



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

FACULTE DE MEDECINE

DEPARTEMENT DE PHARMACIE

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE

HALOGENOMETRIE

Le plan

Introduction

IODOMETRIE

- I -*Introduction.*
- II- Réactifs utilisés
- III -*Application analytiques.*

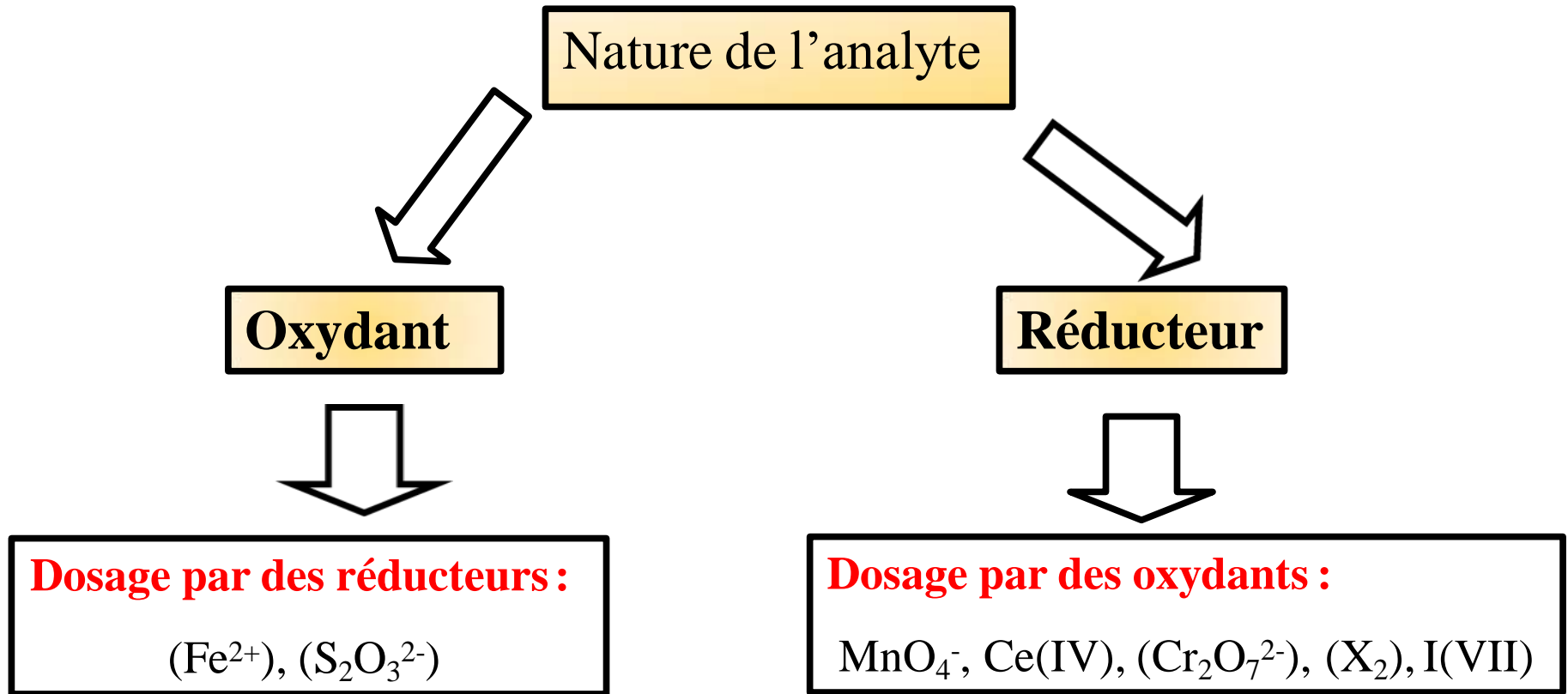
CHLOROMETRIE

- I. Introduction.
- II. Principe.
- III. Degré Chlorométrique.
- IV. Applications analytiques.

BROMOMETRIE

- I. Définition
- II. Les solutions utilisées
- IV. Applications.
- V. Applications tirées de la pharmacopée.

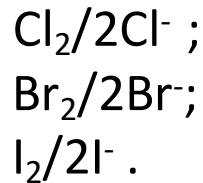
INTRODUCTION



INTRODUCTION

L'halogénométrie correspond à l'ensemble des méthodes de dosage qui utilisent les propriétés oxydo-reductrices **des halogène et leur halogénures correspondants.**

Les trois couples exploités sont :



-Ces éléments appartiennent au **groupe VIIB** de tableau périodique.

-Leur couche électronique périphérique renferme **7 électrons** ils sont donc **fortement électronégatif** par suite à leur tendance à **capturer un 8^e électron**

Légende

- nombre de masse de l'isotope le plus abondant = nombre de nucléons
- nombre atomique = nombre de protons
- masse molaire atomique en g.mol⁻¹
- symbole
- nom

Hydrogène
Métaux vrais
Métaux de transition
"Métalloïdes"
Non métaux
Gaz rares
Lanthanides
Transuraniens

☆ : Radioactif en préparé par synthèse
☉ : Gaz
☾ : Liquide

Introduction

- ✓ Leur activité chimique est liée à leur **électronégativité** très accentuée.
- ✓ Ils ont tendance à **capter un e-** pour donner un anion **X-**
- ✓ Cette électronégativité décroît du chlore à l'iode.

La réaction d'oxydoréduction générale :



Montre que l'équivalent correspond à **l'atome-gramme d'halogène**.

Introduction

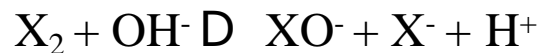
En milieu acide

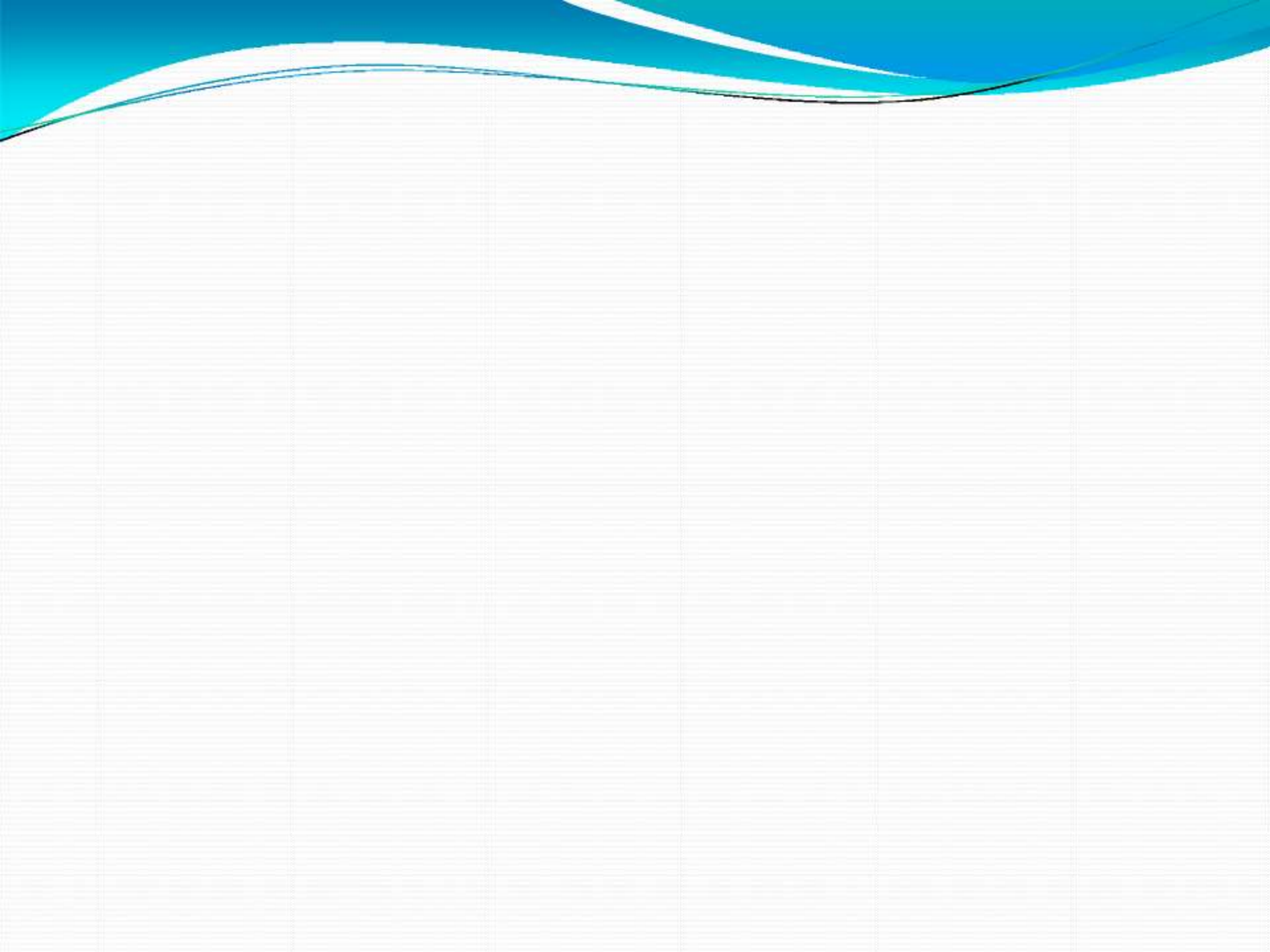


	Couples Redox	Potentiel Normal
Couple Halogènes / Halogénures (X₂/2X⁻)	Cl ₂ /2Cl ⁻	+ 1.36 v
	Br ₂ /2Br ⁻	+ 1.08 v
	I ₂ /2I ⁻	+ 0.53 v

En milieu alcalin

Les halogène donnent une réaction de *dismutation* avec formation d'halogénures, et hypohalogénite:





IODOMETRIE

I. Introduction

Dans les titrages iodométriques, on utilise les propriétés du couple :



Si le E de couple redox du système à titrer est $>$ à celui de I_2/I^-

l'iodure sera oxydé

iodimétrie

l'action réductrice des iodures

pour doser des oxydants

Si le E de couple redox du système à titrer est $<$ à celui d' I_2/I^-

l'iode sera réduit

iodométrie

pouvoir oxydant de l'iode

pour doser des réducteurs

II. Réactifs utilisés

Solutions titrées

Les solutions étalons

Les indicateurs



Solution d'iode



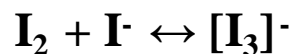
Solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$

II. Réactifs utilisés

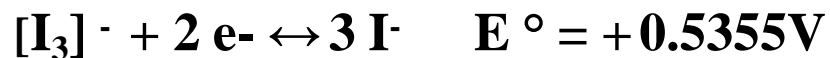
1) Solution d'iode



I_2 est très peu soluble dans l'eau, il est nécessaire d'ajouter un excès de I^-



L'agent oxydant est l'anion complexe $[I_3]^-$



$E_0 (I_2/I^-): 0,5345 \text{ volt} \approx E_0 ([I_3]^-/I^-): 0,5355$

Les R° sont assimilées

II. Réactifs utilisés

1) Solution d'iode

Iode 0,1 N.

Dissolvez 12.7 g d'iode R et 25 g d'iodure potassique R dans de l'eau R et complétez à 1 000,0 ml avec le même solvant

Stabilité

L'iode n'est pas un étalon*

**Pertes d'iode par
vaporisation**

**Attaque la plupart des
matériaux organiques**

L'oxygène de l'air

EN ABSENCE DES
AGENTS OXYDANTS

L'oxydation des iodures entraine une **augmentation** de la molarité:



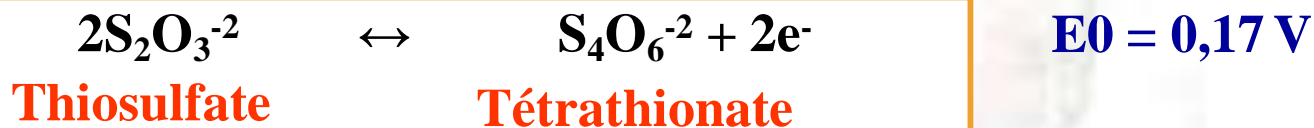
Les acides, la chaleur, la lumière et le cuivre

II. Réactifs utilisés

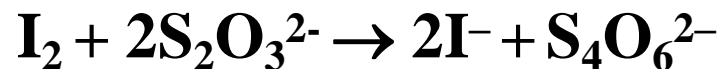


2) Solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Un réducteur de **force moyenne** utilisé pour doser les oxydants par une **méthode indirecte** impliquant l'iode comme intermédiaire.



Seul l'iode oxyde **quantitativement** le thiosulfate en tétrathionate



Les autres oxydants oxydent ce dernier, *totalemment* ou *partiellement* en **ion sulfate**

Préparation 14.82 g (0.1N)

Stabilité* la concentration, le pH, les micro-organismes, le Cu (II) la lumière solaire.

II. Réactifs utilisés

Solutions titrées

Les solutions étalons

Les indicateurs

les étalons réducteurs

Anhydride arsénieux

Sulfate d'hydrazine

les étalons oxydants

Iode

Iodate de potassium KIO_3

Bromate de potassium KBrO_3

Chromate acide de potassium

II. Réactifs utilisés

1-les étalons réducteurs

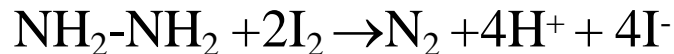
a) Anhydride arsénieux

Longtemps **étalon primaire** préféré pour les solutions d'iode pour sa pureté qui est de l'ordre de **99.90 à 99.98%**

N'est plus que rarement utilisé actuellement à cause de la restriction d'utilisation des composés arséniés*

b) Sulfate d'hydrazine $\text{NH}_2\text{-NH}_2, \text{SO}_4\text{H}_2$

L'hydrazine s'oxyde régulièrement en présence d'iode suivant la réaction :



L'équivalent : **quart de la molécule gramme** (32.53g)*

On opère en **milieu tamponné***

Dosage s'effectue **en retour** (réaction lente)

II. Réactifs utilisés

2-les étalons oxydants

a) Iode :

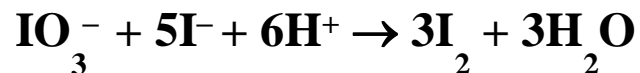
Préparation d'un échantillon d'iode par sublimation procédé délicat de faible rendement.

II. Réactifs utilisés

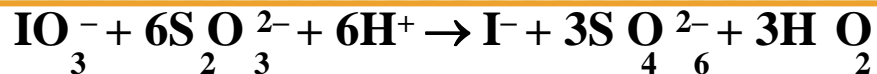
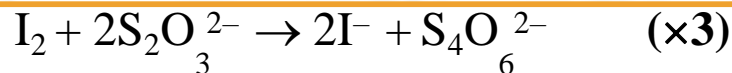
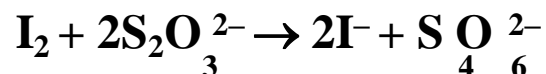
2-les étalons oxydants

b) Solution d'iodate de potassium (KIO3) M= 214.02 g/mol:

En présence d'un excès d'iodure et protons, un ion iodate libère 3 molécules d'iode mettant en jeu 6 électrons.



Chaque mole de iodate IO_3^- consomme *six équivalents* de thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



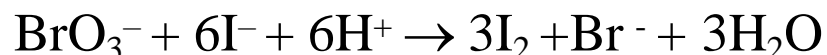
L'équivalent pour l'iodate de potassium est égal au **1/6^{ème}** de la molécule gramme (**35.67g**)

II. Réactifs utilisés

2-les étalons oxydants

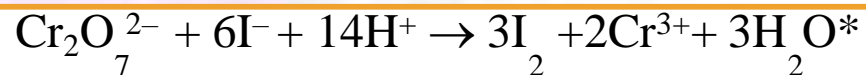
c) Bromate de potassium KBrO_3 ($M=167.01\text{g/mol}$)

Au lieu d'iodate de potassium, il est possible d'utiliser le bromate de potassium préalablement desséché



L'addition de la solution d'iodure s'effectue au moment du dosage

d) Chromate acide de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M = 294.21\text{g/mol}$)



Les ions Cr^{3+} possèdent une teinte verte le virage aura lieu du bleu au vert pale en présence de *l'empois d'amidon*.

II. Réactifs utilisés

Solutions titrées

Les solutions étalons

Les indicateurs

La détection du point d'équivalence peut s'effectuer selon 3 manières

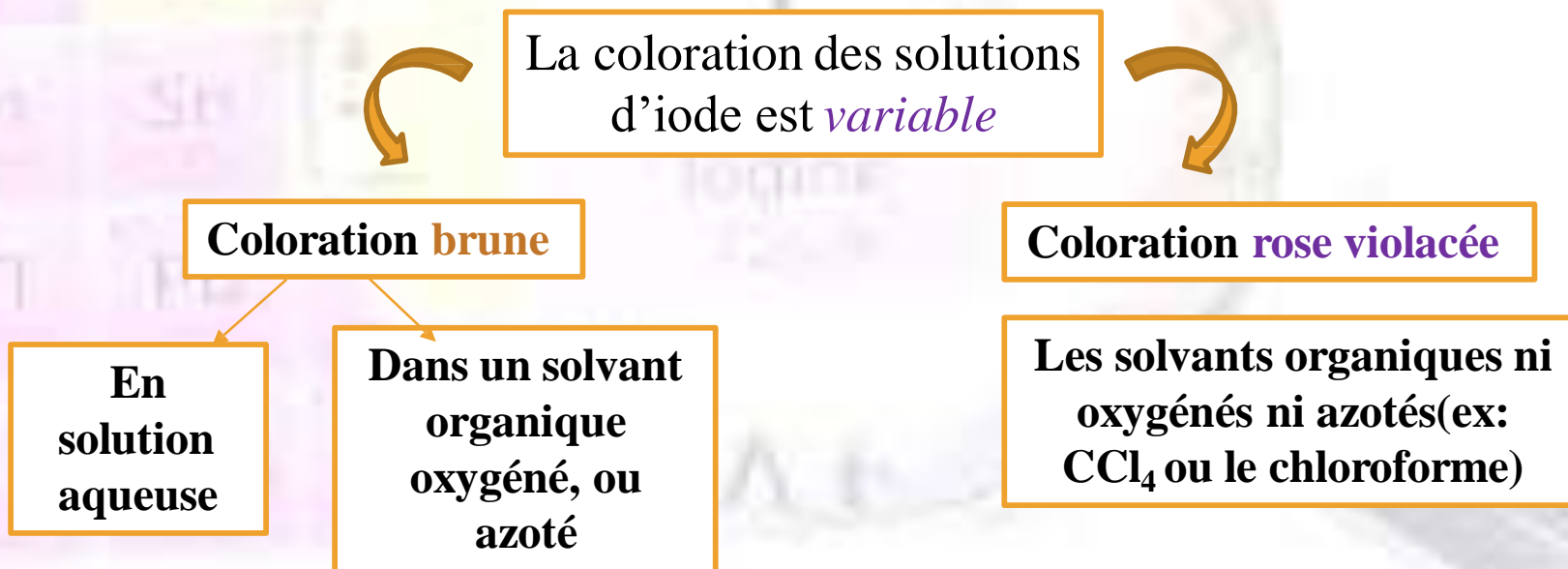
Électrochimie (Potentiométrie, Ampérométrie...)

Coloration propre de l'iode

Indicateurs colorés.

II. Réactifs utilisés

a- Coloration propre de l'iode :



II. Réactifs utilisés

b- Indicateur coloré :

Empois d'amidon

L'amidon forme un complexe avec $[I_3]^-$. Ce complexe est d'une couleur **bleu foncée** très prononcée*

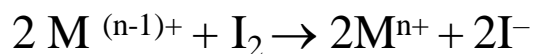
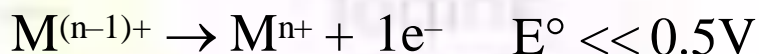
La décoloration de bleu de méthylène

Le virage d'une solution contenant du bleu de méthylène sous l'action d'un excès d'iode se traduit donc par le passage du **bleu** à l'incolore.



III. Applications analytiques

a) *Dosage des composés réducteurs (iodométrie):*



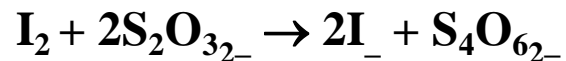
L'iode est l'oxydant

Titration directe

Méthode peu utilisée

Titration indirecte

On utilise la réaction entre l'iode et le thiosulfate selon l'équation ci-dessous



III. Applications analytiques

Titrage indirect



III. Applications analytiques



Analyse minérale

- ✓ **Composés réduits ou peu oxygénés de soufre:**
(SO_2 , H_2S , thiosulfate, anhydride sulfureux et sulfite)
- ✓ **Cyanure**
- ✓ **Sels métalliques au minimum d'oxydation** (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+})

III. Applications analytiques



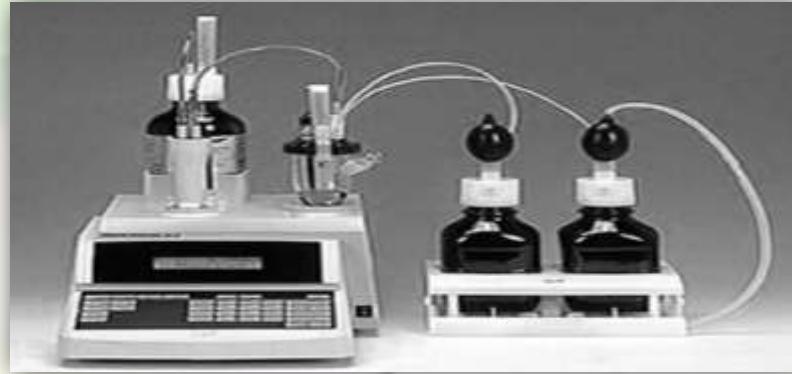
Analyse minérale



Analyse organique

- ✓ **Dosage des dérivés soufrés organiques présentant un groupement thiol;**
- ✓ **Dosage de l'hydrazine et ses dérivés;**
- ✓ **Dosage indirect du formaldéhyde;**
- ✓ **Dosage indirect des aldéhyde;**
- ✓ **Détermination de l'indice d'iode.**
- ✓ **Dosage de vitC**

III. Applications analytiques

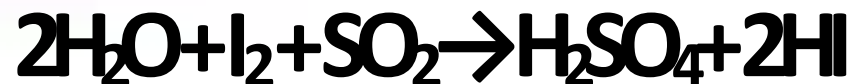


Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer

Le dosage de la teneur en eau ou « taux d'humidité » des solvants et des matières premières est trop demandé.

Principe

En présence d'eau, l'iode réagit sur le dioxyde de soufre, pour conduire à une réaction d'oxydoréduction:

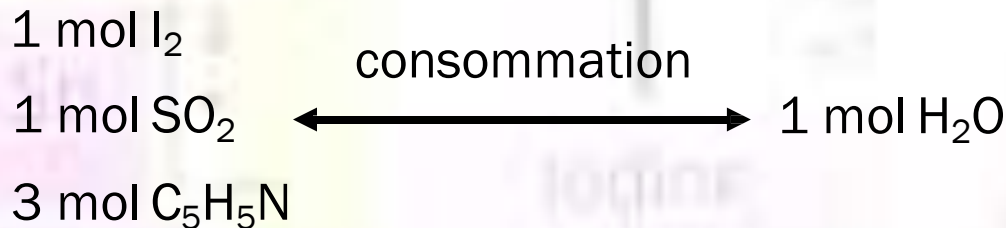


III. Applications analytiques

Réactif de KARL FISCHER:



Stœchiométrie de la R°:



En pratique:

Excès:

- Anhydride sulfureux
- Pyridine
- Méthanol

+ I₂
Facteur
limitant



**Réactif de
KARL FISCHER**

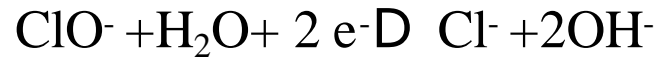
CHLOROMETRIE

I. Introduction

- ✓ Il n'existe pas de technique usuelle utilisant **le pouvoir oxydant** de l'eau de chlore.
- ✓ Il est impossible d'obtenir des solutions **suffisamment concentrées** puisque le titre des solutions obtenues est **instable**.
- ✓ Cependant, il est possible d'utiliser des solutions d'**hypochlorite** de sodium ou de potassium en **milieu alcalin**.
- ✓ Les hypochlorites sont alors des **oxydants puissants**

II. Principe

Utilise le pouvoir oxydant puissant des ions d'hypochlorite (ClO^-) en milieu alcalin:



Le potentiel du système ClO^-/Cl^- est de **+0,89 volt.**

Pour préparer **le mélange (hypochlorites+ chlorure)**, on fait agir du chlore (Cl_2) sur une base OH^- :



Sous l'action **d'un acide** on a la réaction inverse.



III. Degrés chlorométriques

1) Degré français

Correspond au **volume de chlore gazeux** exprimé en **litres** dans les conditions normales de température et de pression capable d'être libéré par **un kilogramme** de substance.

- ✓ Une solution de **10° colorimétriques Français** sera capable de libérer **10 litres de chlore gazeux** par **1 Kg**.

2) Degré anglais

Il est défini comme **la masse de chlore gazeux** exprime en **gramme** capable d'être libéré par **100g** de chlorure décolorant (hypochlorite).

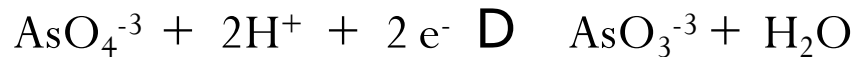
Comme 1 litres de chlore, dans les conditions normales de température et de pression, a un poids de 3,225g donc :

1°Chlorométrie français = 0,3225° Chlorométrie anglais.

IV. Applications analytiques

1. Méthode de Gay-Lussac (1824)

Utilise une solution titrée d'anhydride arsénieux acidifiée par l'acide chlorhydrique.



Réactions mises en jeu



Indicateur utilisé : bromure de potassium.

Inconvénients : pratiquement n'est plus utilisée hypochlorites souillés par des chlorates (erreur par excès).

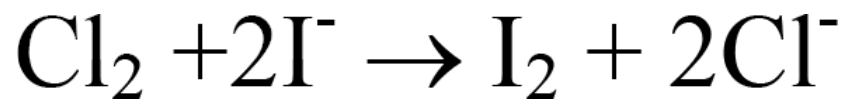
IV. Applications analytiques

2. Méthode de Bensen*:

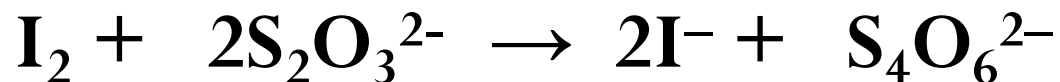
En milieu *acétique*, les hypochlorites donnent naissance à du chlore :



Le chlore, en présence d'un excès de solution de KI, libère une quantité équivalente d'iode:



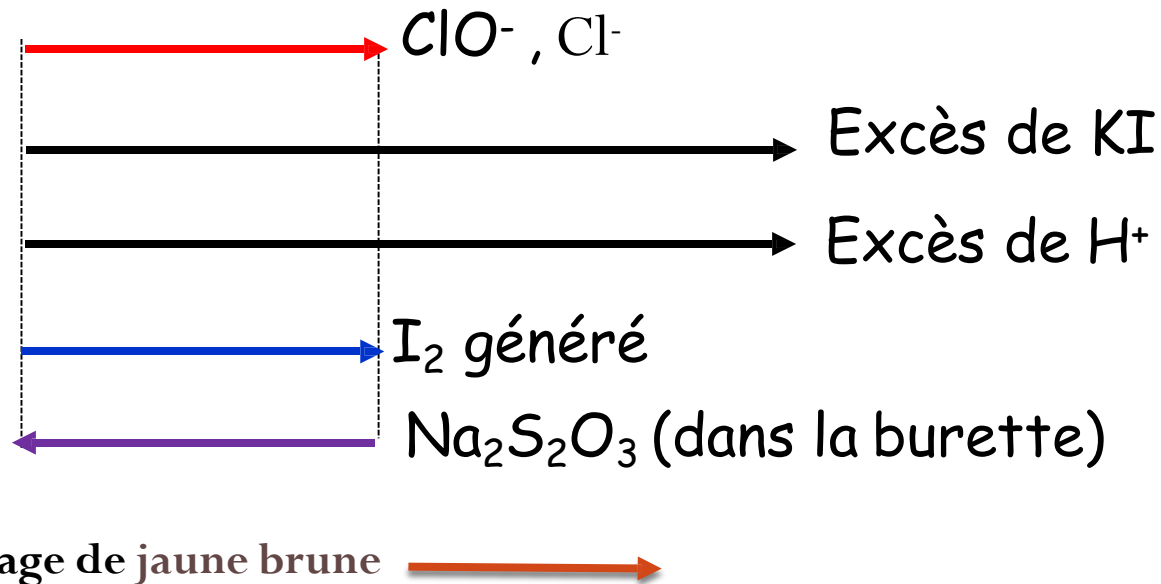
L'iode ainsi libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium :



Milieu acétique : les chlorates sont sans effet

IV. Applications analytiques

2. Méthode de Bensen:

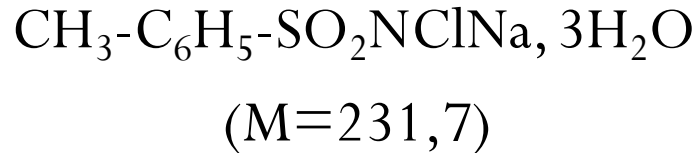


Pour éviter les **erreurs par défaut** due au dégagement du Chlore, il ne faut ajouter l'acide acétique qu'en **dernier**.

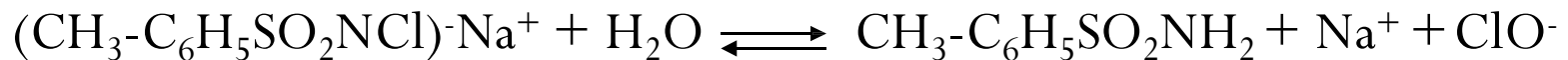
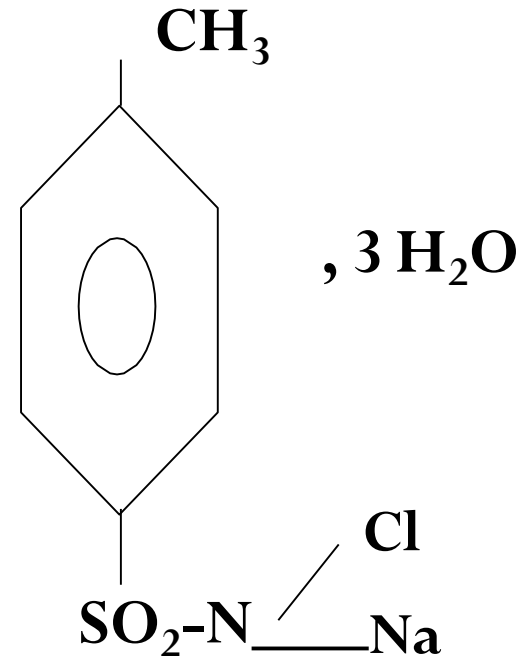
IV. Applications analytiques

sel de sodium du N-Chlorparatoluènesulfonamide,

3. Oxydation par la Chloramine T:



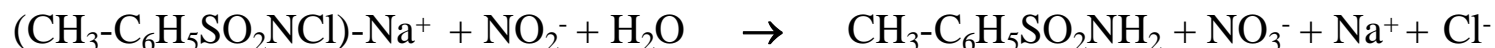
- ✓ Haute pureté.
- ✓ Solutions aqueuses stables
- ✓ Réagissent comme d'hypochlorite de sodium



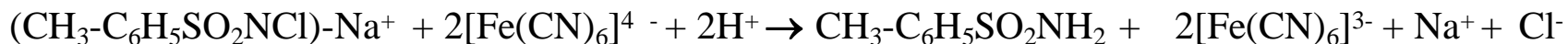
$$1 \text{ Eq} = 231,7 / 2 = 115,85 \text{ gr}$$

IV. Applications analytiques

- ✓ **Les nitrites** par oxydation à l'état de nitrate :



- ✓ **Les ferrocyanures** par oxydation à l'état de ferricyanure :



- ✓ **L'antimoine III, l'arsenic III et l'étain II** par oxydation à l'état d'antimoine V, l'arsenic V et l'étain IV.

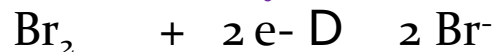
L'oxydation a lieu en présence d'un **excès d'oxydant en milieu acétique**. Après réaction, **l'oxydant qui n'a pas réagi** est titré selon une technique comparable à **la méthode de Bunsen**.

BROMOMÉTRIE

I. Définition

Cette méthode utilise soit le **pouvoir oxydant du brome** ou sa propriété de se fixer sur **les doubles liaisons** des composés organiques **en milieu acide**. Soit le **pouvoir oxydant de l'ion hypobromite** sur certain composés organique en **milieu alcalin**.

Le système Br_2/Br^- (+1,06V) est un **oxydant** relativement **fort**:



II. Les solutions utilisées

1. Solutions aqueuses de brome

Ou **eau de brome**, peu utilisées en raison de **la faible solubilité** de l'halogène.

2. Solution Bromate-Bromure:

Elles sont préparées à partir d'un sel étalon de **bromate de potassium** et un **excès de bromure de potassium**. En milieu acide, il y a libération de Br_2 .



$$\text{Eq} = \text{Mr}/6 = 27,83\text{g}$$

4.2.2. Solutions titrées PHARMACOPÉE EUROPÉENNE 6.0

Eau de brome. 1012402.

Agitez 3 ml de *brome R* avec 100 ml d'*eau R* jusqu'à saturation.

Conservation : sur un excès de *brome R* et à l'abri de la lumière.

4.2.2. Solutions titrées PHARMACOPÉE EUROPÉENNE 6.0

Bromure-bromate 0,0167 M. 3001000.

Dissolvez 2,7835 g de *bromate de potassium RV* et 13 g de *bromure de potassium R* dans de l'*eau R* et complétez à 1000,0 ml avec le même solvant.

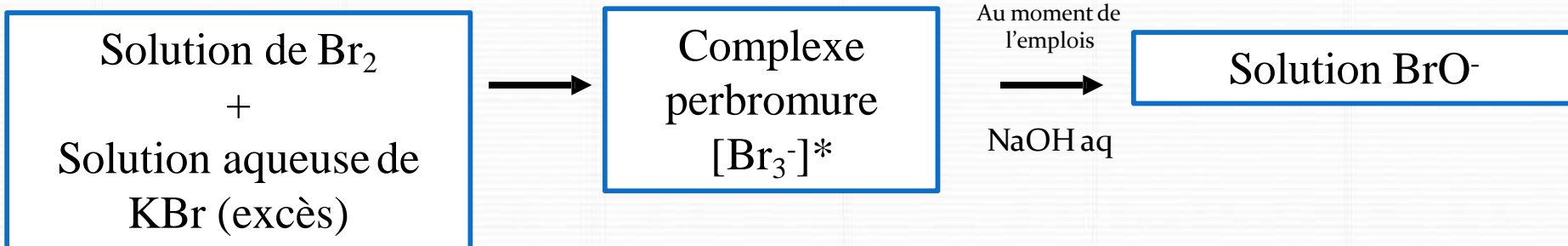
II. Les solutions utilisées

3. Solutions d'hypobromite de sodium:

Peut s'obtenir par dissolution de **brome** dans une solution de **la soude**. Cette solution est **instable** : l'hypobromite se transforme par **dismutation** en **bromate et bromure** :



En pratique:



III. Applications

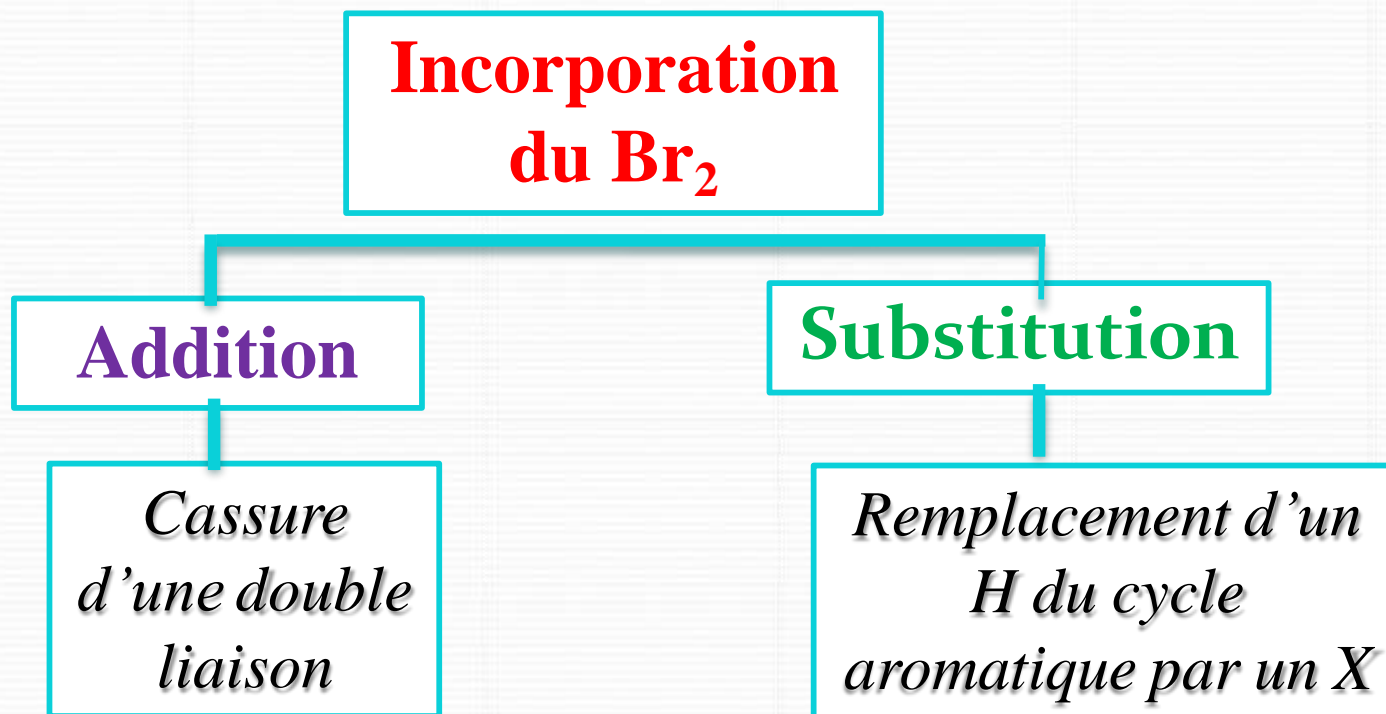
1) EN MILIEU ACIDE

Dosage par Bromuration des composés phénolique, des amines

La Bromuration s'effectue dans une fiole dite à **Bromuration** en présence d'un **excès connu de solution de Bromate-Bromure** après un temps de contacte suffisant pour avoir une réaction **totale**.

Le brome généré sera titré par une **iodométrie**.

III. Applications

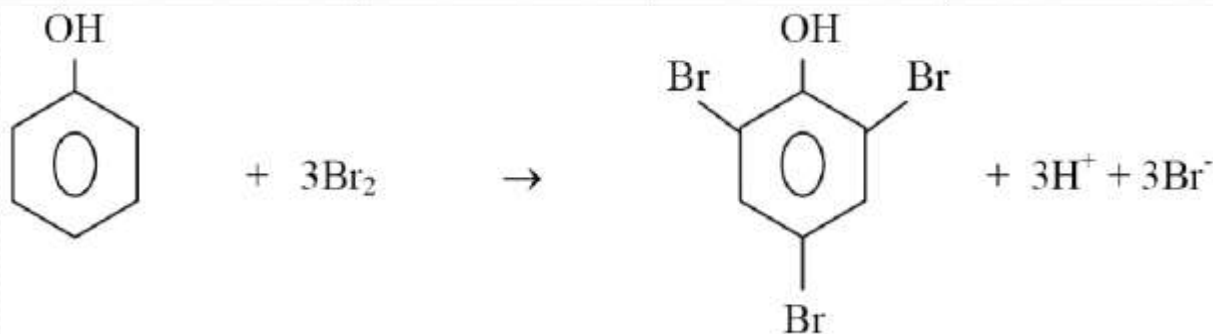


III. Applications

1. Réactions de substitution

Les phénols :

Une molécule de phénol fixe 3 atomes de brome pour donner du tribromophénol :



L'équivalent correspond au sixième de la molécule-gramme de phénol
(**E=M/6**).

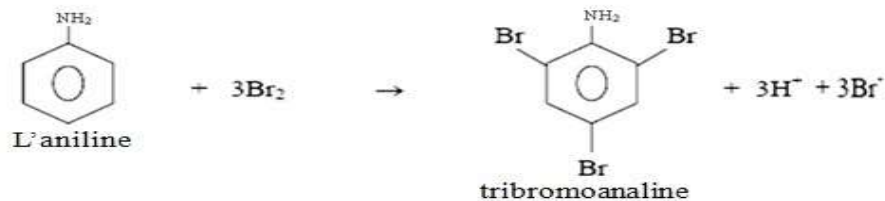
Les autres phénols réagissent de même si les **positions ortho et para** sont libres.

III. Applications

1. Réactions de substitution

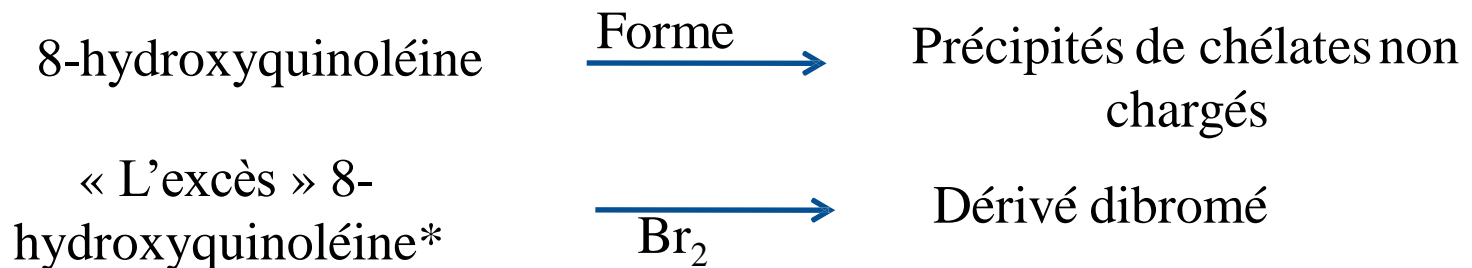
Les amines :

L'aniline réagit dans des conditions identiques pour donner **la tribromoaniline**



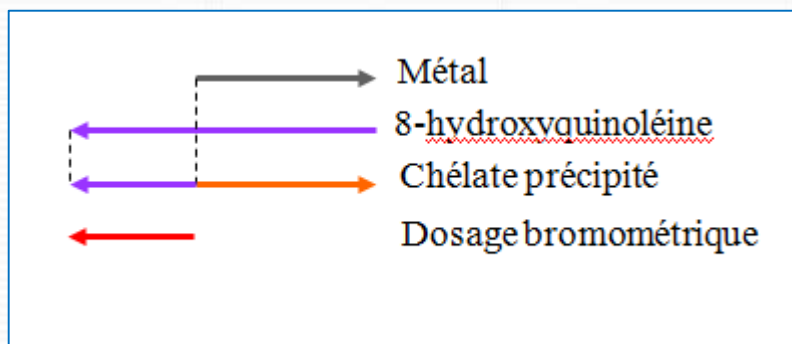
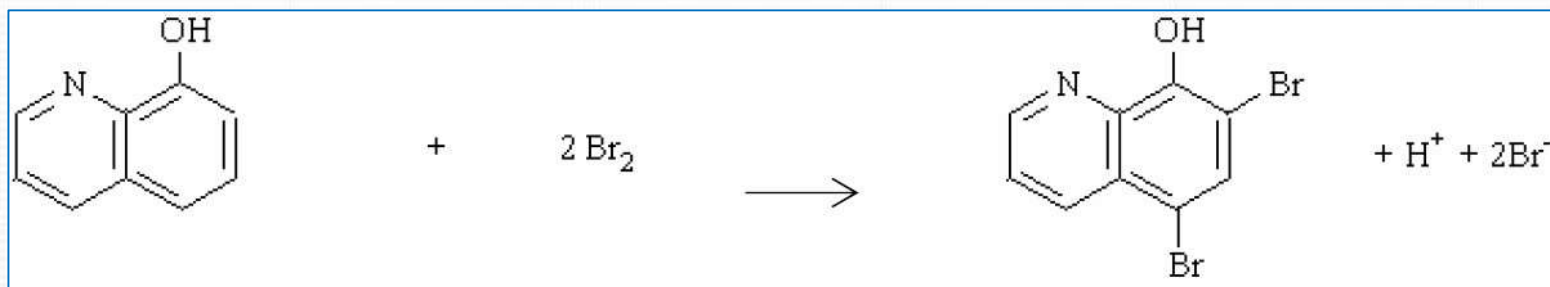
Extension de la méthode:

Dosage indirect des métaux



III. Applications

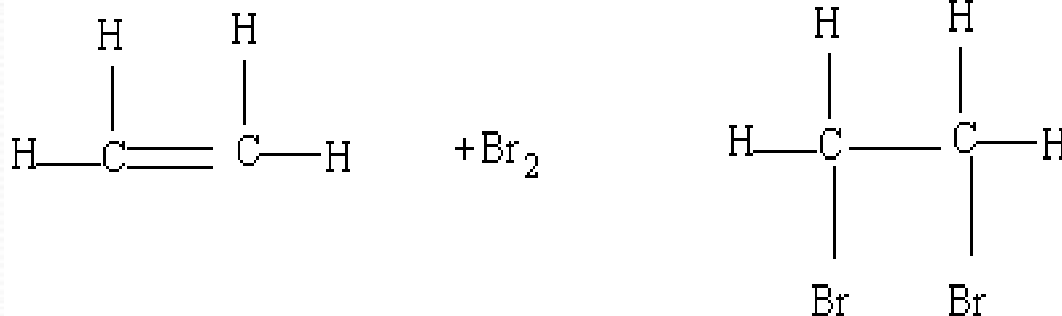
1. Réactions de substitution



III. Applications

1. Réactions d'addition

Les réactions d'addition *impliquent l'ouverture d'une double liaison.*



➤ Application pour la mesure de **taux d'insaturation des oléfinique** des grasses, des huiles et des produits pétroliers

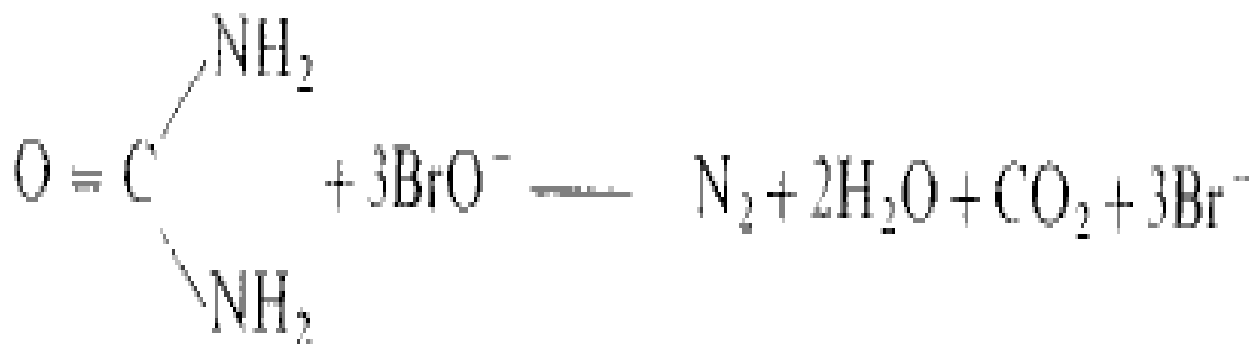
➤ Dosage de **secobarbital sodique**.

III. Applications

EN MILIEU ALCALIN

L'urée :

L'urée est oxydée par l'hypobromite de sodium en excès avec libération **d'azote gazeux** dont le volume est mesuré.



IV. Applications tirées de la pharmacopée

1. Phénol

DOSAGE

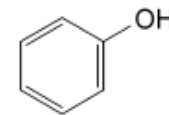
Disolvez 2,000 g de phénol dans de l'eau R et complétez à 1000,0 ml avec le même solvant. Dans une fiole conique à bouchon rodé, introduisez 25,0 ml de solution. Ajoutez 50,0 ml de bromure-bromate 0,0167 M et 5 ml d'acide chlorhydrique R. Bouchez la fiole et laissez reposer en agitant de temps en temps pendant 30 min, puis laissez reposer pendant 15 min. Ajoutez 5 ml d'une solution d'iodure de potassium R à 200 g/l, agitez et titrez par le thiosulfate de sodium 0,1 M jusqu'à coloration jaune pâle. Ajoutez 0,5 ml de solution d'amidon R et 10 ml de chloroforme R et continuez le titrage en agitant énergiquement. Effectuez un titrage à blanc.

1 ml de bromure-bromate 0,0167 M correspond à 1,569 mg de C₆H₆O.

01/2008:0631

PHÉNOL

Phenolum



C₆H₆O
[108-95-2]

M_r 94,1

IV. Applications tirées de la pharmacopée

2. Résorcinol

DOSAGE

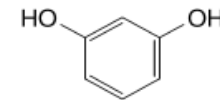
Dissolvez 0,500 g de résorcinol dans de l'eau R et complétez à 250,0 ml avec le même solvant. Dans un ballon à bouchon rodé, introduisez 25,0 ml de cette solution, 1,0 g de bromure de potassium R, 50,0 ml de bromate de potassium 0,0167 M, 15 ml de chloroforme R et 15,0 ml d'acide chlorhydrique R1. Bouchez le ballon, agitez et laissez reposer à l'obscurité pendant 15 min, en agitant de temps en temps. Ajoutez 10 ml d'une solution d'iodure de potassium R à 100 g/l. Agitez énergiquement, puis laissez reposer pendant 5 min. Titrez par le thiosulfate de sodium 0,1 M en présence de 1 ml de solution d'amidon R.

1 ml de bromate de potassium 0,0167 M correspond à 1,835 mg de C₆H₆O₂.

01/2008:0290

RÉSORCINOL

Resorcinolum



C₆H₆O₂
[108-46-3]

M_r 110,1

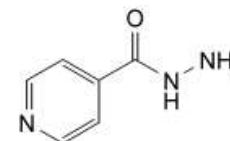
IV. Applications tirées de la pharmacopée

3. Isoniazide

01/2008:0146
corrigé 6.0

ISONIAZIDE

Isoniazidum



$C_6H_7N_3O$
[54-85-3]

M_r 137,1

DOSAGE

Dissolvez 0,250 g d'isoniazide dans de l'eau R et complétez à 100,0 ml avec le même solvant. Prélevez 20,0 ml de cette solution, ajoutez 100 ml d'eau R, 20 ml d'acide chlorhydrique R, 0,2 g de bromure de potassium R et 0,05 ml de solution de rouge de méthyle R. Titrez par le bromate de potassium 0,0167 M ajouté goutte à goutte, en agitant constamment, jusqu'à disparition de la coloration rouge.

1 ml de bromate de potassium 0,0167 M correspond à 3,429 mg de $C_6H_7N_3O$.

ÊTRE OU NE PAS ÊTRE CHIMISTE...

MERCI

VOTRE



POUR

ATTENTION

Bibliographie

- I. Abrégé de chimie analytique, 1. Chimie des solutions (Guernet & Hamon).
- II. Chimie analytique (Skoog, West & Hauer).
- I. pharmacopée européenne 6eme Edition.