

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

Fiche toxicologique n°195

Généralités

* L'hexacyanoferrate (4-) de potassium anhydre (CAS n° 13943-58-3) ne fait pas l'objet de cette fiche toxicologique.

Edition _____ Mise à jour 2015

Formule :

Hexacyanoferrate (3-) de potassium : $K_3[Fe(CN)_6]$

Hexacyanoferrate (4-) de potassium trihydraté : $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

Substance(s)

Nom	Détails
Hexacyanoferrate(3-)	Numéro CAS 13746-66-2
	Numéro CE 237-323-3
	Synonymes Hexacyanoferrate(III) de potassium, ferricyanure de potassium
Hexacyanoferrate(4-) de potassium trihydraté	Numéro CAS 14459-95-1
	Numéro CE 237-722-2
	Synonymes Hexacyanoferrate(II) de potassium trihydraté, ferrocyanure de potassium trihydraté

Etiquette

Hexacyanoferrate(3-) de potassium et hexacyanoferrate(4-) de potassium trihydraté

-
- Cette substance doit être étiquetée conformément au règlement (CE) n° 1272/2008 dit "règlement CLP".

237-323-3 / 237-722-2

Caractéristiques

Utilisations

- Fabrication de pigments (notamment le bleu de Prusse),
- photographie,
- galvanoplastie, traitement de surface,
- lithographie,
- teinture et impression des textiles,
- catalyse de réactions d'oxydation et de polymérisation,
- 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.

Nom Substance	Détails
---------------	---------

Hexacyanoferrate(3-) de potassium	N° CAS	13746-66-2
	Etat Physique	Solide
	Solubilité	Dans l'eau : 460 g/L à 20 °C
	Masse molaire	329,25
	Point de fusion	se décompose sous l'effet de la chaleur
	Densité	1,89 (D 17 4)
Hexacyanoferrate(4-) de potassium trihydraté	N° CAS	14459-95-1
	Etat Physique	Solide
	Solubilité	Dans l'eau : 289 g/L à 20 °C
	Masse molaire	422,38
	Point de fusion	se décompose sous l'effet de la chaleur
	Densité	1,85 (D 17 4)

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.

0.0.1. Récipients de stockage

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

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[9]

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour les sels de fer solubles.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m³)
Sels de fer solubles, en Fe	Etats-Unis (ACGIH - 2014)	-	1

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

Aucune méthode validée n'est actuellement disponible pour la mesure des hexacyanoferrate (3-) et hexacyanoferrate (4-) de potassium dans l'air des lieux de travail.

Les méthodes de dosage proposées dans la version précédente de la fiche toxicologique (Édition 1987) étaient basées sur ses propriétés oxydo-réductrices [4] et peuvent convenir sous réserve de vérification des performances du prélèvement de la substance dans l'air :

- Iodométrie à pH 0-1 pour le composé (3-),
- 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, pour le composé (4-).

On peut également envisager le dosage des éléments fer ou potassium par les méthodes classiques, **à condition qu'il n'y ait aucune possibilité d'interférence avec les autres éléments présents dans l'air du lieu de travail.**

Incendie - Explosion

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

Toxicocinétique - Métabolisme

[7]

La libération d'ions cyanures est possible en milieu gastrique acide sans dépasser les capacités d'épuration. L'élimination d'hexacyanoferrate (3-) et hexacyanoferrate (4-) de potassium est essentiellement urinaire.

Chez l'animal

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

Toxicité expérimentale

[5, 6]

Les deux substances ont été peu étudiées. Chez le rat, la toxicité par voie orale semble faible.

Toxicité aiguë

Ces deux substances ont été peu étudiées. La toxicité aiguë chez le rat est faible par voie orale.

Ces deux substances ont été peu étudiées. Chez le rat par voie orale, la dose létale la plus basse est de 1600 mg/kg. La DL50 se situerait entre 1600 et 3200 mg/kg.

Effets ototoxiques

Effets génotoxiques

Aucune donnée n'est disponible chez l'animal.

Aucune donnée n'était disponible chez l'animal à la date d'édition de cette fiche toxicologique en 1987.

Effets cancérogènes

Aucune donnée n'est disponible chez l'animal.

Aucune donnée n'était disponible chez l'animal à la date d'édition de cette fiche toxicologique en 1987.

Effets sur la reproduction

Aucune donnée n'est disponible chez l'animal.

Aucune donnée n'était disponible chez l'animal à la date d'édition de cette fiche toxicologique en 1987.

Toxicité sur l'Homme

Les intoxications aiguës par ingestion massive, se traduisent par des atteintes digestives et des céphalées. Aucune méthémoglobinémie n'a été rapportée. Ces substances sont faiblement irritantes pour la peau et les muqueuses. Aucune pathologie n'est rapportée après exposition chronique. Aucune donnée n'était disponible sur les effets mutagènes, cancérogènes ou toxiques sur la reproduction chez l'homme à la date d'édition de cette fiche en 1987.

[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.

Cohérence des réponses biologiques chez l'homme et l'animal

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2^e trimestre 2015

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Classification et étiquetage

a) **substances** hexacyanoferrate (3-) de potassium et hexacyanoferrate (4-) de potassium trihydraté :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. Les hexacyanoferrate (3-) de potassium et hexacyanoferrate (4-) de potassium trihydraté ne sont pas inscrits à l'annexe VI du règlement CLP et ne possèdent pas d'étiquetages officiels harmonisés au niveau de l'Union européenne.

Cependant, certains fournisseurs proposent les auto-classifications suivantes :

- Hexacyanoferrate (3-) de potassium (N° CAS = 13746-66-2) :
 - EUH 032 « Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique »
- Hexacyanoferrate (4-) de potassium trihydraté (N° CAS = 1445995-1) :
 - Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégorie 3 ; H 412
 - EUH 032 « Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique »

b) **mélanges** (préparations) contenant de l'hexacyanofer- rate (3-) de potassium ou de l'hexacyanoferrate (4-) de potassium trihydraté :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (<https://unece.org/fr/about-adr>). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Au point de vue technique

Stockage

- 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.

Manipulation

- Le personnel sera averti des risques présentés par les produits, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. 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 former à partir des hexacyanoferrates de potassium.
- 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 former à partir des hexacyanoferrates de potassium.
- Contrôler régulièrement la concentration dans l'air des particules d'hexacyanoferrate (3-) de potassium ou d'hexacyanoferrate (4) de potassium (voir Méthodes de détection et de détermination dans l'air).
- Des effets de protection individuelle seront mis à la disposition du personnel : gants, lunettes, appareils de protection respiratoire.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'hexacyano- ferrate (3-) de potassium ou de l'hexacyanoferrate (4-) de potassium sans prendre les précautions d'usage [10].

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

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, 5^e éd. Vol. 14. New York : Wiley-Interscience ; 2005 : 534-536.
- 2 | Potassium Ferricyanide (CAS = 13746-66-2). The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 14th ed. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
- 3 | Potassium hexacyanoferrate (II), Potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate, Potassium hexacyanoferrate (III). SAX's dangerous properties of industrial materials. 11th ed. New-York : Wiley-Interscience ; 2005 : CD-ROM.
- 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 | Cyanides and nitriles in Patty's Toxicology, 5th ed. Vol. 4. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 1446-1448.
- 7 | Weather RM - Health hazards of potassium ferrocyanide. J. Am. Med. Ass., 1979, juin, p. 2824.
- 8 | Faivre M, Faivre J, Armand T - Les méthémoglobiniémies toxiques. Paris, Masson, Collection de médecine légale et toxicologie. 1970.
- 9 | Iron salts, soluble, as Fe. In : Guide to Occupational Exposure Values. Cincinnati : ACGIH ; 2014.
- 10 | Cuves et réservoirs - Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008 (www.inrs.fr).

Historique des révisions

HISTORIQUE DES RÉVISIONS DE LA FICHE TOXICOLOGIQUE	
1 ^{re} édition	1987
2 ^e édition (mise à jour partielle)	2015
<ul style="list-style-type: none"> ■ Utilisations ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air ■ Réglementation ■ Bibliographie 	