

Réf: Chimie inorganique et générale
TP commentés
Françoise Breinon-Audat
Fabienne Rafflegeau
Danielle PrévotEAU
Dunod

p 67

Chapitre 3

Préparation et analyse d'un complexe du cobalt : le chlorure de pentaammine chlorocobalt(III) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Les sels de cobalt(III) sont souvent instables mais on sait préparer un grand nombre de complexes stables hexacoordinés. Ils sont en général obtenus par oxydation du cobalt(II), mais les conditions expérimentales peuvent conduire à différents complexes, isomères de constitution.

On se propose de préparer le chlorure de pentaammine chlorocobalt(III), $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ puis de l'analyser en dosant, d'une part, les ligands de l'ion Co^{3+} , et d'autre part, les ions Cl^- libres.

THÈMES

1. Synthèse du complexe : préparation (50 minutes) et purification (1 heure 40).
(Si le temps dont on dispose est limité, il est possible de faire la suite des expériences à partir du produit non purifié).

2. Spectre UV visible de l'ion $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (15 minutes).

3. Analyse du complexe :

Décomposition du complexe (30 minutes)

Réduction du cobalt(III) en cobalt(II) par les ions iodure, dosage de l'iode formé (20 minutes).

Dosage pH-métrique d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium (20 minutes).

Utilisation d'une résine échangeuse d'ions fixant les ions $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (30 minutes).

Dosage potentiométrique des ions chlorure par les ions argent (I) (15 minutes).

MATÉRIEL ET RÉACTIFS

Matériel

Réactifs

1.

plaque chauffante équipée d'un thermostat et d'une agitation magnétique
 thermomètre 0 – 100° C
 bûchner et trompe à eau
 2 béchers 300 cm³
 bécher 1 litre
 éprouvette graduée 100 cm³
 pipettes non graduées

solution d'ammoniac concentré et d'ammoniac 2 mol L⁻¹
 chlorure d'ammonium solide
 chlorure de cobalt(II) CoCl₂ · 6 H₂O solide
 solution d'eau oxygénée à 30 % (en masse) ou à 110 volumes
 acide chlorhydrique 3 et 12 mol L⁻¹
 acétone

2.

spectrophotomètre UV visible
 balance de précision
 bécher 100 cm³

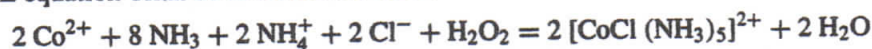
3.

bec Bunsen
 pH-mètre
 millivoltmètre; électrode de référence et électrode d'argent
 colonne contenant une résine échangeuse de cations du type Amberlite IR 120
 ballon 250 cm³
 béchers 100, 200, 300, 500 cm³
 2 flacons laveurs
 éprouvette graduée 250 cm³
 fioles jaugées 50, 100, 200 cm³
 burettes 25 cm³
 pipettes jaugées 25 cm³

acide chlorhydrique 0,10 et 6 mol L⁻¹
 hydroxyde de sodium à 10 %
 hydroxyde de sodium 0,025 et 1 mol L⁻¹
 iodure de potassium solide
 solution de thiosulfate de sodium 0,10 mol L⁻¹
 solution de nitrate d'argent 0,025 mol L⁻¹
 empois d'amidon

1 Synthèse et purification du complexe [1]**1.1 Équation-bilan**

On peut synthétiser le complexe en oxydant le chlorure de cobalt(II) hydraté par l'eau oxygénée, en présence de chlorure d'ammonium et d'ammoniac concentré. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



1.2 Synthèse du complexe

Il est conseillé de manipuler sous une hotte puisqu'on utilise une solution concentrée d'ammoniac. Le port de lunettes de protection est vivement recommandé.

Dans un bécher de 300 cm³, mélanger 25 cm³ d'ammoniac concentré et 25 g de chlorure d'ammonium solide. Y ajouter 8 g de chlorure de cobalt(II) de formule CoCl₂ · 6 H₂O, dissous dans 10 cm³ d'eau.

A l'aide d'une pipette surmontée d'une propipette, verser peu à peu dans le mélange, 5 cm³ d'eau oxygénée à 30 %; (une addition trop rapide risque de provoquer la décomposition du produit, sans oxyder l'ion Co²⁺).

Placer le bécher sur une plaque chauffante munie d'un agitateur. Chauffer vers 60° C pendant 15 à 30 minutes jusqu'à l'obtention d'une pâte (sans la laisser sécher).

Ajouter alors 100 cm³ d'acide chlorhydrique 3 mol L⁻¹ et chauffer le mélange pendant 10 minutes, sans dépasser 60° C.

Filtrer le précipité sur bûchner : le rincer à l'eau glacée puis à l'acétone.

Il est possible de passer au § 2 sans purifier le solide.

1.3 Purification du complexe

Chauffer vers 50° C (sans dépasser 60° C), environ 300 cm³ d'ammoniac 2 mol L⁻¹. Y dissoudre le solide obtenu auparavant. Filtrer à chaud, sur bûchner, la solution rouge foncé obtenue.

Récupérer le filtrat, le porter à 50° C, puis ajouter lentement, trois fois, à 15 minutes d'intervalle, 75 cm³ d'acide chlorhydrique 12 mol L⁻¹ mesurés à l'éprouvette. Maintenir l'agitation et le chauffage pendant environ 15 minutes. Laisser alors refroidir la solution à température ambiante. Filtrer le précipité apparu sur bûchner. Le laver à l'eau glacée et à l'acétone. Sécher le produit à l'étuve à 110° C pendant au moins une heure.

On obtient environ 6 g de solide rose violacé qui peut être conservé pendant plusieurs semaines.

2 Spectre d'absorption U.V. visible

2.1 Objectif et protocole expérimental

Une préparation du complexe, menée trop rapidement, risque de provoquer un échange de ligands et de conduire aux complexes [Co (NH₃)₆]³⁺ ou [Co (NH₃)₅ (H₂O)]³⁺. On peut aussi ne pas obtenir l'oxydation du cobalt(II) en cobalt(III). Il est donc intéressant de contrôler la formule du complexe formé par spectrophotométrie.

Dissoudre 0,5 g du solide synthétisé dans 100 cm³ d'eau. Tracer le spectre d'absorption de la solution entre 300 et 650 nm. Le liquide de référence sera de l'eau.

Comparer le spectre obtenu aux spectres de référence [2].

2.2 Interprétation (cf. figures 1 et 2)

On observe sur le spectre expérimental deux pics : l'un à 360 nm dans l'UV proche, l'autre à 530 nm dans le visible. Ces résultats sont conformes aux valeurs lues sur le spectre de référence.

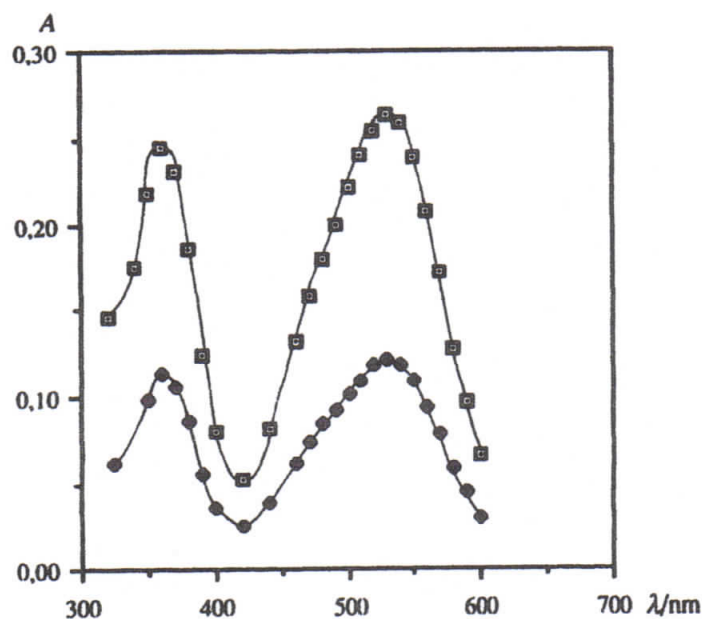
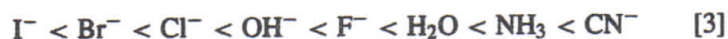


Figure 1. – Spectre UV-visible du complexe $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ - blanc : eau
 0,1 g du produit non purifié dans 100 cm^3 d'eau —□—
 0,1 g du produit purifié dans environ 200 cm^3 d'eau —◆—

Remarque : il est intéressant d'observer sur le spectre de référence, que le remplacement d'un ligand NH_3 par le ligand H_2O ou Cl^- , se traduit par un déplacement du pic d'absorption vers les longueurs d'onde croissantes. Ceci correspond à une levée de dégénérescence des orbitales d. La théorie du champ cristallin propose pour les ligands les plus usuels, la série spectrochimique suivante :



La levée de dégénérescence des orbitales d, est plus importante pour NH_3 que pour H_2O ou Cl^- . La transition électronique pour un ligand comme H_2O correspond donc à une absorption énergétique plus faible que celle

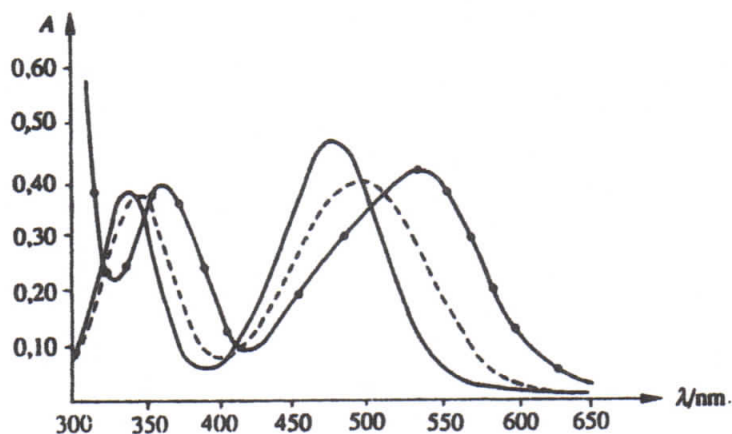


Figure 2. – Spectres UV-visibles

 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ —•—

 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ———

 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ - - - -

correspondant au ligand NH_3 . Ceci est cohérent avec un déplacement du pic d'absorption vers les grandes longueurs d'onde pour H_2O ou Cl^- .

3 Analyse du solide $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

3.1 Objectifs

À travers les différentes expériences, on se propose :

* de dissocier le cation complexe $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ puis de doser les ions Co^{3+} et l'ammoniac formé.

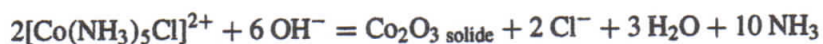
* de doser les ions Cl^- libres.

3.2 Décomposition du complexe [2], [4]

Peser avec précision 0,50 g du complexe. Les introduire dans un ballon de 250 cm^3 contenant environ 100 cm^3 d'hydroxyde de sodium à 10 %. Equiper le ballon d'un tube à dégagement relié à un flacon de garde suivi d'un flacon laveur. (figure 3)

Mesurer à l'aide d'une fiole jaugée 200 cm^3 d'acide chlorhydrique 0,10 mol L^{-1} . Les introduire dans le flacon laveur.

Chauffer modérément le ballon avec un bec Bunsen. Le chauffage, en milieu basique, détruit le complexe suivant l'équation-bilan :



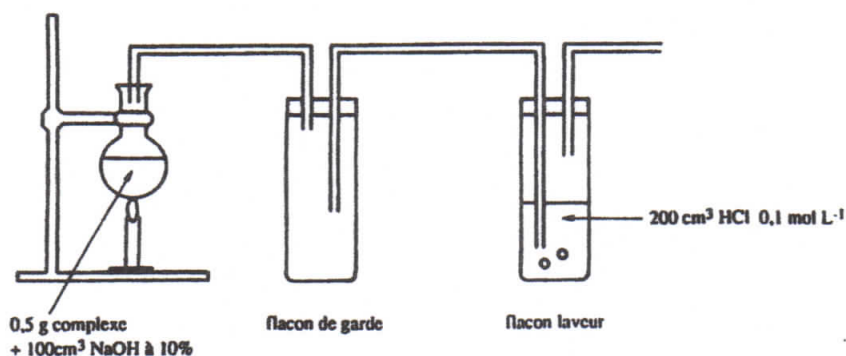


Figure 3. – Schéma de montage pour la décomposition du complexe $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

L'ammoniac dégagé est entraîné dans le flacon laveur et réagit avec l'acide chlorhydrique. L'oxyde de cobalt(III) solide reste dans le ballon.

On repère assez facilement la fin du dégagement d'ammoniac par l'observation du débit gazeux arrivant dans le flacon laveur : quand il faiblit, poursuivre le chauffage pendant quelques minutes pour récupérer tout l'ammoniac, puis arrêter le chauffage.

Laisser refroidir les solutions; une partie de l'acide chlorhydrique repassera dans le flacon de garde.

3.3 Réduction du cobalt(III) par les ions iodure. Dosage du diiode formé

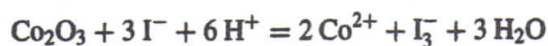
3.3.1 Mode opératoire

Verser le contenu du ballon dans un bécher de 300 cm³. Ajouter deux spatules d'iodure de potassium solide. Bien agiter puis ajouter, peu à peu à la pipette, de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à dissolution complète du solide.

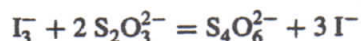
Il apparaît du diiode que l'on dose par le thiosulfate de sodium 0,10 mol L⁻¹ en présence d'empois d'amidon.

3.3.2 Interprétation et résultats expérimentaux

Les ions cobalt(III) sont réduits par les ions iodure suivant l'équation-bilan



Le diiode formé, complexé en I_3^- en présence d'ions iodure en excès, est dosé par le thiosulfate de sodium suivant l'équation bilan



Remarque : il est fortement conseillé d'utiliser de l'empois d'amidon pour visualiser la fin du dosage, sachant cependant que la solution finale sera rose à cause de la présence des ions Co^{2+} .

Le dosage du diiode nécessite 20 cm^3 , soit $2 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ réagissant avec 10^{-3} mole d' I_3^- , obtenus par réduction de 10^{-3} mole de Co_2O_3 . Ce solide provient de $2 \cdot 10^{-3}$ mole du solide synthétisé $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Ayant pesé une masse de $0,50 \text{ g}$, on en déduit la masse molaire $M = \frac{0,5}{0,002} = 250 \text{ g mol}^{-1}$.

La valeur attendue, correspondant à la formule $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ est égale à $250,25 \text{ g mol}^{-1}$. Le résultat est donc satisfaisant.

3.4 Dosage pH-métrique de l'ammoniac dégagé

3.4.1 Mode opératoire

Récupérer dans un bécher de 500 cm^3 les solutions contenues dans le flacon de garde et dans le flacon laveur. Doser l'ensemble par de l'hydroxyde de sodium molaire, en suivant le dosage au pH-mètre.

3.4.2 Interprétation et résultats expérimentaux

On dose un mélange d'acide chlorhydrique (initialement en excès) et de chlorure d'ammonium dû au dégagement d'ammoniac qui réagit avec l'acide chlorhydrique. La courbe de dosage obtenue (figure 4) présente deux sauts de pH :

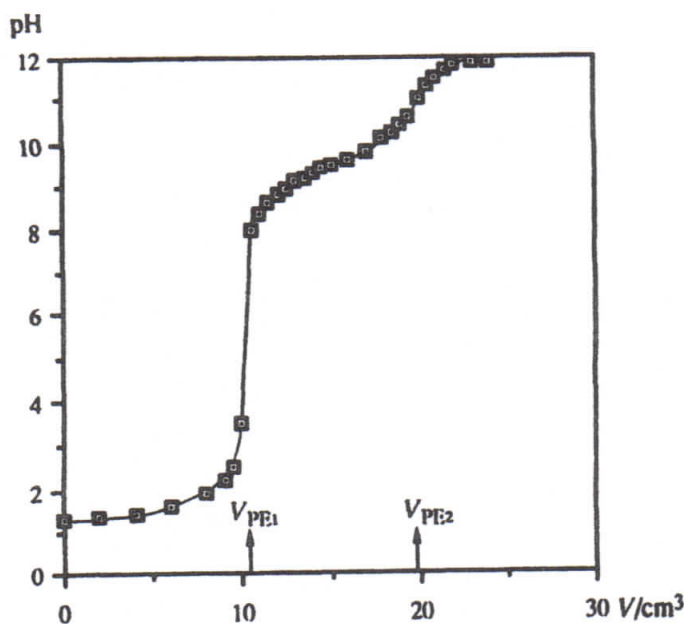


Figure 4. – Dosage par NaOH (1 mol L^{-1}) de 200 cm^3 contenant HCl , initialement $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ et NH_4Cl formé à partir de $0,5 \text{ g}$ de solide à analyser, suivi par pH-métrie

* le premier, important correspond à la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium. On détermine sur la courbe $V_{PE1} = 10,2 \text{ cm}^3$.

* le deuxième, plus difficile à exploiter, correspond au dosage de l'ion ammonium, acide trop faible pour être dosé par pH-métrie.

Le premier volume équivalent V_{PE1} permet de calculer la quantité n_1 d'acide chlorhydrique n'ayant pas réagi avec l'ammoniac : $n_1 = 1 \times V_{PE1} = 10,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Sachant qu'il y avait, au départ, 200 cm^3 d'acide $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, on peut, par différence, calculer la quantité d'ammoniac formé n :

$$n = 0,02 - 0,0102 = 0,0098 \text{ mol}.$$

D'après l'équation-bilan traduisant la destruction du complexe, une mole de complexe libère 5 moles d'ammoniac. Il y avait donc initialement $1,96 \cdot 10^{-3}$ mole de complexe provenant de $0,5 \text{ g}$ de solide. Ce résultat conduit à une masse molaire de 255 g mol^{-1} . Cette valeur peut être considérée comme satisfaisante (2 % d'écart avec la valeur attendue).

3.5 Dosage des ions chlorure libres ; détermination de la charge du complexe cationique

3.5.1 Mode opératoire

a) Préparation de la résine

On se reportera au chapitre 5 «Solubilité du sulfate de calcium» § 3.2.2.

La résine, d'abord immergée dans l'acide chlorhydrique 6 mol L^{-1} , est rincée plusieurs fois à l'eau distillée. La hauteur de la colonne est d'environ 15 cm . Noter le pH de la solution au bas de la colonne.

b) Échange des ions

Dans toutes les expériences qui suivent, la résine doit rester immergée.

Peser avec précision $0,100 \text{ g}$ du complexe synthétisé. Dissoudre le solide dans environ 30 cm^3 d'eau. A l'aide d'une pipette, faire couler peu à peu le liquide le long de la paroi de la colonne, sans toucher la résine.

Prévoir un bécher de 200 cm^3 pour recueillir les éluats.

Régler le débit en un goutte à goutte lent. Lorsque toute la solution a été introduite, éluer lentement avec de l'eau distillée. Mesurer au cours de l'élution, le pH en bas de colonne, puis fermer le robinet de la burette lorsque le pH a repris la valeur initiale.

Transférer tout l'éluat dans une fiole jaugée de 100 cm^3 . Ajuster à l'eau distillée.

c) Dosage de l'éluat

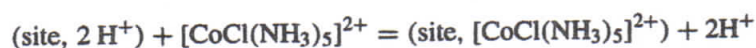
* Doser $25,0 \text{ cm}^3$ de l'éluat par de l'hydroxyde de sodium $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ en repérant la fin du dosage par de la phénolphthaléine.

* Doser 25,0 cm³ de l'éluat par une solution de nitrate d'argent 0,025 mol L⁻¹. Le dosage est suivi par potentiométrie, en utilisant une électrode de référence et une électrode d'argent.

3.5.2 Interprétation et résultats expérimentaux

a) Échange d'ions sur la résine

Il s'agit d'une résine échangeuse de cations. Quand la résine est plongée dans l'acide chlorhydrique, les ions H⁺ diffusent vers les sites anioniques de la résine et s'y fixent. Quand on introduit la solution contenant les cations complexes [CoCl(NH₃)₅]²⁺, ces derniers se fixent préférentiellement sur la résine et il se produit l'échange d'ions :



Par entraînement avec l'eau distillée, on recueille les ions H⁺ échangés, que l'on peut doser par l'hydroxyde de sodium.

Les ions chlorure libres du complexe [CoCl(NH₃)₅] Cl₂ sont dans la solution et se retrouvent dans l'éluat. Il est donc possible de les doser par une méthode classique, cf. chap. 12 § 3.

b) Résultats

La phénolphthaléine rosit pour 8 cm³ d'hydroxyde de sodium 0,025 mol L⁻¹ versé.

2 10⁻⁴ mole d'ions OH⁻ ont donc réagi avec autant d'ions H₃O⁺, échangés avec 10⁻⁴ mole d'ions [CoCl(NH₃)₅]²⁺. Le dosage étant effectué sur le quart de l'éluat, on en déduit que le solide pesé (0,100 g) correspond à 4 10⁻⁴ mole de complexe [CoCl(NH₃)₅]Cl₂. Ce résultat est donc satisfaisant puisqu'il conduit à la détermination d'une masse molaire de 250 g mol⁻¹.

La figure 5 présente la courbe de titrage suivi par potentiométrie de 50,0 cm³ de la solution d'ions chlorure dosés par une solution 0,050 mol L⁻¹ d'ions argent (I).

Le saut de potentiel est obtenu pour 8 cm³ de nitrate d'argent. 50 cm³ de l'éluat contiennent 2 10⁻⁴ mole d'ions Cl⁻. Il y a donc deux fois plus d'ions Cl⁻ libres que de cations complexes. Ce résultat est en accord avec la formule du complexe [CoCl(NH₃)₅]Cl₂.

Conclusion

L'analyse du complexe par les différentes méthodes proposées, a donc permis de vérifier sa formule.

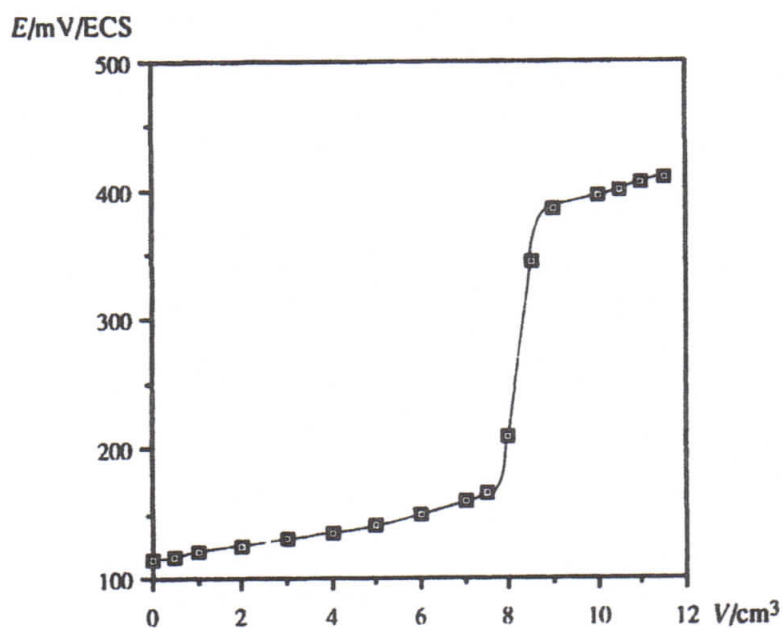


Figure 5. – Dosage par $AgNO_3$ $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, de 50 cm^3 de la solution passée sur résine et contenant des ions chlorure libres, suivi par potentiométrie à une électrode d'argent

Bibliographie

- [1] D.R. Sebera, Preparation and analysis of a complex compound, *JCE*, vol 40, n° 9, septembre 1963, page 476.
- [2] J.H. Loehlin, S.B. Kahl, J.A. Darlington, The study of a cobalt complex, *JCE*, vol 59, n° 12, décembre 1982, page 1048.
- [3] R.B. Heslop, P.L. Robinson, *Chimie inorganique*, page 169, Flammarion, 1973.
- [4] A. Masson, F. Rafflegeau, Synthèse et analyse d'un complexe du cobalt : le chlorure de pentaammine chloro cobalt (III), *BUP*, supplément au n° 717, octobre 1989.