

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 45, 2209—2211(1972)

Préparations des Sels de Diiiodobis(éthylènediamine)cobalt(III)

Masayoshi NAKAHARA et Motoko MITSUYA

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

(Reçu, le 9, Mars 1972)

La littérature abonde en nombreux exemples relatifs à la détermination des bandes d'absorption du transfert de charge entre les atomes d'halogènes et l'atome cobaltique ou l'atome chromique. Linhard et son collaborateur,¹⁾ ont tout particulièrement effectués des études sur des complexes du cobalt(III) avec la pentammine et le bis(éthylènediamine). Cependant, il n'y a pas de résultat concernant les bandes d'absorption du complexe diiodobis(éthylènediamine)cobalt(III), ceci s'explique par le fait, qu'il est difficile d'obtenir le sel de diiodo-complexe approprié. Seul le triiodure de ce complexe, $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{I}_3$, a été déjà préparé par G. Spacu et P. Spacu,²⁾ mais on ne peut pas mesurer les bandes d'absorption du champ des coordinats et du transfert de charge à cause de la présence des bandes d'absorption de I_3^- . Nous nous sommes intéressés aux bandes d'absorption du champ des coordinats et du transfert de charge du diiodocomplexe et nous avons comparés les valeurs observées avec les valeurs deter-

minées par Linhard et son collaborateur pour le difluoro-, dichloro- et dibromo-complexe.

Partie Expérimentale

Préparations. 1) L'iodure de carbonatobis(éthylènediamine)cobalt(III), $[\text{CoCO}_3(\text{en})_2]\text{I}$, a été préparé selon le procédé de Werner.³⁾ L'acide iodhydrique utilisé a été purifié selon la méthode usuelle⁴⁾ et a été employé fraîchement distillé. 2) Iodure de diiodobis(éthylènediamine)cobalt(III), $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{I}$. Environ 10 g de poudre de $[\text{CoCO}_3(\text{en})_2]\text{I}$ sont ajoutés, petit à petit, à 15 ml d'acide iodhydrique concentré en isolant de l'air par une couche d'éther de pétrole. Le sel de complexe obtenu est un solide brun-rouge. On l'a purifié par recristallisation dans l'alcool méthylique et ensuite séché à l'air. Rendement 10 g.

Trouvé: Co, 10.34; I, 66.94; C, 8.40; H, 2.94; N, 9.73%. Calculé: Co, 10.53; I, 68.00; C, 8.58; H, 2.88; N, 10.01%.

Ce composé est soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone et le dioxane en donnant une solution brun-rouge, par contre il est insoluble dans l'hexane et le

1) M. Linhard et M. Weigel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **266**, 49 (1951), 271, 101 (1952).

2) G. Spacu et P. Spacu, *Bl. Soc. Stiinte Cluj*, **7**, 369 (1933).

3) A. Werner et J. Papipart, *Lieb. Ann.*, **386**, 74 (1912).

4) "Inorganic Syntheses." Vol. 1. p. 158.

dichlorométhane. 3) Perchlorate de diiodobis(éthylénediamine)cobalt(III), $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$. A une solution d'iodure de diiodobis(éthylénediamine)cobalt(III) dans l'alcool méthylique on ajoute du perchlorate de sodium en solution dans l'alcool méthylique et en léger excès par rapport à l'iodure. On obtient un précipité brun-rouge. On filtre et lave à l'alcool méthylique, puis on séche à l'air.

Trouvé: Co, 11.00; I, 49.63; C, 9.25; H, 3.19; N, 10.81%. Calculé: Co, 11.07; I, 47.67; C, 9.02; H, 3.03; N, 10.52%.

La composé obtenu est une poudre brun-rouge, insoluble dans l'alcool méthylique et l'éther. 4) Nitrate de diiodobis(éthylénediamine)cobalt(III), $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{NO}_3$. L'iodure de diiodobis(éthylénediamine)cobalt(III) a été dissous dans l'alcool méthylique; sur la solution ainsi obtenue on verse du nitrate d'ammonium en solution dans CH_3OH et en léger excès par rapport à l'iodure. On filtre et lave le précipité avec de l'alcool méthylique, puis on séche à l'air.

Trouvé: Co, 11.55; I, 50.94; C, 9.40; H, 3.15; N, 13.58%. Calculé: Co, 11.10; I, 51.28; C, 9.71; H, 3.25; N, 14.15%.

Poudre brun-rouge, insoluble dans l'alcool méthylique et l'éther.

Analyse. 1) Cobalt: On a dosé le cobalt sous forme de sulfate par l' α -nitroso- β -naphthol. Le sulfate de cobalt est obtenu en fondant un mélange constitué par le complexe lui-même et l'hydrogénosulfate de potassium.

2) Iode: On aquotise le complexe en procédant à sa dissolution à chaud dans une solution de NH_3 diluée. On ajoute de l'acide sulfurique et on oxyde par le nitrite de sodium. On extrait l'iode par le tétrachlorure de carbone et on fait alors l'analyse colorimétrique.

Les Spectres d'Absorption. Nous avons enregistré les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et dans le visible des différents complexes en solution dans l'alcool méthylique ou à l'état solide avec un spectrophotomètre du type HITACHI EPS2A et un appareil annexe pour mesurer la réflexion diffuse. Les cuves de quartz ont une épaisseur de 1 cm. Les échantillons solides que nous avons utilisés ont été, tout d'abord, pulvérisés et nous en avons déterminé le pourvoir réflecteur diffuse (R_d) en prenant la magnésie comme étalon. Les valeurs de $f(R_d)$ qui sont en rapport direct avec ϵ peuvent être calculées par l'expression de Kubelka-Munk pour obtenir la courbe $\log f(R_d)$.⁵⁾ Nous avons également déterminé les spectres d'absorption infrarouge avec un appareil JASCO (Japan Spectroscopic Co., Ltd) DS 402 G en adoptant la méthode Nujol-Mull.

Résultats et Discussion

Dans les spectres d'absorption visible du $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{I}$ en solution dans l'alcool méthylique, les positions et les configurations des bandes du champ des coordinats coïncident presque parfaitement dans la région comprise entre 12000 cm^{-1} et 20000 cm^{-1} avec les spectres d'absorption à l'état solide des composés $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{I}$, $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$ et $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]\text{NO}_3$. Nous avons donc réussi à observer en solution le spectre d'absorption du complexe sans décomposition. Dans la figure 1, nous avons représenté pour la région comprise entre 12000 cm^{-1} et 22000 cm^{-1} les spectres d'absorption du complexe $[\text{CoI}_2(\text{en})_2]^+$ en solution et également ceux des composés *trans*- $[\text{CoX}_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$ (avec $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)¹⁾ afin de pouvoir les comparer. Les données ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.

En ce qui concerne les spectres d'absorption de

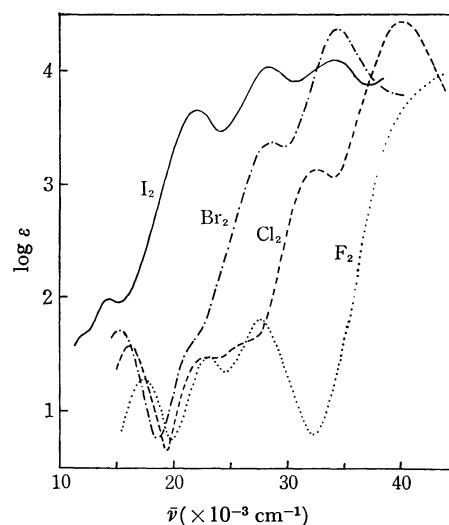


Fig. 1. Spectres d'absorption de $[\text{CoX}_2(\text{en})_2]^+$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

TABLEAU 1. MAXIMA DES BANDES D'ABSORPTION (cm^{-1}) ET COEFFICIENT D'EXTINCTION MOLAIRE ($\log \epsilon$)

<i>trans</i> - $[\text{CoX}_2(\text{en})_2]^+$	Ia	Ib	II	III	IV	V
$\text{X}=\text{F}$	17200 (1.35)	22620 (1.49)	27600 (1.67)			
$\text{X}=\text{Cl}$	16120 (1.61)	22490 (1.46)	25920 (1.49)	32500 (3.12)	40270 (4.43)	
$\text{X}=\text{Br}$	15210 (1.73)	21680 (1.49)		28100 (3.35)	34600 (4.34)	
$\text{X}=\text{I}$	14000 (2.01)			21700 (3.68)	28600 (4.02)	33900 (4.17)

$[\text{CoI}_2(\text{en})_2]^+$ nous avons trouvé une bande interdite par spin, une bande permise par spin et trois bandes de transfert de charges. Les bandes de champ de coordinat Ib et II ont été couvertes par les bandes de transfert de charges III et IV. Nous n'avons pas pu aboutir à un résultat précis du fait que la bande d'absorption III empiète sur la bande d'absorption Ia; le maximum de la bande Ia s'est déplacé vers les plus fortes longueurs d'ondes et son coefficient d'extinction molaire augmente; ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus dans les cas du dibromo, dichloro et difluoro-complexe. Le déplacement de la bande Ia vers les longueurs d'ondes élevées et l'augmentation de l'extinction molaire se font suivant l'ordre F, Cl, Br, I. Les positions du maximum de la bande d'absorption III, du dichloro, dibromo et diiodocomplexe sont déplacées vers les plus fortes longueurs d'ondes; les coefficients d'extinctions molaires augmentent suivant l'ordre précédent. La bande d'absorption IV se déplace dans le même sens que les bandes précédents, mais par contre son coefficient d'extinction molaire évolue en sens inverse. Nous avons observé une bande d'absorption V uniquement dans le cas du diiodocomplexe.

Les spectres d'absorption du *cis*- $[\text{CoX}_2(\text{en})_2]^+$ (où $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) mesurés par Linhard et son collaborateur¹⁾ montrent que les bandes d'absorption correspondantes à III et IV sont très plates et tout à fait différentes avec des bandes III et IV observées dans le complexe *trans*-

5) P. Kubelka et F. Munk, *Z. Tech. Physik.*, **12**, 593 (1931).

TABLEAU 2. MAXIMA DES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE
(cm⁻¹) DE *trans*-[CoX₂(en)₂]X

X=Cl	585	555	513	473
X=Br	580, 575	554	507	470
X=I	570	544	497	460

[CoX₂(en)₂]⁺ (où X=Cl, Br).

De ces faits nous avons conclu que les composés que nous avons préparés sont du type *trans*.

Nous avons étudié également le spectre d'absorption infrarouge dans la région comprise entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Nous avons remarqué entre 4000 cm⁻¹ et

600 cm⁻¹ les diverses bandes d'absorption à haut coefficient d'extinction molaire qui correspondent aux bandes d'absorption de l'éthylénediamine dans le complexe *trans*-[CoX₂(en)₂]X (où X=Cl, Br).⁶⁾ Nous avons trouvé les bandes d'absorption des liaisons Co-N et de la déformation de l'anneau du chélate entre 600 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (le tableau 2). Les position des bandes ainsi que leur déplacement vers les longueurs d'ondes élevées sont en bon accord avec les résultats de Hughes et collaborateurs.⁶⁾

6) M. N. Hughes et W. R. McWhinnie, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1659 (1960).