

Synthèses des complexes

par André et Odile DURUPHTY
Lycée Paul Cézanne - 13100 Aix-en-Provence

La synthèse des complexes fait partie du programme de l'option de Première S. Ces synthèses peuvent être l'occasion d'initier les élèves aux méthodes d'obtention de composés solides telles que dissolution, précipitation par changement de solvant, filtration, recristallisation éventuelle, séchage, pesée, calcul de rendement, ...

Les ouvrages cités dans les références [1], [2] et [3] proposent de telles synthèses ; celles présentées ci-dessous ont été mises au point à partir de [2] et [3]. Chacune d'elles peut tout à fait être réalisée en une séance d'une heure trente et aucune ne nécessite de matériel ou de produits très coûteux.

1. PRÉPARATION DU SULFATE DE TÉTRAAMMINE CUIVRE (II) HYDRATÉ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (réf. [2])

Produits : sulfate de cuivre (II) pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (70 F/kg) ; solution d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} ; alcool à 95 (de l'alcool à brûler peut suffire), éthoxyéthane (éther éthylique).

L'addition d'une solution d'ammoniac à une solution de sulfate de cuivre conduit à la formation d'un ion complexe l'ion tétraammine cuivre (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. La solution ainsi obtenue contient, outre cet ion complexe, l'ion sulfate SO_4^{2-} . En rajoutant à la solution un solvant dissolvant difficilement les composés ioniques, comme l'éthanol, on peut faire précipiter ces deux ions et isoler le solide ainsi formé.

Dans un erlenmeyer dissoudre 5 g de sulfate de cuivre (II) pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans 20 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite si possible sous la hotte et tout en agitant, une solution d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} (environ 50 ml) jusqu'à disparition totale de précipité d'hydroxyde de cuivre (II) formé au début de l'addition d'ammoniac.

Refroidir la solution dans un bain eau-glace puis ajouter 30 mL d'éthanol («alcool à 95») : un précipité se forme lentement.

Laisser refroidir le mélange dans un bain eau-glace ou dans un réfrigérateur. Lorsque les cristaux sont bien formés filtrer le mélange sur un filtre Büchner, rincer les cristaux avec 10 ml d'éther.

Mettre les cristaux sur un verre de montre préalablement pesé et les laisser sécher. Peser les cristaux secs obtenus.

L'analyse du solide obtenue montre qu'il s'agit de cristaux de sulfate de tétraammine cuivre (II) hydraté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

L'équation-bilan de la synthèse s'écrit donc :



Il est possible de déterminer le rendement ρ de cette synthèse, l'ammoniac étant introduite en excès :

$$\rho = 100 \times \frac{n(\text{cristaux})_{\text{réellement obtenu}}}{n(\text{cristaux})_{\text{obtenu si réaction totale}}}$$

2. PRÉPARATION DU NITRATE DE DIÉTHYLÈNEDIAMINE CUIVRE (II) : $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_3)_2$ (réf. [3])

Produits : nitrate de cuivre (II), trihydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ (120 F/kg) ; éthylènediamine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^*$ (120 F/L) ; alcool à 95 (de l'alcool à brûler peut suffire), éthoxyéthane (éther éthylique).

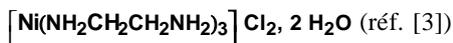
Dans un erlenmeyer, dissoudre 3 g de nitrate de cuivre (II), trihydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ dans 15 mL d'éthanol («alcool à 95») et placer la solution obtenue dans un bain eau-glace.

Ajouter alors à l'aide d'une pipette graduée munie d'une propipette et si possible sous la hotte, 2 mL d'éthylènediamine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ tout en agitant. Un précipité violet se forme. Laisser cristalliser quelques minutes puis filtrer sur filtre Büchner.

Rincer le solide avec 10 mL d'éther. Mettre les cristaux de $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ sur un verre de montre préalablement pesé et laisser sécher. Peser les cristaux secs obtenus.

Il est alors possible de calculer le rendement de cette synthèse en sachant que l'éthylènediamine est introduite en excès.

3. PRÉPARATION DU CHLORURE DE TRIÉTYLÈNEDIAMINE NICKEL (II) :



Produits : chlorure de nickel (II) hexahydraté $\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}^*$ (130 F/kg) ; éthylènediamine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^*$ (120 F/L) ; alcool à 95 (de l'alcool à brûler peut suffire), éthoxyéthane (éther éthylique).

Dans un mélange réfrigérant eau-glace, mettre à refroidir un bécher contenant 10 mL d'éthanol («alcool à 90»).

Dans un erlenmeyer dissoudre 3 g de chlorure de nickel (II) hexahydraté $\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ dans 4 mL d'eau. Ajouter à la pipette et si possible sous la hotte, 3 mL d'éthylènediamine tout en agitant, quelques cristaux violacés se forment. Verser ce mélange dans l'éthanol refroidi : la cristallisation s'accroît. Laisser cristalliser quelques minutes puis filtrer sur filtre Büchner. Rincer le solide avec 10 mL d'éther.

Mettre les cristaux de $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ sur un verre de montre préalablement pesé et laisser sécher. Peser les cristaux secs obtenus. Certains sels de nickel s'avérant cancérigènes [4] on ne permettra pas aux élèves d'emporter les beaux cristaux obtenus.

Il est alors possible de calculer le rendement de cette synthèse en sachant que l'éthylènediamine est introduite en excès.

* *A manipuler, si possible sous la hotte, avec des gants.*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Chimie Inorganique et Générale* par F. BRÉNON, F. RAFFLE-GEAU et D. PRÉVOTEAU, Éditions Dunod, 1993, Paris.
- [2] *Experimental Chemistry* par P. RENDLE, M. VOKINS et P. DAVIS, Éditions Edward Arnold, 1991, Londres.

- [3] *Inorganic Laboratory Preparations* par G. SCHLESSINGER, Éditions Chemical Publishing Compagny, 1962, New-York.
- [4] *Actualité chimique n° 4*. Juillet-Aôut-Septembre 1993, page 45.