

Hexacyanoferrate(3⁻) et hexacyanoferrate(4⁻) de potassium

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

K₃[Fe(CN)₆]

Hexacyanoferrate(3⁻) de potassium

K₄[Fe(CN)₆].3H₂O

Hexacyanoferrate (4⁻) de potassium trihydraté

Numéros C.A.S.

N° 13746-66-2 [hexacyanoferrate(3⁻) de potassium]

N° 14459-95-1 [hexacyanoferrate(4⁻) de potassium trihydraté] *

Synonymes

Hexacyanoferrate(III) de potassium, ferri-cyanure de potassium

Hexacyanoferrate(II) de potassium trihydraté, ferrocyanure de potassium trihydraté

CARACTÉRISTIQUES

Utilisation

- Fabrication de pigments (notamment le bleu de Prusse).
- Photographie.
- Galvanoplastie, traitement de surface.
- Lithographie.
- Teinture et impression des textiles.
- Analyse chimique...

Propriétés physiques [1 à 3]

L'hexacyanoferrate(3⁻) de potassium se présente sous forme de cristaux anhydres rouge brillant.

L'hexacyanoferrate(4⁻) de potassium existe généralement à l'état trihydraté sous forme de cristaux jaune citron légèrement efflorescents. Il commence à se déshydrater à 70 °C et devient anhydre à 100 °C.

Ces composés sont solubles dans l'eau et l'acétone, insolubles dans l'éthanol.

Leurs principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- *Hexacyanoferrate(3⁻) de potassium*
Masse molaire : 329,25

Point de fusion : se décompose sous l'effet de la chaleur

Densité (D₄¹⁵) : 1,89

Solubilité dans l'eau : 460 g/l à 20 °C

- *Hexacyanoferrate(4⁻) de potassium trihydraté*

Masse molaire : 422,38

Point de fusion : se décompose sous l'effet de la chaleur

Densité (D₄¹⁵) : 1,85

Solubilité dans l'eau : 289 g/l à 20 °C

Propriétés chimiques [1 à 3]

Sous l'action de la chaleur, les hexacyanoferrates de potassium se décomposent et donnent divers produits, notamment : cyanogène, azote, cyanure, carbure.

Au contact des acides ou de vapeurs acides, ils réagissent avec dégagement de cyanure d'hydrogène, gaz inflammable et très toxique.

Leurs solutions aqueuses libèrent lentement le cyanure d'hydrogène lorsqu'elles sont exposées à la lumière.

Récipients de stockage

Les hexacyanoferrates de potassium sont généralement stockés dans des sacs de papier.

* Et n° 13943-58-3 [hexacyanoferrate(4⁻) de potassium anhydre].

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

Les méthodes de dosage des hexacyanoferrates de potassium sont généralement basées sur leurs propriétés oxydo-réductrices [4].

- **Hexacyanoferrate(3⁻)** : iodométrie vers pH 0-1.

- **Hexacyanoferrate(4⁻)** : colorimétrie ou potentiométrie, après oxydation par l'iode en présence d'hydrogénocarbonate à pH 8 ou après oxydation par les sels cériques en milieu acide.

On peut également envisager le dosage du fer ou du potassium par les méthodes classiques, à condition qu'il n'y ait aucune possibilité d'interférence.

RISQUES

Risques d'incendie

Les hexacyanoferrates de potassium ne sont pas des produits inflammables.

Toutefois, en présence d'acides concentrés, ils se décomposent avec émission de cyanure d'hydrogène, gaz très inflammable.

En cas d'incendie où peuvent se trouver présents ces composés, et en raison de la toxicité des fumées émises lors de leur décomposition, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale [5, 6]

Ces deux substances ont été peu étudiées. Chez le rat par voie orale, la dose létale la plus basse est de 1 600 mg/kg. La DL 50 se situerait entre 1 600 et 3 200 mg/kg.

Métabolisme [7]

Plusieurs points ont été étudiés :

- Si la libération d'ion cyanure est faible ou nulle en milieu aqueux ou basique, elle semble possible en milieu gastrique acide. Mais la réaction est assez lente pour ne pas dépasser les capacités d'épuration de l'organisme.
- L'élimination de ces substances est essentiellement urinaire ; la clairance est voisine de celle de l'urée. L'hexa-

cyanoferrate(4⁻) de potassium a été proposé comme test de filtration glomérulaire (la dose utilisée était de 0,5 g en injection intraveineuse).

Toxicité sur l'homme [7, 8]

Quelques intoxications aiguës sont rapportées, qui semblent toutes s'être favorablement terminées sans séquelles. En cas d'ingestion massive, des troubles digestifs (douleurs abdominales, nausée, vomissement ou diarrhée) ainsi que des céphalées peuvent être observés.

Aucune méthémoglobinémie n'est signalée lors de ces intoxications (bien que, en raison de son pouvoir oxydant, l'hexacyanoferrate(3⁻) de potassium soit utilisé en laboratoire pour transformer l'oxyhémoglobine en méthémoglobine).

Les hexacyanoferrates sont très peu irritants pour la peau et les muqueuses.

En exposition chronique, il n'est rapporté aucune pathologie particulière.

RÈGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Dispositions générales

— Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

— Circulaire du 9 mai 1985 concernant l'aération et l'assainissement des lieux de travail (non parue au J.O.).

2° Maladies de caractère professionnel

— Article L. 461-6 du Code de la sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (J.O. du 23 août 1963) : déclaration médicale de ces affections.

Protection du voisinage

installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

- n° 166, fabrication des hexacyanoferrates ;
- n°s 288 et 289, traitements de surface des métaux ;
- circulaire du 22 mars 1983 relative aux ateliers de traitements de surface (J.O. du 8 mai 1983).

Transport

Pour le transport de ces produits, se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport intérieur

— Règlement pour le transport par chemins de fer, par voies de terre et par voies de navigation intérieure des matières dangereuses. Approuvé par arrêté du 15 avril 1945 modifié, Paris, Imprimerie nationale.

— Règlement pour le transport et la manutention dans les ports maritimes des matières dangereuses. Approuvé par arrêté du 27 juin 1951 modifié, Paris, Imprimerie nationale.

— Transport par air des matières dangereuses. Arrêté du 14 janvier 1983.

— Règlement pour le transport par mer des marchandises dangereuses, Paris, Imprimerie nationale. Ce règlement s'inspire très largement du Code OMCI.

2° Transport international par voie ferrée

— Prescriptions de la Convention de Berne (RID édité par le BVDT de la SNCF, Paris).

3° Transport international par route

— Prescriptions des annexes A et B de l'ADR, ONU, Genève.

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

- Le personnel sera averti des risques présentés par les produits, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

- Le stockage s'effectuera à l'abri de l'humidité, de la chaleur et des produits acides (formation d'acide cyanhydrique). Les solutions aqueuses seront conservées à l'abri de la lumière.

- Les récipients seront soigneusement fermés et porteront en caractères apparents l'indication de leur contenu.

- Une aspiration sera prévue aux postes de travail comportant une émission de poussières ou d'aérosols et chaque fois que des vapeurs de cyanure d'hydrogène sont susceptibles de se for-

mer à partir des hexacyanoferrates de potassium.

- Des effets de protection individuelle seront mis à la disposition du personnel : gants, lunettes, appareils de protection respiratoire.

- Éviter de rejeter ces produits dans le milieu naturel sans traitement ou élimination appropriée.

II. Au point de vue médical

- En cas de contact avec la peau ou les yeux, laver à l'eau pendant 5 à 10 minutes. En cas de troubles, consulter un médecin.

- En cas d'ingestion, si la quantité avalée est faible, faire absorber un peu de charbon médical activé ou un pansement digestif. Si la quantité est importante et si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir. Alerter un médecin.

Bibliographie

1. KIRK-OTHMER. — Encyclopedia of chemical technology, 2^e éd., vol. 12, New York, John Wiley, 1967, pp. 25 et 30.
2. The Merck Index. Rahway, Merck and Co, 1976, p. 991.
3. SAX N.I. — Dangerous properties of

industrial materials. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1979, p. 928.

4. CHARLOT G. — Chimie analytique et quantitative, 6^e éd., vol. II. Paris, Masson, 1974, p. 379.
5. Registry of toxic effects of chemical substances. Cincinnati, NIOSH, éd. 1980, vol. 1, p. 808.
6. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. — Patty's industrial hygiene and toxicology. New York, John Wiley, 1982, vol. 2C, pp. 4896-4897.
7. WEATHER R.M. — Health hazards of potassium ferrocyanide. *J. Am. Med. Ass.*, 1979, juin, p. 2824.
8. FAIVRE M., FAIVRE J., ARMAND T. — Les méthémoglobinémies toxiques. Paris, Masson, Collection de médecine légale et toxicologie, 1970. ■