

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Observations sur l'hydrolyse du chlorure ferrique,

PAR M. W. SPRING.

La décomposition du chlorure ferrique par l'eau a été démontrée, il y a déjà longtemps, par H. DEBRAY¹⁾. Ce savant fit voir que si l'on chauffe une solution de perchlore neutre de fer tellement étendue que sa coloration soit à peine visible, la liqueur se colore fortement par suite du dédoublement du chlorure en acide chlorhydrique et en oxyde de fer colloïdal. Cette réaction fut étudiée, en détail, par F. W. KRECKE²⁾ qui détermina l'influence de la concentration de la solution, de la température et de la durée de la chauffe: il signala la production d'un oxychlorure ferrique à côté de l'oxyde colloïdal.

Les recherches de G. WIEDEMANN sur le magnétisme des solutions³⁾ fournirent à ces observations un contrôle d'autant plus certain qu'elles étaient faites par une méthode d'analyse exclusivement physique, c'est à dire sans influence chimique sur les solutions. Elles établirent que le magné-

¹⁾ Bulletin de la Société chimique de Paris, T. XII, p. 346; 1869.

²⁾ Journal f. prakt. Chemie, (2), T. III, p. 286; 1871.

³⁾ Ibid. (2), T. IX, p. 145; 1874.

tisme des solutions de chlorure ferrique se compose de la somme du magnétisme du fer dans l'oxyde colloïdal et du magnétisme du fer dans le chlorure non actuellement modifié: il ne se formerait donc pas, d'après cette observation, des sels basiques dans lesquels le fer posséderait un magnétisme atomique propre.

Les travaux que je viens de rappeler ont été exécutés seulement au moyen de solutions qui n'étaient ni d'une concentration ni d'une dilution extrême: leur composition était comprise, approximativement, entre 50 p. 100 et 0.06 p. 100. Ils nous renseignent donc sur ce qui se passe dans une région de solutions qu'on peut qualifier de moyenne, mais ils nous laissent dans l'ignorance au regard de ce qui se produit dans les cas extrêmes.

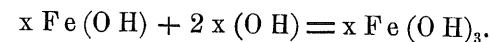
Une partie seulement de cette lacune se trouve comblée aujourd'hui à la suite des travaux récents de ANTONY et GIGLIO ¹⁾ ainsi que par ceux de H. M. GOODVIN ²⁾. Les premiers ont poussé la dilution jusque 0.00083 p. 100. Ils se sont servis de la méthode colorimétrique pour suivre les progrès de l'hydrolyse. Au degré de dilution indiqué la décomposition du chlorure ferrique en hydrate colloïdal et en acide chlorhydrique paraît complète après 48 heures. Néanmoins il y a des motifs pour admettre qu'elle ne se produit pas d'une manière simple, mais qu'elle est subordonnée à la formation passagère de chlorohydrates ($\text{FeCl}_2 \cdot \text{OH}$ et $\text{FeCl}(\text{OH})_2$) formant, avec l'acide chlorhydrique, des systèmes équilibrés selon les proportions d'eau employées. La présence de ces chlorohydrates rendrait compte des irrégularités de la couleur des solutions pendant la dilution.

Les travaux de GOODVIN ont sans doute fourni la véritable explication des variations constatées par ANTONY et GIGLIO. La méthode d'observation suivie par l'auteur permettait

¹⁾ Chemiker Zeitung. Repertorium, p. 325; 1895.

²⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie, T. XXI, p. 1; 1896.

d'ailleurs d'atteindre une précision plus grande: au lieu d'opérer par la colorimétrie, GOODVIN a mesuré les variations de la conductibilité électrique des solutions de plus en plus étendues de chlorure ferrique. On sait en effet, d'après les travaux de FOUSSEREAU ¹⁾ que la conductibilité des solutions des chlorures des métaux augmente, avec le temps, par suite de la production de l'acide chlorhydrique à la suite de l'hydrolyse. La conductibilité électrique des solutions de chlorure ferrique suit les variations de la couleur et, selon l'auteur, une dilution suffisante produirait d'abord une ionisation du chlorure ferrique, puis les ions Fe se combineraient aux ions (OH), non pour former de suite l'hydrate électriquement neutre $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mais l'ion bivalent $\text{Fe}(\text{OH})$ qui serait incolore ou à peu près. Ces ions $\text{Fe}(\text{OH})$ incolores se combineraient ensuite successivement avec les ions (OH) pour donner l'hydroxyde de fer colloïdal brun:



A mesure de la formation de cet hydroxyde le liquide perd de sa transparence et la conductibilité électrique diminue en proportion.

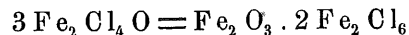
En résumé, la décomposition du chlorure ferrique ne consisterait pas en une simple hydrolyse en hydrate et acide chlorhydrique, mais elle serait accompagnée de phénomènes d'ionisation dont la durée dépendrait de la température et du degré de concentration.

Là s'arrêtent, si je ne fais erreur, nos connaissances sur ce sujet: l'examen des phénomènes dont une solution de chlorure ferrique plus concentrée peut être le siège, n'a pas encore été fait. Je crois donc utile d'appeler l'attention sur quelques observations nouvelles; peut-être seront-elles de nature à éclairer la question. Elles conduisent à des conclusions que je formulerai dès à présent, afin de préciser

¹⁾ Comptes rendus; T. CIII, p. 42.

l'objet de ce travail et de faciliter, de cette façon, la relation des expériences.

Le chlorure ferrique sublimé, dont la grandeur moléculaire répond, comme on sait, d'autant mieux à la formule Fe_2Cl_6 que sa vapeur n'a pas été portée à une température trop élevée, ne se dissout dans l'eau sans éprouver aucune dissociation que si la proportion du dissolvant est extrêmement faible. A mesure que celle-ci augmente, le chlorure ferrique subit une dislocation ayant pour effet de préparer le départ de deux des six atomes de chlore. Le sel doit être considéré alors comme formé virtuellement de chlorure ferreux et de chlore: $Fe_2Cl_4 \cdot Cl_2$. Quand la proportion d'eau augmente, l'union entre les groupes Fe_2Cl_4 et Cl_2 se rompt complètement si ces groupes peuvent prendre l'état électrique neutre. Le chlore naissant réagit alors avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène qui se porte aussitôt sur le groupe Fe_2Cl_4 pour le faire passer à l'état d'oxychlorure; ce dernier prend sans doute une nouvelle structure atomique, selon:



et forme, avec l'acide chlorhydrique et avec l'eau, un système équilibré variant avec la température. Enfin, si la masse du dissolvant augmente encore, on passe par les phases signalées dans les premières lignes de cette note.

En résumé, le chlorure ferrique se décomposerait, au sein d'une quantité déterminée d'eau, comme le fait sa vapeur à une température suffisamment élevée: il y a production momentanée de chlore et de chlorure ferreux et non, comme on l'a admis, formation directe d'hydrate ferrique et d'acide chlorhydrique. Nous avons donc une preuve expérimentale immédiate des vues de VAN 'T HOFF sur la nature des solutions; la dilatation du sel par l'action de son dissolvant entraîne les mêmes conséquences que sa dilatation par l'élévation de la température.

Voici, à présent, la démonstration par l'expérience, des propositions précédentes.

Des dissolutions de chlorure ferrique.

J'ai préparé d'abord une solution neutre, extrêmement concentrée, de chlorure ferrique en dissolvant le sel sublimé, dans un petit volume indéterminé d'eau pure. La solution a ensuite été analysée et du rapport trouvé de Fe à Cl on a calculé la quantité d'une solution titrée d'acide chlorhydrique qu'il fallait ajouter pour que le fer et le chlore fussent dans la proportion $Fe Cl_3$. La solution corrigée a été de nouveau analysée à titre de contrôle, et comme le résultat a conduit, cette fois, au rapport $Fe Cl_{3.003}$, on a regardé cette solution comme neutre. Elle renfermait sur 100 parties d'eau 230 de chlorure ferrique et représentait, en réalité, une solution sirupeuse, sursaturée, car, au bout de quelques semaines elle a fourni des cristaux hexagonaux de couleur claire.

Cette solution a servi à en faire d'autres de plus en plus étendues renfermant, sur 100 parties d'eau, respectivement 126, 100, 80, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2, 1 parties de chlorure ferrique.

Réaction du ferricyanure de potassium avec ces solutions.

C'est une réaction bien connue que celle du ferricyanure de potassium avec les sels ferriques, néanmoins, elle paraît ne pas avoir été examinée de près avec les solutions très concentrées.

Si l'on broie du ferricyanure de potassium solide avec du chlorure ferrique sublimé, mais humide par suite de sa déliquescence, on n'observe pas de réaction évidente. Il en est tout à fait de même si l'on verse dans une solution très concentrée de chlorure (230 p. 100) une goutte d'une solution saturée de ferricyanure de potassium. Le chlorure ferrique paraît donc ne pas réagir comme tel. Il en est autrement si l'on opère sur les solutions depuis 126 p. 100

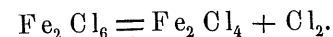
jusque 10 ou 5 p. 100. On obtient, avec les premières, un précipité de bleu de Prusse, immédiat, avec un dégagement de chlore; avec les dernières une coloration brune qui abandonne lentement un précipité bleu tandis qu'il demeure du chlore dissous. La manière dont la réaction se passe diffère donc avec l'état de concentration du chlorure. Si celle-ci est très forte on a un précipité bleu avec mise en liberté de chlore. Celui-ci est non seulement reconnaissable à son odeur mais parce qu'il décolore un papier de tournesol suspendu à l'aide d'un fil, au dessus du liquide, dans le tube à réaction. Si la concentration est moins forte, la coloration brune produite d'abord, vire au vert après quelque temps et laisse déposer des flocons bleus. Ceux-ci paraissent verts aussi longtemps qu'ils étaient répandus dans le liquide de couleur brune.

Il n'est guère possible de fixer la limite de dilution pour laquelle le précipité bleu ne se produit pas immédiatement. En effet une solution qui ne vire pas au vert, en apparence du moins, se modifie quand on l'expose dans le vide. On voit alors, à partir de la surface du liquide et surtout au ménisque de la paroi du tube, c'est à dire, où le chlore peut se dégager plus vite, se former un petit dépôt bleu qui va ensuite grandissant. En outre, les solutions diluées même à moins de 1 p. 100 qui ne donnent d'abord qu'une coloration brune, verdissent au bout de quelque temps si elles sont abandonnées en vase ouvert et laissent déposer un précipité bleu.

Cette réaction ne peut s'expliquer que si l'on admet le chlorure ferrique divisé, dans sa solution, en chlore et en chlorure ferreux. Ce dernier peut seul, en effet, donner un précipité bleu avec le ferricyanure de potassium. On sait que d'après SKRAUP ¹⁾ les précipités bleus formés

¹⁾ Voir: DAMMER; Handbuch der anorg. Chemie, III, p. 374.

par l'action du chlorure ferreux sur le ferricyanure et par l'action du ferrocyanure sur le chlorure ferrique sont identiques. On arrive donc à ce résultat, contradictoire en apparence, que le ferricyanure réduirait le chlorure ferrique ou qu'il serait réduit par lui. La difficulté disparaît si l'on admet que la dissolution est la cause de la réduction, ou métallisation du chlorure ferrique par suite de la dissociation:



Pour que cette supposition puisse être acceptée, il faut naturellement qu'elle s'accorde avec la loi fondamentale de la dissociation: $\text{KC}_1 = \text{C}_2\text{C}_3$, loi qui veut que la dissociation rétrograde quand augmente la masse active de l'un des produits.

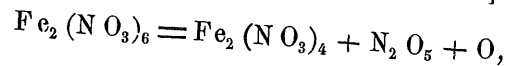
Pour faire cette vérification, j'ai dissous des proportions différentes de chlore dans des tubes chargés des solutions de chlorure ferrique aux divers titres, puis j'ai ajouté quelques gouttes de la solution de ferricyanure de potassium. Le résultat a été complet. Aucun des tubes n'a donné de précipité bleu, ni de coloration verte, dès que la proportion de chlore a été suffisante. La coloration a été d'un brun plus rouge qu'en l'absence de chlore. Il est bien entendu que dans aucun de ces essais il n'a été fait usage d'une masse de chlore qui aurait pu détruire le ferricyanure.

Ces tubes colorés en rouge plus ou moins foncé, ont été ensuite exposés dans le vide et à mesure de l'élimination du chlore, la couleur brune, verte, a reparu, puis finalement le précipité bleu.

Bien que cette expérience parle en faveur de la dissociation du chlorure ferrique, j'ai tenu à vérifier le fait en examinant un sel ferrique dont la tension de dissociation doit être plus grande que celle du chlorure: le bromure ferrique, et un autre dont la tension est plus faible: le nitrate ferrique.

Les expériences ont été conduites exactement comme avec le chlorure ferrique; cette remarque me dispense d'en-

trer dans des détails et je puis me borner à dire que la mise en liberté du brome sous l'influence du ferricyanure de potassium est effectivement bien plus aisée que celle du chlore. En outre, une solution très concentrée de bromure ferrique peut également être mêlée à du ferricyanure de potassium sans qu'il se produise de réaction. Le produit brun-rouge ne dégage même pas l'odeur du brome; ajoute-t-on de l'eau, il se forme aussitôt le précipité bleu avec dégagement de brome. Toutes conditions de concentration et de température étant égales, les solutions moins concentrées de bromure verdissent longtemps avant que leurs correspondantes de chlorure ferrique ne changent de teinte et abandonnent un précipité bleu. Avec le nitrate on observe au contraire un ralentissement de la réaction. Les solutions ont donné, chacune, une couleur brune qui a persisté très longtemps. Ce n'est que le lendemain qu'un changement a été visible. La dissociation suivant l'équation



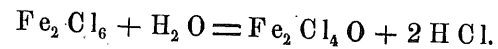
paraît donc se faire très difficilement. J'ajouterai qu'elle a lieu cependant plus rapidement si l'on a soin d'ajouter un peu de carbonate de baryum au liquide en vue de neutraliser l'acide nitrique qui doit devenir libre. Cette expérience est la contre épreuve de celle de l'addition du chlore ou du brome dans les cas précédents.

Au surplus, la réduction des combinaisons ferriques par l'eau se montre d'une manière évidente dans l'iodure de fer. On sait qu'on peut obtenir, par voie sèche, une combinaison de fer et d'iode qui représente probablement un iodure ferrique ¹⁾ et que sitôt au contact de l'eau elle abandonne de l'iode et devient de l'iodure ferreux qui demeure dissous et qui passe, avec le temps, à l'état oxydé au contact de l'air.

¹⁾ Voir: Dammer, T. III, p. 318.

Le chlorure et le bromure ferriques manifestent donc absolument les mêmes tendances mais avec moins d'énergie.

Néanmoins on ne doit pas regarder une solution de chlorure ferrique comme actuellement formée de Fe_2Cl_4 et de Cl_2 , même si sa dilution est convenable. Au moment où le chlore quitte la combinaison, il doit se produire une charge électrique sur Fe_2Cl_4 et sur $\text{Cl}\cdot\text{Cl}$, comme on le verra plus loin. Le chlorure ferreux fonctionnera comme cation et le chlore comme anion. Il résultera de là une attraction électrostatique entre ces ions, qui s'opposera à leur dispersion complète. J'ai constaté, en effet, l'impossibilité d'enlever du chlore à la solution ferrique par le seul concours d'actions mécaniques. Si l'on fait circuler un courant d'air, même sous une pression réduite à quelques centimètres de mercure, au travers d'une solution de chlorure ferrique à 20 p. 100 on n'observe pas le moindre enlèvement de chlore. Si l'on fait usage de solutions ferriques plus concentrées, le courant d'air emporte de l'acide chlorhydrique et non du chlore. Ceci oblige à admettre que le chlore réagit avec l'eau, c'est à dire qu'il se produit une neutralisation électrique du chlore par l'hydrogène de l'eau et que l'oxygène, devenu anion, reste attaché à Fe_2Cl_4 .



Les expériences suivantes donneront encore un appui à cette manière de voir.

De la réaction du fer avec le chlorure ferrique.

Il est généralement admis que le fer réagit avec le chlorure ferrique pour le ramener à l'état de chlorure ferreux. Cette réaction demande à être revue car si, à la vérité, le produit est du chlorure ferreux, la manière dont il prend naissance n'est pas celle que l'on pense généralement.

Si l'on plonge une lame de fer dans la solution saturée de chlorure ferrique, on constate que la réaction est à peu

près nulle; elle le serait sans doute complètement si l'on disposait de fer pur, non en état de provoquer la formation de courants électriques. La vitesse de la réaction est telle, à 24°, qu'une lame de 500 millimètres carrés n'a perdu que 0.0076 gr. de son poids en 24 heures. Après un séjour d'une heure, c'est à peine si l'on voit la surface du métal altérée.

Dans les solutions moins concentrées le fer se dissout plus rapidement et l'on observe que la vitesse de la dissolution marche parallèlement à la facilité avec laquelle ces solutions donnent du bleu de Prusse quand on les traite par le ferricyanure de potassium. On peut conclure de là que la dissolution du fer est subordonnée à la dislocation préalable du chlorure ferrique en chlorure ferreux et en chlore. La formation du sel au minimum n'est donc pas une conséquence de la dissolution du fer, mais elle en est la cause.

Enfin, dans les solutions dont la concentration est inférieure à environ 80 de chlorure pour 100 d'eau, on voit distinctement un dégagement d'hydrogène accompagner la dissolution du fer. Il y a donc formation préalable d'acide chlorhydrique, ainsi qu'il est dit plus haut. Cet acide réagit à son tour avec le métal. Le fer se dissout donc apparemment à la suite de deux actions: l'une serait la réaction directe du chlore enlevé au chlorure ferrique et l'autre, la réaction de l'acide chlorhydrique produit par le chlore qui a réagi avec l'eau.

J'ai dit plus haut que la dislocation du Fe_2Cl_6 c'est à dire la métallisation partielle de sa molécule, est à assimiler à une ionisation: le chlorure ferreux deviendrait cation et le chlore anion; il s'exercerait ensuite entre ces ions une attraction s'opposant à leur dispersion. Si cette manière de voir répond à la réalité des faits, on doit pouvoir constater une différence de potentiel entre le chlorure ferreux et le chlore et recueillir un courant dont l'intensité dépendra de la dissociation du chlorure ferrique. En

outre, en maintenant le courant fermé on réalisera la décharge des ions et la dispersion du chlorure ferreux et du chlore pourra s'effectuer sans difficulté.

Ces prévisions se vérifient par l'expérience; il suffit d'opérer comme il suit:

1°. Un petit cylindre en verre, de quelques centimètres de diamètre est fermé, par le bas, au moyen d'une lame de platine laquée et réunie à l'une des bornes d'un galvanomètre ordinaire. On verse dans ce cylindre une couche d'une solution concentrée de chlorure ferrique neutre et par dessus, une couche d'eau. Si l'on applique alors sur la surface de l'eau un disque de platine réuni à l'autre borne du galvanomètre, on ne constate d'abord pas de courant; mais si, par un mouvement vertical du disque de platine, on provoque le mélange, c'est à dire la dilution de la solution ferrique l'aiguille du galvanomètre se déplace.

2°. Une petite capsule de platine, à fond plat, est réunie par un conducteur à l'une des bornes du galvanomètre. Après y avoir versé une solution saturée de chlorure ferrique (dans laquelle le fer ne se dissout presque pas) en couche de cinq à six millimètres seulement pour ne pas avoir à compter avec une résistance trop grande de l'électrolyte, on applique sur la surface liquide un petit disque de fer, de 2 centimètres de diamètre environ, relié à l'autre borne du galvanomètre. Au moment du contact, l'aiguille se met brusquement en croix et, quand ses oscillations sont éteintes, elle stationne à la division 54°. Après 4 heures de temps il s'était dissous 4 centigrammes de fer de plus que dans une autre expérience marchant en même temps mais où le courant n'était pas fermé. Le sens du courant était, dans le liquide, dirigé du fer vers le platine; celui-ci était donc cathode et le fer anode, comme le veulent les considérations précédentes.

A la vérité, la production de ce courant électrique peut aussi se concevoir par l'électrolyse immédiate du chlorure

ferrique, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir son partage préalable en chlorure ferreux et en chlore; mais la mesure de l'intensité du courant qui se forme dans des solutions de moins en moins concentrées de chlorure ferrique lève, sans doute, l'indétermination. On constate, en effet, que si l'on remplace la solution saturée par des solutions plus étendues, l'intensité du courant augmente jusqu'à la solution à 40 p. 100 environ; puis elle diminue continuellement avec la dilution: elle passe donc par un maximum. Or nous avons vu que la facilité avec laquelle les solutions de chlorure ferrique donnent du bleu de Prusse avec mise en liberté de chlore, passe aussi par un maximum. Les solutions les plus concentrées n'en donnent pas, car elle ne renferment pas encore de chlorure ferreux et les plus étendues n'en donnent pas non plus, car elles n'en renferment plus. Les faits se prêtent par conséquent un appui mutuel.

Je me propose, dans un travail prochain, de compléter ces mesures électriques. Ce que j'en rapporte aujourd'hui a seulement pour but de servir de contrôle aux considérations chimiques qui sont l'objet de la note actuelle. Au surplus, l'ionisation des sels au maximum, en général, soulève des questions dont l'étude fera mieux la matière d'un article spécial.

Pour terminer, j'ajouterai que les conclusions de ce travail éclairent peut-être les résultats contradictoires obtenus dans la détermination de la grandeur moléculaire du chlorure ferrique; elles rendent compte aussi de quelques faits particuliers qu'on a déjà signalé. Ainsi, tandis qu'on obtient la grandeur moléculaire Fe_2Cl_6 par la densité de vapeur du chlorure ferrique, on arrive à FeCl_3 si l'on opère, sur le sel dissous, par la méthode de l'ébullition. D'autre part A. Noyes a fait voir¹⁾ dans son étude de

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie. T. XVI; p. 546.

la réaction du chlorure stanneux avec le chlorure ferrique que la vitesse est beaucoup plus grande quand le chlorure ferrique est en excès que dans le cas inverse. Cette particularité n'a rien que de très naturel si une solution de chlorure ferrique équivaut à une solution de chlore et de chlorure ferreux.

Liège, Août 1897.

Institut de chimie générale.