

RECHERCHES SUR LA CONCENTRATION DES IONS D'HYDRO-
GÈNE CONTENUS DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES
DES AMMINES-COBALTIQUES COMPLEXES ET SUR
LEURS SPECTRES D'ABSORPTION⁽¹⁾. I.

Par Taku UÉMURA et Hidéo SUÉDA.

Reçu le 29 octobre 1934. Publié le 28 février 1935.

Une question intéressante de chimie minérale consiste à préciser la stabilité des sels métalliques complexes mis sous forme de solutions aqueuses. Il existe déjà un certain nombre de publications, mais il y a peu de mémoires⁽²⁾ pour les complexes cobaltiques qui ont une importance

(1) Exposé fait lors de la 56^e Séance annuelle de la Société chimique du Japon, le 6 avril 1934, à Osaka (Japon).

(2) Nous connaissons seulement que plusieurs complexes en solution ammoniacale ont été électriquement mesurés, mais n'ont pas reproduit les résultats expérimentaux en acide et en neutre obtenus par A. B. Lamb et A. T. Larden (*J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), 2024). Récemment, R. Schwarz et K. Tede (*Ber.*, **60 B** (1927), 63) n'ont écrit que sur la décomposition photochimique.

de premier ordre. Cela vient peut-être de ce qu'il est difficile de mesurer directement par des procédés électriques le degré de concentration des ions Co^{+++} et que la réaction qui se produit dans la solution est très compliquée.

Lorsque les ammines-cobaltiques complexes se décomposent en solution aqueuse, la concentration des ions d'hydrogène ($p\text{H}$) des solutions varie sans cesse en précipitant le cobalt hydroxyde. En conséquence, le changement de valeur du $p\text{H}$ est un facteur important au point de vue du mécanisme de cette décomposition. Il faut d'abord tenir compte de l'influence réciproque qui s'exerce entre les complexes et la variation du $p\text{H}$; P. Job⁽³⁾ a déjà montré que le sel roséo se change en oxyhydrile par l'addition de l'alcali. Si on admet l'existence de cette réaction, il est naturel qu'il se produise un spectre d'absorption différent quand on fait varier la valeur du $p\text{H}$ d'une solution des sels complexes. Nous avons donc mis les corps complexes en des solutions où leur $p\text{H}$ est différent, et dessiné les courbes d'absorption.

En utilisant des ammines-complexes déjà connus, on a observé le changement de ces courbes suivant les différents $p\text{H}$, cherché la production d'un composé différent dans la solution, en examinant les variations des courbes, et on les a comparées pour étudier la constitution chimique des complexes cobaltiques. Ces recherches ont porté systématiquement sur la série des complexes ci-dessous nommés.

Corps étudiés et procédé expérimental. Nous avons préparé, comme échantillons pour les recherches, une dizaine d'ammines-cobaltiques complexes dont voici la liste :

(1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	(7) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]\text{Cl}_2$
(2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$	(8) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$
(3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	(9) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}_4$
(4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$	(10) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]\text{SO}_4$
(5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	(11) $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2]\text{Cl}_4$
(6) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	(12) $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$

Les solutions aqueuses de concentration fixe⁽⁴⁾ ont été préparées au moyen des sels ci-dessus nommés, et nous avons mesuré électriquement leur degré de concentration des ions d'hydrogène en nous servant de l'électrode d'antimoine⁽⁵⁾ dont nous avons étudié, et déterminé les coefficients

(3) P. Job, *Compt. rend.*, **174** (1922), 613.

(4) Puisque la solution du chlorure lutéo a un pouvoir absorbant très pauvre, nous avons préparé sa solution à 1/200 mol, tandis que les autres solutions sont généralement de 1/500 ou de 1/2500 mol.

(5) Ce bulletin, **8** (1933), 1.

d'extinction au moyen du spectrographe en quartz des Français Jobin et Yvon. Nous avons pris comme source lumineuse une lampe à mercure en quartz et avons relevé la variation de $\text{Colog } I/I_0$ entre $230 \text{ m}\mu$ et $450 \text{ m}\mu$ de longueur d'onde sur une plaque photographique "extra rapide" Lumière (marque française). Après avoir préparé ces solutions, on a compté 5 ou 10 minutes en moyenne comme temps de pose photographique, c'est-à-dire qu'on a pu obtenir une photographie d'absorption un quart d'heure après la préparation des échantillons. La rapide mesure du $p\text{H}$ par l'électrode d'antimoine a été parallèlement calculée tout de suite après la prise de la photographie. On a exactement trouvé des points de densité égale sur la plaque photographique au moyen de l'équidensimètre Georges et Bayle construit par Jobin et Yvon, et on a obtenu des coefficients d'extinction très justes.

Relation entre le coefficient d'extinction et la longueur d'onde des solutions des sels complexes. (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, *Chlorure lutéo cobaltique*. Après avoir terminé la synthèse du sel d'après les indications de l'ouvrage écrit par Biltz⁽⁶⁾, nous avons mesuré la valeur du $p\text{H}$ par des méthodes diverses. Les valeurs du $p\text{H}$ de la solution aqueuse du sel à 1/200 mol ont été modifiées par l'acide chlorhydrique ou par une solution aqueuse de soude caustique, qui ont été tous les deux préparés à l'état de concentration fixe. Le $p\text{H}$ a été potentiométriquement mesuré au moyen de l'électrode à hydrogène, mais les sels complexes mis en solution ont été influencés par le pouvoir réductif de l'hydrogène et par le noir de platine sur l'électrode. Donc, nous n'avons pas réussi à obtenir des valeurs exactes. Et de plus, en examinant l'état mousseux de l'hydrogène en présence du noir de platine, les expériences ont été faites sur de larges espaces de temps, et on n'a pas obtenu de bons résultats, ce qui prouve que l'électrode à hydrogène ne peut pas être employée pour mesurer les $p\text{H}$ des solutions aqueuses concernant les sels complexes.

Pour rendre bien visibles les transformations opérées dans les solutions aqueuses des sels complexes par l'hydrogène et le noir de platine, nous avons mesuré la conductibilité électrique au moyen de la méthode de Kohlrausch, et on a noté sa variation dans le cas du passage de l'hydrogène et dans celui où ce passage n'a pas lieu.

(A) Absence de courant d'hydrogène. La conductibilité spécifique (κ) a été mesurée le plus tôt possible après la préparation du sel lutéo cobaltique (3 minutes). (1/200 mol à la température 25°C.)

(6) H. Biltz et W. Biltz, "Uebungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie", (1920), 3^e et 4^e édition, 168.

$$\kappa_{t=0} = 2.2 \times 10^{-3}$$

on n'a pas remarqué de changement après 1 à 2 heures, mais il s'en est produit un 17 heures après ;

$$\kappa_{t=17} = 2.1 \times 10^{-3}$$

(B) Passage de l'hydrogène au voisinage de l'électrode au noir de platine.

$$\kappa_{t=0} = 2.2 \times 10^{-3}, \quad \kappa_{t=2} = 2.2 \times 10^{-3}, \quad \kappa_{t=3} = 2.1 \times 10^{-3},$$

$$\kappa_{t=4} = 2.0 \times 10^{-3}, \quad \kappa_{t=5} = 2.0 \times 10^{-3}.$$

Comme les résultats indiqués nous ont montré que les solutions des sels complexes ont été définitivement influencées par leur contact avec l'hydrogène et le noir de platine, nous avons été obligés d'examiner la nature de l'électrode d'antimoine pour l'appliquer à nos solutions des complexes métalliques et obtenu des données exactes avec succès.

Tableau 1.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ à même concentration (1/200 mol), pour des $p\text{H}$ divers (cuve 50 mm.).

$p\text{H}$ $m\mu$	1.1	2.0	2.9	4.1	5.1	6.7	8.1	9.6	10.9	11.3	11.5	11.9	12.3
250	1.00	...	0.80	0.90	0.90	0.90
251	...	1.00	0.90	1.00	0.70	0.70	0.80	0.80
252	...	0.80	0.70	0.90	0.60	0.50	0.70	0.70
253	1.00	0.70	0.60	0.70	0.50	...	0.60	...	1.00
254	0.50	0.60	0.45	0.40	0.50	0.60	0.90
255	0.90	...	0.45	0.50	0.50
257	0.80	...	0.40	0.40	...	0.35	0.35	0.40
259	0.60	0.45	0.35	0.35	0.25	0.30	0.30	0.35	0.60	1.00
										(258)			
260	0.50	0.40	0.30	0.30	0.25	0.30	...	0.90
					(261)		(261)	(261)		(261)			
262	0.45	0.35	0.25	0.20	0.20	0.25	...	0.25	0.50	0.80
					(263)	(263)							
265	0.30	0.25	0.15	0.20	0.20	0.20	0.35	0.60	1.00
					(264)	(266)	(264)	(264)		(266)			
268	0.20	0.20	0.15	0.10	...	0.15	...	0.15	0.30	...	0.90	1.00	...
					(267)	(267)			(267)				
270	0.10	...	0.10	...	0.25	0.50
							(269)						

Tableau 1. (suite)

$\frac{pH}{m\mu}$	1.1	2.0	2.9	4.1	5.1	6.7	8.1	9.6	10.9	11.3	11.5	11.9	12.3
272	0.15	0.15	0.10	0.20 (273)	0.45 (273)	0.80	0.90	...
275	0.10 (274)	0.10	...	0.40 (276)	0.70 (274)	0.80 (274)	1.00
277	0.10 (278)	0.35 (279)	0.60 (278)	0.70	0.90
280	0.30 (279)	...	0.60	0.80
283	0.10	0.50 (282)	0.70
286	...	0.15	0.15 (287)	0.10 (285)	0.10	0.10	0.10	0.15	0.50	0.45	0.60
292	0.15 (294)	0.20 (291)	0.20 (294)	0.15 (290)	0.15 (290)	0.15 (290)	0.20 (293)	0.20 (293)	0.50 (291)
297	...	0.25 (295)	0.25 (295)	0.20 (295)	0.20 (296)	0.25 (296)	0.25 (296)	0.25 (298)	0.20 (298)	0.30 (296)	0.50 (298)
300	0.20 (299)	0.30 (299)	0.30 (299)	0.25 (301)	0.25 (301)	0.25 (301)	0.30 (299)	0.30 (301)	...	0.35 (301)
302	...	0.35 (303)	0.35 (303)	0.30 (303)	0.30 (303)	0.30 (304)	0.35 (304)	...	0.25	0.45	0.50
305	0.25 (306)	0.40 (306)	...	0.35 (306)	...	0.35 (306)	0.40 (304)	0.35 (304)	0.30 (304)	0.45 (304)	0.60 (304)	0.50 (306)	...
308	0.35 (307)	0.45 (309)	0.45 (309)	0.40 (307)	0.40 (309)	0.40 (307)	0.35 (307)	0.50 (307)	0.70 (307)	0.60 (307)	0.60
310	0.40	0.40	...	0.45	0.40	0.70 (311)	...
312	...	0.50 (313)	0.50 (313)	0.45 (313)	...	0.45 (313)	0.45 (313)	...	0.45 (311)	0.60 (311)
314	0.50 (317)	0.50 (317)	...	0.50 (317)	0.70
316	0.45 (317)	...	0.60 (317)	0.50 (317)	...	0.50 (317)	...	0.70 (317)	0.80 (317)
319	0.50 (318)	0.60 (320)	0.70 (320)	0.60 (320)	0.50 (320)	...	0.60 (318)	0.60 (318)	0.60 (318)	0.80 (320)	0.80
322	0.60 (324)	0.70 (324)	0.80 (323)	0.70 (323)	0.70 (323)	0.60 (323)	...	0.70 (324)	0.70 (324)	0.80 (323)	0.90 (323)	0.90 (324)	0.90
326	0.70 (327)	0.80 (327)	...	0.80 (327)	0.90 (327)	0.80 (327)	0.70 (325)	0.70 (325)	0.80 (325)	...	0.90 (327)	1.00 (327)	1.00
330	0.80	0.90	0.90	0.90	1.00	1.00	0.80	0.90	0.80
.					(331)	(331)	(331)						

Tableau 1. (suite)

Tableau 1. (fin)

pH $m\mu$	1.1	2.0	2.9	4.1	5.1	6.7	8.1	9.6	10.9	11.3	11.5	11.9	12.3
410	0.35 (412)	0.45 (411)	...	0.45 (411)	...	0.35 (411)	0.45 (411)	0.45
414	0.50	...	0.40 (413)	0.40 (415)	...	0.40	0.45	0.45	0.60	0.50 (415)	0.50
418	0.45 (419)	0.50	0.45 (416)	0.45 (417)	0.45	0.45	...	0.60 (416)	0.70	0.60	...
420	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50 (421)	0.70	0.60
422	0.60	...	0.60	0.50 (424)	0.50	0.60	0.80 (424)	0.70	...
427	0.60 (426)	0.60 (426)	...	0.60	...	0.60 (429)	0.60	0.80 (428)	0.70
432	0.70 (430)	...	0.60	0.80
436	0.70 (437)	0.70 (435)	0.70	0.70 (435)	0.70	0.70	0.80
440	0.80	0.70	0.70	0.90 (441)
443	0.80 (444)	...	0.70 (444)	0.80	...	0.80 (442)
446	0.80 (445)	0.80	0.90	...	0.80 (445)	0.80
450	0.90 (451)	0.80 (449)	...	0.90	1.00	0.90 (449)	0.90	0.90
455	0.90	0.90	0.90 (454)	0.90 (456)	0.90	0.90	0.90
460	...	1.00	1.00	...	1.00 (459)	1.00 (462)	1.00	...
470	1.00	1.00 (468)	1.00 (465)	...	1.00 (464)	1.00 (473)

Pour les données indiquées dans le tableau 1, nous avons pris trois pH (1.1 ; 11.3 : 12.3) des solutions du lutéo pour désigner les courbes de relation entre l'absorption ($\log I/I_0$) et la longueur d'onde (fig. 1). La figure 1 montre que le pouvoir absorbant augmente quand la valeur du pH s'accroît et que l'extrémité de la courbe d'absorption change vers des longueurs d'onde plus élevées.

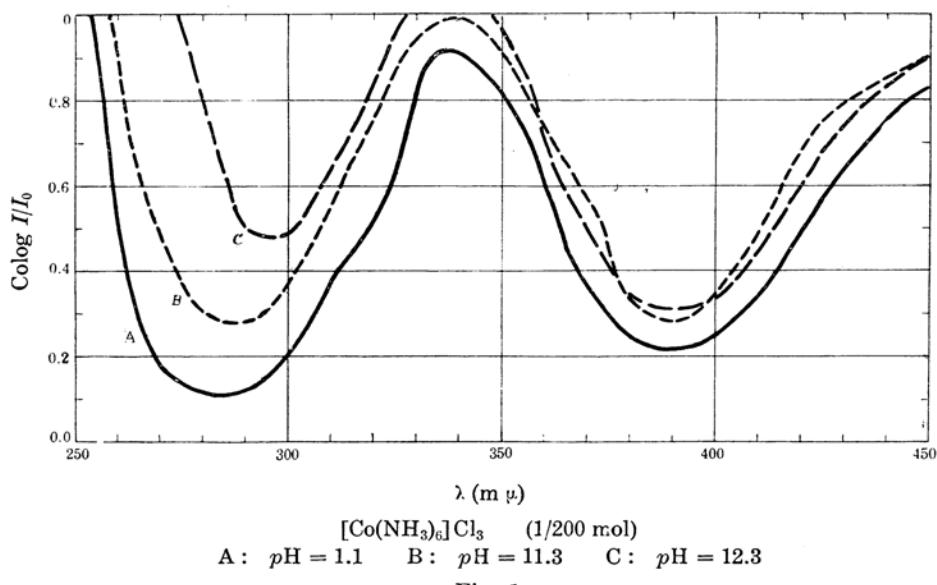


Fig. 1.

Comme on le voit dans le tableau 1, on a fait varier la valeur du $p\text{H}$ du complexe lutéo entre 1.1 et 11.3, et l'influence de ces limites ne produit à peu près aucun effet sur les courbes d'absorption. C'est pourquoi nous avons éliminé de notre dessin les courbes n'indiquant aucun changement. Dans la solution du grand $p\text{H}$ 12, il s'est produit un précipité colloïdal, peu de temps après la mesure de la concentration des ions d'hydrogène, et le déplacement de l'extrémité de la courbe du $p\text{H}$ de haute valeur est probablement le résultat de ce phénomène. Il semble donc que le chlorure lutéo cobaltique mis sous forme de solutions aqueuses n'a pas été influencé par le $p\text{H}$ jusqu'à ce qu'il se transformât en précipité.

(2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, *Chlorure d'aquopentammine cobaltique (sel roséo)*; (3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, *Chlorure de chloropentammine cobaltique (sel purpuréo)*; (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Chlorure hydroxopentammine cobaltique*. Les trois sels ci-dessus nommés ont été synthétiquement formés d'après les méthodes présentées dans le livre de Biltz ou dans les autres travaux faits par les différents chimistes⁽⁷⁾.

Tous les échantillons étudiés avaient la concentration de 1/500 mol et les valeurs de leur $p\text{H}$ ont subi des variations sous l'action de l'acide chlorhydrique ou de la solution de soude caustique des concentrations connues.

(7) H. Biltz et W. Biltz, *loc. cit.*; A. Benrath, *Z. anorg. Chem.*, **177** (1929), 288; W. D. Harkins, R. E. Hall et W. A. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **38** (1916), 2646; A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 4106.

Leurs coefficients d'extinction ont été déterminés par la même méthode appliquée au sel précédent. Les trois tableaux suivants montrent la relation qui existe entre la longueur d'onde et l'absorption.

Tableau 2.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ à même concentration (1/500 mol), pour des $p\text{H}$ divers (cuve 50 mm.).

$p\text{H}$ $\text{m}\mu$	1.4	2.5	3.0	4.5	6.8	7.1	7.5	7.9	8.0	8.4	8.9	10.2	11.7
255	1.00	1.00	0.90	...	0.90
257	0.80	...	0.70	...	0.70
260	0.50	0.60	0.50	0.90	0.50
263	0.40	...	0.35	0.60	0.40	0.50
265	0.35	0.35
267	0.30	0.30	...	0.50	...	0.35	0.90
272	...	0.25	0.70
274	0.25	0.20	0.15	0.25	0.60	1.00
		(275)	(275)			(275)							
277	0.30	...	0.50	0.80
							(278)						
280	0.20	0.15	0.20	0.45	0.60
				(281)		(279)							
286	0.40	0.45	0.90	...	1.00	...	1.00
290	0.35	0.70	0.90	0.80	0.70	...
									(289)	(291)	(291)	(291)	
295	0.30	0.30	0.50	0.70	0.55	...	0.70
297	0.45	0.50	...
300	0.40	0.50	0.45	0.45	...
											(299)		
304	0.45	0.35	...	0.45
309	...	0.15	...	0.20	0.15
				(308)	(308)								
313	0.15	0.25	0.20	0.25	0.30
				(312)	(314)	(314)	(312)						
320	...	0.25	...	0.30	...	0.30	0.35	0.30
								(319)					
324	0.25	0.35	0.25	...	0.40	...	0.40	0.40	0.30	0.45	...
				(325)							(325)		
326	0.25	0.25
334	0.30	0.40	0.50	0.40	0.45	0.45	0.35	0.45	0.45
							(333)				(335)	(333)	

Tableau 2. (*fin*)

$\frac{pH}{m\mu}$	1.4	2.5	3.0	4.5	6.8	7.1	7.5	7.9	8.0	8.4	8.9	10.2	11.7
338	0.45	0.45	...	0.50
341	0.50	...	0.50	...
346	0.50	...	0.60
354	0.60	...	0.60	...
366	0.25	0.30	...	0.40	...	0.35	0.45	0.40
376	0.20	0.25	0.15	0.35	...	0.25	0.40	0.35	0.45
380	...	0.20	...	0.30	0.15	...	0.35	0.60	0.60
383	0.60	0.60	...
392	0.30	...	0.50	...	0.50	...
397	0.45	0.50	...	0.45
400	0.35	0.40
404	0.45	0.45	...
407	0.15	0.30	0.35	0.40
410	0.15	0.25	0.25	...	0.35
414	0.20	0.35	0.40
420	...	0.20	0.20	...	0.40
425	0.20
434	...	0.25	0.45	...	0.30	...	0.35
437	0.35	...	0.30	...	0.35
440	0.35	0.35	0.35
445	0.50	0.40	0.40	0.40	...
454	0.45	0.45
456	0.40	0.45
460	0.50	0.50	...

Tableau 3.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$ à même concentration (1/500 mol), pour des pH divers (cuve 50 mm.).

$m\mu$	pH	1.5	2.3	3.7	5.0	6.4	7.0	8.0	9.3	10.8
306	0.90	...	0.90	1.00	...	0.90	...	1.00	...	
307	0.80	0.90	0.80	...	0.90	0.80	1.00	...	0.80	
308	...	0.80	...	0.90	0.80	0.80	0.60	
313	0.50	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.50	
315	0.45	0.45	0.45	...	0.50	0.45	0.45	
320	0.35	...	0.40	...	0.40	0.40	0.45	
322	...	0.35	...	0.35	0.35	0.35	
337	...	0.35	0.35 (336)	0.40	0.45	
340	0.35	0.40	0.40	0.40 (339)	0.40	0.45	...	
343	0.45	...	0.40 (342)	0.40	...	0.50 (342)	
345	...	0.45 (346)	0.45	...	0.45	...	0.45 (347)	0.50 (347)	0.50	...
352	0.45 (353)	0.50	0.50 (353)	0.50	0.50	...	0.50 (353)	...	0.60 (351)	
378	0.45	0.50	0.50 (379)	0.45	0.50 (377)	...	0.60	
380	0.40 (379)	0.45 (381)	0.45	0.45 (381)	0.45	0.40	
383	0.35	0.40	...	0.45 (382)	0.50 (382)	...	
386	0.30	0.40	0.35	0.35	
389	...	0.40 (388)	0.40 (390)	0.40 (388)	0.45	0.50	
395	0.30	0.35 (396)	0.30 (394)	0.30	0.45 (396)	
398	...	0.30	0.25	0.35	...	
400	0.25	0.30	
405	...	0.25	0.30	...	0.40	
417	0.30 (416)	0.30	
431	0.25	...	0.25	...	0.30 (430)	
433	...	0.25	0.30	
437	0.30	0.30	...	0.30	
442	0.35	0.35	0.30 (443)	
467	0.35	...	0.35 (458)	0.30 (456)	0.35 (458)	

Tableau 4.

Absorption ($\text{Colog } I/I_0$) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}] \text{Cl}_2$ à même concentration (1/500 mol), pour des $p\text{H}$ divers (cuve 50 mm.).

Colog I/I_0	$p\text{H} = 1.1$				$p\text{H} = 7.3$				$p\text{H} = 8.0$		
	254	282	293	312	350	375	387	395	466		
1.00	254	282	293								
0.90	256	284	299								
0.80	258	286	303								
0.70	...	289	308								
0.60	...	290	312	350	375						
0.50	263	294	352	371							
0.45	264	297	339	380	477						
0.40	266	337	366	302	329	390	454				
0.35	267	332	371	435		399	447				
0.30	268	324	374	434		403	444				
0.25	270	318	381	422							

La figure 2 montre que la solution aqueuse du chlorure roséo n'éprouve pas de grands changements d'absorption quand les valeurs du $p\text{H}$ varient de 1.4 à 6.8, tandis que des valeurs plus rapprochées du $p\text{H}$ telles que 7.1 et 8.0 amènent des variations dans les bandes d'absorption. Cependant, le chlorure purpuréo ne présente qu'une légère différence d'absorption quand les valeurs du $p\text{H}$ varient dans une plus grande mesure, par exemple de 2.3 à 10.8 (fig. 3).

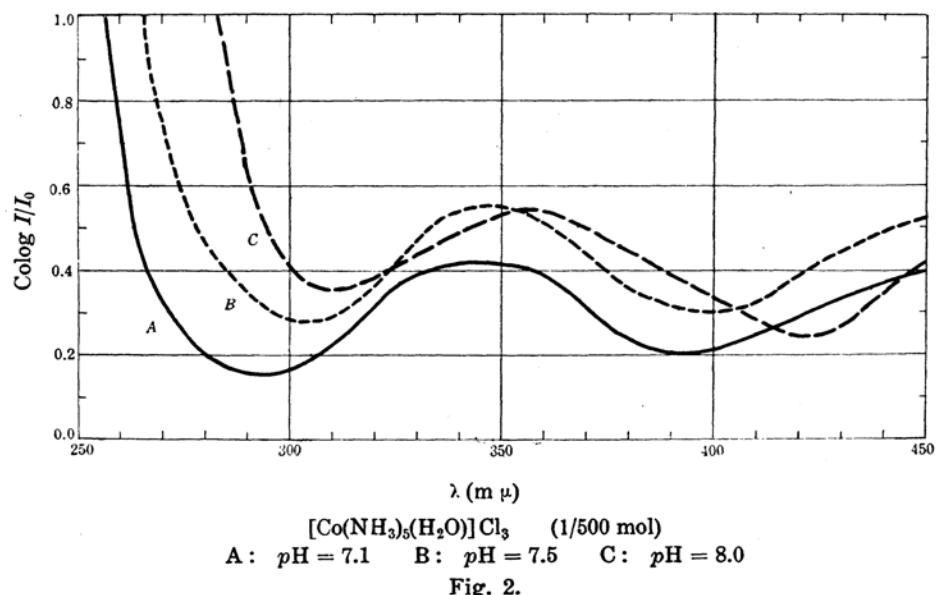


Fig. 2.

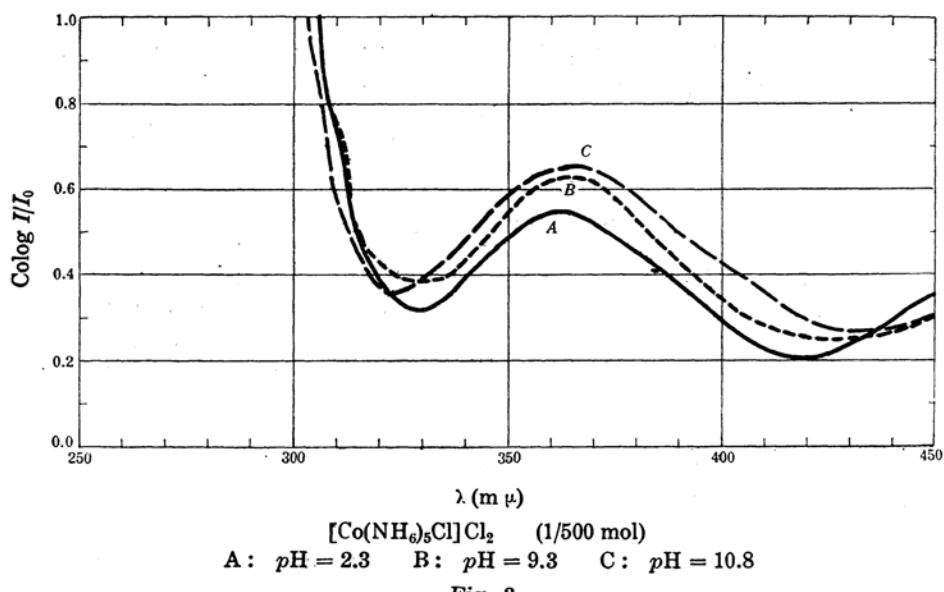


Fig. 3.

Ces deux sels se différencient très nettement à l'extrémité des courbes d'absorption des longueurs d'onde plus basses dans les solutions acides et neutres.

Le roséo a une molécule d'eau dans le radical complexe, tandis que le purpuréo y présente un radical acide Cl; c'est peut-être là une des causes des différences que l'on remarque dans les courbes de ces deux composés.

Quant à la vitesse de réaction qui se produit entre ces deux complexes à savoir $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \text{Cl}_3$, et que l'on obtient par la mesure de l'électroconductibilité, la réaction monomoléculaire a été précisée par Lamb et Marden⁽⁸⁾ qui ont trouvé la constante de réaction $K = 0.6 \times 10^{-4}$. Mais, ce résultat ne s'accorde pas avec celui du Prof. Y. Shibata⁽⁹⁾. Puisque le chlorure roséo solide se change en purpuréo, il faut l'employer rapidement après la préparation du corps.

On peut facilement trouver une analogie remarquable entre les courbes des sels $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}] \text{Cl}_2$ (fig. 4) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \text{Cl}_3$ (fig. 2); c'est-à-dire, les courbes A de la figure 2 et A de la figure 4; les courbes C de la figure 2 et B de la figure 4. La solution aqueuse du sel roséo n'éprouve pas de changement quand elle est acide, mais il semble que la molécule d'eau dans son radical complexe soit facilement remplacée par OH en solution alcaline.

(8) A. B. Lamb et J. W. Marden, *J. Am. Chem. Soc.*, **33** (1911), 1873.

(9) Y. Shibata, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **37** (1915), Art. 2.

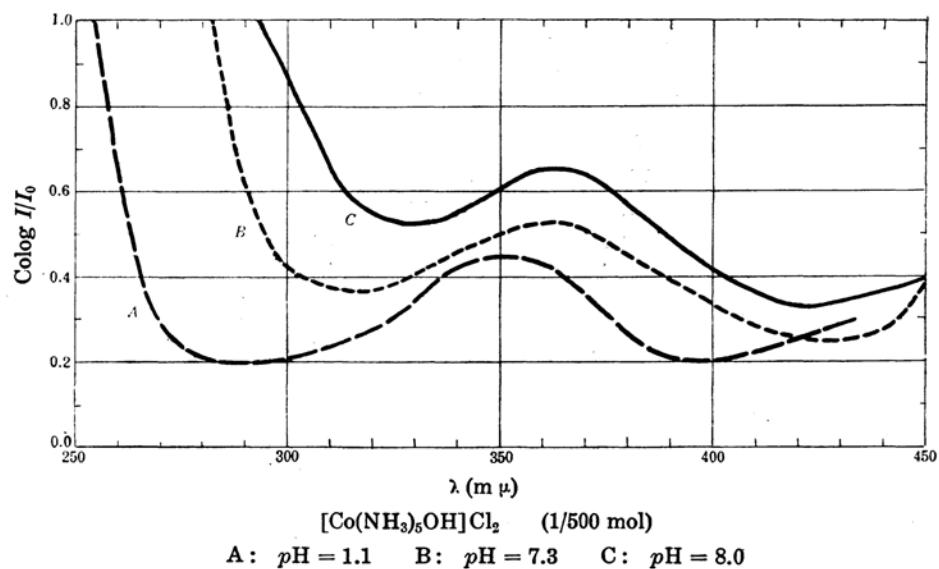


Fig. 4.

Le sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ est dissous dans l'eau en donnant la valeur du $p\text{H}$ 8.0, et il faut ajouter l'acide chlorhydrique possédant la concentration convenable pour obtenir les solutions du $p\text{H}$ 1.1 ou 7.3. Comme nous avons constaté une analogie de courbes entre la solution du $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ additionnée par HCl (fig. 4—courbe A) et celle du $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (fig. 2—courbe A), la réaction $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons{p\text{H} < 7} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ est possible ; et, de plus, nous pouvons nettement conclure au changement du sel roséo en solution alcaline, à savoir, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \xrightleftharpoons{p\text{H} > 7} (\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH})\text{Cl}_2$. Ces remarques ont déjà été faites par Werner⁽¹⁰⁾ qui se basait lui-même sur l'opinion de Pfeiffer⁽¹¹⁾ ; et Job⁽¹²⁾ a indirectement tiré une conclusion par une méthode de titration potentiométrique en employant $\text{Ba}(\text{OH})_2$, et enfin, nous sommes arrivés à des résultats spectrochimiques décisifs.

Il est, cependant, difficile de porter un jugement définitif sur la réaction du sel purpuréo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{CO}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ par l'addition de l'alcali, parce que en comparant les figures 3 et 4, on remarque que les deux complexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ ont une absorption qui a un centre de $360 \text{ m}\mu$ de longueur d'onde.

(10) A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 4098.

(11) P. Pfeiffer, *Ber.*, **39** (1906), 1864.

(12) P. Job, *loc. cit.*

(5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, *Chlorure de diaquotétrammine cobaltique*. D'après la méthode préparation présentée par Jörgensen⁽¹³⁾, on a obtenu le complexe de diaquotétrammine, et en faisant varier la valeur du *pH* des solutions, on a cherché la relation entre le coefficient d'extinction et la longueur d'onde avec une concentration de 1/500 mol. Nos résultats montrent que les variations du *pH* au-dessus de 7 n'exercent aucune influence sur les courbes d'absorption, mais que le centre d'absorption passe vers des longueurs d'onde plus élevées, et que le pouvoir absorbant augmente. Par l'addition de l'alcali au sel de diaquotétrammine, Job⁽¹⁴⁾ a déjà indirectement remarqué la production du corps $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$.

Tableau 5.

Absorption ($\text{Colog } I/I_0$) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ à même concentration (1/500 mol), pour des *pH* divers (cuve 50 mm.).

$\frac{\text{pH}}{\text{m}\mu}$	1.7	2.9	4.4	5.0	6.1	6.6	6.7	7.1	8.8	10.9
270	0.70	1.00	0.70	0.90
274	...	0.80	0.70	1.00	0.90
276	0.45	0.60	0.50	...	0.70
278	...	0.50	0.90	...	0.45	0.45	0.60
281	0.60
283	0.50	0.35	0.60
286	...	0.40	0.70	0.45	0.30	0.40	0.50	0.50
		(287)	(285)	(287)	(287)					
289	0.25	0.35	0.60	0.40	...	0.35	0.40	0.45	1.00	...
	(288)		(288)				(290)	(290)	(291)	
294	0.20	...	0.50	0.35	0.25	0.30	...	0.40	0.80	...
	(295)		(295)	(295)	(293)			(293)		
297	...	0.25	0.40	...	0.20	0.25	0.30	0.35
					(296)	(296)				
302	0.20	...	0.30	...	1.00
308	0.30	0.45	0.70
										(309)
314	0.20	0.40	0.50
										(315)
320	...	0.25	0.30	0.30	0.20
				(321)						

(13) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, 2 (1892), 294.(14) P. Job, *loc. cit.*

Tableau 5. (fin)

$\frac{pH}{m\mu}$	1.7	2.9	4.4	5.0	6.1	6.6	6.7	7.1	8.8	10.9
324	0.25 (323)	...	0.35 (323)	0.25	0.30
331	0.30 (330)	0.30 (332)	0.25 (330)	...	0.30 (332)
334	0.35 (335)	0.30	0.35 (335)	...	0.35	0.40	0.50
337	0.35	0.35	0.45 (338)	0.60 (338)
341	0.40 (342)	...	0.40 (340)	0.40 (342)	0.35 (340)	0.40 (342)	0.35 (342)	0.45 (340)	0.50 (340)	...
347	0.45 (346)	0.45 (348)	...	0.50	0.80 (348)
354	0.40	0.50	0.60 (353)	0.90 (355)
372	0.45	0.40	0.45 (371)	...	0.40
376	0.40 (375)	0.35 (377)	0.45 (375)	0.40 (375)	0.35 (377)	0.40 (377)	0.40
379	0.35	...	0.40 (378)	...	0.30	0.35 (378)	0.60	...
382	0.30	0.30	0.35	0.35 (383)
388	0.25	...	0.30 (387)	...	0.25
391	0.20 (392)	0.30	0.30 (390)	...	0.90 (390)
398	...	0.25	...	0.25	0.30	0.25 (399)	0.45 (397)	...
420	0.35 (419)	0.60
430	0.25	0.50
435	...	0.25	0.25 (436)	0.30	0.30 (436)
440	0.25	0.25	0.35	0.45
445	0.35 (444)	0.35
450	0.40	0.35	0.30 (451)	0.30	...

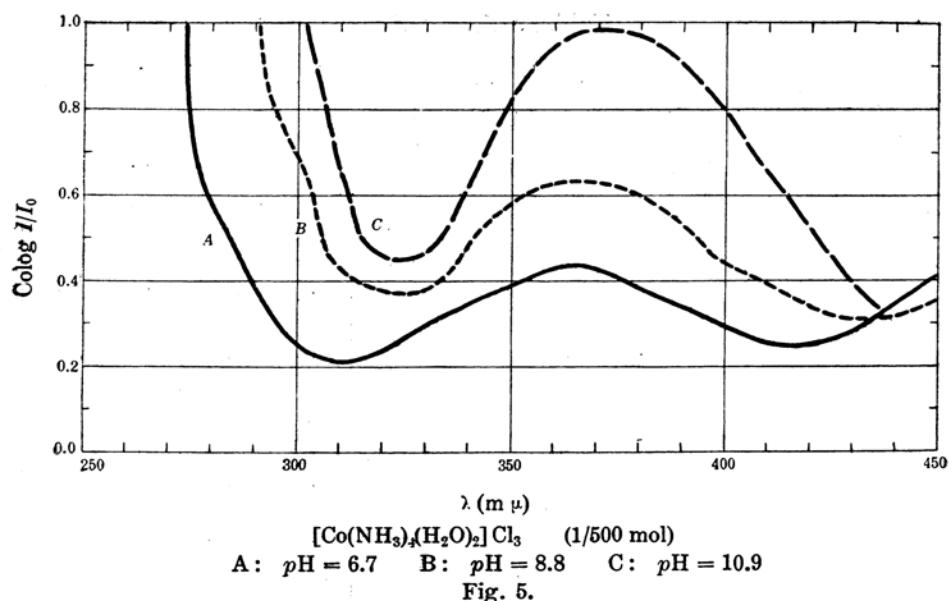


Fig. 5.

Tableau 6.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}_2$ à même concentration (1/500 mol) pour des pH divers (cuve 50 mm.).

pH mμ	2.0	2.9	4.6	6.4	6.9	7.0	7.0	7.4	7.4	7.4	7.6
293	0.80	0.90
303	0.80	0.50	0.50	1.00	0.90	...
313	1.00	...	1.00	...	0.90	0.50	...	0.35	0.70	0.60	...
317	0.90	0.90	0.90	0.90	0.70	0.45	0.40	...	0.60	0.50	...
319	0.80	0.80	0.80	0.80	0.60	0.40
321	0.70	0.70	0.60	0.70	0.60
325	0.50	0.50	0.50	0.50	0.45
330	...	0.45	0.40	0.40	0.40
333	...	0.40	...	0.35	0.35
340	0.40	0.40

Tableau 6. (fin)

(6) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}_2$, *Chlorure de chlorotétrammoniohydrine cobaltique*. Nous avons obtenu le sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}_2$ en appliquant la méthode de Jörgensen⁽¹⁵⁾, et étudié la relation qui existe entre la longueur d'onde et le coefficient d'extinction, surtout au voisinage du *pH* 7.0, avec la concentration de 1/500 mol. Ce complexe est cependant bien différent des autres. On peut facilement l'observer dans la figure 6; c'est-à-dire que la fin de l'absorption passe vers des longueurs d'onde plus basses quand le *pH* des solutions grandit.

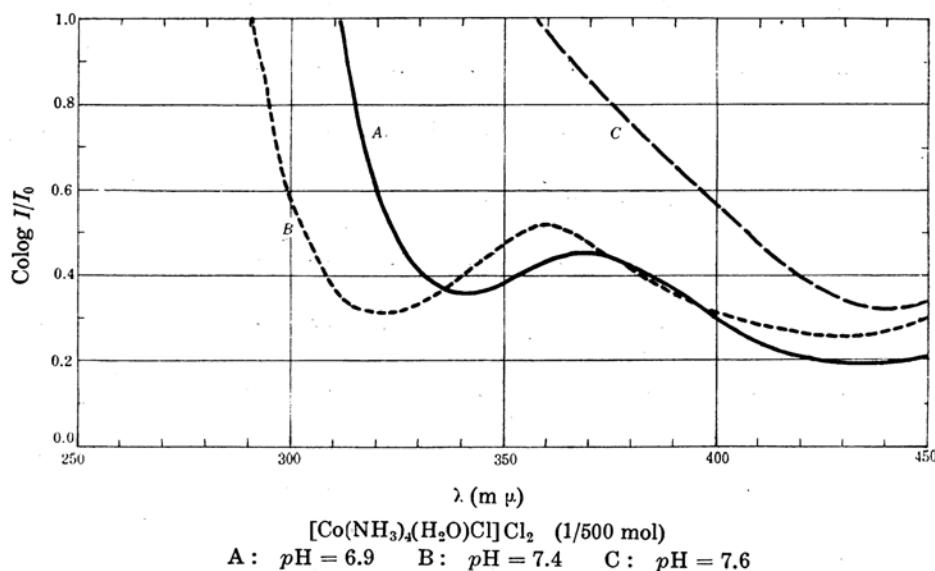


Fig. 6.

Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}_2$ ne subit pas l'influence de l'addition d'alcali quand la valeur du *pH* est voisine de 7.4, et que le *pH* n'augmente pas dans ce cas. Cependant lorsque le *pH* atteint 7.6, la forme de la courbe d'absorption (fig. 6—courbe C) change considérablement, et la précipitation se produit un instant après qu'on a évalué la mesure du *pH*.

Les deux courbes B, dans les figures 6 et 5, ont des formes semblables; c'est que le radical Cl du sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}_2$, comme la molécule d'eau du $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_3$, est influencé dans le noyau complexe par l'alcali vers la valeur du *pH* 7.4. La précipitation du composé $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Cl}_2$ se produit au-dessus du *pH* 7.6 tandis que celle du $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \text{Cl}_3$ ne peut pas être obtenue même au *pH* 11. Cette différence vient peut-être de

(15) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, [2], **42** (1890), 211.

l'effet que l'alcali produit sur le radical Cl ou H₂O, c'est-à-dire que le radical Cl est plus influencé que la molécule H₂O.

(7) [Co(NH₃)₄(H₂O)OH]Cl₂, *Chlorure de hydroxotétrammoniohydrine cobaltique*; (11) [Co₂(NH₃)₈(OH)₂]Cl₄, *Chlorure de diolociammine dicobaltique*. Le premier sel ci-dessus indiqué a été préparé d'après la méthode de Dubsky⁽¹⁶⁾ et le second d'après celle de Werner⁽¹⁷⁾. Nous avons étudié le spectre d'absorption avec les solutions acides et alcalines. La concentration de ces deux sels est respectivement 1/1000 mol et 1/2000 mol pour que la solution contienne le même nombre d'atomes de cobalt.

Tableau 7.
Absorption (Colog I/I_0) des solutions, pour des pH divers
(cuve 50 mm.)

Colog I/I_0	[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O)OH]Cl ₂ (1/1000 mol)		[Co ₂ (NH ₃) ₈ (OH) ₂]Cl ₄ (1/2000 mol)	
	pH = 1.7	pH = 7.9	pH = 1.8	pH = 8.2
1.00	334	340	333	332
0.90	339	346	336	336
0.80	345	350	338	339
0.70	350	361	341	341
0.60	(360)	377	356	349
0.50	392	396	384	371
0.45	405	405	391	382
0.40	409	415	398	395
0.35	415	424	466	402
0.30			415	481
0.25			423	476
			420	475

Les courbes de la figure 7 sont à peu près analogues les unes et les autres et la variation de la valeur du pH n'apparaît pas dans les courbes d'absorption; ce qui diffère des autres cas généraux. C'est une des caractéristiques des solutions des complexes polynucléaires⁽¹⁸⁾, et il semble que le sel [Co(NH₃)₄(H₂O)OH]Cl₂ prenne la forme [Co₂(NH₃)₈(OH)₂]Cl₄ en solution. Les courbes présentées par les complexes [Co(NH₃)₄(H₂O)₂]Cl₃ et [Co(NH₃)₄(H₂O)Cl]Cl₂, dans les figures 5 et 6, ne montrent pas en solutions alcalines la caractéristique que nous venons de signaler, cela vient, peut-on dire, de ce que ces deux composés ne se trouvent pas, en leur solution aqueuse, sous la forme polynucléaire comme le corps [Co(NH₃)₄(H₂O)OH]Cl₂. Mais, Werner⁽¹⁹⁾ a décrit comment il obtenait le sel [Co(NH₃)₄(H₂O)OH]Cl₂ en préparant le diaquotétrammine cobaltique alcalin par l'ammoniaque et

(16) J. Dubsky, *J. prakt. Chem.*, [2], **90** (1914), 98.

(17) A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 4820.

(18) Je toucherai ce sujet encore une fois dans notre mémoire suivant.

(19) A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 4114.

en précipitant le sel obtenu par l'alcool. Cependant d'après nos résultats spectrochimiques, nous n'arrivons pas à bien comprendre les résultats obtenus par Werner, et nous supposons plutôt qu'il y a transformation du sel diaquotétrammine en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$ et non en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, ce que Job en a déjà prouvé. En tout cas, nous signalerons ce point plus tard, après avoir obtenu le sel complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$.

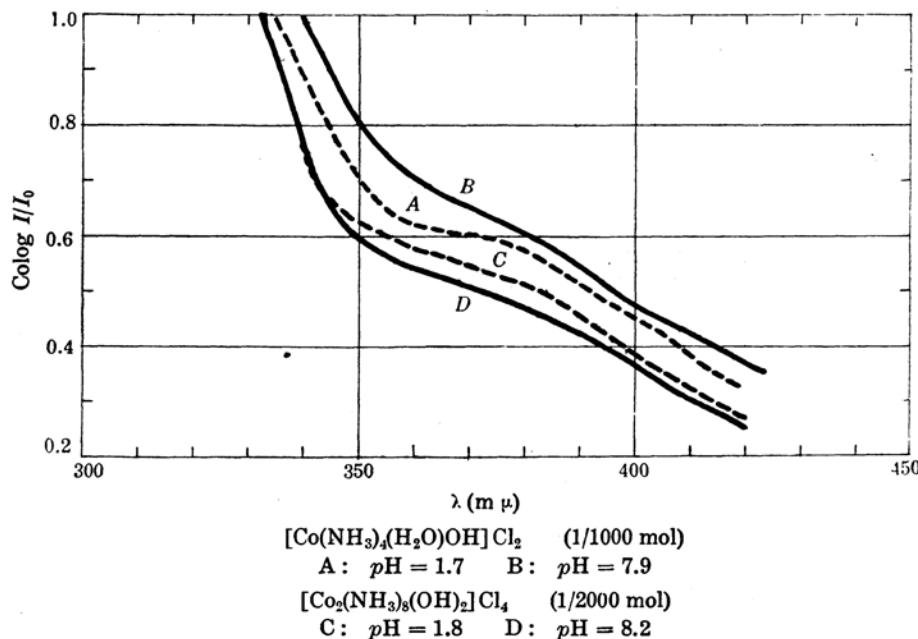


Fig. 7.

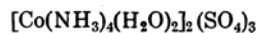
(8) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3$, *Sulfate de diaquotétrammine cobaltique* ;
 (9) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}_4$, *Sulfate de chlorotétrrammoniohydrine cobaltique* ;
 (10) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]\text{SO}_4$, *Sulfate de hydroxotétrrammoniohydrine cobaltique* ; (12) $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$, *Sulfate de diolotrammine dicobaltique*. Nous avons eu l'intention d'examiner de nouveau les résultats obtenus par les chlorures avec les sulfates correspondants. On a appliqué les méthodes de Jörgensen ou de Dubsky⁽²⁰⁾ pour préparer les trois premiers corps. Le quatrième sel $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été aussi obtenu par l'indication de Werner⁽²¹⁾, mais comme il est peu soluble dans l'eau, sa photographie

(20) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **2** (1892), 297; J. Dubsky, *J. prakt. Chem.*, [2], **90** (1914), 103; S. M. Jörgensen., *J. prakt. Chem.*, [2], **42** (1890), 212; *Z. anorg. Chem.*, **16** (1898), 184,

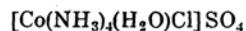
(21) A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 4440.

d'absorption n'a pu être prise. Les solutions des trois premiers complexes ont été mesurées d'après leurs coefficients d'absorption pour en tirer leurs relations entre les longueurs d'onde et les *pH*.

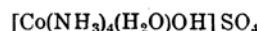
Tableau 8.
Absorption (Colog I/I_0) des solutions, pour
des *pH* divers (cuve 50 mm.).



Colog I/I_0	<i>pH</i> = 6.5 (1/500 mol)			<i>pH</i> = 8.1 (1/1000 mol)		
1.00	277			311		
0.90	280			316		
0.80	284			320		
0.70	287			325		
0.60	291			328		
0.50	295			332		
0.45	297	340	367	366		
0.40	303	332	373	477	392	
0.35	308	325	382	469	399	
0.30			391	456	407	
0.25			399	431	421	475



Colog I/I_0	<i>pH</i> = 6.6 (1/500 mol)			<i>pH</i> = 7.7 (1/500 mol)		
1.00	309			...		
0.90	310			326		
0.80	311			331		
0.70	314			335		
0.60	317			339		
0.50	320			348		
0.45	322			364		
0.40	324	357	378	380		
0.35	329	343	391	390		
0.30			...	398		
0.25			405	458		
0.20			419	450		



Colog I/I_0	<i>pH</i> = 1.3 (1/500 mol)			<i>pH</i> = 8.1 (1/1000 mol)		
1.00	288			297		
0.90	292			304		
0.80	295			308		
0.70	298			313		
0.60	303			315		
0.50	308			320		
0.45	311			325		
0.40	313	342	367	328		
0.35			380	470	332	360
0.30			391	450		379
0.25			399	426		398

Dans le tableau 8, les deux corps, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}] \text{SO}_4$, en solution aqueuse ont été présentés avec la concentration 1/1000 mol au *pH* 8.1.

En supposant que toutes les solutions obéissent à la loi de Beer, nous avons calculé tous nos résultats à la même concentration 1/500 mol, tels qu'ils apparaissent dans la figure 8.

On voit, dans cette figure 8, que le sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$ présente une grande différence entre la courbe du *pH* 6.5 et celle du *pH* 8.1. Il semble que cette dernière courbe A' soit variée de celle de A, en passant par la courbe B' du corps

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}] \text{SO}_4$, en remplaçant une molécule d'eau dans le premier corps par le radical OH, ce qui diffère du cas du chlorure.

En faisant dissoudre le sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}] \text{SO}_4$ solide dans l'eau, on

obtient une solution du pH 8.1 (courbe B') et en ajoutant une quantité convenable de HCl à cette solution, le pH passe à 1.3 (courbe B), et cette courbe se place entre celle de A et celle de C. C'est peut-être le composé $[Co(NH_3)_4(H_2O)OH]SO_4$ qui change en solution les mélanges $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]SO_4$ et $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3$. La solution alcaline ($pH = 7.7$) du sel $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]SO_4$ montre que la courbe C' est bien différente de la courbe B' du $[Co(NH_3)_4(H_2O)OH]SO_4$ d'après leur position de la bande d'absorption. On ne peut donc pas admettre l'existence du $[Co(NH_3)_4(H_2O)OH]SO_4$ dans la solution aqueuse, pas plus que dans le cas du chlorure.

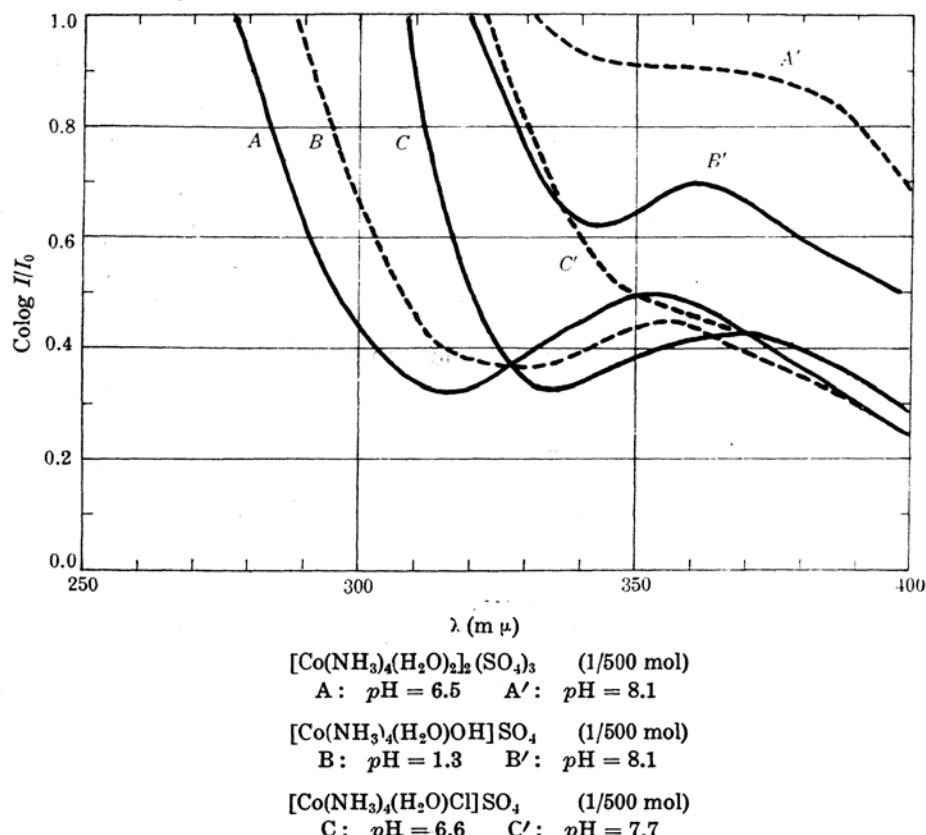


Fig. 8.

Lorsque deux molécules d'eau se trouvent dans le radical complexe, le chlorure $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ (fig. 5) voit seulement augmenter son pouvoir absorbant en solution alcaline, mais ne se transforme pas en sel

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}] \text{Cl}_2$ en solution. Cependant, ici, on voit la transformation du sulfate $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$ en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}] \text{SO}_4$ en solution alcaline, et cela vient manifestement de ce que le radical complexe est influencé par l'ion négatif hors de ce radical. Cette différence entre le chlorure et le sulfate peut permettre au chlorure d'opérer la réaction $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2] + 2 \text{HCl}$, et au sulfate celle $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}] \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Résumé.

- (1) Nous avons constaté que la concentration des ions d'hydrogène de la solution du lutéo ne peut pas être mesurée par l'électrode à hydrogène.
- (2) Les sels qui n'ont pas de molécule d'eau de constitution comme les lutéo et purpuréo ne sont pas grandement influencés par la variation du pH.
- (3) Aucun des complexes hydrines étudiés ne subit de grands changements dans ses courbes d'absorption quand sa solution est acide, c'est-à-dire lorsque son pH est inférieur à 7.
- (4) Il semble que les molécules d'eau de constitution soient remplacées par le radical oxhydryle en solution alcaline quand le pH est supérieur à 7 et que l'oxyhydrile se change en sel hydrine lorsque le pH est inférieur à 7.
- (5) La bande d'absorption du sel oxyhydrile se présente sur une longueur d'onde plus élevée que celle du complexe hydrine, et son pouvoir absorbant est aussi plus considérable.
- (6) Le chlorure et le sulfate de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ subissent des transformations différentes sous l'influence des changements du pH.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à la Société "Téjima Kogyô-Shikindan" pour l'aide bienveillante qu'elle a apportée aux présentes recherches.

*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Arts et
Métiers de Tokyo (Tokyo Kogyô-Daigaku).*