

Sur les Préparations des Complexes Métalliques. II^{1). Les Préparations du Trinitratotriamminechrome(III) et du Trinitritotriamminechrome(III)}

Par Masayoshi NAKAHARA

(Reçu le 12 Septembre, 1961)

Dans les complexes du cobalt(III) le trinitrato- et le trinitrito-triammine complexes étaient bien connus et assez communs, mais les complexes homotypes n'étaient pas encore connus jusqu'ici dans les complexes du chrome(III). En général on ne connaissait que les halogéno- ou les pseudohalogéno-complexes comme complexes triammine-types non-électrolytes et, comme autres, les complexes combinés halogéno et oxalato. Il est très étrange qu'on n'ait pas encore obtenu les complexes de chrome(III) correspondants aux complexes du cobalt(III), de forme si simples. Aussi, avons-nous essayé de préparer les complexes de ce type et de les examiner en les comparant avec les complexes du cobalt(III).

Expérience

Préparations—1) Trichlorotriamminechrome(III), $[CrCl_3(NH_3)_3]$.—Obtenu selon la méthode que nous avons montrée dans la partie I¹⁾.

2) **Azotate d'argent, $AgNO_3$.**—Purifié selon la méthode de Kolthoff et Lingane²⁾.

3) **Azotide d'argent, $AgNO_2$.**—Une solution aqueuse d'azotide de sodium a été ajoutée à une solution aqueuse d'azotate d'argent³⁾. Les cristaux jaunes clairs ainsi obtenus ont été dissous dans l'eau chaude et recristallisés. On connaît bien leurs deux formes : la forme α et la forme β . Nous les avons employées, toutes les deux, pour l'essai ; les résultats étaient les mêmes.

4) **Trinitratotriamminechrome(III),** $[Cr(NO_3)_3(NH_3)_3]$.—5,3 g. d'azotate d'argent ont été mis en poudre, bien mélangés avec 2,5 g. de trichlorotriamminechrome(III), mis dans un mortier, et broyés. La couleur bleu du trichlorotriamminechrome(III) est passée immédiatement au rouge, mais nous avons continué à broyer pour que la réaction soit

complète. Quand ils étaient bien humidifiés par l'eau ou l'éthanol, la réaction se faisait vite, mais quand ils étaient en trop grande quantité, le rendement n'était pas suffisant. La réaction terminée, une solution froide consistant en 3 g. d'azotate de sodium dissous dans 10 ml. d'eau a été ajoutée au produit de la réaction ; puis l'extraction et la filtration ont été faites. Nous avons rapidement rassemblé le filtrat et l'avons longtemps laissé tel quel dans le mélange réfrigérant. Les poudres cristallines rouge-violacées ainsi obtenues ont été aspirées, lavées d'abord avec une petite quantité de solution froide, mélange d'éthanol et d'acide d'azotique dilué, puis à l'éthanol et l'éther, enfin séchées à l'air. Rendement : 0,5 g.

Calculé : Cr, 17,99 ; NH₃, 17,67. Trouvé : Cr, 16,88 ; NH₃, 16,14%.

Prisme rouge-violacé. Facilement soluble dans l'eau. Pas déliquescents dans l'air, mais sujet à se mouiller quand on le laisse tel quel ; on doit le conserver dans le dessicteur. Stable à la température normale, mais, quand on le chauffe, se décompose en explosant au-dessous de 100°C, et laisse l'oxyde de chrome(III). La solution aqueuse est sujette à l'aquotation.

5) **Trinitritotriamminechrome(III),** $[Cr(ONO)_3(NH_3)_3]$.—5 g. d'azotide d'argent ont été mis en poudre, mêlés avec 2,5 g. de trichlorotriamminechrome(III), mis dans le mortier, et broyés soigneusement. La réaction était un peu plus lente que celle du nitrate-complexe ; la couleur des poudres est passée lentement du vert bleuâtre au rouge. Puis, au produit complètement broyé a été ajouté une solution froide consistant en 3 g. d'azotide de sodium dissous dans 10 ml. d'eau. Cela a été filtré et le filtrat violet rougeâtre a été laissé tel quel dans le mélange réfrigérant. Suffisamment refroidie, cette solution a donné des cristaux rouge-violacés. Ces cristaux ont été lavés à l'éthanol et séchés à l'air. Rendement : 0,2 g.

Calculé : Cr, 21,75 ; NH₃, 21,19. Trouvé : Cr, 20,20 ; NH₃, 20,02%.

Poudre cristalline rouge-violacée. Hydrophile dans l'air. Facilement soluble dans l'eau. Stable à la température normale, mais, quand on la chauffe,

1) Partie I, M. Nakahara, Ce Bulletin, 35, 782 (1962).

2) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2126 (1935).

3) M. C. Sneed et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry. II", D. van Nostrand, New York (1954), p 178.

se décompose en explosant au-dessous de 100°C.

6) *Trinitratotriamminecobalt(III)*, $[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]$.—Nous l'avons préparé selon la méthode de Jörgensen⁴⁾. Ce composé a été préparé aussi par Mori et al.⁵⁾

7) *cis-trans-Trinitrotetraamminecobalt(III)*⁶⁾, *cis-trans-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]*.—Nous l'avons préparé selon la méthode de Jörgensen⁷⁾.

8) *cis-cis-Trinitrotetraamminecobalt(III)*, *cis-cis-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]*.—Nous l'avons préparé selon la méthode de Suéda⁸⁾ et Mori et al.⁵⁾

Spectres d'Absorption.—Les spectres d'absorption dans l'eau des complexes nouvellement préparés ont été mesurés, mais il a été impossible d'obtenir les spectres d'absorption des composés recherchés, selon la méthode ordinaire, car le changement des spectres d'absorption était remarquable avec le temps. Par exemple, même quand on les mesurait sitôt après la dissolution du spécimen, l'aquotisation se faisait immédiatement, et la bande d'absorption spéciale du nitro et du nitrate qui existait à 26000 ~30000 cm⁻¹ diminuait tout d'un coup son coefficient d'extinction. Il a été plus facile, certes, de les mesurer dans le mélange eau-éthanol, l'aquotisation étant un peu plus lente, mais, quand même, nous n'avons pu obtenir des données bien exactes. De toute façon, leurs spectres d'absorption, quelques minutes après, finissaient toujours par coïncider avec ceux du triaquotriamminechrome(III). Nous nous sommes servi de la solution d'acide perchlorique concentré ou de la solution d'acide acétique, mais,

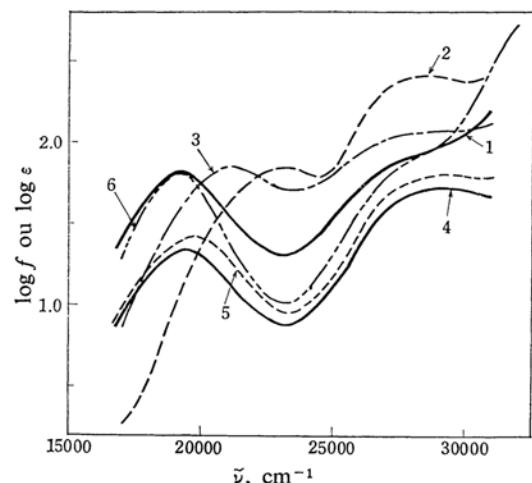


Fig. 1. Spectres d'absorption (de solide) de :

- (1) *cis-cis-[Co(ONO₂)₃(NH₃)₃]*
- (2) *cis-trans-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]*
- (3) *cis-cis-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]*
- (4) *cis-cis-[Cr(ONO₂)₃(NH₃)₃]*
- (5) *cis-cis-[Cr(ONO)₃(NH₃)₃]*
- (6) *cis-cis-[Co(ONO₂)₃(NH₃)₃]*
(en solution; par Shimura¹⁰⁾)

4) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, 5, 185 (1894); E. Birk, *ibid.*, 175, 409 (1928).

5) M. Mori et al., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 79, 1251 (1958).

6) Y. Tanito et al., *Ce Bulletin*, 26, 188 (1952).

7) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, 17, 475 (1898).

8) H. Suéda, *J. Chem. Soc. Japan (Nippon Kagaku Kwaishi)*, 59, 47 (1938).

TABLEAU I. LES MAXIMA DES BANDES D'ABSORPTION ($\nu : 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

Complexe	La première ν	La deuxième ν
<i>cis-cis-[Co(ONO₂)₃(NH₃)₃]</i>	19,0	27,5
<i>cis-trans-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]</i>	23,0	
<i>cis-cis-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]</i>	20,8	
<i>cis-cis-[Cr(ONO₂)₃(NH₃)₃]</i>	19,3	~27,5
<i>cis-cis-[Cr(ONO)₃(NH₃)₃]</i>	19,8	~27,5

dans ces deux cas, les résultats n'étaient pas suffisants. Aussi avons-nous renoncé à mesurer les spectres d'absorption en solution, et nous avons décidé de mesurer les spectres d'absorption des solides. Les mesures ont été faites en employant le spectro-photomètre photoélectrique de Marque Hitachi EPU et ses accessoires. L'échantillon a été bien broyé dans un mortier d'agate, et le pouvoir réflecteur R_d a été mesuré. Nous avons obtenu la valeur f en remplaçant R_d par sa valeur dans la formule de Kubelka-Munk⁹⁾:

$$f(R_d) \equiv \frac{(1-R_d)^2}{2R_d} = C \cdot \epsilon$$

On ne peut obtenir la valeur absolue du coefficient d'extinction molaire ϵ , mais on peut comparer, par la valeur de $\log f$, le coefficient d'extinction molaire avec les chiffres obtenus en solution aqueuse, car la valeur f est théoriquement proportionnelle à ce coefficient d'extinction molaire. La courbe 1 de la Fig. 1, par exemple, qui montre les spectres d'absorption du trinitratotriamminecobalt(III) mesurés selon cette méthode, coïncide bien avec les données de Shimura¹⁰⁾ pour la place de la bande d'absorption, l'intensité relative, la forme etc. Aussi avons-nous mesuré selon cette méthode les autres spectres d'absorption; nous avons montré dans la Fig. 1, les résultats des mesures de 15000 cm⁻¹ à 32000 cm⁻¹. Toutefois, on ne peut que comparer l'allure des courbes, car elles sont décalées verticalement.

Résultats et Discussion

Voyant ces résultats, nous avons jugé, que $[Cr(NO_3)_3(NH_3)_3]$ et $[Cr(NO_2)_3(NH_3)_3]$ avaient, tous les deux, des bandes d'absorption très semblables, leurs premières bandes d'absorption autour de 19500 cm⁻¹, et leurs grandes bandes d'absorption au delà de 26000 cm⁻¹. Ordinairement, quand les spectres de réflexion sont mesurés par les poudres, on peut obtenir les spectres d'absorption exacts, si ces poudres sont assez fine grâce de la réflexion diffuse mais si les grains sont gros, le maximum de la bande d'absorption se brisera, sur la bande d'absorption dont le coefficient d'extinction est grand, à cause de la réflexion régulière sur la surface cristalline¹¹⁾. En ce cas, les bandes

9) P. Kubelka et F. Munk, *Z. tech. Physik*, 12, 593 (1931).

10) Y. Shimura et R. Tsuchida, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 77, 734 (1956).

11) G. Kortüm et M. Kortüm-Seiler, *Z. Naturforsch.*, 2a,

652 (1947); G. Kortüm et H. Schottler, *Z. Elektrochem.*,

57, 353 (1953); G. Kortüm et P. Hang, *Z. Naturforsch.*, 8a,

372 (1953); G. Kortüm et G. Schreyer, *Angew. Chem.*, 67,

694 (1955);

d'absorption de nitrato et nitro sont très larges et doivent apparaître autour de 33000 cm^{-1} et 28000 cm^{-1} ; elle prennent alors une forme écrasée comme nous l'avons montré dans la Fig. 1. On ne peut pas considérer comme exacte la valeur autour de 30000 cm^{-1} , du point de vue de la sensibilité de l'appareil de mesure, mais on peut voir du moins qu'il y a une bande d'absorption spéciale¹²⁾ au delà de 29000 cm^{-1} , et, au pied de celle-ci, la deuxième bande d'absorption. Or, lorsqu'on observe les spectres d'absorption du trinitratotriamminechrome(III) et du trinitratotriamminecobalt(III), on peut voir que les formes de ces deux premières bandes d'absorption sont très ressemblantes, et, de plus, qu'elles se superposent presque entièrement (19300 cm^{-1} et 19000 cm^{-1}). Les deuxièmes bandes d'absorption se situent autour de $27000 \sim 27500\text{ cm}^{-1}$, et il y a, de plus, ce qui serait la bande d'absorption spéciale du nitrato. Nous croyons par là, que le trinitratotriamminechrome(III) a la même structure cis-cis que celle des complexes du cobalt(III) homotypes. Par la bande d'absorption de $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, on voit un état bien différent de celui des complexes du cobalt(III); la première bande d'absorption de $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ se situe à 19800 cm^{-1} , un peu plus près du côté des faibles longueurs d'onde que celle du trinitratotriamminechrome(III), qui se situe à 19300 cm^{-1} , quoi qu'il en soit elles sont proches l'une de l'autre. Elle est bien séparée des bandes d'absorption des complexes cis-cis (20800 cm^{-1}) et cis-trans (23000 cm^{-1}) du trinitrotiamminecobalt(III). On est donc amené à concevoir, pour $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, une structure bien différente de celle du trinitrotiamminecobalt(III). Il est plus raisonnable de penser à un composé de coordination en nitrito ONO , qui est proche de nitrato ONO_2 dans les séries spectrochimique¹⁰⁾, que de penser à un composé de coordination en nitro NO_2 . Voyant que, selon les séries spectrochimiques, dans les séries $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]$, NO_2 est à 21800 cm^{-1} , ONO à 20400 cm^{-1} , et ONO_2 à 20000 cm^{-1} , sur la première bande d'absorption, il n'est pas si déraisonnable de formuler une telle conclusion. Nous avons donc jugé que le complexe NO_2 -chrome ainsi obtenu est le trinitritotriamminechrome(III). Or les deux complexes nouvellement obtenus ont leurs spectres d'absorption très ressemblants. Nous avons déduit tout à l'heure la structure cis-cis du trinitratotri-

amminechrome(III) par sa ressemblance avec les bandes du trinitratotriamminecobalt(III); nous pouvons déduire, de la même manière, la structure cis-cis du trinitritotriamminechrome(III). Le trinitritotriamminecobalt(III) n'est pas encore connu, mais, comme on le verra dans la Fig. 1, la première bande d'absorption du cis-cis-trinitrotiamminecobalt(III) se situe à 20800 cm^{-1} , celle du cis-trans-trinitrotiamminecobalt(III), à 23000 cm^{-1} . Quand on pense à ce fait que la différence entre le maximum du cis-cis-trinitratotriamminecobalt(III) et du cis-cis-trinitrotiamminecobalt(III) est de 1800 cm^{-1} , et la différence correspondante des $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]$ et $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5]$ est de 1800 cm^{-1} ¹⁰⁾, on doit trouver très remarquable la différence (3200 cm^{-1}) entre le cis-trans-trinitrotiamminecobalt(III) et le trinitritotriamminechrome(III). Le fait que la différence de situation entre la première bande d'absorption du cis-cis-trinitratotriamminechrome(III) et celle du trinitritotriamminechrome(III) est telle, prouvera que celui-ci aussi est de structure cis-cis; on peut donc considérer les composés nouveaux ainsi obtenus comme le cis-cis-trinitratotriamminechrome(III) et le cis-cis-trinitritotriamminechrome(III).

Résumé

Les cis-cis-trinitratotriamminechrome(III) et cis-cis-trinitritotriamminechrome(III), composés nouveaux, ont été préparés. Ils sont tous les deux sujets à être aquotisés dans l'eau, et leurs spectres d'absorption en la solution n'ont pu être mesurés. Nous avons donc obtenu les spectres d'absorption par la méthode de la réflexion sur la poudre. Nous en avons examiné les résultats, et avons conclu, à l'aide des séries spectrochimiques, que les deux complexes étaient les nitrato- et nitrito-complexes combinés par l'oxygène avec le métal central, et qu'ils avaient la structure cis-cis.

L'auteur exprime ses remerciements sincères à Monsieur le Professeur Taku Uemura pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en lui donnant des conseils utiles, et il est particulièrement reconnaissant envers Monsieur le Professeur Yukio Kondo qui a participé à la discussion sur l'interprétation des résultats.

*Laboratoire de Chimie Minérale
Faculté des Sciences
Rikkyo Université
Ikebukuro, Tokio*

12) Y. Shimura et R. Tsuchida, Ce Bulletin, 29, 311 (1956).