

Sur les Préparations des Complexes Métalliques. I. Les Préparations de Triacetatotriamminechrome(III)

Par Masayoshi NAKAHARA

(Reçu le 22 Août, 1961)

Jusq'ici les complexes non-électrolytes du chrome(III) étaient assez connus, et on savait bien que le trisglycinatochrome(III) et de trispicolinatochrome(III) pouvaient être facilement préparés, mais les complexes non-chelates qui en sont des homotypes n'étaient pas encore obtenus; aussi avons-nous examiné la formation du triacetatotriamminechrome(III) et du triacetatotripyridinechrome(III), et trouvant possibles leur préparations, nous les avons préparés en les comparant avec leur complexes non-chelates qui leur sont très analogues.

Expériences

Préparations.—1) Diperoxotriamminechrome(III), $[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]$. — Hofmann et al.¹⁾, Riesenfeld²⁾, Werner³⁾ ou Bhatnager et al.⁴⁾ les ont déjà préparés; nous avons vu que la manière suivante est la plus simple et la plus profitable. 20 g. d'oxyde de chrome(VI), dissous dans 40 ml. d'eau, ont été ajoutés à 200 ml. de solution faite en diluant 70

ml. de solution concentré d'ammoniaque (28%). Cette solution jaune a été bien refroidie par le mélange réfrigérant et laissée telle quelle jusqu'à ce que la glace cristallise sur la paroi du bêcher. Ensuite on y a fait tomber goutte à goutte 40 ml. d'eau oxygénée. Il faut continuer à la refroidir par le mélange réfrigérant pour maintenir la température de la solution au-dessous de -5°C . On a laissé telle quelle toute une heure la solution brunsombre ainsi obtenue en la refroidissant par le mélange réfrigérant. Alors des quantités considérables de dichromate d'ammonium se sont cristallisés, mais, sans en tenir compte, la solution brunsombre a été chauffée jusqu'à 50°C ; nous avons vu s'échapper grande quantité d'oxygène; 10 min. après ce dégagement la solution a été chauffée, puis filtrée; le filtrat a été refroidi par le mélange réfrigérant jusqu'à 0°C , et laissé tel quel, toute la nuit, dans le réfrigérateur. Les cristaux menus, bruns ont été bien lavés à l'éthanol (95%), puis lavés à l'éthanol absolu et l'éther et aspirés, et conservés dans un dessicateur contenant de la potasse.

Rendement: 3,5~4,0 g.

2) Trichlorotriamminechrome(III), $[CrCl_3(NH_3)_3]$. — Nous avons fait la préparation selon la méthode de Werner⁵⁾.

1) K. A. Hofmann et H. Hiendlmaier, *Ber.*, **38**, 3059 (1905).

2) E. H. Riesenfeld, *ibid.*, **38**, 4068 (1905).

3) A. Werner, *ibid.*, **43**, 2286 (1910).

4) S. S. Bhatnager et al., *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1432.

5) A. Werner, *Ber.*, **43**, 2290 (1910).

3) *Trichlorotripyridinechrome(III)*, $[CrCl_3(NC_5H_5)_3]$.—Il a été préparé par Pfeiffer^{6,7)}; si nous pouvons nous procurer le chlorure de chrome(III) anhydre, il sera plus facile de nous en servir. Nous avons su qu'il était très difficile de produire ce composé en grande quantité si nous nous servions du chlorure de dichlorotetraquochrome(III) dihydraté.

4) *Triacetatotriamminechrome(III)*, $[Cr(OCOCH_3)_3(NH_3)_3]$.—2,5 g. de trichlorotriamminechrome(III) ont été suspendus dans 50 ml. d'éthanol soigneusement desséché; ensuite il a été ajouté 1 g. d'acétate d'argent purifié et soigneusement séché. Ce mélange a été doucement chauffé au bain-marie, dans un flacon muni d'un réfrigérant à reflux; dans ce cas, s'il y entre de l'eau, quelque peu que ce soit, l'hydrolyse peut avoir lieu, et la récolte peut être extrêmement réduite. La solution, chauffée pendant quelques temps, a été filtrée avant qu'elle ne devienne froide; le filtrat a été refroidi. Les cristaux rouge-violacés ainsi précipités ont été recristallisés par l'éthanol, lavés avec un peu d'éthanol et d'éther, puis séchés à l'air.

Rendement: 2 g.

Calculé: Cr, 18,56; NH₃, 18,23. Trouvé: Cr, 18,92; NH₃, 18,10%.

Cristaux rouge-violacés en forme d'écaillles minces. Quand on les cristallise lentement on obtient des cristaux presque violet noirâtre. Solubles dans l'eau, l'éthanol, l'acide acétique recristallisables. En la solution aqueuse, facilement hydrolysables.

5) *Triacetatotripyridinechrome(III)*, $[Cr(OCOCH_3)_3(NC_5H_5)_3]$.—1 g. de trichlorotripyridinechrome(III) a été dissous dans 20 ml. de pyridine bien sèche; 2 g. d'acétate d'argent y ont été ajoutés, et le tout a été chauffé sur bain d'huile et dans un flacon muni d'un réfrigérant à reflux. Suffisamment chauffé, on a filtré avant refroidissement, puis refroidi. La solution rouge-violacée ainsi obtenue a été mise dans le dessicateur sous vide avec de l'acide sulfurique concentré. Des cristaux violets noirâtres ont été obtenus. Ils ont été recristallisés par une petite quantité d'éthanol.

Rendement: 0,5 g.

Calculé: Cr, 11,11. Trouvé: Cr, 10,74%.

Cristaux violets noirâtres en forme d'écaillles minces. Insolubles dans l'eau. Solubles dans l'éthanol, la pyridine.

6) *Triglycinatochrome(III)*, $[Cr(NH_2CH_2COO)_3 \cdot 3H_2O]$.—Nous l'avons préparé selon la méthode de Ley et al.⁸⁾ On peut se servir de sel de chloropentamminechrome(III) au lieu du chlorure de dichlorotetraquochrome(III) dihydraté, comme le

disaient Ley et al., mais nous avons constaté qu'on pouvait le préparer aussi bien en se servant du sel d'aquopentamminechrome(III), du sel de rhodochrome ou du sel d'erythrochrome.

7) *Trispicolinatochrome(III)*, $[Cr(NC_5H_4COO)_3 \cdot H_2O]$.—Nous avons fait la préparation suivante selon méthode de Ley et al.⁹⁾.

Les Spectres d'Absorption.—Les spectres d'absorption du triacetatotriamminechrome(III) et du triacetatotripyridinechrome(III), préparés à nouveau, ont été mesurés; ceux du triglycinatochrome(III) et du trispicolinatochrome(III), qui avaient déjà été préparés, mais dont les spectres d'absorption n'avaient pas encore été mesurés, ont été aussi mesurés. Les spectres d'absorption de l'acétato-complexe obtenus à nouveau, ont été mesurés dans l'éthanol ou la pyridine, parce qu'il était impossible de les mesurer dans la solution aqueuse à cause de l'aquotisation trop rapide. Ensuite les spectres d'absorption des deux chelates susdits ont été mesurés avec la solution d'acide perchlorique à 60%; nous les avons mesurés en nous servant d'une cellule de quartz de 1,0 cm. et de Marque Hitachi EPU Spectrophotomètre photoélectrique. L'éthanol a été purifié selon la méthode de Danner et al.¹⁰⁾; on l'a fait bouillir avec de l'azotate d'argent on l'a distillé et fait bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, puis distillé, enfin l'a désséché suffisamment par l'oxyde de calcium et distillé. La pyridine a été transformée en oxalate,

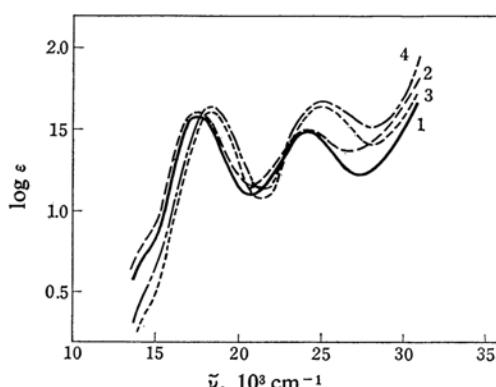


Fig. 1. Spectres d'absorption de:
 (1) $[Cr(OCOCH_3)_3(NH_3)_3]$
 (2) $[Cr(OCOCH_3)_3(NC_5H_5)_3]$
 (3) $[Cr(OCOCH_2NH_2)_3]$
 (4) $[Cr(OCOC_5H_4N)_3]$

TABLEAU I. MAXIMA DES BANDES D'ABSORPTION ($\tilde{\nu}$: 10^3 cm^{-1}) ET COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRE (ϵ)

Complexe	La première		La deuxième		$\tilde{\nu}$
	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	
$[Cr(OCOCH_3)_3(NH_3)_3]$	17,7	380	24,0	300	14,5
$[Cr(OCOCH_3)_3(NC_5H_5)_3]$	17,8	410	24,0	300	14,5
$[Cr(OCOCH_2NH_2)_3]$	18,4	400	25,0	450	14,0
$[Cr(OCOC_5H_4N)_3]$	18,4	420	25,0	470	14,5

6) P. Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.*, **24**, 278 (1900).

7) P. Pfeiffer, *ibid.*, **55**, 97 (1907).

8) H. Ley et K. Eicken, *Ber.*, **45**, 377 (1912).

9) H. Ley et K. Eicken, *ibid.*, **50**, 1132 (1917).

10) P. S. Danner et J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2824 (1922).

puis décomposée par l'alcali, distillée, sèchée suffisamment par l'oxyde de baryum et distillée¹¹⁾. L'acide perchlorique était de qualité spéciale du commerce.

Les résultats sont donnés dans la Fig. 1 et le Tableau I.

Résultats et Discussion

Si l'on regarde les quatre courbes d'absorption montrées dans la Fig. 1, on s'apercevra que leurs formes se ressemblent beaucoup nous avons trouvé, quant au triacetatotriamminechrome(III) et au triacetatotripyridinechrome(III), que les places de la première et de la deuxième bande d'absorption coïncident presque, ainsi que la valeur du coefficient d'extinction molaire. Seulement, quant au triacetatotripyridinechrome(III), l'augmentation du coefficient d'extinction est remarquable vers 28000 cm^{-1} , dans la région des faibles longueurs d'onde; peut-être est-ce à cause du pied de la bande d'absorption spéciale de la pyridine. Quant au trisglycinatochrome(III) et au trispicolinatochrome(III), nous avons trouvé, de même, que la première et la deuxième bande d'absorption coïncident presque, et que leur coefficient d'extinction sont à peu près égaux; quant au trispicolinatochrome(III), l'augmentation du coefficient d'extinction est plus importante autour de 28000 cm^{-1} que pour le trisglycinatochrome(III); ce serait à cause de la bande d'absorption spéciale du noyau de la pyridine de même que pour les acetato-complexes. Ce qui est le plus intéressant—on peut le trouver dans chaque courbe—c'est une petite bande d'absorption autour de 14500 cm^{-1} ; nous l'avons classée comme étant celle qui est appelée communément absorption linéaire du chrome¹²⁾.

Or l'absorption donnée par deux espèces d'acetato-complexes et celle produite par les complexes chélatisés coïncidaient relativement bien entre eux, mais les acetato-complexes et les complexes chélatisés nous montrent une absorption assez différente excepté l'absorption linéaire; la première et la deuxième bande d'absorption changent vers les faibles nombres d'onde $700\sim 1000\text{ cm}^{-1}$. Il semble que l'on ait un grand effet pareil en montrant la différence de structure qui existe entre ces deux matières, mais on n'a pas besoin de tenir compte de ce phénomène qui est l'effet du solvant. Cet effet du solvant sur l'absorption des complexes est présenté dans un mémoire donné par Nakamoto et al.¹³⁾ et par nos résultats expérimentaux¹⁴⁾. On doit penser au changement de la bande d'absorption, suscité par un solvant

polaire. On sait bien que la transposition de la première et la deuxième bande d'absorption des complexes chélatisés apparaît toujours comme étant celle qui se fait vers les courtes longueurs d'onde, à cause de l'effet stabilisateur venant de la chélatisation.

L'absorption linéaire du chrome se trouvant autour de 14500 cm^{-1} ne bouge pas et elle ne subit presque pas l'effet du solvant. Les faits déjà expliqués prouvent avec les effets d'absorption indiqués que l'on peut considérer ces bandes comme étant celles qui sont dues aux complexes homotypes.

Shimura¹⁵⁾ a fait la mesure et la distinction entre les spectres d'absorption de deux isomères (cis-cis- et cis-trans-complexe) du trisglycinato-cobalt(III), et Yamatera¹⁶⁾ a déjà donné une thèse sur la séparation de la première bande des complexes de type $[\text{CoX}_3\text{Y}_3]$. On a constaté que la séparation de cette première bande d'absorption des complexes non-éléctrolytes se produit à cause de la structure cis-trans. La différence entre la première bande d'absorption des complexes cis-cis et cis-trans est très claire. On peut en conclure facilement que le trisglycinatochrome(III) a la structure cis-cis par analogie avec les complexes du cobalt(III). Il me semble très intéressant, qu'on puisse préparer à la fois les complexes du cobalt(III) cis-cis et cis-trans, alors qu'on ne peut obtenir que les complexes cis-cis du chrome(III), avec les complexes binucléaire di- μ -hydroxo-bis {bisglycinatochrome(III)}. De même, on peut raisonnablement attribuer la forme cis-cis au trispicolinatochrome(III) parce qu'il donne des spectres d'absorption coïncidants presque avec ceux du glycinate-complexe. On peut donc penser que les deux acetato-complexes ayant les spectres d'absorption semblables prennent la structure cis-cis.

Résumé

L'auteur a préparé les deux nouveaux complexes: triacetatotriamminechrome(III) et triacetatotripyridinechrome(III). Il a mesuré les spectres d'absorption de ces deux complexes et il en a conclu que ces complexes obtenus ont tous les deux la structure cis-cis, présentant une coïncidence de spectres d'absorption avec ceux des complexes de genre analogue.

L'auteur exprime ses remerciements sincères à Monsieur le Professeur Taku Uemura pour

11) E. L. Whitford, *ibid.*, **47**, 2934 (1925).

12) C. Joos et H. Schnetzler, *Z. phys. Chem.*, **B20**, 1 (1933).

13) K. Nakamoto, M. Kobayashi et R. Tsuchida, *J. Chem. Phys.*, **22**, 957 (1954).

14) Inédit. Dans l'acétone, les spectres d'absorption du complexe trichlorotripyridinechrome(III), qui est l'homotype, sont à 16100 cm^{-1} pour la première bande d'absorption, à 21750 cm^{-1} pour la deuxième, mais dans l'acide perchlorique (60%) à 16800 cm^{-1} pour la première, à 23100 cm^{-1} pour la deuxième.

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

16) H. Yamatera, *ibid.*, **31**, 95 (1958).

l'intérêt qu'il a porté à ce travail en lui donnant des conseils utiles. 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 Science
Rikkyo Université
Ikebukuro, Tokio*