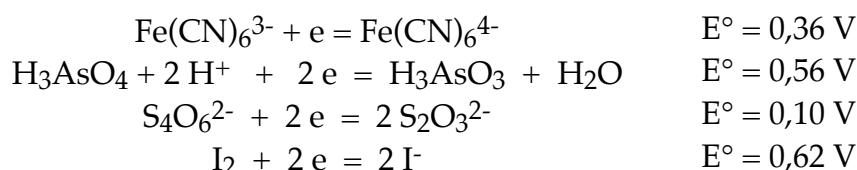


# Dosage des ferri et des ferrocyanures

## 1) Principe



### Dosage des ferrocyanures

En milieu neutre les ferrocyanures sont oxydés par l'iode. La réaction est lente ; on procède donc par un dosage en retour : l'iode en excès est dosé par une solution arsénieuse.

### Dosage des ferricyanures

En milieu acide, et en présence d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , les ferricyanures oxydent les ions iodures. L'iode formé est dosé par le thiosulfate.

Justifier les affirmations ci-dessus.

*Remarque : pour des problèmes de gestion du temps, commencer par la partie 4).*

## 2) Préparation d'une solution arsénieuse

On désire préparer une solution environ exactement  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Combien de moles d'oxyde d'arsenic  $\text{As}_2\text{O}_3$  faut-il introduire dans une fiole jaugée de 250 mL ? En fait, l'arsenic utilisé contient environ 1% d'impuretés. Quelle masse faut-il peser pour préparer la solution désirée ? Quelle masse avez-vous pesée ?

L'arsenic est peu soluble dans l'eau, il faut donc le faire dissoudre dans la soude concentrée. Justifier ce fait vis à vis de la position de As dans le tableau périodique.

*ATTENTION : la soude concentrée est très dangereuse pour les yeux. Durant toute cette partie du TP, le port de lunette de protection est **OBLIGATOIRE**.*

Dans une capsule de porcelaine faire agir à chaud 2 mL de soude à 30% sur l'arsenic préalablement pesé. Ajouter un peu d'eau, puis, quand tout est dissous, transvaser dans une fiole jaugée de 250 mL. Rincer, ajouter environ 50 mL d'eau distillée. Pour neutraliser la soude en excès on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine, puis de l'acide sulfurique dilué jusqu'à obtenir la décoloration. Pour tamponner faire dissoudre 6 à 8 g de bicarbonate de sodium dans 100 mL d'eau. Ajouter cette solution au contenu de la fiole jusqu'à ce que tout dégagement gazeux cesse. Ajuster au trait de jauge, homogénéiser.

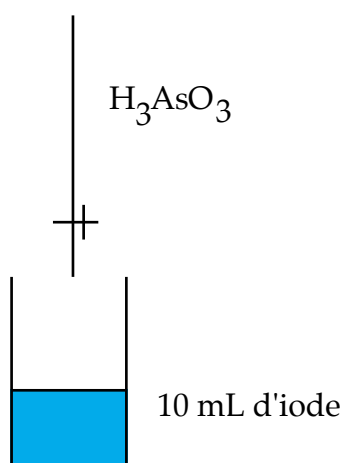
Justifier le protocole expérimental décrit ci-dessus.

*ATTENTION : il est néfaste, pour une fiole jaugée d'y introduire des solutions chaudes. On veillera donc à refroidir le contenu de la capsule avant de le verser dans la fiole.*

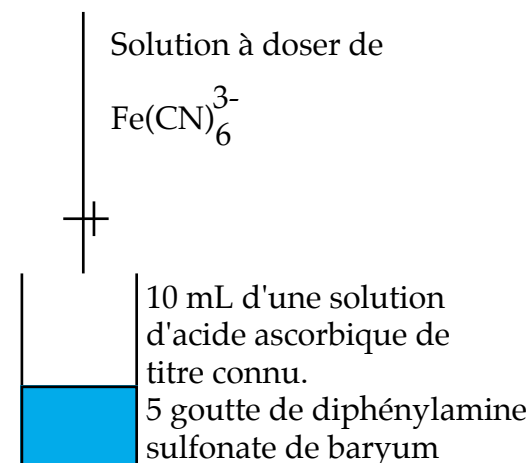
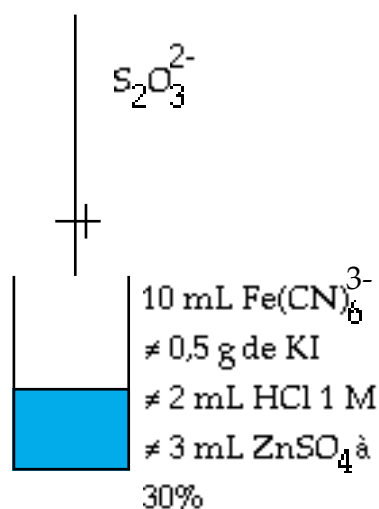
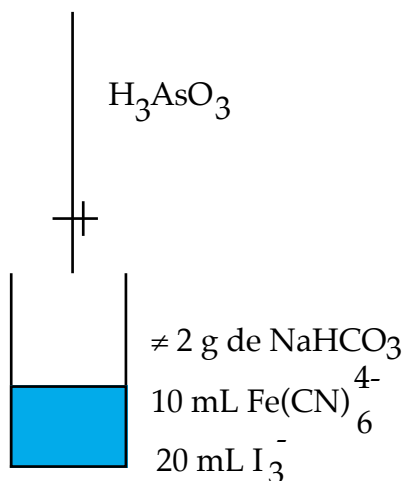
*ATTENTION :*

*les sels d'arsenic sont fortement toxiques . On veillera donc à ne pas répandre de la poudre d'arsenic, à ne pas pipeter une telle solution à la bouche et d'une façon générale, toutes les précautions nécessaire à l'utilisation d'un tel réactif, seront prises. Les restants de solutions ne seront pas jetés à l'évier, mais disposés dans le récipient prévu à cet effet !*

### 3) Vérification du titre de la solution arsénieuse



On dispose d'une solution d'iode étalon dont le titre est fourni. Doser 10 mL de cette solution à l'aide de la solution arsénieuse précédemment préparée. On peut ajouter de l'empois d'amidon en fin de dosage. Faire 3 dosages concordants. Comparer au titre obtenu par pesée. Conclusion ?



#### 4) Dosage de la solution de ferrocyanure

Prélever 10 mL de la solution à doser. Ajouter 20 mL d'iode, puis environ 2 g de bicarbonate de sodium. Préparer ainsi 4 béchers et laisser reposer 20 mn. Doser par la solution arsénieuse. Faire 3 dosages concordants.

#### 5) Dosage de la solution de ferricyanure

Introduire dans un bécher :

- 10 mL de la solution à doser
- environ 0,5 g de KI.
- environ 2 mL d'acide chlorhydrique molaire.
- environ 3 mL d'une solution de sulfate de zinc à 30%

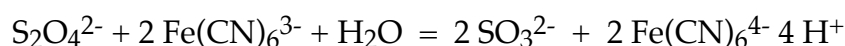
Doser par une solution de thiosulfate environ exactement (le titre exact est fourni) à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 6) Dosage direct 1

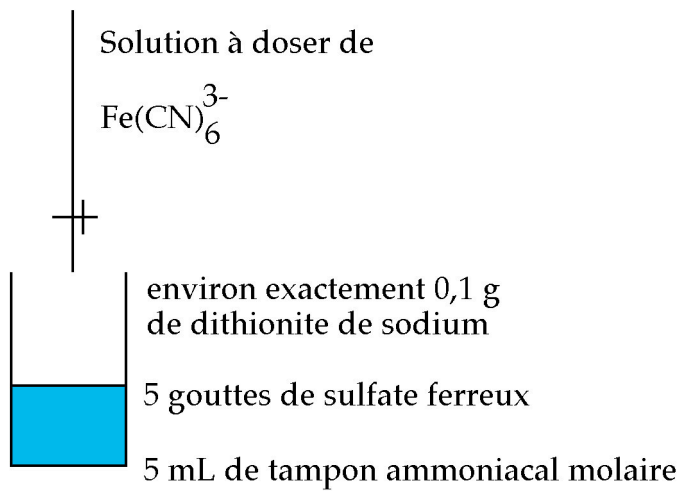
On utilise les propriétés oxydantes des ferricyanures pour oxyder l'acide ascorbique. On opère par un dosage direct en présence d'un indicateur coloré d'oxydoréduction : la diphénylamine sulfonate de baryum. Ecrire la réaction mise en jeu. rechercher la formule de l'indicateur coloré  
Donner le titre en ferricyanure.

#### 7) Dosage direct 2

En milieu ammoniacal, le ferricyanure oxyde le dithionite de façon quantitative selon la réaction :



On repère la fin de la réaction par l'apparition d'un précipité de bleu de Prusse. Pour ce faire on ajoute des traces de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le précipité apparaît dès qu'il y a un excès de ferricyanure.



- déterminer le titre de la solution de ferricyanure.
- comparer cette méthode aux autres.
- le dithionite est un des membres de la famille des thionites. Rechercher leur formule générale et donner leur formule de Lewis