

PRÉPARATION ET ANALYSE DU TRIOXALATOCHROMATE (III) DE POTASSIUM TRIHYDRATÉ

par Christian PETITFAUX
et Jacqueline DELAUNAY

UFR SCIENCES EXACTES et NATURELLES
Moulin de la Housse - BP 1039
51687 - REIMS Cédex 2

RESUME

Le trioxalochromate (III) de potassium trihydraté est préparé puis analysé. Le chrome (III) est titré par spectrophotométrie d'absorption après oxydation en dichromate, le potassium est déterminé par photométrie de flamme, les ions oxalate sont obtenus par un titrage manganométrique après avoir éliminé le chrome (III) sous forme d'hydroxyde ; enfin le nombre de molécules d'eau de cristallisation est déduit de l'étude de la courbe de décomposition thermique.

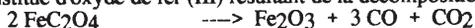
Dans un récent bulletin, R.E. EASTES présente un T.P. intitulé "Analyse et préparation de l'oxalate de fer (II). Préparation du trioxalatoferate (III) de potassium".

Dans le cas du premier solide, en plus de sa préparation, on y trouve la détermination de sa formule brute. Le titrage par les ions permanganate de la somme des ions Fe^{2+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, puis des seuls ions Fe^{2+} après réduction par le zinc des ions Fe^{3+} apparus est "élégant" et facile à réaliser. Il a d'ailleurs été précédemment décrit par plusieurs auteurs ([2] par exemple). Le nombre de molécules d'eau alors obtenu par différence peut également être déterminé par exploitation de la courbe de décomposition thermique [3]. Il y a départ des deux molécules d'eau vers 140°C ¹.

En ce qui concerne le second solide, seule la préparation est décrite, bien que des titrages manganométriques tels que ceux mis en oeuvre pour l'oxalate de fer (II) soient également réalisables [4].

Nous présentons ici la préparation et surtout l'analyse complète du complexe formé par les mêmes ions oxalate avec un autre élément de transition : le chrome au degré d'oxydation III ².

¹Cette courbe permet également de déterminer le pourcentage d'ions oxalate. Vers 200°C , le résidu est constitué d'oxyde de fer (III) résultant de la décomposition :



²Une version suffisamment simplifiée pour être réalisable par les lycéens préparant les Olympiades Nationales de la Chimie est décrite en annexe II.

PREPARATION DU COMPLEXE

Etude bibliographique :

Bien que cette préparation soit déjà décrite par plusieurs auteurs, il semble nécessaire d'y revenir. La réaction globale est :



Les ions oxalate y jouent donc à la fois le rôle de réducteur et de complexant.

Les quantités stoechiométriques exprimées en nombre de moles des trois réactifs à utiliser sont dans les proportions 1/2/7, en respectant l'ordre des réactifs indiqués dans l'équation ci-dessus.

Formule	Masse molaire /(g .mol ⁻¹)	Pictogramme	Phrases R	Phrases S	Solubilité à 20°C /(mol.L ⁻¹)
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,18	X _i irritant	36/37/38-43	28	0,37
K ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ O	184,23	X _n nocif	21/22	2-24/25	1,8
H ₂ C ₂ O ₄ , 2H ₂ O	126,07	X _n nocif	21/22	2-24/25	1,1

La conversion des masses des trois réactifs utilisées dans les différents protocoles expérimentaux répertoriés dans la littérature montre que ces proportions ne sont pas toujours respectées ³. Selon les auteurs il y a déficit, soit en ions oxalate, soit en ions potassium, soit même coexistence de ces deux déficits [5] [6] ce qui revient alors à un excès en dichromate de potassium. Selon le cas et en tenant compte des solubilités indiquées dans le tableau suivant, il y aurait un certain risque de retrouver du dichromate de potassium ou de l'acide oxalique dans le solide préparé. En outre, dans le cas où les ions potassium sont le facteur limitant, il paraît peu satisfaisant de devoir calculer le rendement de la préparation d'un complexe par rapport à un ion qui n'intervient pas dans la réaction de complexation. Dans ces conditions, nous pensons préférable, pour obtenir un solide de meilleure qualité et bien cristallisé, de se placer dans les proportions stoechiométriques.

³ Une petite ambiguïté peut subsister dans certains cas car contrairement à l'oxalate de potassium toujours monohydraté, l'acide oxalique, bien que généralement dihydraté, est aussi commercialisé sous forme anhydre.

Mode opératoire :

- Dans un bécher de 250 cm³ dissoudre 3 g d'oxalate de potassium monohydraté et 7 g d'acide oxalique dihydraté dans environ 100 cm³ d'eau en chauffant légèrement si nécessaire. Ajouter ensuite **très très lentement** en agitant continuellement (durée de l'addition de l'ordre de 1/4 d'heure, la réaction étant très exothermique) 2,30 g de dichromate de potassium⁴. Il y a alors dégagement de dioxyde de carbone et la solution devient brun noir.

- Chauffer le mélange sur une plaque chauffante de façon à entretenir une ébullition modérée et laisser évaporer jusqu'à l'obtention d'une solution noirâtre de **consistance sirupeuse**.

- Refroidir le bécher sous l'eau du robinet : on doit alors observer la cristallisation progressive du solide (sinon il serait nécessaire de poursuivre un peu l'évaporation).

- Si le mélange s'est pris en masse, utiliser une spatule pour décoller le solide et broyer tout l'ensemble avant de filtrer.

- Filtrer sous pression réduite dans un verre fritté de porosité 3 en récupérant si nécessaire les derniers grains de solide avec une spatule.

- Ecraser le solide dans le verre fritté puis le rincer toujours sous pression réduite avec de très petites quantités d'éthanol à 95% (2 à 3 cm³) que l'on répartira sur l'ensemble des cristaux.

- Verser le solide sur du papier filtre. Le sécher entre deux feuilles de papier filtre jusqu'à ce qu'il ne présente plus de traces apparentes d'humidité (et bien l'aérer avec une spatule).

- Transvaser alors le solide dans une coupelle et terminer le séchage au dessiccateur sous vide.

Solide obtenu :

Il est constitué de cristaux noirs présentant des reflets vert-bleu. Très soluble dans l'eau, son spectre d'absorption dans le visible montre un maximum vers 570 nm (coefficient d'extinction molaire de l'ordre de 78 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et un épaulement vers 420 nm.

Enfin, le rendement moyen déduit d'environ 200 réalisations de cette préparation est de l'ordre de 87% en utilisant pour le calcul la formule du complexe déterminée dans la partie suivante.

⁴ On peut éviter la manipulation du solide en ajoutant très lentement 50 cm³ d'une solution de dichromate de potassium à 46 g.L⁻¹, à seulement 50 cm³ d'eau dans lesquels on aura solubilisé les 3 g et 7 g d'oxalate et d'acide oxalique respectivement.

ANALYSE DU SOLIDE

En supposant que ce complexe réponde à la formule $K_xCr(C_2O_4)_y, zH_2O$ le but est de déterminer les valeurs numériques de x , y et z représentant respectivement le nombre de moles d'ions potassium, d'oxalate et de molécules d'eau par atome de chrome (III). Logiquement le chrome (III) est à titrer en premier car le résultat obtenu permet d'obtenir directement au moins un ordre de grandeur de la masse molaire du composé analysé.

Titration du chrome (III) :

Principe :

Il est réalisé par spectrophotométrie d'absorption dans le visible après son oxydation en ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ par addition d'ions peroxydisulfate.

Oxydation en dichromate :

Peser environ (avec précision) 300 mg de complexe à analyser que l'on solubilisera à l'aide d'environ 30 cm³ d'eau distillée dans un erlenmeyer de 250 cm³. Ajouter 1,5 g de peroxydisulfate d'ammonium et chauffer doucement jusqu'à 50-60°C puis porter à ébullition (en couvrant l'erlen avec un verre de montre ou un tout petit entonnoir) et ceci pendant 15 minutes environ. Laisser encore bouillir 5 minutes à découvert.

Refroidir avec précaution l'erlen sous un courant d'eau froide et diluer la solution bien refroidie dans une fiole jaugée de 250 cm³.

Prélever 20 cm³ de cette solution, ajouter 20 cm³ d'acide sulfurique 1 mol.L⁻¹ puis diluer précisément à 100 cm³. La solution S ainsi obtenue est donc finalement 0,2 mol.L⁻¹ en acide sulfurique. Ce milieu sera conservé pour chacune des solutions d'étalonnage, afin de stabiliser les ions dichromate.

Préparation des solutions étalons :

Une gamme de 5 solutions étalons (de 1,00 à 3,00.10⁻⁴ mol.L⁻¹) est préparée à partir d'une solution mère de dichromate 10⁻² mol.L⁻¹. Une solution intermédiaire à 10⁻³ mol.L⁻¹ sera d'abord préparée. Puis, à l'aide d'une burette, verser les volumes calculés de cette solution dans des fioles jaugées de 50 cm³, ajouter 10 cm³ d'acide sulfurique 1 mol.L⁻¹. Compléter à l'eau distillée et homogénéiser.

Mesures et leur exploitation :

A la longueur d'onde de 350 nm et en utilisant l'eau distillée comme référence (cuves de 10 mm), mesurer successivement (en commençant par la plus

diluée) l'absorbance de chacune des cinq solutions d'étalonnage, puis de la solution S.

Graphiquement, ou mieux, par régression linéaire, déterminer la concentration en dichromate de la solution S. En déduire d'une part le pourcentage en masse de chrome⁵ dans le complexe, d'autre part sa masse molaire.

Titration des ions potassium :

Principe :

Il est réalisé par photométrie de flamme : une flamme chaude peut être utilisée comme source d'émission en analyse spectrale, son énergie étant suffisante pour produire l'excitation de certains éléments qui émettent alors des radiations caractéristiques. Cette méthode, qui a les avantages d'être rapide et précise, s'applique principalement aux métaux alcalins.

Comme l'intensité de la radiation émise est proportionnelle à la concentration de l'élément émetteur, il suffit à l'aide d'une gamme de solutions étalons de concentrations connues de construire la courbe : intensité émise = f (C); puis, par simple lecture sur cette courbe, le report de l'intensité relative à la solution inconnue permet de lire la concentration de celle-ci en élément à doser.

Mode opératoire :

Préparer une solution mère A de 250 cm³ de chlorure de potassium à 1,00 g de potassium par litre, puis une autre solution B à 0,100 g de potassium par litre sera préparée par dilution de la précédente (volume total conseillé : 250 cm³).

Introduire dans des fioles jaugées de 100 cm³ le volume prélevé à la burette de solution B de KCl de façon à obtenir une série de solutions étalons contenant 4, 8, 12, 16 et 20 mg de potassium par litre. Compléter au trait de jauge par de l'eau distillée et homogénéiser. (Toutes les solutions diluées de potassium seront conservées dans des flacons en plastique).

D'autre part, dissoudre environ 100 mg (mesurés précisément) de complexe solide. L'entraîner par environ 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans une fiole jaugée de 100 cm³ contenant déjà le tiers du volume d'eau distillée. Agiter pour le dissoudre totalement. Compléter au trait de jauge par de l'eau distillée et homogénéiser. La solution échantillon E sera obtenue par dilution de 10 cm³ de cette solution à un volume total de 250 cm³.

⁵ Le calcul des pourcentages en masse n'est pas indispensable ; cependant leur utilisation permet de ne pas privilégier la valeur expérimentale de la masse molaire déduite du seul titrage des ions Cr(III) puisqu'on peut écrire directement :

$$\frac{52}{\%Cr} = \frac{19,1x}{\%K} = \frac{88y}{\%oxalate} = \frac{18z}{\%eau}$$

Après avoir sélectionné le filtre correspondant à l'élément potassium, pulvériser dans la flamme successivement les solutions d'étalonnage en commençant par la plus diluée, puis, après un rinçage du pulvérisateur avec de l'eau distillée, la solution E, en notant à chaque fois l'intensité I de la radiation violette observée.

Exploitation des mesures

Construire la courbe d'étalonnage $I = f(C)$

Déterminer graphiquement la concentration en potassium (en mg.L^{-1}) de la solution E.

En tenant compte des dilutions, calculer d'une part le pourcentage en masse de potassium dans le complexe, d'autre part la valeur du nombre x .

Titration des ions oxalate

Principe

Ils sont titrés par les ions permanganate après avoir éliminé le chrome sous forme d'hydroxyde de chrome (III).

Mode opératoire

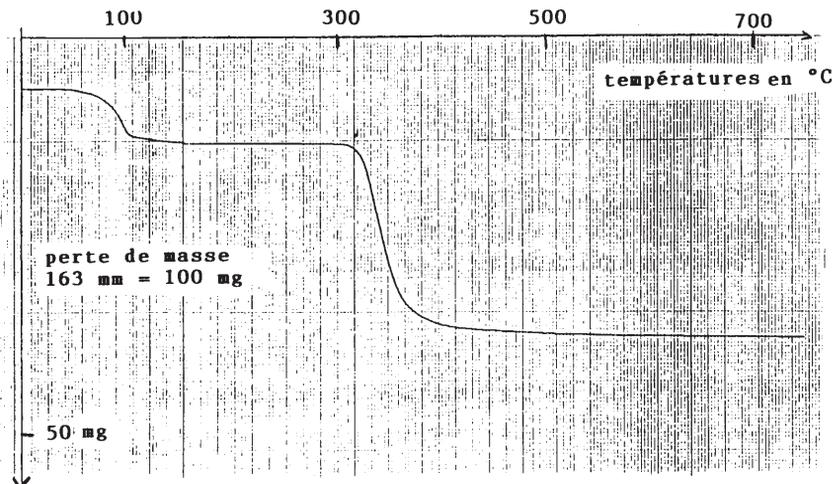
Peser environ (avec précision) 150 mg de complexe solide et le dissoudre dans 20 cm^3 d'eau dans un erlen de 250 cm^3 . Ajouter 5 cm^3 d'hydroxyde de potassium $\text{KOH } 4 \text{ mol.L}^{-1}$ et chauffer le mélange à l'ébullition pendant 15 minutes. Filtrer sur creuset filtrant de porosité 4 le précipité d'hydroxyde (cette filtration dure généralement plusieurs minutes). Le laver à l'eau distillée et recueillir avec précaution le filtrat et les eaux de lavage dans la fiole à vide. Ajouter dans celle-ci 50 cm^3 d'acide sulfurique 4 mol.L^{-1} . Chauffer jusqu'à environ 60°C et doser par le permanganate de titre connu ($3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) jusqu'à coloration rose persistante au moins 30 secondes.

Exploitations des mesures

Calculer le nombre de moles d'ions oxalate dosés. En déduire d'une part le pourcentage en masse d'oxalate dans le complexe et d'autre part la valeur du nombre y .

Détermination du nombre de molécules d'eau

L'analyse de la courbe de décomposition thermique (A.T.G.) représentée ci-dessous :



Analyse thermogravimétrique de 100 mg de solide
(vitesse de chauffe de 150°C par heure)

permet d'une part de connaître le pourcentage en masse d'eau dans le solide, puis d'autre part, de calculer la valeur numérique de z . La valeur obtenue ici de l'ordre de 2,8 (car elle dépend légèrement du mode de calcul selon que l'on utilise ou non la masse molaire expérimentale du complexe) implique⁶ que z est égal à 3. La seconde perte de masse observée devrait permettre de confirmer la valeur de la masse molaire du complexe à condition de connaître la composition chimique du résidu jaune obtenu vers 400°C. La présence des 2 métaux implique très probablement la coexistence d'au moins 2 solides, sans qu'il soit possible de préciser la formule et la proportion de chacun d'eux⁷.

6

$$z = \frac{m(\text{mgH}_2\text{O}) \times M(\text{masse molaire du complexe})}{100(\text{mg}) \times 18}$$

⁷Un raisonnement inverse en partant de la formule attendue n'est pas non plus très concluant. En effet la masse du résidu ramenée à une mole de complexe est de l'ordre de 275 g alors que les 3 hypothèses suivantes plausibles au regard des températures de décomposition et qui respectent bien un rapport en nombre d'atomes K/Cr de 3/2 ont respectivement pour masse :

CrC ₂ O ₄	+	3/2 K ₂ O	281 g
1/2 Cr ₂ O ₃	+	3/2 K ₂ CO ₃	283 g
1/2 Cr ₂ O ₃	+	3 K ₂ O	289 g

Une analyse chimique complète (et peut-être délicate) du résidu serait donc nécessaire, mais sortirait du cadre choisi pour ce travail expérimental.

Conclusions et perspectives

L'ensemble des analyses précédemment décrites justifie indiscutablement la formule : $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. Ce complexe présente des propriétés intéressantes liées à sa structure. En particulier, son pouvoir rotatoire est remarquable puisque l'angle de rotation atteint 1300 degrés. En solution aqueuse, il y a racémisation au bout d'environ une heure. D'autre part les solutions aqueuses présentent "l'effet Alexandrite" qui se traduit par une modification de la couleur apparente selon la concentration de la solution [7]. Quelques informations complémentaires sur cette observation sont données en annexe I.

Enfin l'analyse du spectre visible permet en s'appuyant sur un diagramme de Tanabé-Sugano, dans le cas d'un environnement octaédrique, d'illustrer la théorie du champ cristallin et de classer les ions oxalate dans la série spectrochimique. De même le spectre Infra Rouge peut être interprété. Ces études plus délicates sont à proposer seulement à des étudiants de second cycle ; en revanche, la préparation et les analyses décrites ici nous semblent bien adaptées pour les premiers cycles.

Hygiène et sécurité

Toutes les solutions et tous les solides contenant du chrome sont à récupérer à cause de leur toxicité importante. Il faudra ensuite soit les faire enlever, soit de préférence les recycler au moins partiellement en précipitant du chromate de potassium par exemple [8].

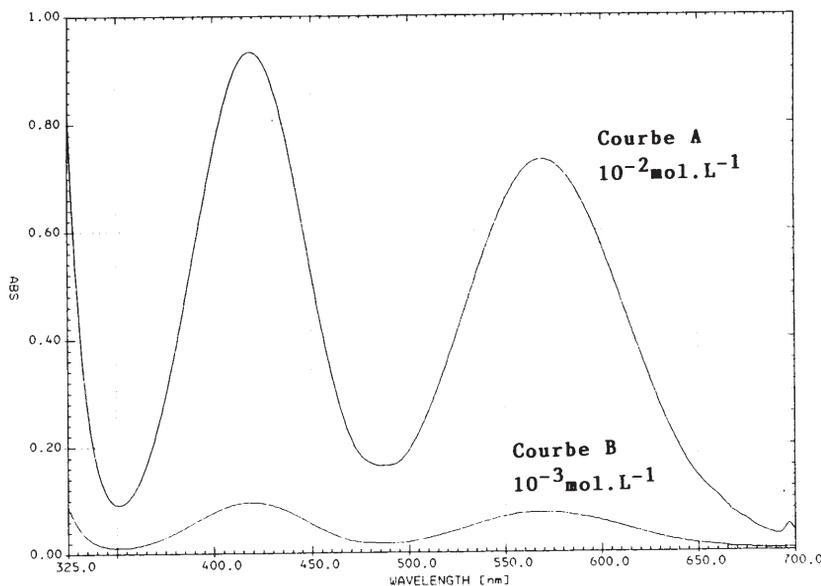
BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.E. EASTES, B.U.P., n° 805 (cahier n° 2), p. 131 (1998).
- [2] J. GIRARD et F. MICHAUD, B.U.P., n° 785 (cahier n°2), p. 1125 (1996).
- [3] C. PETITFAUX et J. DELAUNAY, travaux pratiques de préparation à la maîtrise de Sciences et Techniques - Reims (1967).
- [4] J. OLMSTED, J.C.E., n° 61 (12), p. 1098 (1984).
- [5] H. HECHT, Präparative Anorg. Chem., Berlin-Göttinger-Heidelberg, p. 158 (1951).
- [6] M. DEFRANCESCHI "144 manipulations de chimie générale et minérale", Ellipses, p. 149 (1990).
- [7] BRILL, J.C.E., n° 57 (4), p. 261 (1980).
- [8] A. MATHIS, B.U.P., n°805 (cahier n° 2), p. 1094 (1998).

ANNEXE I

L'expression "effet Alexandrite" a été initialement introduite pour une variété de chrysobéryl $Al_{(2-x)}Cr_xBeO_4$ (appelée Alexandrite). Il correspond à une modification de couleur (passage du vert au rouge) observée selon le mode d'éclairage (solaire ou artificiel). Le terme a ensuite été élargi au cas de solutions dont la couleur varie avec la concentration. Ainsi les solutions concentrées du complexe $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ préparé et analysé dans ce travail sont rouges alors que les solutions diluées sont vertes.

Cette différence peut être expliquée par l'examen des spectres d'absorption dans la zone du visible de solutions de différentes concentrations (voir la figure ci-dessous). En solution concentrée (courbe A), deux bandes d'absorption intenses



apparaissent vers 420 et 560 nm. Lorsque la solution est plus diluée (courbe B) un déplacement vers 570 nm de la longueur d'onde du second pic apparaît. En outre, la "vallée" observée sur la courbe A à 485 nm se déplace jusqu'à 496 nm lorsqu'on passe en solution plus diluée (courbe B). Ceci explique le fait que la couleur verte sera plus visible pour une solution diluée du complexe, d'autant plus que l'oeil est plus sensible à la couleur verte qu'à la couleur rouge.

ANNEXE II

Version nettement simplifiée utilisée pour la partie pratique du concours régional des Olympiades de la Chimie à REIMS en 1994.

Deux parties indépendantes :

a) la préparation était à effectuer en entier, le solide étant finalement séché à l'air pendant 5 minutes. Connaissant la formule et la masse du complexe obtenu, il fallait calculer un ordre de grandeur du rendement de la préparation.

b) Ensuite, le pourcentage en masse de complexe contenu dans un mélange inconnu était à déterminer. Le titrage des ions oxalate est suffisant si l'on suppose que l'excipient présent est chimiquement neutre, donc n'interfère pas. L'élimination des ions Cr^{3+} en précipitant l'hydroxyde de chrome(III) ayant été réalisée au préalable, la solution homogène obtenue était directement fournie aux lycéens (ainsi évidemment que la valeur numérique de la masse de l'échantillon analysé). Il restait à effectuer (plusieurs fois) le titrage manganimétrique et à exploiter les mesures.

La plupart des candidats ont su réaliser correctement les mesures mais ont rencontré des difficultés pour effectuer les calculs de la partie b). (Enfin à titre documentaire, "l'effet Alexandrite" a été montré et expliqué aux lycéens par les professeurs surveillants).