

Un complexe facile à préparer et à analyser

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_2$

par Christian PETITFAUX et Jacqueline DELAUNAY
Professeurs à la Faculté des Sciences de Reims - 51100 Reims

Depuis une dizaine d'années nous faisons préparer et analyser ce complexe à nos étudiants de premier cycle universitaire. La rapidité et la simplicité de la préparation d'une part, certaines des méthodes d'analyses mises en œuvre d'autre part permettent de supposer que plusieurs parties sont utilisables dans le cadre de la nouvelle option de chimie des classes de première scientifique.

Ce complexe a été utilisé lors d'une épreuve pratique des Olympiades Internationales de la Chimie en 1986. Le compte-rendu paru au B.U.P. [1] en 1987 donne le protocole d'une méthode de préparation en plusieurs étapes en passant par le nitrate complexe et d'une détermination uniquement par titrage volumétrique de chacun des trois constituants : Ni^{2+} , NH_3 et Cl^- . On n'y trouve évidemment ni calcul de rendement ni surtout aucune indication numérique sur la précision des résultats obtenus.

1. PRÉPARATION

a - Mode opératoire

– Peser dans un bécher de 25 cm³ environ exactement 5 g de chlorure de nickel hexahydraté.

En travaillant sous la hotte

- Ajouter environ 4 cm³ d'eau distillée et agiter jusqu'à dissolution complète.
- Verser cette solution dans un erlenmeyer contenant 20 cm³ d'ammoniac concentré puis ajouter 5 cm³ de chlorure d'ammonium 4 mol.L⁻¹.
- Laisser reposer quinze à vingt minutes après avoir immergé l'erlenmeyer dans un bain eau-glace.
- Pendant ce temps, peser une boîte de Pétri avec précision.

- **Toujours sous la hotte** filtrer le précipité violet sur un verre fritté n° 3 en utilisant l'aspiration par une trompe à vide. **Ne pas laver le solide à l'eau.**
- Laver à l'ammoniaque concentré, à l'alcool puis à l'éther (en utilisant seulement quelques cm^3 de chacun de ces solvants et en respectant l'ordre indiqué).
- Sécher le solide entre deux feuilles de papier filtre.
- Transvaser le solide dans la boîte de Pétri préalablement tarée et le laisser sécher à l'air pendant dix minutes.
- Peser la boîte de Pétri ; en déduire la masse du précipité et calculer le rendement de la préparation.

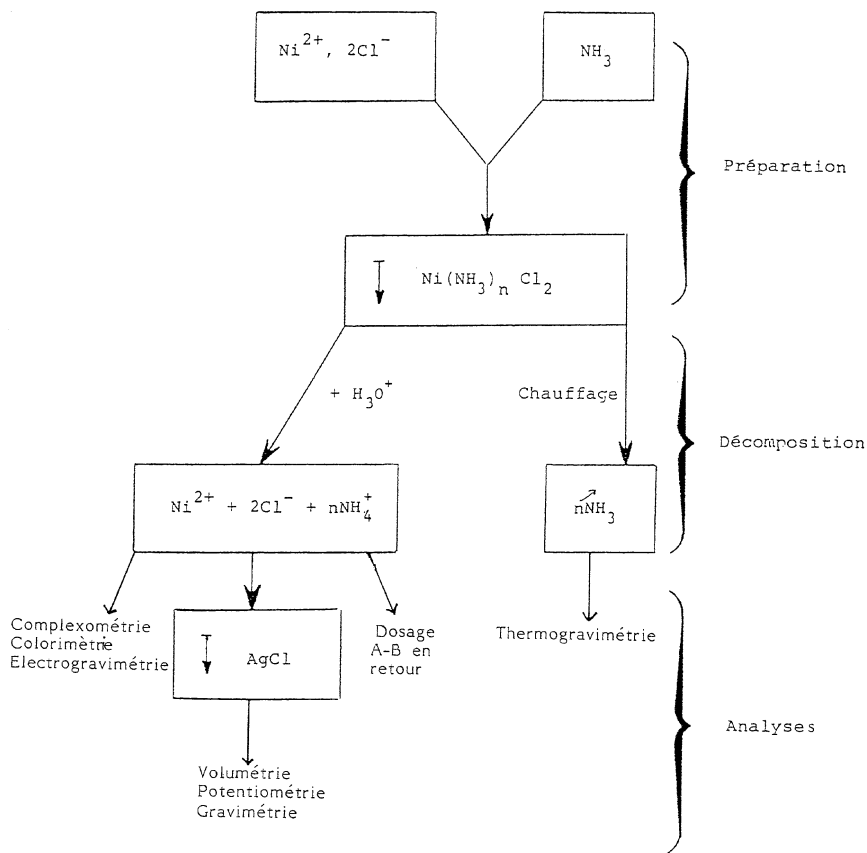


Tableau 1

b - Résultats obtenus

Le rendement optimal déduit de plus d'un millier de préparations est de 86 % avec une déviation standard de 2 %.

c - Précautions expérimentales

Toute addition d'eau lors de la filtration et du lavage se révèle catastrophique en ce qui concerne le rendement. Enfin, le solide peut être conservé plusieurs mois dans un pillulier bouché.

2. MÉTHODES D'ANALYSES

De nombreuses techniques peuvent être facilement mises en œuvre pour connaître la composition du solide en chacun des trois constituants : Ni^{2+} , NH_3 et Cl^- . Celles que nous décrivons ici sont indiquées dans le tableau 1.

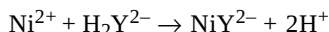
Pour comparer leur précision, il paraît opportun de reporter toute l'incertitude expérimentale sur la valeur n du nombre de molécules d'ammoniac présentes dans l'édifice complexe. Lors du dosage du nickel ou des ions chlorure il suffit alors de calculer la masse molaire expérimentale M_{exp} puis d'écrire : $M_{\text{exp}} = (17n + 129,6) \text{ g.mol}^{-1}$ (ce dernier nombre correspondant à $M_{\text{Ni}} + 2 M_{\text{Cl}}$)*.

3. DOSAGES DES IONS NICKEL

Trois techniques totalement différentes ont été choisies**.

3.1. Méthode complexométrique**a - Principe**

Vers $\text{pH} = 10$, l'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, $2\text{H}_2\text{O}$ sous sa forme commerciale solide) complexe stœchiométriquement les ions Ni^{2+} selon la réaction :



* Cette manière de procéder conduit à tenir compte d'une stœchiométrie de 1 Ni pour 2 Cl, on peut évidemment facilement le vérifier en dosant les ions Ni^{2+} et les ions chlorure dans une même solution résultant de la dissolution de complexe.

** Il existe évidemment d'autres techniques utilisables (gravimétrie du complexe Ni^{2+} -diméthylglyoxime [2] par exemple) ; nous avons recherché à diversifier au maximum les méthodes utilisées et à décrire ici les plus adaptées à l'enseignement secondaire.

un indicateur coloré, moins bon complexant à ce pH que l'EDTA, permet de visualiser le passage à l'équivalence.

b - Mode opératoire

Une prise d'essai de masse m du solide à analyser est directement solubilisée dans environ 20 cm^3 d'une solution tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pH voisin de 10. Après addition de quatre gouttes d'une solution saturée de murexide (0,2 g de solide agité pendant un quart d'heure dans 10 cm^3 d'eau puis filtré sur papier) la solution jaune d'or obtenue est dosée par une solution d'EDTA de titre connu ($5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par exemple). L'équivalence se traduit par un virage à la couleur pourpre.

c - Exemple de résultats

Prise d'essai $m = 156,4 \text{ mg}$; $V_{\text{EDTA}} = 13,6 \text{ cm}^3$

d'où : $M_{\text{exp}} = 230,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $n = 5,90$

si on suppose : $\Delta V_{\text{EDTA}} = 0,1 \text{ cm}^3$ et $\Delta m = 0,4 \text{ mg}$.

On arrive à : $\Delta M_{\text{exp}} = 2,8 \text{ g.mol}^{-1}$ et Δn de l'ordre de 0,17.

3.2. Méthode colorimétrique

a - Principe

Cette méthode exploite la couleur verte des ions Ni^{2+} en solution aqueuse. D'après la loi de BEER-LAMBERT à une longueur d'onde donnée l'absorbance A est directement proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorée selon la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C$$

avec I_0 et I : les intensités incidente et transmise.

ε : l'absorptivité, spécifique de l'espèce colorée et également fonction de la longueur d'onde.

C : la concentration de l'espèce coloré.

l : l'épaisseur de la cuve.

Cette relation permet à partir d'une droite d'étalonnage de déterminer graphiquement (ou par le calcul) la concentration en ions Ni^{2+} .

b - Résultats obtenus

Les mesures ont toutes été effectuées à la longueur d'onde de 395 nm avec des cuves de 1 cm et en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ pour être certain de la destruction totale du complexe. La solution mère étalon préparée en dissolvant exactement 8 g de chlorure de nickel hexahydraté dans 100 cm³ d'eau distillée a une concentration de $3,366 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Les résultats relatifs aux solutions d'étalonnage sont rassemblés dans le tableau 2.

V solution-mère en cm ³	5	10	15	20
C _{Ni} en mol.L ⁻¹	$3,366 \cdot 10^{-2}$	$6,732 \cdot 10^{-2}$	$1,010 \cdot 10^{-1}$	$1,346 \cdot 10^{-1}$
Absorbance	0,164	0,322	0,490	0,658

Tableau 2 : Dilution à 50 cm³. Référence = H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

En considérant l'origine comme un point de la courbe on obtient par régression linéaire l'équation :

$$A = -1,62 \cdot 10^{-3} + 9,763 C_{\text{Ni}}$$

avec un coefficient de corrélation égal à 0,999934.

A titre d'exemple, pour la solution à analyser résultant de la solubilisation de 509,4 mg de solide dans 25 cm³ d'acide sulfurique 0,5 mol.L⁻¹, l'absorbance égale à 0,434 correspond à une concentration en nickel de $8,92 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, une masse molaire de $(228,3 \pm 1,7)$ g.mol⁻¹ et finalement une valeur de n de $5,8 \pm 0,1$.

3.3. Méthode électrogravimétrique**a - Principe**

L'électrogravimétrie consiste à soumettre la solution à analyser à une électrolyse. Elle permet surtout le dosage des métaux qui vont se déposer à la cathode. L'accroissement de la masse de cette électrode permet de connaître la quantité de métal déposé puis la concentration de la solution en ions métalliques.

b - Conditions expérimentales

Le dosage des ions Ni^{2+} s'effectue le plus souvent en milieu ammoniacal. Pour éviter que le nickel n'absorbe trop de dihydrogène et adhère mal à la cathode, il est conseillé de chauffer vers 60-70°C. Enfin la tension optimale est de 3,5 à 4 Volts dans nos conditions opératoires.

La disparition totale des ions Ni^{2+} de la solution est constatée par un essai «à la touche» sur une feuille de papier filtre avec une goutte d'une solution de sulfure d'ammonium (couleur brune éventuelle de NiS) ou mieux de diméthylglyoxime (couleur rouge groseille caractéristique du complexe avec les ions Ni^{2+}).

En outre, les conditions usuelles à toute électrolyse (électrodes en platine, grande surface de la cathode, électrodes disposées l'une près de l'autre, agitation énergétique de la solution, sortir les électrodes avant de couper le courant) ainsi que le passage à l'étuve vers $100\text{--}110^\circ\text{C}$ pendant quelques minutes avant la pesée sont évidemment à respecter.

c - Résultats obtenus

Une prise d'essai de 716,1 mg de complexe est solubilisée dans environ 100 cm^3 d'une solution contenant 10 cm^3 d'ammoniaque concentré et 2,5 g de chlorure d'ammonium. La masse de nickel déposé après environ une heure trente d'électrolyse est de 182,0 mg ce qui conduit à une masse molaire de $(231,0 \pm 0,8)\text{ g.mol}^{-1}$ et a une valeur de n de $5,95 \pm 0,05$.

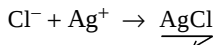
4. DOSAGES DES IONS CHLORURE

Les trois méthodes proposées reposent sur la précipitation du chlorure d'argent. L'équivalence peut être déterminée soit par une réaction colorée spécifique (méthode de MOHR) soit en suivant la concentration en ions Ag^+ avec une électrode d'argent indicatrice. En outre, il est également possible d'exploiter directement la masse du précipité de chlorure d'argent formé.

4.1. Méthode de MOHR

a - Principe

Elle utilise directement la réaction de précipitation :



la fin du dosage est mise en évidence par l'apparition d'un précipité de chromate d'argent Ag_2CrO_4 de couleur rouge brique ; il est indispensable d'opérer en milieu neutre pour éviter une protonation trop

importante des ions chromate (pour $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ $\text{pK}_\text{A} = 6,5$) où la précipitation de l'hydroxyde d'argent ($\text{pK}_\text{s} = 7,8$)*.

b - Résultats obtenus

Une prise d'essai de 150,9 mg de solide est solubilisée dans environ 50 cm³ d'eau distillée puis la solution obtenue est amenée vers pH = 7 (vérifier au papier pH) pour addition progressive d'acide nitrique. On observe l'apparition du précipité rouge pour une addition de 8,75 cm³ de nitrate d'argent 0,150 mol.L⁻¹. Les calculs donnent une masse molaire de (230 ± 2) g.mol⁻¹, soit $n = 5,9 \pm 0,1$.

4.2. Dosage potentiométrique

a - Principe

Dans le montage schématisé figure 1, l'électrode d'argent permet de suivre l'évolution de la concentration en ions Ag^+ au fur et à mesure de l'addition progressive de nitrate d'argent à la solution à doser. La courbe représentant la variation de la différence de potentiel mesuré en fonction du volume de la solution de nitrate d'argent présente au voisinage de l'équivalence un saut bien marqué (de l'ordre de 250 mV). En outre, à condition que le complexe soit détruit, il n'y a pas ici de conditions particulières de pH à respecter.

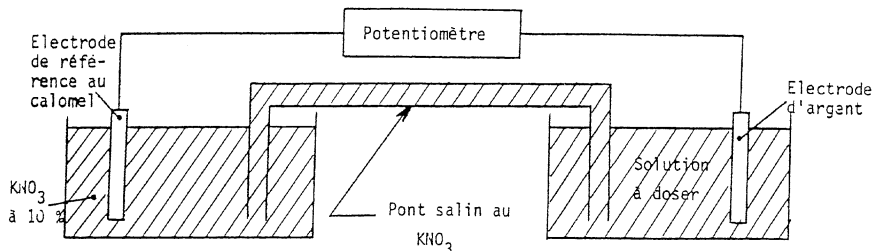


Figure 1 : Le bécher contenant KNO_3 évite que les ions chlorure provenant de l'électrode au calomel soient au contact des ions Ag^+ . Il peut être remplacé par un doigt allonge directement adaptable à cette même électrode.

* La méthode de Charpentier-Volhard, qui consiste à ajouter un excès d'ions argent et à doser cet excès par une solution de thiocyanate en présence de fer (III) comme indicateur de fin de réaction, est bien adaptée au milieu acide ; cependant elle est inutilisable ici à cause de la formation de complexes entre les ions Ni^{2+} et les ions thiocyanates.

b - Résultats obtenus

Une prise d'essai de 100,0 mg de complexe est solubilisée dans environ 50 cm³ d'acide nitrique 1 mol.L⁻¹. L'équivalence (déterminée par la méthode des tangentes) est obtenue par l'addition de 17,25 cm³ de nitrate d'argent exactement 5,00.10⁻² mol.L⁻¹. On en déduit $M_{\text{exp}} = (232 \pm 2) \text{ g.mol}^{-1}$ soit $n = 6,0 \pm 0,1$.

4.3. Dosage gravimétrique**a - Mode opératoire**

La précipitation totale du chlorure d'argent est ici réalisée par addition d'un excès d'ions Ag⁺ à la solution obtenue après destruction du complexe en milieu acide. Pour rassembler le précipité, il faut porter à l'ébullition quelques secondes puis laisser reposer environ une demi-heure à l'obscurité (la lumière entraînant une décomposition photochimique parasite). Filtrer sur verre fritté n° 4 (s'assurer dans le filtrat que les ions Ag⁺ étaient bien excédentaires), laver à l'acide nitrique dilué puis à l'eau distillée (vérifier la qualité du lavage par un essai avec une goutte d'une solution de chlorure). Sécher à l'étuve à 110°C pendant une demi-heure. Peser après refroidissement pendant environ vingt minutes dans un dessiccateur.

b - Résultats obtenus

Une prise de 163,1 mg de complexe solide a été solubilisée dans 50 cm³ d'eau distillée contenant quinze gouttes d'acide nitrique concentré. Le solide finalement récupéré après addition de 25 cm³ d'une solution de nitrate d'argent 0,1 mol.L⁻¹ a une masse de 201,3 mg. On en déduit $M_{\text{exp}} = (232,2 \pm 0,5) \text{ g.mol}^{-1}$ puis $n = 6,03 \pm 0,03$.

5. DOSAGES DES MOLÉCULES D'AMMONIAC**5.1. A l'aide d'une réaction acido-basique****a - Principe**

A cause de la volatilité de l'ammoniac, il est préférable d'effectuer un dosage en retour. Une quantité d'acide nitrique en excès par rapport à la quantité nécessaire à la protonation de l'ammoniac est utilisée lors de la solubilisation du complexe. Cet excès peut être exactement connu par un dosage avec de la soude soit par pHmétrie soit, plus simplement, en présence d'hélianthine. On en déduit directement la valeur de n en

tenant compte qu'il y a 17 n grammes d'ammoniac pour une masse molaire de $129,6 + 17$ n.

b - Résultats obtenus

Pour une prise d'essai de 153,8 mg solubilisée dans 50 cm³ d'acide nitrique 0,160 mol.L⁻¹, le virage de l'hélianthine correspond à l'addition de 20,2 cm³ de soude 0,200 mol.L⁻¹. Ces valeurs conduisent à $n = 5,93 \pm 0,15$, le dosage en retour augmentant les causes d'erreur. Ce résultat est sensiblement meilleur que celui de 5,71 obtenu par la même méthode de dosage par G. WIEDER [3].

5.2. A partir de la courbe de décomposition thermogravimétrique

La courbe représentée figure 2 a été obtenue avec une vitesse de chauffe de 150°C à l'heure. Son exploitation nécessite de préciser aux étudiants à la fois l'absence d'eau d'hydratation et le départ de l'ammoniac en deux étapes. La proportionnalité entre les résultats expérimentaux et la composition d'une mole de complexe conduit finalement à $n = 5,81$, l'estimation de l'erreur absolue sur ce résultat

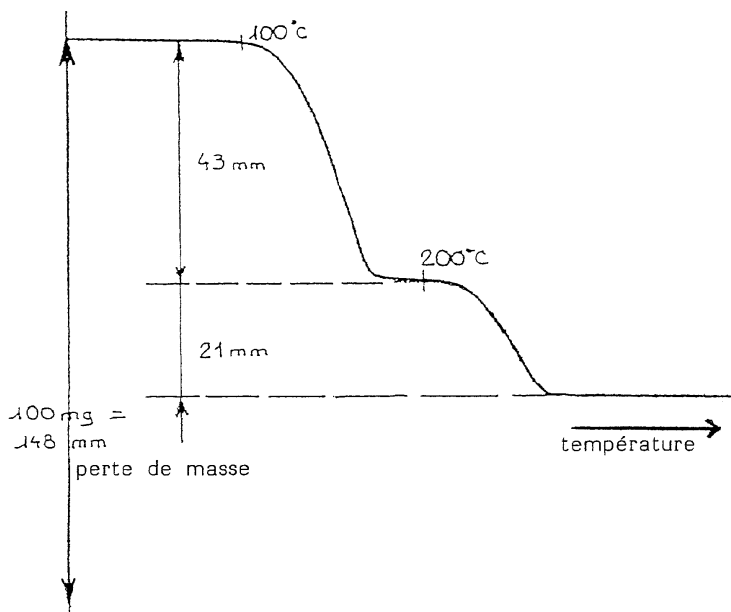


Figure 2 : Courbe de décomposition thermogravimétrique du chlorure d'hexamine nickel (II). Prise d'essai de 100 mg.

étant beaucoup plus délicate à cause des facteurs difficilement chiffrables (propreté du four par exemple). En outre, le complexe stable vers 200°C a la formule $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ puisque deux tiers des molécules de complexant ont été éliminées lors de la première étape.

6. CONCLUSION

L'ensemble de toutes les analyses décrites sont en accord avec la valeur $n = 6$. En outre, on peut remarquer également que les méthodes gravimétriques sont systématiquement plus précises que les déterminations volumétriques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Compte-rendu de la délégation française aux XVIII^e Olympiades Internationales de Chimie, B.U.P. 1987, **694**, p. 662.
- [2] G. CHARLOT - «*Chimie analytique quantitative*» - Tome 2, p. 453, Masson, 1984.
- [3] G. WIEDER - J. Chem. Ed., 1986, **63** (11), p. 988.