

Ref: Chimie physique expérimentale
B. Fossat , C. Lefrou
A. Pauson , C. Ringotaud
Hermann , p 211

4.2.13. Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques et magnétiques de complexes $\text{Co}(\text{halogénure})_2(\text{pyridine})_2$

OBJECTIFS

La mesure du moment magnétique effectif de différents complexes permet d'avoir des renseignements sur leur structure. En outre, l'ajout d'un excès de ligand peut entraîner la formation d'un nouveau complexe.



MATÉRIEL	PRODUITS
<ul style="list-style-type: none"> ■ 1 spectrophotomètre visible ■ 1 balance de Gouy ■ 1 bain de glace ■ 4 filtres verre fritté ■ 4 fioles jaugées de 100 ml ■ 1 fiole jaugée de 50 ml ■ 1 pipette jaugée de 10 ml ■ 1 pipette graduée de 10 ml ■ 4 erlenmeyers de 50 ml ■ 4 erlenmeyers de 20 ml ■ 6 béchers de 25 ml 	<ul style="list-style-type: none"> ■ chlorure de cobalt (II) hexahydraté, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ■ bromure de cobalt (II) hexahydraté, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ■ pyridine (noté Py) ■ 2-hydroxypyridine (noté 2HPy) ■ 4-diméthylaminopyridine (noté 4DMAP) ■ éthanol ■ trichlorométhane ■ tétrachlorométhane
<p>⚠ Le tétrachlorométhane et le trichlorométhane sont des solvants toxiques : il faut les manipuler avec précaution (ne pas inhaler, éviter tout contact avec la peau).</p> <p>⚠ Les pyridines sont des composés toxiques : il faut les manipuler sous hotte avec des gants.</p>	

MODE OPÉRATOIRE

1. Préparation des complexes. — Dans un erlenmeyer de 50 ml, dissoudre 5,95 g de chlorure de cobalt (II) hexahydraté (25 mmol) dans un minimum d'éthanol chaud. Dans un erlenmeyer de 20 ml, préparer une solution de 3,95 g (soit 4 ml) de pyridine (50 mmol) dans 10 ml d'éthanol. Chauffer un peu si la dissolution est difficile. Mélanger les deux solutions puis laisser refroidir. Plonger dans un bain de glace si la précipitation est difficile. Filtrer le solide obtenu sur fritté. Rincer avec un peu de tétrachlorométhane. Laisser sécher à l'étuve à 50 °C pendant deux heures (cette étape n'est pas obligatoire).

Reprendre ces opérations en remplaçant les 3,95 g de pyridine par 4,75 g de 2-hydroxypyridine (50 mmol) puis 6,1 g de 4-diméthylaminopyridine (50 mmol). Enfin, remplacer 5,95 g de chlorure de cobalt (II) hexahydraté par 8,17 g de bromure de cobalt (II) hexahydraté (25 mmol). Quatre complexes ont ainsi été préparés : $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$, $\text{Co(2HPy)}_2\text{Cl}_2$ et $\text{Co(4DMAP)}_2\text{Cl}_2$.

2. Magnétochimie. — Les moments magnétiques effectifs des différents complexes sont mesurés, à l'état solide, avec la balance de Gouy (cf. 1.3).

3. Spectres d'absorption visible. — Dans quatre fioles jaugées de 100 ml, introduire respectivement, 29 mg de $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$, 38 mg de $\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$, 32 mg de $\text{Co(2HPy)}_2\text{Cl}_2$ et 35 g de $\text{Co(4DMAP)}_2\text{Cl}_2$ et compléter avec du trichlorométhane. On obtient ainsi des solutions de concentration $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en complexe.

Enregistrer le spectre d'absorption visible entre 450 nm et 750 nm de chacune des solutions précédemment préparées. Calculer l'absorptivité molaire à la longueur d'onde du maximum d'absorption.

4. Équilibre entre complexe tétraédrique et complexe octaédrique. — Mise en évidence qualitative : Dans un bécher de 25 ml, introduire un peu de complexe $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$ en solution dans le trichlorométhane. La solution obtenue est bleu profond. Ajouter de la pyridine pure à l'aide d'une pipette : la coloration disparaît.

Mesure de la constante de l'équilibre : Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire 3,96 g de pyridine et compléter avec du trichlorométhane. On obtient ainsi une solution de pyridine de concentration 1 mol l^{-1} . Dans 5 béchers de 25 ml introduire 10 ml de la solution de concentration $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ en $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$ (cf. mode opératoire § 3) puis 0, 1, 2, 5 et 10 ml de la solution de pyridine. Mesurer la densité optique (ou absorbance) pour chaque solution à la longueur d'onde où l'absorption du complexe est maximale.

RÉSULTATS

1. Un complexe de configuration électronique d^7 dans un environnement tétraédrique a un moment magnétique effectif compris entre 4,2 et 4,8 magnétons de Bohr.

Un complexe de configuration électronique d^7 dans un environnement octaédrique en champ faible a un moment magnétique effectif compris entre 4,8 et 5,4 magnétons de Bohr.

Les mesures de moments magnétiques effectifs permettent donc de déduire l'environnement de l'ion cobalt (II) à l'état solide pour chaque complexe.

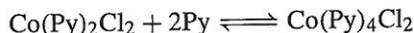
Une expérience a donné les résultats suivants :

	μ_{eff}	
$\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$	5,28	octaédrique
$\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$	4,48	tétraédrique
$\text{Co(2HPy)}_2\text{Cl}_2$	5,14	octaédrique
$\text{Co(4DMAP)}_2\text{Cl}_2$	4,44	tétraédrique

2. Les spectres d'absorption visible présentent un seul maximum avec un ou plusieurs épaulements. Une expérience a donné les valeurs suivantes :

	λ_{max} (nm)	épaulements (nm)
$\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$	605	575, 635
$\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$	650	600
$\text{Co(2HPy)}_2\text{Cl}_2$	665	585, 630
$\text{Co(4DMAP)}_2\text{Cl}_2$	630	580, 610

3. L'ajout de pyridine à une solution de complexe se traduit par la formation d'un nouveau complexe selon l'équilibre :



Le nouveau complexe possédant un centre de symétrie n'absorbe pratiquement pas dans le visible (on pourra négliger son absorptivité molaire par rapport à celui du complexe tétraédrique) et le déplacement de l'équilibre se traduit donc par une décoloration de la solution.

Soient c_0 la concentration globale en complexe de la solution mère (ici $c_0 = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), $c_{\text{tétra}}$ la concentration en complexe tétraédrique à l'équilibre, et c_{octa} celle en complexe octaédrique et v le volume de la solution de pyridine ajoutée (en excès dès $v = 1 \text{ ml}$), on a les relations

$$[\text{Py}] \approx [\text{Py}]_0 = \frac{v}{10+v}$$

$$c_{\text{tétra}} + c_{\text{octa}} = \frac{10c_0}{10+v}$$

Donc

$$K = \left(\frac{10c_0}{10+v} - c_{\text{tétra}} \right) \frac{(10+v)^2}{c_{\text{tétra}} v^2}$$

Le complexe tétraédrique est la seule espèce qui absorbe notablement dans la solution. Sachant qu'avant l'addition de pyridine, seul le complexe tétraédrique est en solution, on a une relation simple entre l'absorbance d'une solution mélange et la solution mère de complexe :

$$A_v = A_{v=0} \frac{c_{\text{tétra}}}{c_0}$$

Le tracé de la courbe des variations de $10A_{v=0}/(c_0A_v(10+v))$ en fonction de $v^2/(10+v)^2$ (pour $v > 0$) permet donc de déterminer la valeur de K (pente).

Une expérience a donné le résultat suivant : $pK \approx 1,1$.

DISCUSSION

1. Si on compare les spectres relevés à celui du complexe CoCl_4^{2-} (cf. § 4.2.4), on constate que l'abaissement de la symétrie (T_d pour CoCl_4^{2-} , C_{2v} pour les complexes étudiés ici) ne provoque pas d'élargissement des bandes, ni d'augmentation du nombre de signaux dans la gamme spectrale étudiée (450 à 750 nm).

Ces transitions sont attribuables à la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ (en symétrie T_d). La valeur relativement élevée des absorptivités molaires des transitions $d-d$ montre que les complexes en solution ne possèdent pas de centre de symétrie.

2. La mesure du moment magnétique effectif peut apporter des informations importantes sur la structure des complexes. Pour un ion de configuration électronique d^7 , la valeur du moment magnétique effectif dépend de la force des

ligands et de la symétrie du terme fondamental. Si le terme fondamental est A ou E , il y a blocage des contributions orbitales : seuls les spins électroniques participent au moment magnétique.

Les trois cas à envisager sont

	terme fond.	blocage orbit.	μ_{eff}
octaédrique champ fort	2E_g	oui	1,73 (a)
octaédrique champ faible	${}^4T_{1g}$	non	5,20 (b)
tétraédrique champ faible	4A_2	oui	3,87 (a)

(a) valeur obtenue par application de la formule tenant compte du blocage orbitaire (règle de Stoner, cf. 1.3) ;

(b) valeur obtenue par la formule $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$.

L'existence du couplage spin-orbite est responsable d'un moment effectif plus élevé dans le cas d'un ion en d^7 dans un champ tétraédrique faible.

3. Les études précédentes montrent que les structures à l'état solide et en solution peuvent être différentes. Les complexes $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$ et $\text{Co(2HPy)}_2\text{Cl}_2$ ont un environnement octaédrique en phase solide et tétraédrique en solution.

BIBLIOGRAPHIE

KING H.C.A., 1971, *J. Chem. Educ.*, **48**, p. 482.

LEVER A.B.P. & NELSON S.M., 1966, *J. Chem. Soc.*, A, p. 859.