

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

II.

Par Taku UÉMURA et Hidéo SUÉDA.

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

Nous avons déjà publié les résultats de nos recherches sur l'hexamines, les pentamines et les tétramines, résultats qui ont fait l'objet de notre précédent mémoire,⁽²⁾ et maintenant nous allons étudier les sels triamines et quelques complexes polynucléaires ayant quelques relations avec ces triamines.

Les procédés expérimentaux que nous avons indiqués dans notre première publication⁽²⁾ ont été également appliqués pour les sels ci-dessous nommés, à savoir :

- (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ (cis et trans)
- (2) $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2]\text{Cl}_3$
- (3) $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Cl}_6$
- (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (bleu, gris et noir)
- (5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- (6) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{SO}_4$ (violet et bleu-gris)
- (7) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{SO}_4\text{H}$

Relation entre le coefficient d'extinction et la longueur d'onde des solutions des sels complexes. (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$, *Chlorure de triammoniotrihydrine cobaltique* (cis et trans). Le type cis de ce composé se formait d'après la méthode indiquée par Werner,⁽³⁾ et son isomère trans par Matsuno.⁽⁴⁾ Avec les deux corps obtenus, nous avons étudié la relation qui existe entre la longueur d'onde et le spectre d'absorption en faisant varier la valeur du pH, et nos résultats sont marqués dans les deux tableaux 1 et 2.

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

(2) Ce bulletin, **10** (1935), 50.

(3) A. Werner, *Ber.*, **39** (1906), 2678.

(4) K. Matsuno, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **41** (1921), Art. 10.

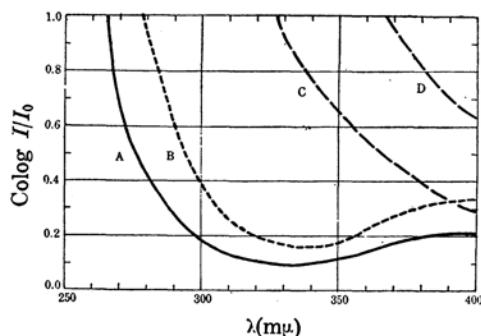
Tableau 1. (*fn*)

$\frac{pH}{m\mu}$	1.8	2.7	7.0	7.2	7.6	7.7	7.9	8.2
361	0.10
364	...	0.15	0.15 (365)	0.50 (363)	...
367	1.00
377	0.25	...	0.90
380	0.40	...
391	0.70
396	0.30	...
405	0.25	0.60
412	0.10	0.50 (414)
420	0.15 (421)	0.25
426	...	0.15
430	0.40
450	0.10

Tableau 2.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ (trans) à même concentration (1/2500 mol), pour des pH divers (cuve 50 mm.)

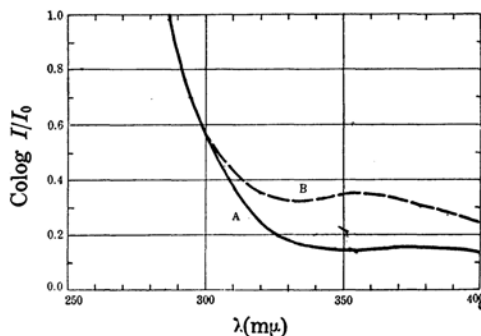
Colog I/I_0	$pH = 2.4$	$pH = 7.8$	$pH = 8.3$	$pH = 9.9$		
1.00	287	284	283	287		
0.90	289	286	284	289		
0.80	292	288	285	291		
0.70	294	292	287	295		
0.60	298	294	289	298		
0.50	303	295	292	302		
0.45	306	298	295	307		
0.40	309	303	297	312		
0.35	313	308	301	320	353	378
0.30	316	313	306			398
0.25	319	318	313			411
0.20	326		319	354		
0.15	392			405		

[Co(NH₃)₃(H₂O)₃]Cl₃ (cis) (1/2500 mol)

A: pH = 2.7 B: pH = 7.7

C: pH = 7.9 D: pH = 8.2

Fig. 1.

[Co(NH₃)₃(H₂O)₃]Cl₃ (trans) (1/2500 mol)

A: pH = 2.4 B: pH = 9.9

Fig. 2.

Nous avons préparé la concentration de 1/2500 mol de ces deux complexes afin de pouvoir prendre la photographie d'absorption convenable.

Les deux figures 1 et 2 nous montrent que le type cis amène la fin des courbes d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées lorsque le pH augmente, surtout quand il atteint 7.9; tandis que l'isomère trans ne présente pas de grands changements dans le spectre d'absorption acide et alcaline.

(2) [Co₂(NH₃)₆(OH)₃]Cl₃, *Chlorure de triolhexammine dicobaltique*; (3) [Co(Co(NH₃)₄(OH)₂)₃]Cl₆, *Chlorure de hexoldodécammine tétracobaltique*.

Tableau 3.

Absorption (Colog I/I₀) des solutions, pour des pH divers (cuve 50 mm.)

Colog I/I ₀	[Co ₂ (NH ₃) ₆ (OH) ₃]Cl ₃ (1/5000 mol)	
	pH = 2.2	pH = 8.0
1.00	321	320
0.90	325	323
0.80	328	326
0.70	331	330
0.60	334	334
0.50	340	339
0.45	343	343
0.40	351	350
0.35	359	358
0.30	377	375
0.25	405	400
0.20	418	410
0.15	424	424

Colog I/I ₀	[Co((OH) ₂ Co(NH ₃) ₄) ₃]Cl ₆ (1/10000 mol)	
	pH = 2.3	pH = 8.2
1.00	363	366
0.90	374	372
0.80	383	380
0.70	392	383
0.60	399	390
0.50	...	398
0.45	417	403
0.40	425	410
0.35	436	422
0.30	...	433

D'après les indications de Birk,⁽⁵⁾ les deux sels complexes se sont formés et ont la concentration 1/5000 mol du $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et 1/10000 mol du $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Cl}_6$ pour étudier le spectre d'absorption en faisant varier la valeur du pH.

Les solutions aqueuses de ces sels sont faiblement alcalines, c'est-à-dire que le sel No. 2 présente un pH 8.0, et celui de No. 3 un pH 8.2; et les courbes d'absorption n'ont pas été influencées quand elles sont en solution acide. Ces résultats montrent une caractéristique des complexes polynucléaires que nous avons déjà signalée dans notre mémoire précédent, et qui les différencie grandement des autres cas généraux. Il semble que ces composés aient des radicaux OH de constitution qui n'ont pas été influencés par l'extérieur, comme pour les solutions acides.

(4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Chlorure de dichlorotriammoniohydrine cobaltique (vert, gris et noir); (5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$, Chlorure de chlorotriammoniodihydrine cobaltique. Trois isomères du sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ se formaient suivant les indications de Jörgensen et Werner, et le sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$, d'après Werner.⁽⁶⁾

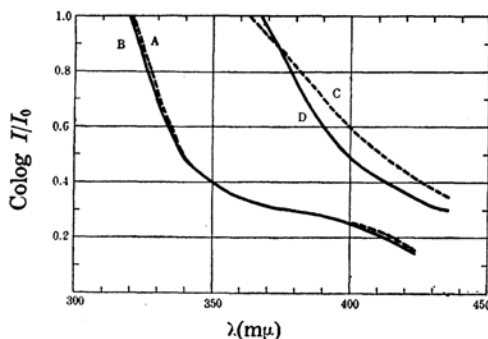
Tableau 4.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (vert) à même concentration 1/2500 mol pour des pH divers (cuve 50 mm.)

$\text{m}\mu$ \diagup pH	1.8	2.7	2.9	4.4	7.0	7.6	7.9	8.0	8.3
276	1.00	1.00	0.90
278	0.90	0.90	...	1.00	1.00
279	...	0.80	...	0.90	0.90
280	0.80	0.70	0.70	...	0.80	1.00
283	0.70	0.70

(5) Birk, *Z. anorg. Chem.*, **175** (1928), 411.

(6) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **14** (1897), 418; **17** (1898), 475. A. Werner, *Z. anorg. Chem.*, **15** (1897), 157.



$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3]\text{Cl}_3$ (1/5000 mol)
A: pH = 2.2 B: pH = 8.0
 $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Cl}_6$ (1/10000 mol)
C: pH = 2.3 D: pH = 8.2

Fig. 3.

Tableau 5.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
(gris et noir) à même concentration (1/2500 mol) pour des
 $p\text{H}$ divers (cuve 50 mm.)

Colog I/I_0	Sel gris						Sel noir
	$p\text{H} = 2.3$			$p\text{H} = 6.9$			$p\text{H} = 6.2$
1.00	274			275			275
0.90	275			277			276
0.80	276			279			278
0.70	278			284			280
0.60	281			287			284
0.50	286			290			286
0.45	290			294			291
0.40	294	321	363	297	322	367	295
0.35			373			373	298
0.30			383			378	307
0.25			394			386	372
0.20			446			397	—

Tableau 6.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ à même
concentration (1/2500 mol) pour des $p\text{H}$ divers (cuve 50 mm.)

Colog I/I_0	$p\text{H} = 3.0$			$p\text{H} = 7.0$			$p\text{H} = 7.2$		
1.00	...			274			277		
0.90	...			276			278		
0.80	275			277			280		
0.70	278			278			285		
0.60	285			280			286		
0.50	289			287			290		
0.45	292			290			293		
0.40	294	329	354	294			297		
0.35			360	297	332	344	304	332	350
0.30			373			366			365
0.25			378			376			378
0.20			385			390			397
0.15			396			420			421

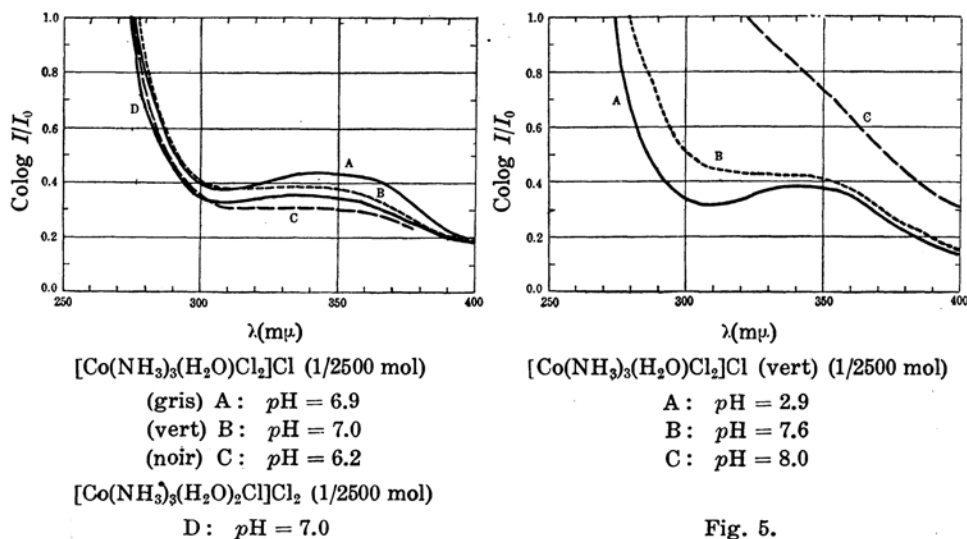


Fig. 5.

Nous avons pris des solutions de même concentration 1/2500 mol pour ces quatre corps, et la figure 4 met en comparaison les courbes d'absorption de ces quatre composés.

Le sel vert de la figure 5, comme les autres, présente sa variation de fin des courbes d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes lorsque le pH augmente. La courbe C de la figure 5 ressemble par sa forme à la courbe C du sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ (cis) (fig. 1), et cela vient peut-être de ce que ces deux complexes se trouvent semblablement dans la solution alcaline. Il y a encore de l'analogie entre ces courbes et les courbes A et B (fig. 3) du sel $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3]\text{Cl}_3$; entre la courbe D (fig. 1) du composé $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ (cis) et la courbe C (fig. 3) du sel $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Cl}_6$.

D'après toutes ces analogies de courbes, il semble qu'on puisse conclure que les complexes triammines cobaltiques se changent en $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3]\text{Cl}_3$ ou en $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]\text{Cl}_6$ mis en solutions alcalines, question que plusieurs savants⁽⁷⁾ ont déjà étudiée et pour laquelle ils ont obtenu des résultats identiques.

Puisque la figure 4 montre que les trois isomères des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ présentent le même type à l'état de solution aqueuse, il n'y a presque pas de différence entre eux quand ils sont à l'état de solution, même si leurs couleurs varient lorsqu'ils sont à l'état solide.

(7) J. Mayer, G. Dirska et F. Clemens, *Z. anorg. Chem.*, **139** (1924), 381.

Tableau 7.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions à même concentration 1/2500 mol pour des pH divers (cuve 50 mm.)

Colog I/I_0	[Co(NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₂ Cl]SO ₄			[Co(NH ₃) ₃ (H ₂ O)Cl ₂]SO ₄ H
	Sel violet pH = 2.4	Sel bleu-gris pH = 7.6		pH = 2.1
1.00	282	277		284
0.90	284	279		285
0.80	285	283		287
0.70	288	286		291
0.60	292	290		294
0.50	296	293		...
0.45	299	295		303
0.40	305	297		307
0.35	310	302	323 360	310
0.30	364		366	324
0.25	376		373	368
0.20	393		382 451	383

(6) [Co(NH₃)₃(H₂O)₂Cl]SO₄, *Sulfate de chlorotriammoniodihydrine cobaltique* (violet et bleu-gris); (7) [Co(NH₃)₃(H₂O)Cl₂]SO₄H, *Sulfate acide de dichlorotriammoniohydrine cobaltique*. Deux isomères du [Co(NH₃)₃(H₂O)₂Cl]SO₄ et de sel [Co(NH₃)₃(H₂O)Cl₂]SO₄H ont été préparés d'après Werner⁽⁸⁾ et étudiés d'après les relations qui existent entre la longueur d'onde et le Colog I/I_0 à l'état de solutions aqueuses de même concentration 1/2500 mol. Nous en avons dessiné la figure 6 en nous servant du tableau 7. En comparant cette figure 6 avec la figure 4, nous voyons que les résultats obtenus ont de grandes analogies entre eux. Parmi ces composés étudiés, puisque le sel

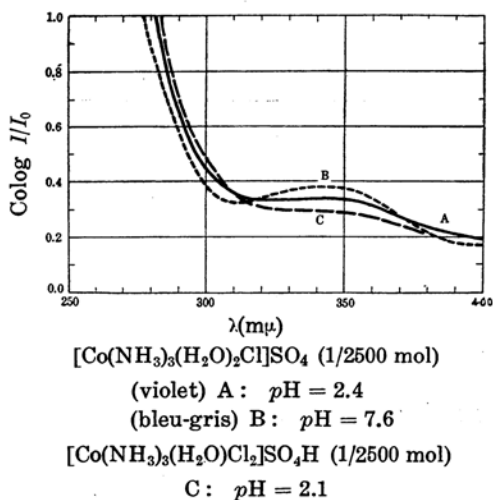
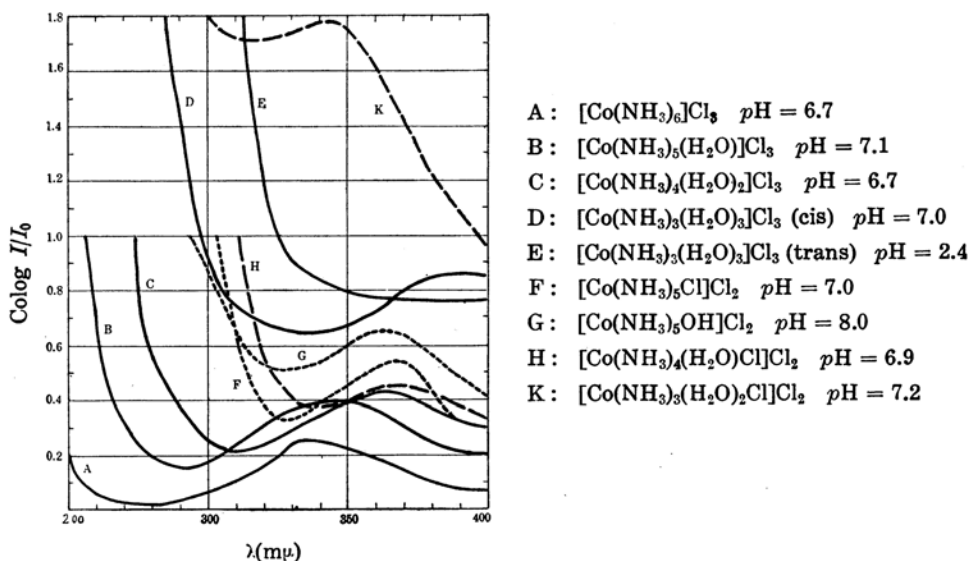


Fig. 6.

(8) A. Werner, *Z. anorg. Chem.*, **15** (1897), 153, 156, 158.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{X}_2$ seul ne subit aucun changement dans sa couleur soit à l'état solide soit à l'état dissous, la courbe de la solution se présente donc comme celle du corps lui-même.⁽⁹⁾

Comparaison des courbes d'absorption des complexes étudiés. On peut comparer dans la figure 7 les courbes d'absorption des complexes contenus dans nos deux mémoires que nous avons tous calculés à un même degré de concentration 1/5000 mol et sur un pH stable. Les courbes A—E représentent des chlorures qui se différencient les uns des autres par une molécule d'eau.



Relation entre la longueur d'onde et $\text{Colog } I/I_0$ des chlorures des ammines-cobaltiques complexes (cuve 50 mm.)

Fig. 7.

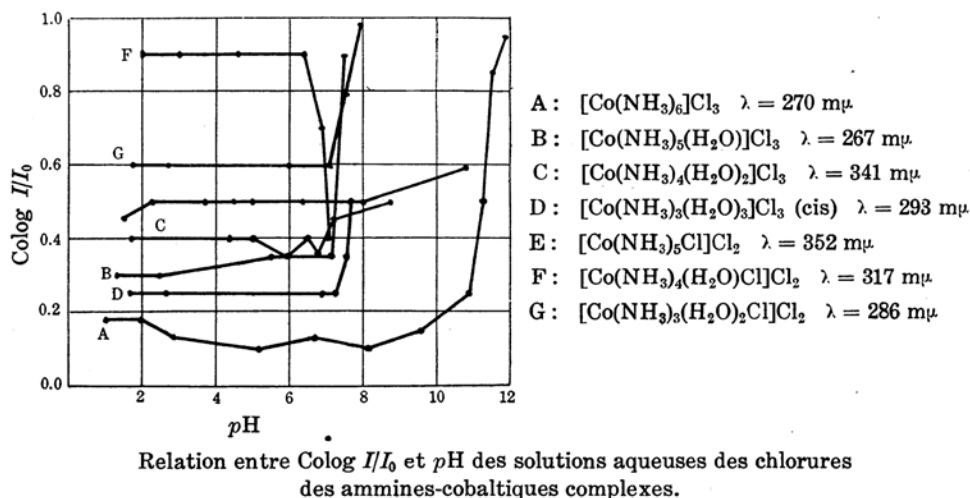
(9) Monsieur K. Matsuno, dans ses recherches sur le spectre d'absorption des complexes triammines cobaltiques (K. Matsuno, *loc. cit.*), a déjà publié qu'il a obtenu des résultats différents pour les deux complexes: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (vert) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Nos études sur le coefficient d'extinction de leurs solutions aqueuses cependant n'a pas réussi à trouver ces différences. Le sel vert se change tout de suite en bleu en le dissolvant, et après en rouge-violet. Les complexes bleu-gris et gris voient aussi leur couleur passer rapidement au rouge-violet. Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ seul se dissout en rouge-violet, même couleur que le corps solide. Nous avons étudié toutes les solutions rouge-violettes, et avons obtenu des résultats semblables, on peut donc conclure avec certitude que ces complexes ont la même constitution chimique en solution aqueuse.

Leur fin des courbes d'absorption et leur bande d'absorption passent vers une longueur d'onde plus élevée quand le nombre des molécules d'eau dans le radical complexe augmente et accroît du même coup le pouvoir absorbant. Des influences semblables sont aussi observées en comparant entre eux ; les sels $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (B), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (F) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ (G) ; ou $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (C) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (H) ; cela se produit lorsqu'on remplace la molécule H_2O dans le radical complexe par OH ou Cl. Cependant, en comparant les deux sels $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (F) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (H), on remarque que le pouvoir absorbant du sel F est inférieur à celui de H, mais que la position de sa bande d'absorption sélective occupe une longueur d'onde plus élevée. Cela vient peut-être de ce que le radical Cl qui existe dans le radical complexe exerce une influence par suite de la substitution de NH_3 dans le composé F à une molécule d'eau. On n'a pas encore étudié la bande d'absorption du sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (K) (centre : $340 \text{ m}\mu$) correspondant à celle du sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ (centre : $400 \text{ m}\mu$). Il est nécessaire d'étudier d'abord plus attentivement le sel K dans son spectre d'absorption, sur une longueur d'onde plus grande pour pouvoir discuter la question en détail.

En tout cas, les résultats que Luther et Colmar⁽¹⁰⁾ ont obtenus et les conclusions qu'ils ont tirées concernant les déplacements des absorptions des bandes visibles sont qualitativement identiques à ceux présentés par nos recherches de la région ultra-violette. Nos résultats, cependant, ne donnent pas la proportion qui existe entre le nombre de substitution et le déplacement des bandes comme dans la région visible.

Relation entre le coefficient d'extinction et la concentration des ions d'hydrogène des sels complexes. La figure 8 montre la relation qui existe entre le coefficient d'extinction ($\text{Colog } I/I_0$) et le pH pour des chlorures à une longueur d'onde donnée. La valeur du pH qui donne lieu à ce changement remarquable se trouve vers 7, pour tous les chlorures, excepté pour le lutéo. Cela explique comment le coefficient d'extinction ne varie guère lorsqu'on est en présence d'un acide, mais change rapidement là où l'acidité passe à l'alcalinité. L'accroissement du coefficient d'extinction pour le chlorure lutéo se présente seulement quand la valeur du pH est supérieure à 10. Cela est probablement dû uniquement à la présence des molécules NH_3 avec le métal dans le radical complexe du sel lutéo. Parmi les chlorures trouvés dans nos deux mémoires, le complexe lutéo est donc le plus stable en solution alcaline.

(10) R. Luther et A. Nikolopoulos, *Z. physik. Chem.*, **82** (1913), 36 ; R. I. Colmar et E. W. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1928), 3209.



Résumé.

(1) Les triammines cobaltiques étudiés ne se présentent presque pas de changements dans leurs d'absorption en solution quand le pH est inférieur à 7, c'est-à-dire ne subissent pas d'influence du fait de la variation du pH dans les limites ci-dessus nommées. (Cette conclusion peut aussi s'appliquer aux complexes précédemment étudiés dans notre premier mémoire.)

(2) En solution pour un pH supérieur à 7, les triammines étudiés, excepté le sel hydrine (trans), indépendamment de l'existence du radical Cl dans leurs noyaux complexes, paraissent se changer en complexes polynucléaires où les atomes centraux sont reliés par des "ponts" OH, c'est-à-dire se change en sels triols. (Cette conclusion n'a pas pu s'appliquer à notre mémoire précédent.)

(3) Nous avons admis que le complexe dichloro-cobaltique se transforme en cobalti-chlorotriammoniodihydrine en solution aqueuse.

(4) Les complexes polynucléaires publiés dans ce mémoire ne sont guère influencés par la variation du pH en solution aqueuse. Leur absorption est plus forte que celle du complexe ordinaire, et la bande d'absorption ne peut être appréciée dans la région ultra-violette.

(5) Nous avons comparé les courbes d'absorption et observé les relations qui existent entre les valeurs des différents pH et les coefficients d'extinction des solutions pour tous les sels complexes contenus dans nos deux mémoires.

En terminant ce mémoire, nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à la Société “ Tējima Kogyô-Shikindan ” qui a bien voulu se charger d'une partie des frais de nos recherches.

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