic determination are proposed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Thermolyse der Niederschläge, welche zur gravimetrischen Bestimmung der Cyanid-, Thiocyanat-, Cyanat-, Ferrocyanid- und Ferricyanidionen dienen, wurden untersucht und sieben neue Methoden für die automatische Bestimmung hervorgehoben.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Y. MARIN, C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 393.
- ² R. FRESENIUS, *Quant. Analyse*, 6ème Edition, page 301.
- ³ G. VAN NAME, *Am. J. Sci.*, 10 (1901) 451.
- ⁴ Y. MARIN, *Diplôme d'Etudes supérieures*, Paris, 29 novembre 1949.
- ⁵ S. PELTIER, C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 360.
- ⁶ R. DUVAL, C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 71.
- ⁷ G. SPACU, *Bul. Soc. stiinta Cluj*, 1 (1922) 314.
- ⁸ H. E. STAGG, *Analyst*, 71 (1946) 557.
- ⁹ J. LÉBOUCQ, *J. Pharm. Chim*, 5 (1927) 531.
- ¹⁰ A. CASTIGLIONI, *Z. anal. Chem*, 126 (1943) 61.
- ¹¹ W. A. HYNES, M. G. MALKO, L. K. YANOWSKI, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 356.
- ¹² W. M. CUMMING, *J. Chem. Soc.* (1924) 240.
- ¹³ I. G. MURGULESCU, C. DRAGULESCU, *Z. anal. Chem.*, 123 (1942) 272.
- ¹⁴ W. M. CUMMING, W. GOOD, *J. Chem. Soc.*, (1926) 1924.

Reçu le 9 novembre 1950