

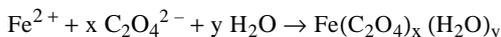
## Synthèse et analyse d'un complexe : l'oxalate de fer II

par Jérôme GIRARD  
Université Paul Sabatier - 31000 Toulouse  
et Florence MICHAUD  
TA Académie de Toulouse

---

La synthèse (fort simple) de ce complexe sera suivie de son analyse par deux méthodes afin de déterminer sa stœchiométrie.

La réaction de synthèse peut s'écrire :



L'analyse permettra de vérifier que  $x = 1$  (électronutralité respectée) et de déterminer  $y$ . Enfin nous discuterons de la structure de ce complexe.

### A - Synthèse du complexe [1]

#### 1 - Réactifs

- Sel de Mohr :  $\text{Fe SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $M = 392,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),
- Acide oxalique :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$   $M = 126,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- Acétone.

#### 2 - Mode opératoire

- Dissoudre 8 g de sel de Mohr dans 25 mL d'eau acidifiée par 1 mL d' $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Préparer une solution d'acide oxalique : 5 g dans 30 mL d'eau.
- Ajouter la totalité de cette solution à celle de sel de Mohr et chauffer lentement jusqu'à ébullition. Un précipité jaune apparaît.

- Filtrer ce précipité sur Büchner ou verre fritté. Le laver avec 30 mL d'eau chaude (60°C) puis avec 30 mL d'acétone. Laisser l'aspiration se poursuivre cinq minutes.
- Recueillir le produit dans une boîte de Pétri préalablement pesée. Sécher à l'étuve (60°C) ou à défaut à l'air libre pendant quelques jours.
- Déterminer la masse d'oxalate de fer II sec obtenu.

## B - Analyse du complexe : dosage des ions

### $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [1]

#### 1. PREMIÈRE MÉTHODE : POTENTIOMÉTRIE

##### *1 - Expérience*

- Dissoudre, dans 20 mL d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol.L<sup>-1</sup>, environ 120 mg de complexe sec (masse m pesée avec précision). Chauffer légèrement pour le dissoudre. Attention : si on chauffe trop, on risque de favoriser l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ .

- Réaliser le montage potentiométrique suivant :

- électrodes : calomel saturée, platine,
- réactif titrant dans une burette : solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  ( $C = 0.0200$  mol.L<sup>-1</sup>).

- Au début du dosage, la couleur du permanganate disparaît instantanément et le potentiel prend rapidement une valeur stable. Puis après un premier saut de potentiel, (observé pour un volume  $V_1$ ) la décoloration est plus lente et le potentiel, après avoir augmenté, diminue assez rapidement.

Dans cette partie, on notera le potentiel maximal obtenu après l'ajout, puis le potentiel trente secondes et une minute après.

Après un deuxième saut de potentiel (volume  $V_2$ ) le potentiel prend, après chaque ajout, une valeur stable et la couleur du permanganate persiste.

Poursuivre le titrage 5 mL au-delà de l'équivalence.

- Tracer la courbe  $\Delta E = E_{\text{platine}} - E_{\text{calomel}} = f(V_{\text{MnO}_4^-})$  sur une feuille de papier millimétré.

Déterminer sur la courbe  $V_1$  et  $V_2$ . La méthode des tangentes n'est pas valable ici; nous avons fait une détermination à vue de nez. (Exemple de courbe obtenue en annexe).

## 2 - *Interprétation*

On donne :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$      $\text{pK}_{a1} = 1,2$      $\text{pK}_{a2} = 4,3$

$$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{CO}_2/1/2 \text{H}_2 \text{C}_2\text{O}_4) = - 0,49 \text{ V}$$

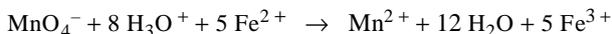
$$E^0 (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = + 1,49 \text{ V}$$

A la lecture de ces potentiels,  $\text{MnO}_4^-$  devrait oxyder  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  puis  $\text{Fe}^{2+}$ .

Or c'est le contraire qui se produit. Il faut tenir compte de la cinétique de ces réactions : le système  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est un système rapide et le système  $\text{CO}_2/1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est un système lent. Ainsi  $\text{MnO}_4^-$  réagit d'abord avec  $\text{Fe}^{2+}$  (entre les volumes  $V = 0$  et  $V_1$ ) puis avec  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (entre  $V_1$  et  $V_2$ ) avec une évolution lente du potentiel car les ions  $\text{MnO}_4^-$  ne sont réduits en  $\text{Mn}^{2+}$  que petit à petit.

## 3 - *Détermination de la stœchiométrie*

- Entre  $V = 0$  et  $V_1$  la réaction de dosage est :



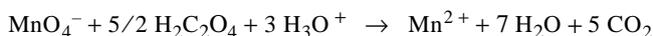
donc il faut une mole de  $\text{MnO}_4^-$  pour oxyder cinq moles de  $\text{Fe}^{2+}$ .

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \text{ C } V_1$$

masse de  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'échantillon (en g) :

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{2+}} \cdot M_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 55,8 \text{ C } V$$

- Entre  $V_1$  et  $V_2$



donc il faut une mole de  $\text{MnO}_4^-$  pour oxyder deux moles et demi de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5/2 C (V_2 - V_1)$$

masse de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  dans l'échantillon :

$$m_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} M_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 5/2 \cdot 88 C (V_2 - V_1)$$

• Par simple différence, on peut en déduire la masse d'eau dans l'échantillon :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m - (m_{\text{Fe}^{2+}} + m_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}})$$

et le nombre de moles d'eau :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / 18$$

- Calcul de x :  $x = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} / n_{\text{Fe}^{2+}}$
- Calcul de y :  $y = n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Fe}^{2+}}$

## 2. DEUXIÈME MÉTHODE : VOLUMÉTRIE

### 1 - Expérience

- Dissoudre, dans 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol.L<sup>-1</sup>, environ 120 mg de complexe sec (masse m pesée avec précision). Chauffer légèrement pour le dissoudre. Attention : si on chauffe trop, on risque de favoriser l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Titrer avec une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  ( $C = 0,0200$  mol.L<sup>-1</sup>). Quand la couleur du permanganate est lente à disparaître, chauffer la solution à 60°C environ, et continuer la titration jusqu'à la persistance de la couleur du permanganate. On note le volume  $V_3$ .
- Ajouter lentement environ 2 g de poudre de zinc puis faire bouillir la solution pendant vingt minutes.

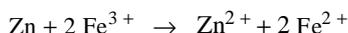
- Tester une goutte de solution avec une solution de thiocyanate de potassium KSCN ( $C \cong 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Si une couleur rose persiste, poursuivre l'ébullition pendant dix minutes puis refaire le test.
- Refroidir puis filtrer la solution. Laver le bécher avec un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Verser sur le filtre de manière à laver le zinc résiduel. Titrer le filtrat avec la solution de permanganate. On note le volume  $V_4$ .

## 2 - Interprétation

- Au début à froid,  $\text{MnO}_4^-$  oxyde  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  puis à chaud (pour accélérer la réaction)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  en  $\text{CO}_2$  qui se dégage. (Voir B12 pour la justification). Ainsi on dose l'ensemble  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . (Volume  $V_3$ ).

- Quand on ajoute le zinc, celui-ci réduit  $\text{Fe}^{3+}$  en :

$$\text{Fe}^{2+} \cdot (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V})$$



- Au bout de vingt minutes, on teste une goutte de solution avec  $\text{SCN}^-$ . S'il reste des ions  $\text{Fe}^{3+}$  (même très peu) il y a formation du complexe rouge :  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$



- Ensuite  $\text{MnO}_4^-$  oxyde  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  (Volume  $V_4$ ).

## 3 - Détermination de la stoechiométrie

Voir B13 pour les équations bilans.

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 C V_4 \quad ; \quad m_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 55,8 C V_4$$

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5/2 C (V_3 - V_4) \quad ; \quad m_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 5/2 \cdot 88 C (V_3 - V_4)$$

Pour déterminer la masse d'eau, x, y, voir B13.

## C - Résultats-analyse

### 1 - Résultats

Dans l'expérience que nous avons réalisée, (résultats en annexe :  $V_1 = 6,4 \text{ mL}$ ,  $V_2 = 18,8 \text{ mL}$  pour une masse de complexe  $m = 0,1142 \text{ g}$ ) on trouve après calculs :

$$x = 0,97 \pm 0,02 \quad ; \quad y = 2,08 \pm 0,22$$

Ces résultats sont en accord avec la formule donnée dans les ouvrages :  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ . On peut alors calculer le rendement.

### Remarques :

1 - L'incertitude sur  $x$  (qui dépend uniquement de  $V_1$  et  $V_2$ ) est beaucoup plus faible que l'incertitude sur  $y$  (qui dépend de  $m$ ,  $C$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ).

2 - Si on trouve  $y \gg 2$ , le complexe n'était pas sec.

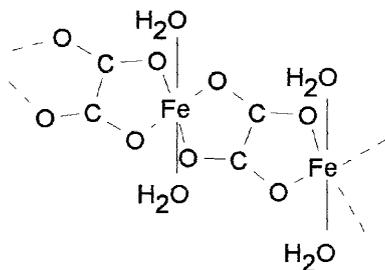
### 2 - Température de fusion

Il n'a pas été possible de déterminer le point de fusion du solide au banc Kofler. Vers  $200^\circ\text{C}$  il se décompose sans fondre en donnant un résidu de couleur marron. Ceci est en accord avec ce que l'on peut lire dans les ouvrages [2].

### 3 - Structure [3]

La molécule se présente sous la forme d'une chaîne : c'est un polymère.

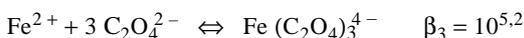
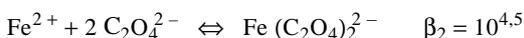
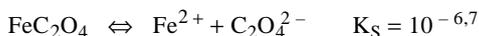
Chaque ion oxalate est lié à deux ions fer II.



L'environnement du fer est donc octaédrique.

Il existe en fait deux variétés allotropiques dont une est naturelle : humboldtite ou oxalite. Chacune d'elle comporte cette chaîne.

**Remarque :** Il existe également les ions complexes  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  et  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ . On peut montrer, à l'aide des données qui suivent, que leur formation n'est pas favorisée ici et qu'ils ne gênent pas la précipitation du produit.



#### 4. CONCLUSION

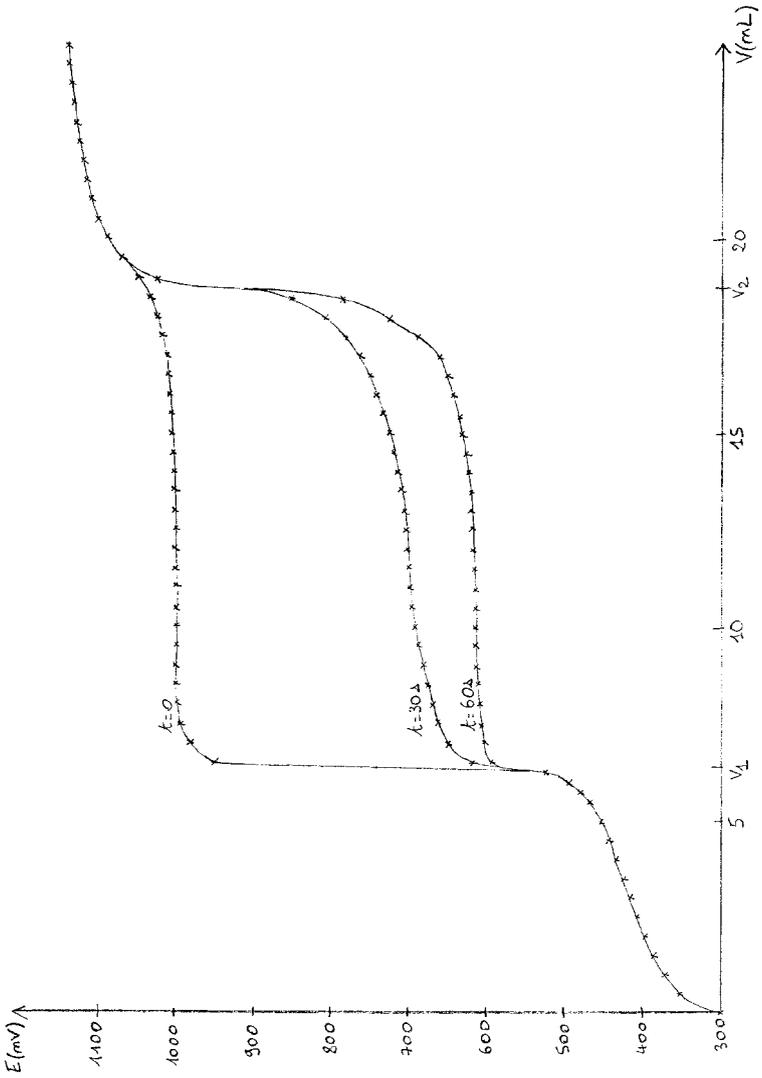
Ce complexe est simple à synthétiser. Son analyse ne demande aucun matériel exotique. Le principal problème est de disposer d'une balance très sensible ( $10^{-4}$  g). Si tel n'est pas le cas, on peut faire l'analyse à partir d'une quantité de complexe plus grande pour ne pas trop augmenter l'incertitude relative sur la masse pesée. Il suffit d'utiliser alors une solution de  $\text{KMnO}_4$  plus concentrée.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. PASS et H. SUTCLIFFE : «*Practical inorganic chemistry*», Chapman and Hall Ltd, 1968 (p. 58).
- [2] P. PASCAL : «*Nouveau traité de chimie minérale*», vol. 18, Masson, 1959 (p. 169).
- [3] R. DEYRIEUX et A. PENELOUX : Bulletin de la Société Chimique de France, 1969 (p. 2676).

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient M. BROST et J.-P. LAUNAY (responsables de la préparation à l'agrégation de chimie à l'université Paul Sabatier) pour leurs remarques avisées.



Dosage de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  par  $\text{MnO}_4^-$ .