

Détermination du nombre d'hydratation d'un sel de lanthanide

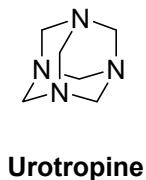
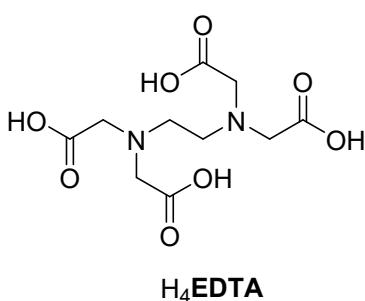
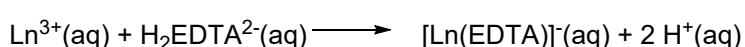
Julien Andres

Date 18.06.2021

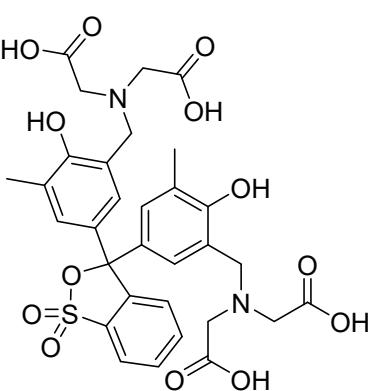
Introduction

Les sels de lanthanide(III) sont souvent trouvés sous formes hydratées. Le nombre d'hydratation peut varier en fonction des conditions de stockage du sel, de l'humidité ambiante, de la méthode de préparation ou de séchage du composé. Un sel de lanthanide doit donc être régulièrement titré afin d'en connaître la formule exacte. La formule générale est de la forme $\text{LnR}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, avec R⁻ un anion halogénure (F⁻, Cl⁻, etc.), perchlorate (ClO₄⁻), nitrate (NO₃⁻), triflate (CF₃SO₃⁻), etc., et x le nombre d'hydratation (nombre de molécule d'eau).

Le titrage des ions trivaux Ln(III) se fait généralement par complexométrie¹ en utilisant la formation d'un complexe 1:1 entre l'EDTA et les ions lanthanide en solution aqueuse selon la réaction présentée en Figure 1.² Une solution de concentration connue en EDTA est utilisée. La solution est tamponnée par l'urotropine ($pK_a = 4,89$) à pH acide afin d'éviter la précipitation d'hydroxydes de lanthanide. L'indicateur coloré est le xylène orange. Cet indicateur est coloré en rose-violacé en présence d'ions métalliques avec lesquels il peut former un complexe et en jaune sous sa forme libre. L'EDTA est un meilleur complexant que le xylène orange, ce qui permet de former quantitativement le complexe [Ln(EDTA)]⁻ incolore et de relâcher l'indicateur sous sa forme libre.



Urotropine



Xylène orange

Figure 1. Réaction de l'EDTA avec les ions lanthanide (Ln) en solution aqueuse et structures des composés chimiques utilisés pour le titrage

L'objectif de cette expérience est de déterminer le nombre d'hydratation et donc la formule exacte d'un sel de lanthanide donné d'hydratation inconnue. Pour ce faire, une solution du sel de lanthanide sera titrée avec de l'EDTA par la méthode complexométrique standard.

Partie expérimentale

L'échantillon de chlorure d'europtium(III) solide, la solution d'EDTA 0,0500 M, l'urotropine, le xylène orange (0,1% dans NaCl) et l'acide sulfurique 0,5 M étaient à disposition. Avant utilisation, toute la verrerie a été soigneusement lavée, rincée plusieurs fois à l'eau distillée et séchée à l'air à température ambiante. Les pipettes jaugées et burettes ont été rincées avec chaque solution à prélever ou à titrer avant de les remplir à niveau. Cette étape permet d'éviter une contamination et/ou des effets de dilution apparaissant avec de la verrerie rincée à l'eau distillée et encore humide.

Préparation de l'échantillon de sel de lanthanide

Une solution aqueuse de chlorure d'europtium (250,0 mL) a été préparée à partir de 1,9837 g de EuCl₃ • x H₂O. La solution est transparente.

Titrage d'une solution de sel de lanthanide par EDTA

25,00 mL de solution d'échantillon a été dissoute avec ~25 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer de 250 mL. Une pointe de spatule de xylène orange (0,1% dans NaCl) a été ajoutée à cette solution sous faible agitation. La solution est alors devenue rose. Une goutte d'acide sulfurique 0,5 M a été ajoutée, ce qui a fait virer la solution au jaune. Une spatule d'urotropine a alors été additionnée. La solution est redevenue rose. Une fois toute l'urotropine dissoute, la solution a été titrée par une solution standard d'EDTA 0,0500 M jusqu'à virage de l'indicateur coloré du rose au jaune. La couleur jaune indique le point d'équivalence où tous les ions lanthanides ont été complexés par l'EDTA (c'est-à-dire qu'il n'y a plus de Ln³⁺_(aq) libre en solution).

Calcul d'erreur

Les erreurs minimales de préparation ont été calculées par propagation des écart-types relatifs selon (1), avec s_{xi} = l'écart-type sur une valeur x_i . L'écart-type a été calculé selon (2), avec \bar{x} = moyenne, s = écart-type. L'erreur totale a été calculée selon (3).³

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{s_{xi}}{x_i}\right)^2} \quad (1)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (2)$$

$$s_{tot} = \sqrt{s_x^2 + s^2} \quad (3)$$

Résultats et discussion

Le titrage de la solution d'échantillon du chlorure d'euroeuropium(III) par EDTA a été réalisée trois fois comme décrit dans la partie expérimentale. Les volumes de solution d'EDTA mesurés (V_{EDTA}) sont présentés dans la Table 1. La concentration en ion Eu³⁺ (c_{Eu}) a été calculée à partir (4) (formation d'un complexe 1:1 Ln/EDTA, $c_{EDTA} = 0,0500 \text{ M}$, $V_{éch} = 25,00 \text{ mL}$) et des volumes V_{EDTA} pour les trois titrages, puis moyennée sur les trois titrages.

Un blanc a été réalisé en utilisant 25,00 mL d'eau désionisée au lieu de l'échantillon de sel d'euroeuropium(III). L'indicateur coloré était jaune tout de suite au lieu de rose, ce qui indique bien l'absence d'ions coordinant dans le solvant utilisé pour réaliser l'échantillon (ce qui aurait faussé le titrage).

$$c_{Eu} = \frac{V_{EDTA} \cdot c_{EDTA}}{V_{éch}} \quad (4)$$

Table 1. Volume d'EDTA 0,0500 M mesuré par titrage de 25,00 mL de l'échantillon de EuCl₃ et concentrations de Eu(III) correspondantes (\bar{x} = moyenne, s = écart-type).

	Titrage 1	Titrage 2	Titrage 3	$\bar{x} \pm s$
V_{EDTA} [mL]	12,10	11,90	12,00	/
c_{Eu} [M]	$0,0242 \pm 0,0002$	$0,0238 \pm 0,0002$	$0,0240 \pm 0,0002$	$0,0240 \pm 0,0002$

L'écart-type sur les trois titrages est similaire à l'erreur de préparation calculée avec (1) en prenant deux fois l'erreur sur le volume de la burette ($2 \times \pm 0,05 \text{ mL}$), l'erreur sur le volume d'échantillon prélevé de 25,00 mL ($\pm 0,02 \text{ mL}$), et l'erreur sur la concentration de la solution titrée d'EDTA 0,0500 M ($\pm 0,0001 \text{ M}$). L'erreur de préparation n'étant pas négligeable, l'erreur globale sur la concentration en Eu(III) peut donc être calculée selon (3) à partir de l'écart-type et de l'erreur de préparation, soit $\pm 0,0003 \text{ M}$.

Le titre en Eu(III) de la solution d'échantillon est donc de $c_{Eu(III)} = 0,0240 \pm 0,0003 \text{ M}$.

A partir de cette concentration en Eu(III) et de la masse de sel pesée (1,9837 g de EuCl₃ • x H₂O), le nombre d'hydratation peut être calculé par (5), (6) et (7).

$$c_{Eu} \cdot V_{sol} = n_{Eu} = \frac{m_{sel}}{M_{sel}} \quad (5)$$

$$M_{sel} = M_{EuCl_3} + x \cdot M_{H_2O} = \frac{m_{sel}}{n_{Eu}} \quad (6)$$

$$x = \frac{\frac{m_{sel}}{c_{Eu} \cdot V_{sol}} - M_{EuCl_3}}{M_{H_2O}} \quad (7)$$

On trouve un nombre d'hydratation $x = 4,01 \pm 0,05$. La formule exacte du sel selon le titrage réalisé est donc EuCl₃ • 4,01(5) H₂O.

L'erreur prise en compte est de $\pm 0,0001 \text{ g}$ sur m_{sel} , $\pm 0,0003 \text{ M}$ sur c_{Eu} , $\pm 0,2 \text{ mL}$ sur les 250,0 mL de V_{sol} , $\pm 0,01 \text{ g/mol}$ sur les 258,32 g/mol de M_{EuCl_3} , et 0,00001 g/mol sur les 18,01528 g/mol de M_{H_2O} et a été calculée à partir de (1).

Le titrage complexométrique donne des volumes reproductibles à moins de 2%. La concentration moyenne sur les trois titrages possède un écart-type faible en dessous de 1% et comparable à l'imprécision minimale calculée à partir des différentes erreurs, notamment sur la verrerie jaugée. Cette méthode de titrage peut donc être caractérisée de précise. L'exactitude de la valeur n'est toutefois pas garantie. Il faudrait pour ce faire valider la méthode en utilisant des échantillons étalons de concentrations en lanthanide connues exactement, ou alors mesurer la concentration de notre échantillon par une autre méthode.

Le nombre d'hydratation du sel d'europium dépend de la précision et de l'exactitude du titre en ions Eu(III). La bonne précision du titrage permet de donner une bonne précision sur le nombre d'hydratation. L'exactitude de cette valeur ne peut en revanche pas être certifiée sans passer par une méthode alternative ou le titrage de standards. Une erreur systématique ne peut être exclue à partir des simples données récoltées lors de cette expérience.

Le problème d'un sel de lanthanide standard avec un nombre d'hydratation connu est justement la difficulté à obtenir des sels de lanthanide d'hydratation fixe. Les sels anhydres stockés dans de bonnes conditions ou conservés dans des ampoules scellées pourraient être de tels candidats. Une étude plus poussée sur la stabilité des sels anhydres et leur hygroscopité devrait toutefois être réalisée afin de garantir la validité de leur formule exacte dans le temps ou en fonction de différentes méthodes de stockage, de séchage ou de préparation.

Conclusions

Un échantillon de chlorure d'europium de nombre d'hydratation inconnu a pu être titré par une méthode complexométrique standard utilisant l'EDTA comme complexant. Le titre de la solution d'échantillon préparé a permis d'en déduire que la formule probable du sel est $\text{EuCl}_3 \cdot 4,01(5) \text{ H}_2\text{O}$. Ce résultat d'une bonne précision ne peut cependant pas être certifié sans la mesure d'échantillons de concentrations standards connues ou l'utilisation d'une autre méthode de mesure de la concentration en ion lanthanide.

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) pourrait permettre de déterminer la concentration de notre échantillon par une autre méthode et ainsi de valider l'exactitude du résultat de cette expérience. Un titrage spectrophotométrique est une autre méthode plus facilement réalisable que l'ICP-MS et donnant accès à la concentration. Un titrant complexant les ions lanthanide avec une stœchiométrie bien définie et absorbant dans le spectre UV-visible serait alors nécessaire.

Références

1. Andres, J. Chauvin, A.-S. *Notions théoriques pour TP de Chimie I et II*. EPFL-SB-SCGC, Lausanne, **2019**.
2. Schwarzenbach G., Flaschka H. *Complexometric Titrations*. Methuen, London, **1969**.
3. Roussel, Ch. *Analyse quantitative*. EPFL-SB-SCGC, Lausanne, **2019**.