

Conclusions.

Dans les conditions où nous avons travaillé:

1. Les ions complexes parfaits $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-3}$, ne donnent pas lieu à une dissociation qui permette un échange observable entre les ions fer centraux et les ions ferriques simples. Les mêmes ions fer restent toujours complexés ou simples. Ce résultat est valable pour les ions en solution tout aussi bien que pour le bleu de Prusse précipité.

2. Des ions complexes moins parfaits que les précédents, tels que ceux de l'oxalate ferrique donnent lieu à une dissociation dont le degré et la vitesse correspondent à un échange total rapide avec les ions ferriques simples. Dans ce cas et à l'opposé de ce qui se passe dans le précédent, les mêmes ions fer ne restent pas constamment à l'état d'ion simple ou d'ion complexe, mais sont tantôt dans l'un tantôt dans l'autre de ces deux états.

3. Si l'on met en présence dans la même solution des ions complexes parfaits, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, il est assez évident qu'il ne pourra y avoir échange d'ions fer entre eux. Par contre, les deux ions complexes ayant la même composition et ne différant que par l'état de valence, la formation de radioferriocyanure par simple contact entre radioferrocyanure et ferriocyanure inactif correspond au transfert rapide d'un électron d'un ion complexe à l'autre. Ce résultat s'accorde avec ce que l'on sait des propriétés électrochimiques des solutions de ferro- et ferriocyanures.

Laboratoires de Chimie Physique, d'Electrochimie
et de Recherches Nucléaires;
Ecole Polytechnique de l'Université, Lausanne.

318. Echanges isotopiques du fer. II¹⁾

par Ch. Haenny et E. Wikler.

(20 X 49)

La purification du radiofer 59 utilisé (période 44 jours) ainsi que la plupart des mesures de radioactivité ont été effectuées suivant les méthodes déjà indiquées²⁾. Si la masse d'hydroxyde ferrique est faible la calcination entraîne des erreurs de mesure particulièrement élevées; l'absorption de la radiation est très variable d'une expérience à l'autre. Dans ce cas, il y a intérêt à se servir d'un filtre du type Gooch G 4 de

¹⁾ 1e comm., Ch. Haenny et G. Rochat, Helv. **32**, 2441 (1949).

²⁾ Ch. Haenny, A. Jaccottet et R. Mayer, Helv. **32**, 1406 (1949).

forme adaptée. Le précipité filtré sur Gooch est séché à l'étuve de manière toujours identique. Des masses de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de quelques milligrammes permettent ainsi des mesures reproductibles à 1 % près. La période de ce radiofer qui résulte de mesures faites pendant 8 mois est de 44,4 jours, valeur qui s'accorde avec celle trouvée précédemment¹⁾.

1. Echange entre les ions Fe^{+3} et le fer de la méthémoglobine.

La ferrihémoglobine ou méthémoglobine a été préparée à partir de sang humain centrifugé après addition de citrate de sodium, afin d'empêcher la coagulation. Les globules rouges séparés du liquide surnageant sont traités par l'eau distillée et une nouvelle centrifugation permet d'éliminer les membranes des globules rouges tandis qu'il reste la solution rouge d'oxyhémoglobine. Par auto-oxydation à un p_H compris entre 4,8 et 5,3 on obtient la méthémoglobine. La solution a été amenée au p_H de 4,9 à l'aide d'acide lactique 6-n.; l'auto-oxydation est complète au bout de 48 heures. Le p_H est alors élevé à 7 par adjonction de KOH n. et la solution est à nouveau centrifugée afin d'éliminer un léger précipité formé lors de l'acidification.

A cette solution on en a ajouté une autre, équi-moléculaire en chlorure radio-ferrique. Le mélange était 0,00075 m. en FeCl_3 radioactif et 0,00063 m. en méthémoglobine, son p_H de 3,6. Il a été laissé pendant 48 heures à la température ambiante ($21,0^\circ \pm 1,5$). La méthémoglobine a été ensuite précipitée par acidification lente jusqu'au point isoélectrique. Le dépôt calciné repris par HCl et précipité par NH_4OH ne présente aucune radioactivité, tandis que l'on a retrouvé la totalité de celle-ci dans l'hydrate ferrique formé à partir de la solution surnageante.

On peut donc conclure à l'absence d'échange comme cela a déjà été le cas dans les recherches de *Ruben* et collaborateurs²⁾.

2. Echange entre Fe^{+3} et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-3}$.

Nous avons cherché à favoriser l'échange du fer entre ces deux espèces d'ions, qui ne se produit pas normalement³⁾, par l'action

1° de la lumière, 2° d'un catalyseur: l'iode.

Nous nous sommes placés, par ailleurs, dans des conditions aussi favorables que possible à une dissociation des ions complexes, c'est-à-dire en travaillant avec des solutions très diluées (0,00015-m. en ferricyanure et 0,00015-m. en FeCl_3) et en milieu très fortement acide.

Trois solutions d'échange de 250 cm^3 ont été préparées avec HCl 8-n. L'une d'elles, A, a été exposée à la lumière directe du soleil de juin. Une seconde, B, conservée à l'obscurité, a servi de témoin. La troisième, C, également placée à l'obscurité, contenait quelques cristaux d'iode. Toutes sont restées à la température ambiante, sans présenter aucun trouble. Les ions de fer simples ont été précipités suivant la méthode habituelle par NH_4OH . Les ions complexes ont été détruits par H_2SO_4 conc. Les masses de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ finalement obtenues dans les creusets de Gooch ont servi à la mesure de la radioactivité.

Nous avons observé un facteur d'échange de l'ordre de 3 % après plusieurs jours de contact entre ions simples et ions complexes ferricyanure dans les deux solutions A et C tandis que dans la solution témoin nous n'avons observé aucun échange. D'autres expériences sont prévues à ce sujet.

¹⁾ *Ch. Haenny, A. Jaccotet et R. Mayer, Helv* **32**, 1406 (1949).

²⁾ *S. Ruben, M. D. Kamen, M. B. Allen et P. Nahinsky, Am. Soc.* **64**, 2297 (1942).

³⁾ *le comm., Ch. Haenny et G. Rochat, Helv.* **32**, 2441 (1949).

3. *Echange électronique entre $[Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$ et $[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$.*

Nous avons poursuivi l'étude de cet échange en améliorant ou en modifiant les méthodes de séparation. Nous avons préparé le ferrocyanure à partir de chlorure de radiofer de la manière indiquée dans le mémoire précédent¹⁾. Le radio-ferrocyanure de potassium de la solution ainsi obtenue a été précipité par l'alcool ce qui nous a permis de préparer une solution ne contenant plus d'autres sels que le ferrocyanure radioactif dont la normalité de 0,0052-m. a été déterminée par l'analyse gravimétrique. Son p_H a été amené à 7. Une autre solution équimoléculaire de ferri-cyanure de potassium a été préparée à l'aide de produits du commerce de pureté contrôlée. Le mélange de deux mêmes volumes de chaque solution a donné, à 25°, un potentiel d'oxydo-réduction de 0,434 volts, en accord avec la valeur de 0,430 volts trouvée par *D. Bézier*²⁾ pour une solution de molarité totale de 10^{-2} également équimoléculaire pour les deux sels.

Cette solution d'échange tout à fait limpide dès qu'elle est préparée, donne naissance en quelques semaines, à l'obscurité et à la température ambiante, d'une part à un très léger dépôt blanc qui a tendance à bleuir, et d'autre part à quelques flocons de couleur rouille. Les solutions d'échange ont toujours été préparées en double exemplaire et deux séparations effectuées parallèlement.

Séparation par la méthode au plomb.

Si l'on traite la solution qui contient les deux cyanures complexes par l'acétate de plomb en milieu faiblement acide on peut précipiter la totalité des ions ferrocyanures comme $Pb_2[Fe(CN)_6]$. Ce produit séparé de la solution par filtration est dissous par HNO_3 1:2. Le plomb est précipité par H_2SO_4 1:1 en excès. Les ions complexes de la solution filtrée sont détruits grâce à l'excès de H_2SO_4 , par concentration au bain-marie et chauffage en bain de sable. Le résidu repris par HCl conc. et eau chaude donne une solution dans laquelle il est facile de précipiter le fer par NH_4OH pour le calciner et en mesurer la radio-activité. Le $PbSO_4$ restant ne présente pas d'activité. La solution du ferri-cyanure est à son tour concentrée, traitée par H_2SO_4 pour précipiter $PbSO_4$. Après filtration, la solution claire est traitée comme la portion qui contenait le ferrocyanure pour détruire les ions complexes. Les masses de Fe_2O_3 obtenues correspondaient aux quantités initiales des deux complexes utilisés.

Les facteurs d'échange définis par *Haïssinsky* et *B. Pullmann*³⁾, exprimés en %, obtenus pour quatre expériences sont les suivants:

$$101,6\% \pm 6; 100,9\% \pm 6; 101,9\% \pm 2; 101,6\% \pm 2.$$

Dans les deux premières expériences, les complexes sont restés en contact pendant 81 jours à l'obscurité et à la température ambiante tandis que dans les deux dernières, la séparation a été effectuée dix minutes après la préparation du mélange. On peut donc conclure à un échange total très rapide.

Séparation par la précipitation du bleu de Prusse.

Ainsi que *Thompson*⁴⁾ et *Lewis*⁵⁾, nous avons remarqué que la précipitation du bleu de Prusse ne permet pas une bonne séparation des deux complexes ferro- et ferri-cyanure. Le résultat n'est guère amélioré si l'on prend soin d'opérer en solution de bas p_H (1,5) et à l'obscurité. La masse de bleu de Prusse grandit lorsque le précipité est main-

¹⁾ Ce volume, p. 2441.

²⁾ *D. Bézier*, Etude électrochimique de l'ion ferrique..., Thèse, Paris 1945.

³⁾ *M. Haïssinsky* et *B. Pullmann*, *J. Phys. et Rad.* **8**, 33 (1947).

⁴⁾ *R. C. Thompson*, *Am. Soc.* **70**, 1045 (1948).

⁵⁾ Office of Naval Research, Technical Report No. 19, janvier 1949. *W. Burton Lewis*, Laboratory for nuclear Science and Engineering, Cambridge-Massachusetts, p. 7.

tenu longuement en contact avec la solution qui lui a donné naissance, ce qui est inévitablement le cas lors de lents écoulements au travers du filtre. La séparation par centrifugation est celle qu'il convient d'utiliser de préférence pour gagner du temps et améliorer la séparation, sans toutefois la rendre quantitative.

Afin de nous rendre compte de la nature du précipité nous avons procédé de la manière suivante: trois solutions ont été préparées, toutes trois équimoléculaires en fer et ferri cyanure (pour chaque sel 0,0052 m). Deux d'entre elles ont été soumises aux opérations de séparation par précipitation du bleu de Prusse tandis que dans la troisième solution témoin la totalité du fer a été transformée en Fe_2O_3 dont on a mesuré la radioactivité. Pour chaque séparation on a dosé: 1^o) dans le bleu de Prusse le fer extérieur au complexe et le fer complexé; 2^o) dans la solution, les ions fer simples et le fer complexé. On a mesuré la masse et la radioactivité du Fe_2O_3 correspondant aux quatre fractions ainsi séparées. Le tableau suivant donne à titre d'exemple les résultats obtenus pour l'une des expériences.

	Solution C		Solution D		Masses calculées en mg
	Masses de Fe_2O_3 obtenues en mg	Activité chocs/min.	Masses de Fe_2O_3 obtenues en mg	Activité chocs/min.	
Fe_2O_3 exter. Ferro .	277,3	0	275,5	0	266,1
Fe_2O_3 ferrocyanure .	266,0	845 ± 10	260,8	837 ± 10	199,6
Somme	543,3		536,3		465,7
Fe_2O_3 exter. Ferri .	323,3	0	321,0	0	333,9
Fe_2O_3 ferri cyanure .	129,8	405 ± 5	130,7	412 ± 5	199,6
Somme	453,1		451,7		533,5
Total	996,4	1250 ± 15	988,0	1249 ± 15	999,2

Radioactivité du Fe_2O_3 extrait de la solution témoin: 1204 ± 12.

On peut conclure de ce tableau de chiffres:

1. Le fer extérieur aux complexes n'est en aucun cas radioactif, donc qu'il n'y a pas d'échange entre les ions simples et ions fer complexés dans les ferro- et ferri cyanure, ce qui est conforme aux résultats obtenus par d'autres expériences.

2. La masse de Fe_2O_3 obtenue à partir du complexe ferrocyanure est de 30 à 33% trop élevée, tandis que la masse de Fe_2O_3 tirée du complexe ferri cyanure est d'environ 30% trop faible. La précipitation du bleu de Prusse entraîne une part notable des ions ferri cyanure.

Sur la base de ces mesures, on peut corriger les radioactivités mesurées en tenant compte des masses de Fe_2O_3 . Prenons comme exemple la solution C. L'activité spécifique de l'oxyde ferrique obtenue à partir du complexe ferri cyanure est

$$\frac{405 \pm 5}{129,8} = 3,12 \pm 0,04.$$

Le défaut de masse de ce produit qui est de 199,6—129,8 = 69,8 mg, correspond à une activité de 69,8 × (3,12 ± 0,04) = 217,8 ± 2,8 chocs/minute.

Cette activité doit être ajoutée à celle mesurée pour cet oxyde (405 ± 5) + ($217,8 \pm 2,8$) = 623 ± 8 , et retranchée de la radioactivité mesurée pour le complexe ferrocyanure (845 ± 10) - ($217,8 \pm 2,8$) = 627 ± 13 .

Le facteur d'échange E est alors de :

$$E = \frac{623 (\pm 2,1\%)}{627 (\pm 1,3\%)} \times 100 = 99,4\% \pm 3,4.$$

Le même calcul effectué pour la solution D conduit à un facteur d'échange E = $101,4\% \pm 3,4$.

D'autres expériences réalisées avec des masses différentes ont donné des facteurs d'échange de 102 et 104 %. Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par la séparation faite à l'aide d'un sel de plomb. La mesure simultanée des masses et des radioactivités permet de préciser que la précipitation du bleu de Prusse se produit avec un entraînement important de ferricyanure, si celui-ci est présent dans la solution.

La vitesse de l'échange est donc beaucoup plus grande qu'il n'était apparu dans les premières expériences¹⁾. L'échange est rapidement total quel que soit le mode de séparation par précipitation, par le plomb ou par les ions ferriques.

4. Echange entre Fe^{+3} et $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{-3}$.

Cette étude a été réalisée dans des conditions différentes de celle décrite dans le mémoire précédent. Des cristaux de ferrioxalate de sodium ont été préparés. - 1 volume de $FeCl_3$ 0,1-m. a été ajouté à 3 volumes d'oxalate de sodium 0,1-m. On précipite le ferrioxalate de sodium dans le mélange fortement concentré, par addition d'alcool²⁾. L'analyse des cristaux ainsi obtenus correspond, à la précision habituelle près, à la composition donnée par la formule $Na_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$. Cette préparation a été effectuée à l'obscurité afin d'éviter la formation d'autres produits.

On a déterminé l'échange cinq minutes après avoir effectué le mélange à la température ambiante à l'aide d'une solution 0,005-m. en ferrioxalate et une solution 0,005-m. en $FeCl_3$ radioactif, le tout ayant un volume total de 100 cm³. Le p_H du milieu réalisé était de 1,5. Les ions ferriques simples ont été précipités par le tampon urotropine-HCl de p_H 5,15. Dans ce précipité, comme d'autre part dans la solution filtrée, les sels ammoniacaux, l'urotropine et les ions oxalates ont été détruits par l'eau régale et le fer a été précipité par NH_4OH . Les masses d'oxyde ferrique obtenues par calcination correspondent à celles calculées à partir des quantités initiales utilisées. Dans une première expérience, le facteur d'échange E = $99,1\% \pm 6$, et dans une seconde E = $98,2\% \pm 6$.

Bien que travaillant dans d'autres conditions et avec des méthodes améliorées par rapport à celles mises en œuvre précédemment, on retrouve dans ce cas un échange complet rapide.

5. Echange entre $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{-3}$ et $[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$.

A la température ambiante, 50 cm³ de la solution de radioferrioxalate sont ajoutés au même volume d'une solution équi-moléculaire de ferricyanure de potassium. Dix minutes après avoir été formé, le mélange de p_H 1,2 est traité par NH_4OH qui précipite le fer du ferrioxalate comme $Fe(OH)_3$. Ce précipité contient tout le radiofer.

On peut donc en conclure à l'absence d'échange rapide.

¹⁾ C. D. Coryell, J. Chim. phys. **45**, 145 (1948); Ch. Haenny, *ibid.*, p. 230.

²⁾ F. A. Long, Am. Soc. **63**, 1353 (1941).

6. *Echange entre Fe^{+3} et $Fe(CNS)_3$.*

Un très grand nombre de travaux ont été consacrés à l'étude du sulfocyanure (ou thiocyanate) ferrique. Il résulte des plus récents¹⁾ que divers ions complexes se forment contenant plus ou moins de groupements CNS^- . Il semble qu'en présence d'un excès de CNS , on puisse souvent admettre l'existence de l'ion complexe $[Fe(CNS)_6]^{-3}$.

Le ferrisulfocyanure d'ammonium a été préparé en broyant des cristaux de $Fe_2(SO_4)_3$ avec des cristaux de NH_4CNS . Le mélange qui devient rapidement rouge foncé est traité par l'alcool absolu pour en extraire un produit qui cristallise en cristaux rouge foncé à reflets verdâtres. Leur analyse donne pour le rapport Fe/CNS la valeur 1/6,13 et 1/6,3. Ce produit se dissout dans l'eau, dans l'alcool ou dans l'éther en formant une solution dont l'intensité de la coloration rouge varie suivant le solvant.

Les ions ferriques simples ne pouvant être séparés comme dans les échanges précédents par voie chimique, des ions complexes ferrisulfocyanure, une autre méthode a dû être établie. Le sulfocyanure ferrique étant soluble dans l'éther, nous nous sommes proposés de l'extraire par ce solvant dans des conditions où les ions ferriques simples ne sont pas extraits. Il est nécessaire de connaître le coefficient de partage du sulfocyanure ferrique entre la couche étherée et la couche aqueuse.

Ce coefficient est fonction d'un grand nombre de facteurs: des concentrations en ions ferriques et en ions CNS^- dans la phase aqueuse, du p_H de celle-ci, de la dilution, de la présence d'ions étrangers et naturellement de la température.

Il faut donc déterminer le coefficient de partage pour les conditions mêmes où l'on veut mesurer le facteur d'échange.

Nous avons procédé de la manière suivante: Dans une première expérience on ajoute un volume d'une solution étherée de sulfocyanure ferrique de concentration moléculaire **A** à un même volume d'une solution aqueuse de chlorure ferrique radioactif de concentration moléculaire **B**. Après une agitation de quelques minutes, l'équilibre est atteint; on sépare les deux couches, aqueuse et étherée; on mesure la radioactivité ϵ_1 , du Fe_2O_3 provenant de la couche étherée et celle α_1 du Fe_2O_3 provenant de la couche aqueuse.

Le rapport des deux activités est égal au rapport des nombres d'ions de radiofer dans chaque couche. Dans ces conditions, le chlorure ferrique étant insoluble dans l'éther, la radioactivité de la couche étherée résulte d'un échange possible d'une part, et de la répartition du sulfocyanure ferrique entre les deux couches d'autre part. Les deux couches étant de même volume, on peut écrire:

$$\frac{\alpha_1}{\epsilon_1} = \frac{Fe_a^*(CNS) + Fe_a^*(Cl)}{Fe_e^*(CNS)}$$

¹⁾ *Moller*, Studies on aqueous solutions of the iron thiocyanate, Thèse, Copenhague 1937; *Uri*, Soc. **1947**, 336; *H. E. Bent et C. L. French*, Am. Soc. **63**, 568 (1941); *R. K. Gould et W. C. Vosburgh*, Am. Soc. **64**, 1630 (1942); *D. Bézier*, loc. cit.

$Fe_{a(CNS)}^*$ = Nombre d'ions ferriques radioactifs sous forme de sulfocyanure dans la couche aqueuse. Il est nul s'il n'y a pas d'échange.

$Fe_{a(Cl)}^*$ = Nombre d'ions ferriques radioactifs provenant du chlorure dans la couche aqueuse.

$Fe_{e(CNS)}^*$ = Nombre d'ions ferriques radioactifs sous forme de sulfocyanure dans la couche étherée. Il est également nul s'il n'y a pas d'échange.

Les deux phases ayant le même volume, le coefficient de partage P du sulfocyanure peut être exprimé par :

$$P = \frac{Fe_{a(CNS)}^*}{Fe_{e(CNS)}^*}$$

si l'échange est total ou s'il est très lent par rapport à l'établissement de l'équilibre hétérogène.

On peut remplacer $Fe_{e(CNS)}^*$ par $Fe_{a(CNS)}^*/P$, dans la première équation qui devient :

$$\frac{\alpha_1}{\epsilon_1} = P \left(1 + \frac{Fe_{a(Cl)}^*}{Fe_{a(CNS)}^*} \right) \quad (I)$$

Le facteur d'échange E est égal au rapport des activités moléculaires des produits qui échangent. Dans la couche aqueuse, la concentration des ions ferriques provenant du chlorure est restée égale à B . Celle correspondant à la dissolution du sulfocyanure dans cette couche est définie par le coefficient de partage. Si A_a est cette concentration et A_e celle du sulfocyanure restant dans l'éther :

$$\frac{A_a}{A_e} = P, \text{ et } A_a + A_e = A$$

Le facteur d'échange en phase aqueuse homogène est :

$$E = \frac{\frac{Fe_{a(CNS)}^*}{A \cdot P/P+1}}{\frac{Fe_{a(Cl)}^*}{B}} = \frac{Fe_{a(CNS)}^*}{Fe_{a(Cl)}^*} \cdot \frac{P+1}{P} \cdot \frac{B}{A} \quad (II)$$

On peut tirer de I :

$$\frac{Fe_{a(CNS)}^*}{Fe_{a(Cl)}^*} = \frac{\epsilon_1}{\alpha_1 - \epsilon_1 P} \cdot P$$

Cette expression peut être introduite dans la relation II :

$$E = \frac{P+1}{\frac{\alpha_1}{\epsilon_1} - P} \cdot \frac{B}{A} \quad (III)$$

C'est-à-dire que le facteur d'échange en phase homogène sera connu si, en plus des concentrations initiales, on sait quelle est la valeur du coefficient de partage P .

On peut trouver la valeur de ce coefficient P en réalisant une seconde expérience du même genre que la précédente, qui n'en diffère que par le fait que le sulfocyanure a également été préparé avec du radiofer, comme le chlorure de radiofer. Les deux composés sont ca-

ractérisés par les mêmes radioactivités moléculaires initiales. L'équilibre entre les deux couches étant atteint par agitation, il est facile de mesurer les activités ε_2 et α_2 des oxydes ferriques provenant des deux couches, étherée et aqueuse. Les concentrations initiales sont **A** et **B**, comme dans la première expérience.

($\varepsilon_2 + \alpha_2$) est proportionnelle à (A + B)

ε_2 est proportionnelle à $\frac{A}{P+1}$ (qui correspond à la fraction A_e)

$$\frac{\varepsilon_2 + \alpha_2}{A + B} = \frac{\varepsilon_2}{A} \qquad P = \frac{A \frac{\alpha_2}{\varepsilon_2} - B}{A + B}$$

On peut remplacer P par cette expression dans l'équation III:

$$E = \frac{B \varepsilon_1 (\alpha_2 + \varepsilon_2)}{A (\alpha_1 \varepsilon_2 - \alpha_2 \varepsilon_1) + B (\alpha_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_2)}$$

Si les solutions initiales dans l'eau et dans l'éther sont équimoléculaires, A = B, la relation ci-dessus se simplifie:

$$E = \frac{\varepsilon_1 (\varepsilon_2 + \alpha_2)}{2 \varepsilon_2 \alpha_1 + \varepsilon_1 (\varepsilon_2 - \alpha_2)}$$

Si l'échange est total, E = 1:

$$\frac{\alpha_1}{\varepsilon_1} = \frac{\alpha_2}{\varepsilon_2}$$

Les activités α_1 , α_2 , ε_1 , ε_2 , sont celles corrigées ou rendues indépendantes de l'absorption de la radiation bêta dans la masse de Fe_2O_3 .

Cette méthode est applicable dans tous les cas où l'un des corps qui participe à l'échange est seul soluble dans un solvant non miscible à la solution où a lieu l'échange, si celui-ci est total ou si la vitesse de l'échange est petite comparée à la vitesse de diffusion du corps réparti entre les deux couches.

Deux expériences semblables à celles décrites ci-dessus ont été faites avec le chlorure ferrique et le ferrisulfocyanure. La première l'a été avec 20 cm³ de chlorure ferrique radioactif 0,00075-m. ($p_H = 2,2$) et 20 cm³ de ferrisulfocyanure inactif 0,00075-m, à la température ambiante (22°).

A l'équilibre entre les deux phases liquides on a trouvé:

$$\frac{\alpha_1}{\varepsilon_1} = \frac{1391 \pm 14}{165 \pm 4} = 8,4 \pm 0,4$$

La deuxième expérience a été effectuée en utilisant 2 solutions de même concentration, aux mêmes conditions que la première, mais avec des composés ferriques présentant la même radioactivité moléculaire. Le rapport des activités à l'équilibre a été de:

$$\frac{\alpha_2}{\varepsilon_2} = \frac{2755 \pm 25}{309 \pm 6} = 8,9 \pm 0,4$$

Ces deux rapports étant égaux, on peut en conclure que l'échange est total.

Conclusions.

Dans les conditions de nos recherches:

1. Le fer de la méthémoglobine ne s'échange pas avec les ions ferriques simples.
2. L'échange du fer entre les ions ferricyanures et les ions ferriques paraît être favorisé par l'action de la lumière ou celle de l'iode.
3. L'échange électronique entre ferro- et ferricyanure est complet en moins de 10 minutes. La séparation du ferro- et ferricyanure a été réalisée soit par la précipitation du bleu de Prusse, soit par celle du ferrocyanure de Pb.
4. Les atomes de fer de l'oxalate ferrique comme ceux du sulfocyanure ferrique s'échangent très rapidement (en moins de 10 minutes) avec les ions ferriques simples. Dans ce dernier cas, la séparation chimique étant impraticable, l'échange a été décelé par la mesure de la répartition du radiofer dans un système hétérogène constitué par une phase aqueuse et une phase éthérée qui contient une partie du ferri-sulfocyanure.

Laboratoires de Chimie Physique, d'Electrochimie
et de Recherches Nucléaires,
Ecole Polytechnique de l'Université, Lausanne.

319. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

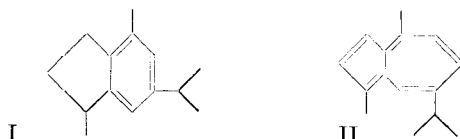
88. Mitteilung¹⁾.

Synthese des Guaj-azulens II

von Pl. A. Plattner, A. Fürst und L. Marti.

(20. X. 49.)

In der vorhergehenden Mitteilung²⁾ dieser Reihe haben wir über einen Versuch zur Synthese des Guaj-azulens (II) aus 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (I) nach der Diazo-essigester-Methode berichtet und erwähnt, dass aus diesen Umsetzungen ein Azulen-Gemisch



¹⁾ 87. Mitt. Helv. **32**, 2137 (1949).

²⁾ Pl. A. Plattner, A. Fürst, L. Marti und H. Schmid, Helv. **32**, 2137 (1949).