

SUR LES COMPLEXES DE L'IRIDIUM TÉTRAVALENT ET DE L'IRIDIUM TRIVALENT AVEC LE BROMURE D'ÉTAIN (II)

ÉTUDE CHROMATOGRAPHIQUE

G. BAGLIANO

Laboratorio di Cromatografia del C.N.R., Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Roma (Italie)
(Reçu le 9 avril 1964)

Les complexes colorés obtenus en faisant réagir le bromure ou le chlorure d'étain (II) avec Pt, Pd, Rh, Os, Ru et Ir ont fait l'objet de plusieurs études et récemment on a proposé une configuration de ces complexes où l'étain était directement lié au métal central¹.

Utilisant la technique de la chromatographie sur papier LEDERER ET SHUKLA² ont montré que la plupart de ces éléments, dans une solution de HBr, réagissaient avec l'étain bivalent en formant un complexe unique; l'iridium faisait exception donnant, dans les mêmes conditions, un ensemble de complexes séparables chromatographiquement.

Cette observation est en contradiction avec les conclusions des travaux de BERMAN ET MCBRYDE³ et de PANTANI ET PICCARDI⁴ qui ont eu pour objet la mise au point d'une méthode spectrophotométrique de détermination quantitative de l'iridium.

De là, l'intérêt que peut représenter une étude un plus peu détaillée de la réaction qui a lieu dans une solution de HBr entre l'iridium et le bromure d'étain (II). C'est dans ce but que nous avons entrepris ce travail. Nous avons utilisé dans notre recherche la chromatographie par adsorption sur papier, la spectrophotométrie et l'électrochromatographie. Des essais chromatographiques préliminaires confirment les résultats de LEDERER ET SHUKLA², et montrent que le comportement de l'iridium-(IV) est indépendant des produits commerciaux utilisés, tels que H_2IrCl_6 , $(NH_4)_2IrCl_6$ et Na_2IrCl_6 ; l'Ir (III), produit commercial K_3IrCl_6 , dans les mêmes conditions, diffère de l'Ir (IV) uniquement par l'absence d'une tâche lente rosâtre. Cependant, les spectres d'absorption de solutions fait avec de l'Ir (III) et de l'Ir (IV), réalisés avec des solutions très diluées, présentent la même forme avec des pics aux mêmes longueurs d'onde. De plus, les produits de la réaction sont considérablement influencés par le rapport Ir/Sn, par la durée du chauffage à 100° ainsi que par le vieillissement à température ambiante.

ÉTUDE CHROMATOGRAPHIQUE

(1) *Partie expérimentale*

Nous avons utilisé le papier Whatman No. 3 MM et le développement à été fait dans des récipients en verre (25 cm × 14 cm de diamètre) soigneusement fermés; nous avons employé la technique de la chromatographie ascendante utilisant comme

éluant une solution de SnBr_2 en HBr préparée en dissolvant 50 g de Sn dans 500 ml de HBr conc. (48 %, $d = 1.49$) et en diluant le tout à 1 l. Nous avons ainsi obtenu une solution 0.42 M en Sn(II) et 4.47 M en Br^- .

(2) Résultats

En mélangeant l'Ir avec un excès de SnBr_2 en HBr et en chauffant au bain-marie durant quelques minutes, on obtient par chromatographie une tache rosâtre ($R_F = 0.16$) spécifique à l'Ir(IV), se formant également à froid, et trois autres taches, communes à l'Ir(III) et (IV): une tache jaune citron ($R_F \approx 0.87$), et deux taches d'un jaune canari foncé ayant respectivement des R_F d'environ 0.57 et 0.23 (Fig. 1).

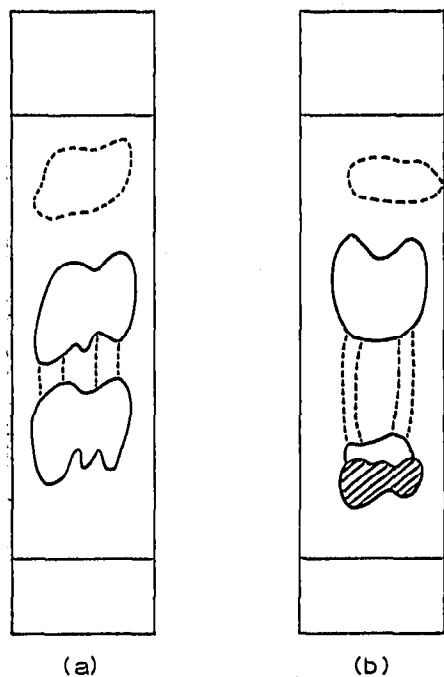


Fig. 1. Chromatogrammes de solutions contenant de l'Ir avec un excès de Sn(II,) chauffées durant 5 min au bain-marie bouillant (essais préliminaires). (a) solution contenant de l'Ir(III); (b) solution contenant de l'Ir(IV).

Cependant ces taches ont une intensité variable et peuvent même disparaître selon les conditions d'expérience. Nous avons étudié trois facteurs qui ont une influence sensible sur cet équilibre: le rapport Ir/Sn, la durée du chauffage et le vieillissement à température ambiante.

Effet du rapport Ir/Sn et de la durée du chauffage. Nous avons préparé des solutions bromhydriques d'Ir(III) et d'Ir(IV) contenant le Sn(II) suivant des rapports molaires croissants allant de 1:1 jusqu'à 1:84. Nous avons chromatographié ces solutions après 2, 5, 30 et 90 min de chauffage au bain-marie bouillant. Les chromatogrammes ont montré qu'en prolongeant la durée du chauffage et en augmentant la quantité relative de l'étain, la formation de la tache lente jaune canari était favorisée et celle-ci devenait prépondérante après 90 min de chauffage. La tache rapide jaune citron, quels que fussent les rapports Ir/Sn disparaissait toujours après 90 min. Cependant quand le rapport Ir/Sn était supérieur à 1:6, elle disparaissait même après 30 min de chauffage. La tache rapide jaune canari et la tache

lente de teinte rosâtre, indépendamment du rapport Ir/Sn, diminuaient d'intensité en prolongeant le chauffage mais persistaient après 90 min (Figs. 2 et 3).

Effet du vieillissement à température ambiante. L'étude de ce facteur a été faite dans un cas, avec des solutions chauffées après avoir été laissées pendant 2 jours à température ambiante, et dans un autre cas, avec des solutions qui avaient été chauffées durant 90 min immédiatement après leur préparation.

Dans le 1^{er} cas, les chromatogrammes ont montré la persistance de la tâche jaune citron après 90 min de chauffage, indépendamment du rapport Ir/Sn, et l'absence totale de la tâche lente jaune canari (Figs. 4 et 5).

Dans le 2^{ème} cas nous avons vu qu'en général la tâche lente jaune canari perdait d'intensité au profit de la tâche rapide de même couleur; ces deux tâches apparaissaient très souvent reliées par des comètes et parfois elles se confondaient en une seule grande tâche. Au bout d'un certain temps, il ne restait que 2 tâches, l'une rapide jaune canari, et l'autre lente de teinte rosâtre. Cependant le temps durant lequel s'accomplit ce processus varie considérablement. En effet les solutions employées au cours de nos essais préliminaires ont révélé la persistance de la tâche lente jaune canari même après 72 jours, sa disparition n'advenant qu'au bout de 76 jours; tandis que d'autres solutions, contenant à peu près le même rapport Ir/Sn, ont montré la disparition de la tâche jaune déjà au bout de 10 jours (Figs. 6 et 7).

Enfin en développant avec un éluant vieilli, nous avons remarqué l'apparition d'une nouvelle tâche marron brunâtre (R_F 0.76) qui est probablement un produit d'oxydation, et, pour la première fois, l'absence de la tâche rosâtre (Fig. 8).

Les résultats de cette étude chromatographique ne donnent qu'une idée approximative du mécanisme de la réaction; cependant il est clair qu'il se forme une série de complexes instables, en équilibre entre eux. Cette instabilité empêche leur isolement par élution des chromatogrammes.

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

(1) *Partie expérimentale*

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur DK₂, deux cellules de quartz de 1 cm de largeur, préalablement étalonnées, et nous avons préparé une solution 0.1 M en Sn (II) et 4.30 M en HBr contenant 6 μg d'Ir/ml, semblable à celle employée par PANTANI ET PICCARDI⁴.

(2) *Résultats*

Les solutions d'Ir(III) et d'Ir(IV) chauffées durant 2 min ont présenté un maximum d'absorption à 400 m μ , mais après 90 min de chauffage ces spectres ont changé de forme et le pic s'est déplacé à 370 m μ . Des solutions préalablement chauffées durant 90 min et laissées vieillir, ont donné après deux jours, des spectres modifiés avec un pic à 380 m μ (Fig. 9).

En confrontant les résultats obtenus chromatographiquement avec ceux obtenus spectrophotométriquement, il semble probable que le spectre fait après 2 min de chauffage, identique à celui obtenu par PANTANI ET PICCARDI⁴, correspond à la tâche rapide jaune citron. De même celui ayant un seul pic à 370 m μ correspondrait à la tâche lente jaune canari et celui indiquant un maximum d'adsorption à 380 m μ , à la tâche rapide jaune canari. Pour la tâche rose, qui ne trouve pas son correspondant

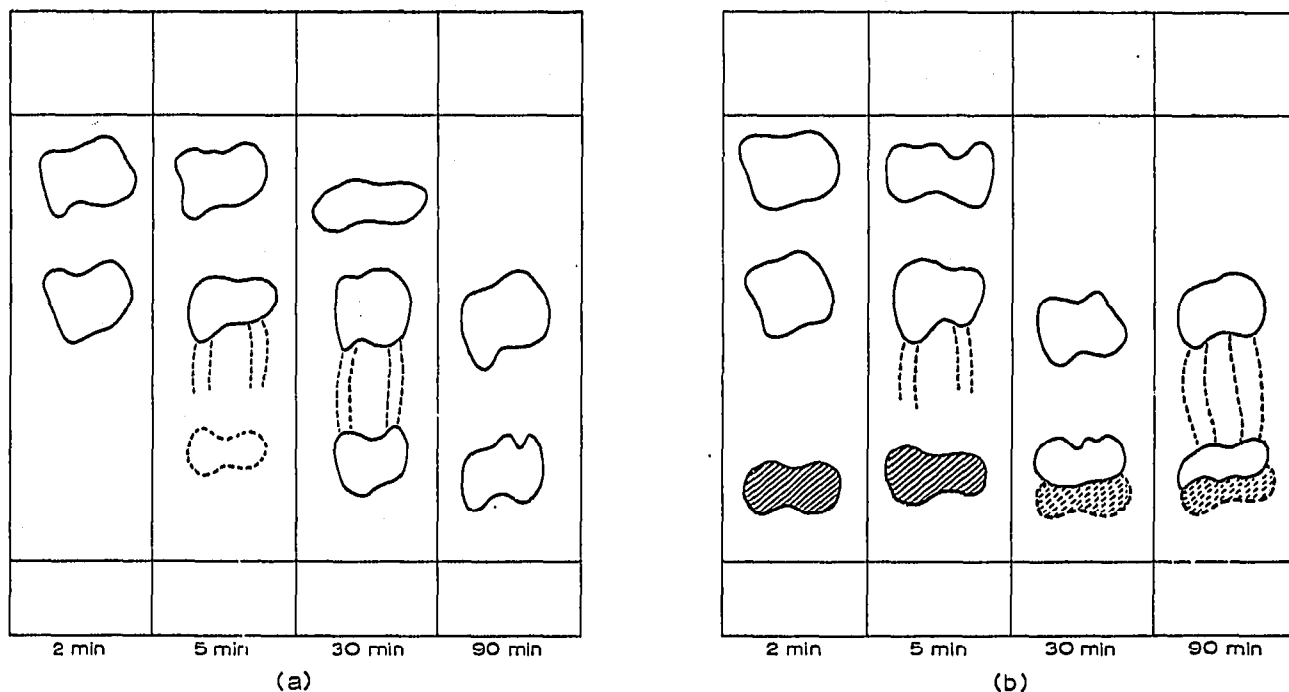


Fig. 2. Chromatogrammes de solutions chauffées au bain-marie bouillant durant 2, 5, 30 et 90 min. (a) Ir(III)/Sn(II) = 1:5 (rapport molaire); (b) Ir(IV)/Sn(II) = 1:5 (rapport molaire).

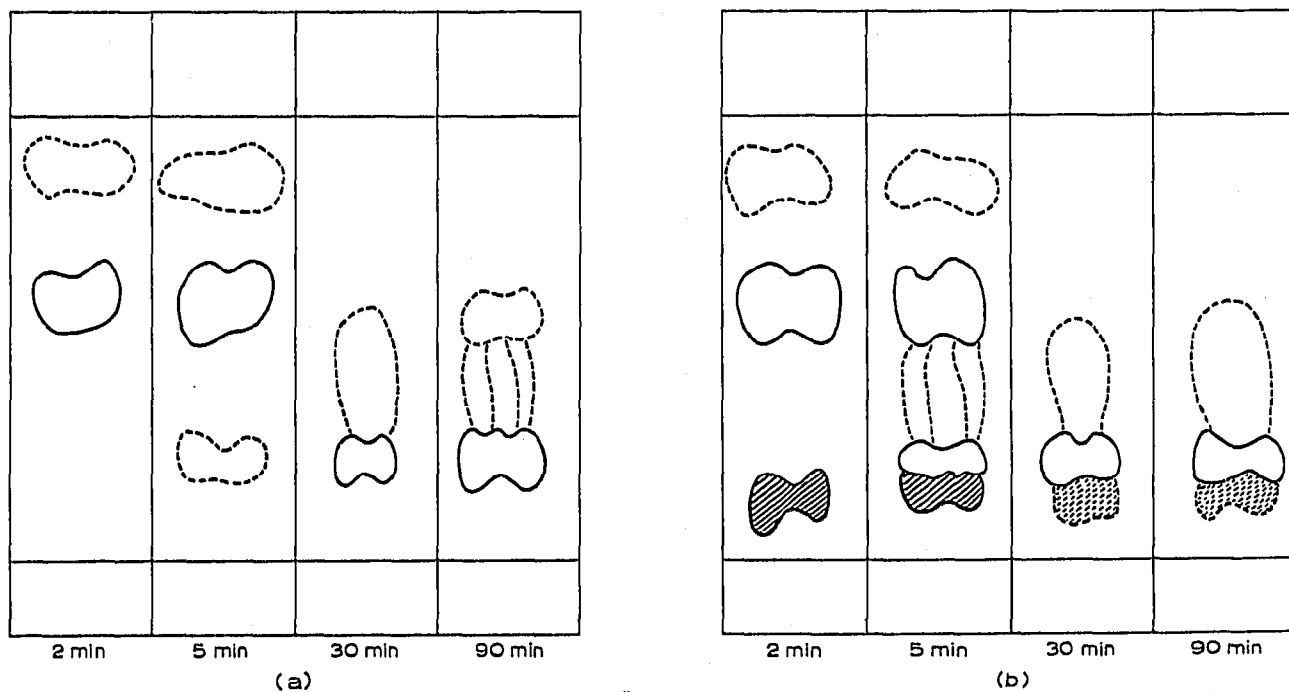


Fig. 3. Chromatogrammes de solutions chauffées au bain-marie bouillant durant 2, 5, 30 et 90 min. (a) Ir(III)/Sn(II) = 1:30 (rapport molaire); (b) Ir(IV)/Sn(II) = 1:30 (rapport molaire).

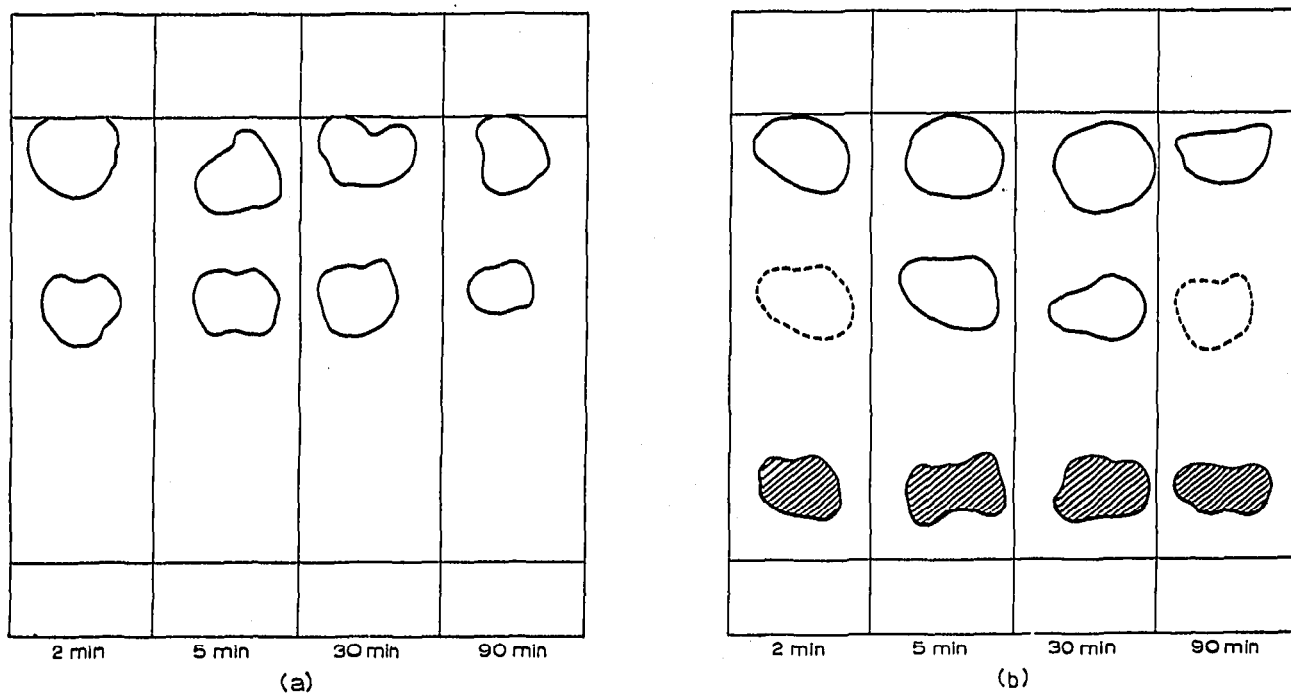


Fig. 4. Chromatogrammes de solutions laissées à température ambiante pendant 2 jours et chauffées ensuite durant 2, 5, 30 et 90 min. (a) Ir(III)/Sn(II) = 1:5 (rapport molaire); (b) Ir(IV)/Sn(II) = 1:5 (rapport molaire).

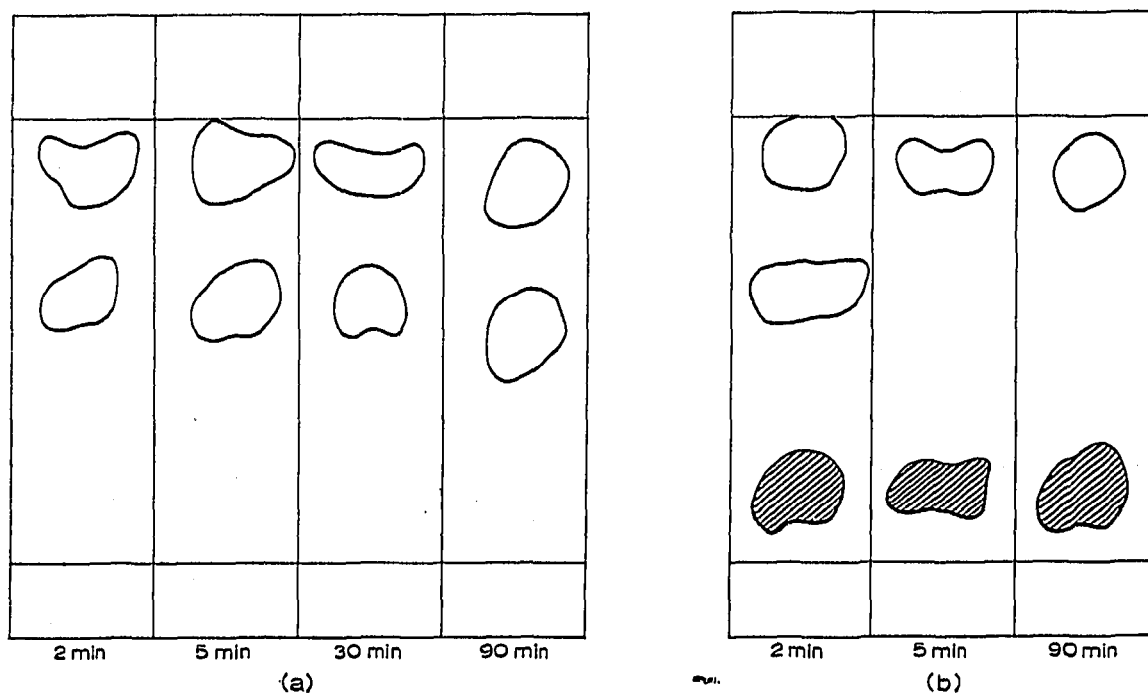


Fig. 5. Chromatogrammes de solutions laissées à température ambiante pendant 2 jours et ensuite chauffées. (a) Ir(III)/Sn(II) = 1:17, chauffage effectué durant 2, 5, 30 et 90 min; (b) Ir(IV)/Sn(II) = 1:17, chauffage effectué durant 2, 5 et 90 min.

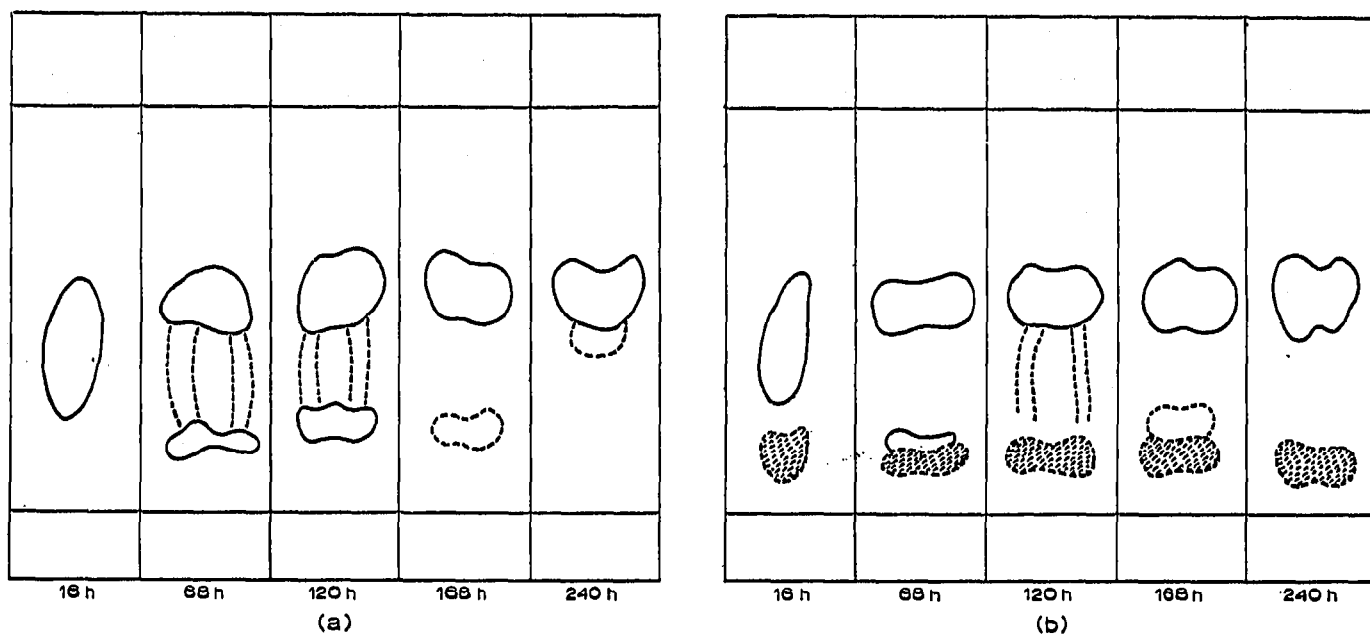


Fig. 6. Solutions chauffées durant 90 min immédiatement après leur préparation; chromatogrammes effectués respectivement après 16 h, 68 h, 120 h, 168 h et 240 h de vieillissement à température ambiante. (a) Ir(III)/Sn(II) = 1 : 30 (rapport molaire); (b) Ir(IV)/Sn(II) = 1 : 30 (rapport molaire).

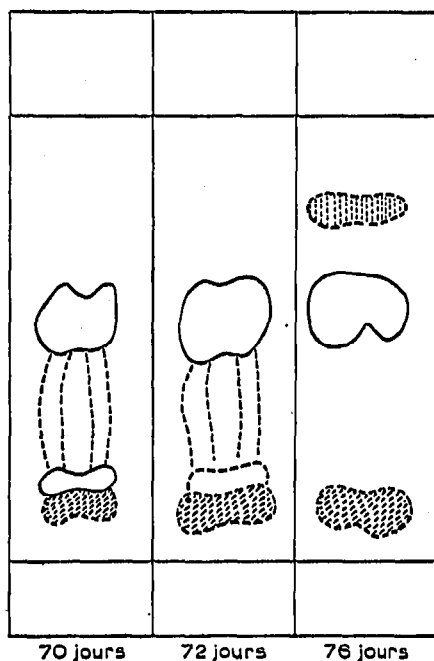


Fig. 7. Une solution contenant de l'Ir(IV) avec un excès de Sn(II); chromatogrammes effectués respectivement après 70 jours, 72 jours et 76 jours de vieillissement à température ambiante.

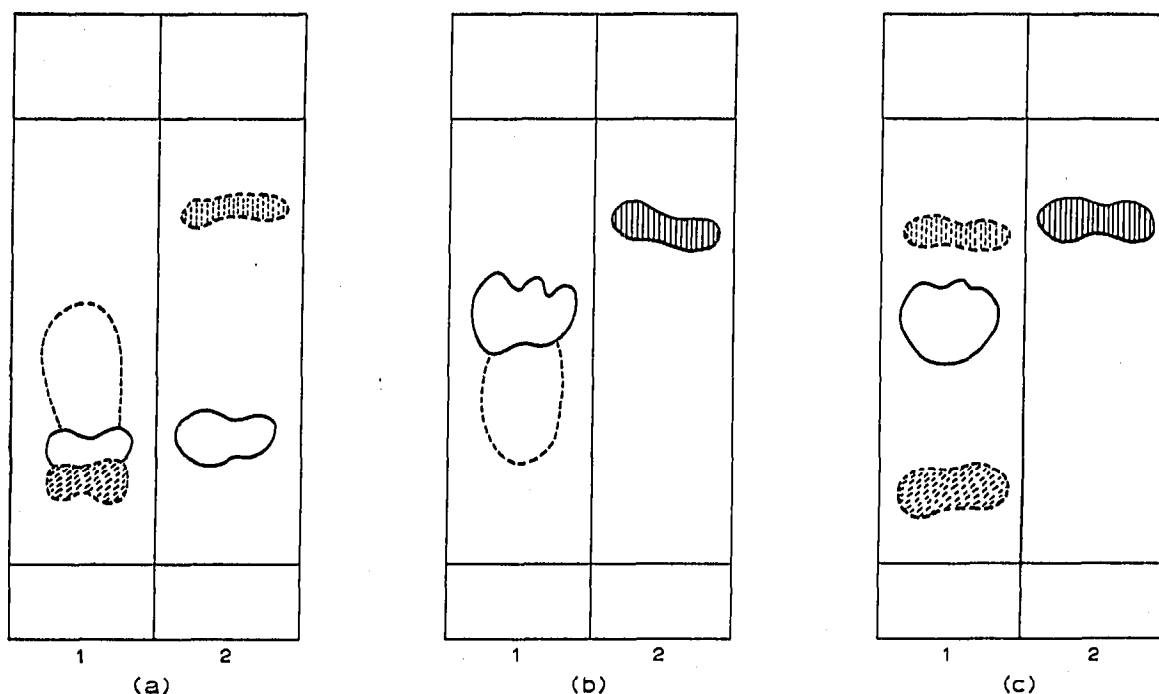


Fig. 8. Conséquences de l'emploi d'un éluant vieilli sur le développement des chromatogrammes de trois solutions différentes. (a) Solution contenant de l'Ir (IV) avec un excès de Sn (II); (1) chromatogramme effectué après 30 min de chauffage en développant avec un éluant frais; (2) chromatogramme obtenu en développant avec un éluant vieilli. (b) Solution contenant l'Ir (III) et le Sn (II) dans un rapport molaire de 1 : 30, chauffage pendant 90 min et vieillissement de 264 h à température ambiante; (1) chromatogramme effectué en utilisant un éluant frais; (2) chromatogramme obtenu avec un éluant vieilli. (c) Solution contenant l'Ir (IV) et le Sn (II) dans un rapport molaire de 1 : 30; conditions d'expériences et exposition des chromatogrammes obtenus identiques au cas (b).

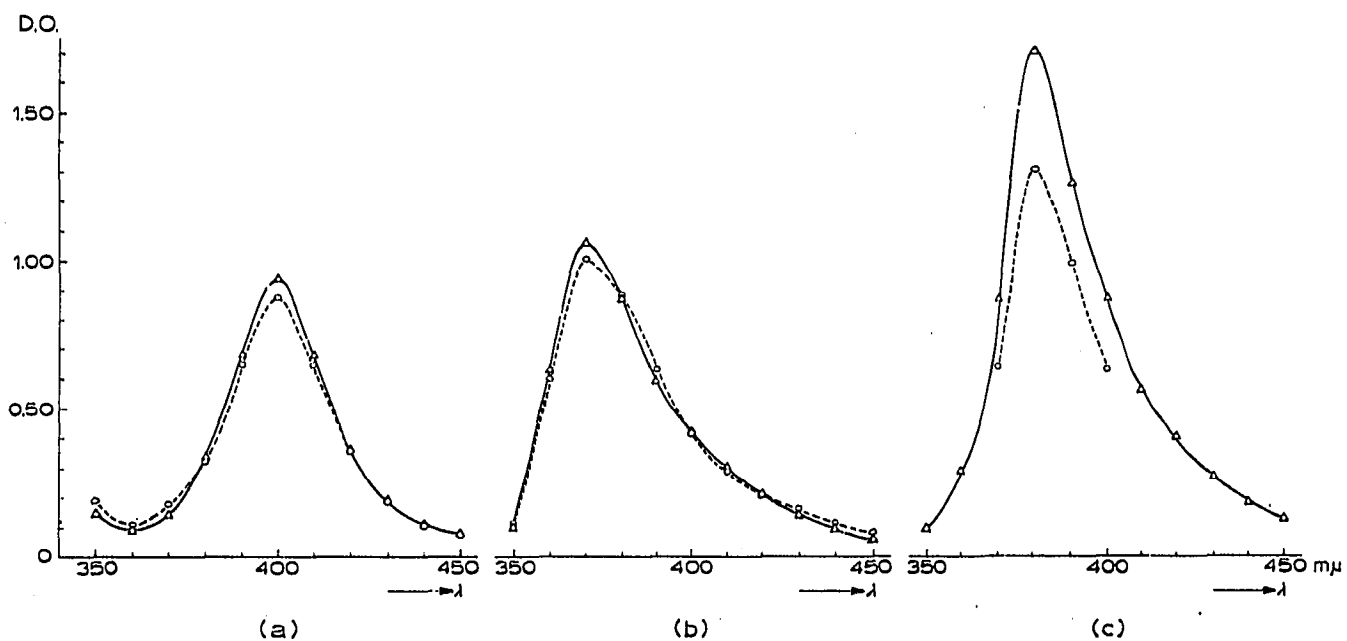


Fig. 9. Spectres des solutions contenant de l'Ir (III) et de l'Ir (IV). (a) Solutions chauffées durant 2 min immédiatement après avoir été préparées. (b) Solutions chauffées durant 90 min immédiatement après avoir été préparées. (c) Les mêmes solutions utilisées pour obtenir la Fig. 9 b ont été laissées vieillir pendant deux jours.

en spectrophotométrie, il faut remarquer que les conditions d'expérience dans l'une et l'autre technique n'étaient pas rigoureusement identiques étant donné que les solutions étudiées spectrophotométriquement étaient nécessairement très peu concentrées en Ir.

ÉTUDE ÉLECTROCHROMATOGRAPHIQUE

(1) *Partie expérimentale*

Nous avons utilisé des bandes de papier Whatman No. 1 qui, tout en ayant les mêmes caractéristiques chromatographiques du papier Whatman No. 3 MM présentent l'avantage, pour une tension électrique donnée, de pouvoir opérer avec une intensité de courant plus basse. D'autre part, les produits de la réaction étant influencés par la température, nous avons placé la bande de papier sur une plaque creuse en cuivre parcourue intérieurement par un courant d'eau. Nous avons utilisé des électrodes de platine et un électrolyte 0.105 M en Sn(II) et 1.1 M en HBr. Le courant a été fait passer pendant 1.30 h sous une tension électrique de 100 V.

(2) *Résultats*

L'étude électrochromatographique a reproduit exactement la séquence des chromatogrammes. Tous les produits de la réaction ont migré vers l'anode. Il s'agit donc de substances anioniques, retardées par adsorption, à mobilités similaires.

CONCLUSIONS

Il semble donc que le composé étudié par BERMAN ET MCBRYDE³ soit, dans des solutions à concentration raisonnable en iridium, un produit intermédiaire; anionique en équilibre instable avec d'autres complexes, eux aussi, anioniques.

L'étain réagissant avec l'Ir peut aussi bien le réduire que le complexer; nous ne pouvons pas, pour le moment, établir lequel des deux phénomènes prévaut et dans quelles conditions; d'autre part, en assumant pour les complexes Ir-Sn une configuration avec un atome d'Ir central entouré d'un ou de plusieurs (jusqu'à six) groupes SnCl_3^- , on ne voit pas comment, le vieillissement à température ambiante, le rapport Ir/Sn, et le prolongement du chauffage, peuvent déterminer l'ordre dans lequel s'opère les substitutions du Cl avec les groupes SnCl_3^- dans les radicaux IrCl_6^{2-} et IrCl_6^{3-} . En d'autres termes il serait intéressant pouvoir isoler ces complexes et en étudier la structure. Des éclaircissements à ce sujet pourront être probablement fournis au terme d'un travail que nous sommes en train d'entreprendre.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier très vivement Mr. M. LEDERER qui nous a proposé ce travail et nous a constamment suivi et éclairé; nous remercions aussi Mme L. OSSICINI pour ses précieux conseils concernant la présentation du travail.

RÉSUMÉ

On a étudié la réaction entre l'Ir et le SnBr_2 dans une solution bromhydrique au moyen de la chromatographie par adsorption sur papier, la spectrophotométrie et l'électrochromatographie.

SUMMARY

A study was made of the reaction between Ir and SnBr₂ in a hydrobromic acid solution, by means of adsorption chromatography on paper, spectrophotometry and paper electrophoresis.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. G. DAVIES, G. W. WILKINSON ET J. F. YOUNG, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1962.
- 2 M. LEDERER ET S. K. SHUKLA, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 353.
- 3 S. S. BERMAN ET W. A. E. MCBRYDE, *Analyst*, 81 (1956) 566.
- 4 F. PANTANI ET G. PICCARDI, *Anal. Chim. Acta*, 22 (1960) 231.

J. Chromatog., 17 (1965) 168-176