

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

Par Taku UÉMURA et Hidéo SUÉDA.

Reçu le 1 avril 1935. Publié le 28 juillet 1935.

Nous avons déjà publié deux mémoires sur le changement de position subi par les bandes des spectres d'absorption des solutions aqueuses d'une vingtaine d'ammines-cobaltiques complexes⁽²⁾, et maintenant nous allons aussi étudier systématiquement, avec le même but, la variation des courbes d'absorption des sels chromiques complexes, mis sous forme de solutions aqueuses, en faisant varier de la concentration des ions d'hydrogène (*pH*) pour déterminer la constitution chimique de ces complexes en solution.

Corps étudiés et procédé expérimental. Les quatorze sels chromiques suivants ont été préparés pour traiter la question précédemment discutée des complexes cobaltiques :

- | | |
|---|---|
| (1) [Cr(NH ₃) ₆]Cl ₃ | (8) [Cr(NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₃]Cl ₃ |
| (2) [Cr(NH ₃) ₅ (H ₂ O)]Cl ₃ | (9) [Cr(NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₂ Cl]Cl ₂ |
| (3) [Cr(NH ₃) ₅ (OH)]Cl ₂ | (10) [Cr(NH ₃) ₃ (H ₂ O)Cl ₂]Cl (noir et gris) |
| (4) [Cr(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ | (11) [Cr(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ |
| (5) [Cr(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]Cl ₃ | (12) [Cr(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂]Cl |
| (6) [Cr(NH ₃) ₄ (OH) ₂]Cl | (13) [Cr(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]Cl |
| (7) [Cr(NH ₃) ₄ (H ₂ O)Cl]Cl ₂ | |

Les procédés que nous avons adoptés pour les présentes expériences sont absolument semblables à ceux qui ont été précédemment appliqués aux sels cobaltiques. La valeur du *pH* a été électriquement mesurée en employant l'électrode d'antimoine⁽³⁾ dont nous avons déjà parlé. Nous

(1) Traduction du mémoire original publié dans le Bulletin de la Faculté des Arts et Métiers de Tokyo (Tokyo Kogyô-Daigaku Gakuhô), **4** (1935), 29. Exposé fait lors de la Séance de la Société chimique du Japon, le 13 octobre 1934.

(2) Ce bulletin, **10** (1935), 50, 85.

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

avons déterminé, comme dans nos expériences précédentes, les coefficients d'extinction au moyen du spectrographe en quartz construit par Jobin et Yvon en utilisant comme source lumineuse une lampe à mercure en quartz. Nous avons relevé les variations des coefficients d'extinction ($\text{Colog } I/I_0$) s'échelonnant entre $230 \text{ m}\mu$ et $450 \text{ m}\mu$ de longueur d'onde, sur une plaque photographique "extra rapide" Lumière (marque française). La prise de la photographie d'absorption a été rapidement faite, et des points de densité égale ont été exactement trouvés sur la plaque photographique en nous servant de l'équidensimètre Georges et Bayle construit par Jobin et Yvon.

Relation entre le coefficient d'extinction et la longueur d'onde des solutions des sels complexes. (1) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, *Chlorure hexammine chromique (sel lutéo)*. Après avoir synthétisé ce corps d'après la méthode proposée par Jörgensen⁽⁴⁾, en faisant varier la valeur du *pH*, nous avons déterminé les coefficients d'extinction au moyen d'une solution aqueuse du sel à 1/200 mol, d'une épaisseur de 50 mm. La relation entre la longueur d'onde et le coefficient d'extinction suivant diverses valeurs du *pH* a été représentée dans le tableau 1.

Tableau 1.

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

$\lambda (\text{m}\mu)$	<i>pH</i>	2.0	2.9	3.7	6.7	7.6	9.2	12.0
230	—	—	1.00	—	—	—	—	—
235	1.00	—	0.70	1.00	—	—	—	—
236	0.90	1.00	0.60	—	1.00	—	—	—
237	0.80	0.90	0.50	0.90	—	1.00	—	—
238	—	0.80	—	0.80	0.90	—	—	—
239	0.70	—	—	—	—	—	—	—
240	0.60	0.70	0.45	0.70	0.80	0.90	—	—
242	0.50	0.60	0.40	0.60	0.70	—	—	—
243	0.45	—	0.35	—	—	0.80	1.00	—
244	0.40	0.45	—	0.50	0.60	—	—	—
246	0.35	—	—	—	0.50	—	0.90	—
248	0.25	0.30	—	—	—	—	—	—

(4) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, **30** (1884), 1.

Tableau 1. (*fin*)

λ (m μ) \ pH	2.0	2.9	3.7	6.7	7.6	9.2	12.0
251	—	—	—	—	—	—	0.80
252	0.20	0.25	0.25	0.40	0.40	—	—
257	0.15	—	—	—	—	—	0.70 (256)
260	—	0.20 (259)	—	—	0.35 (261)	0.50 (259)	—
263	0.10	0.15 (264)	—	0.35	—	—	—
272	—	—	—	—	—	—	0.60
273	—	—	—	—	—	—	0.45
308	0.10 (307)	—	—	—	0.25	—	—
314	—	0.10	—	0.35	0.35	—	—
319	0.15 (318)	0.15	—	—	—	0.45 (320)	—
322	0.25	0.20 (321)	—	—	0.40	—	—
325	0.30 (324)	0.25 (326)	0.35 (324)	0.40 (324)	0.45 (326)	0.50	0.50
333	0.45	0.40 (334)	0.50 (332)	0.50 (334)	—	0.60 (334)	0.60
338	—	0.45	0.60	0.60 (339)	—	—	—
345	0.60 (346)	0.60	—	0.70 (346)	0.70 (344)	0.70 (346)	0.70 (344)
350	0.70	—	0.70	—	—	—	—
366	0.60	0.60	—	—	—	—	—
368	—	—	0.70	—	—	—	—
372	0.50	—	—	0.70	0.70 (373)	—	0.70
374	0.45	0.45	—	—	—	—	—
377	—	—	—	—	0.60	0.60 (376)	0.60
380	0.40	0.40 (379)	0.50 (381)	—	—	—	—
383	0.35	0.30	—	0.50	0.50 (382)	0.50	—
415	—	0.30	0.45	—	—	0.40 (416)	—
422	0.40	—	—	0.60	0.60	0.50	—
425	0.45 (426)	0.40	0.60 (426)	—	—	—	0.60
430	—	—	—	0.70	0.70	—	—
445	—	0.60	0.70	—	—	0.60	0.70

Parmi les données numériques exposées dans le tableau 1, puisque deux valeurs du pH 2.0 et 2.9 ont produit les mêmes courbes, nous en avons pris une des deux comme courbe A, et la courbe B vient quand le pH est à 3.7, puis la courbe C quand le pH est à 6.7 (fig. 1).

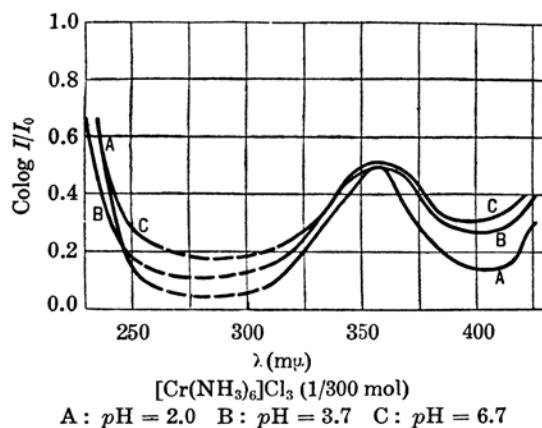


Fig. 1.

Comme nous avons trouvé une légère quantité du produit de décomposition lorsque le pH est supérieur à 6.7, il semble que la décomposition ayant une vitesse graduelle se produise au voisinage du pH 6, et intensifie le pouvoir absorbant. Les trois courbes A, B et C de la figure 1 ont une

position semblable sur la bande d'absorption quand le pouvoir absorbant est à peu près le même. Cela vient probablement de ce que le lutéo ne se transforme pas en autres corps complexes, jusqu'à ce que la décomposition en Cr(OH)₃ se produise dans la solution.

Tableau 2.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de [Cr(NH₃)₅(H₂O)]Cl₃ à même concentration (1/300 mol), pour des pH divers (cuve 50 mm.).

Colog I/I_0	pH	3.5	4.4	5.0	7.7	11.1	Colog I/I_0	pH	3.5	4.4	5.0	7.7	11.1
1.00	—	—	—	239	252	—	0.30	338	340	340	345	331	
0.90	—	237	238	241	254	—	0.35	343	347	348	348	336	
0.80	—	238	239	242	257	—	0.40	349	352	353	352	342	
0.70	—	238	240	243	260	—	0.45	354	361	359	355	350	
0.60	235	239	241	243	262	—	0.50	364	—	365	358	356	
0.50	237	240	242	244	265	—	0.60	—	—	—	367	366	
0.45	238	241	242	244	267	—	0.70	—	—	—	—	373	
0.40	239	242	243	245	269	—	0.70	—	—	—	—	409	
0.35	240	242	244	247	270	—	0.60	—	—	—	410	423	
0.30	242	243	245	249	274	—	0.50	372	—	408	420	—	
0.25	244	246	247	250	276	—	0.45	377	376	—	—	—	
0.20	247	248	249	255	277	—	0.40	387	415	—	—	—	
0.15	249	252	254	259	283	—	0.35	396	—	—	—	—	
0.10	—	—	258	—	—	—	0.35	420	—	—	—	—	
0.10	—	—	315	—	—	—	0.40	428	430	—	—	—	
0.15	321	320	321	326	315	—	0.45	436	450	—	—	—	
0.20	327	329	328	332	322	—	0.50	—	—	466	468	—	
0.25	334	335	335	338	326	—	0.60	—	—	—	—	463	

(2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, *Chlorure d'aquopentammine chromique (sel rosé)*. Nous avons préparé ce composé en appliquant la méthode proposée par King⁽⁵⁾, et cherché la relation qui existe entre le coefficient d'extinction et la longueur d'onde, en faisant varier cinq fois la valeur du pH, comme il est indiqué dans le tableau 2.

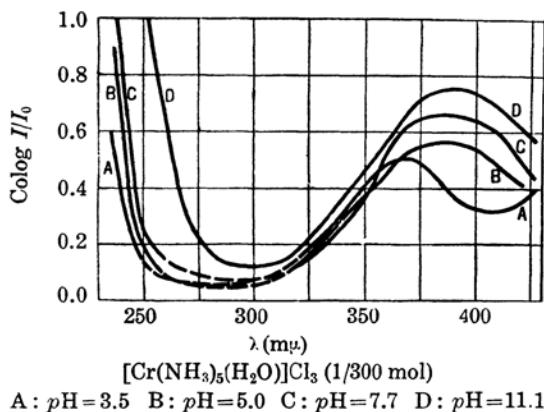


Fig. 2.

Ce complexe est dissous dans l'eau et donne une solution acide dont la concentration est 1/300 mol et la valeur du pH 3.5. Il se produit une coloration orange, mais la valeur du pH monte à 5 et la coloration devient rouge-violette lorsque cette solution est alcaline avec la concentration 1/500 normal. Quand le pH atteint 11.1, sa solution aqueuse se décompose au cours de l'expérience, et un précipité se produit.

Comme la position de la bande d'absorption produite par la solution au pH 4.4 est semblable à celle montrée par la solution au pH 3.5 (courbe A), la courbe donnée par la solution au pH 4.4 a été éliminée dans la figure 2. En comparant les deux courbes A ($\text{pH} = 3.5$) et B ($\text{pH} = 5.0$) représentées dans la figure 2, on en déduit un déplacement du centre de bande d'absorption de $370 \text{ m}\mu$ à $390 \text{ m}\mu$, valeurs approximatives. Cette translation d'environ $20 \text{ m}\mu$ en une longueur d'onde plus élevée montre aussi l'accroissement graduel du pouvoir absorbant. La fin d'absorption dans la région ultra-violette donne lieu à longueur d'onde légèrement plus grande lorsque le pH augmente, et on observe une variation sensible quand il est à 11.1.

D'après la figure 2, le sel rosé amène un déplacement du centre de la bande d'absorption entre la valeur du pH 4.4 et 5.0 et il se transforme en un autre complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ qui présente son centre de bande d'absorption sous une longueur d'onde de $390 \text{ m}\mu$, puis ne varie plus jusqu'à ce qu'il se produise un précipité amené par la décomposition. On a trouvé un précipité en déterminant l'absorption de la solution au pH 11.1 et l'augmentation considérable du absorbant.

(3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$, *Chlorure hydroxopentammine chromique*. Ce corps, comme le précédent, a été préparé d'après les indications

(5) H. J. S. King, *J. Chem. Soc.*, **127** (1925), 2100.

fournies par King⁽⁶⁾ et l'absorption a été déterminée en faisant varier quatre fois la valeur du pH.

Ce complexe est lui-même dissous en représentant l'alcalinité du pH 8.5 pour 1/300 mol de la concentration. Nous avons préparé la solution au pH 3.2 un jour après la purification du sel synthétisé. Les deux solutions qui ont respectivement leur pH 3.2 et 2.9 sont de coloration orange, tandis que celles qui ont comme pH 5.0 ou 8.5 sont rouge-violettes. Ce corps solide a une odeur d'ammoniaque assez forte, et il semble que ce composé commence déjà à se décomposer à l'état solide, par conséquent il est utile de l'employer rapidement après la purification du sel préparé.

La figure 3 montre que le centre de la bande d'absorption se trouve environ à $370 \text{ m}\mu$ de longueur d'onde, lorsque la valeur du pH est de 2.9 ou de 3.2, et que cette longueur d'onde est presque identique à celle que montre le centre d'absorption observé dans le complexe roséo

Tableau 3.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ à même concentration (1/300 mol), pour des pH divers (cuve 50 mm.).

$\text{Colog } I/I_0$	2.9	3.2	5.0	8.5	$\text{Colog } I/I_0$	2.9	3.2	5.0	8.5
1.00	243	248	245	249	0.20	332	330	336	337
0.90	245	250	247	250	0.25	336	340	343	344
0.80	247	252	249	251	0.30	341	346	351	352
0.70	249	254	250	252	0.35	345	350	356	359
0.60	251	257	252	260	0.40	354	356	362	369
0.50	254	259	254	261	0.45	359	—	375	375
0.45	256	262	257	262	0.50	—	—	—	380
0.40	259	263	259	263	0.50	—	—	—	418
0.35	262	267	261	266	0.45	375	—	406	430
0.30	263	270	263	268	0.40	381	380	420	—
0.25	266	274	266	271	0.35	386	389	—	—
0.20	269	277	271	274	0.30	393	—	—	—
0.15	277	282	274	277	0.30	425	—	—	—
0.10	286	—	282	284	0.35	432	420	—	—
0.10	318	—	317	321	0.40	442	430	—	—
0.15	325	319	328	324	0.45	450	463	—	—

(6) H. J. S. King, *loc. cit.*

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, le $p\text{H}$ ayant une valeur de 3.5 (courbe A - fig. 2). Il est également évident, d'après la courbe A de la figure 3, que la solution se laisse le mieux traverser par la lumière quand la longueur d'onde est de 415 m μ .

Quand le $p\text{H}$ atteint 5.0, le centre d'absorption passe à 390 m μ (courbe B - fig. 3), ce qui est observé dans le cas du complexe roséo (courbe B - fig. 2) au $p\text{H}$ 5.0. Le centre d'absorption, quand le $p\text{H}$ est de 8.5, se trouve dans une longueur d'onde légèrement plus élevée, comparé à une solution possédant comme valeur du $p\text{H}$ 5.0 (fig.

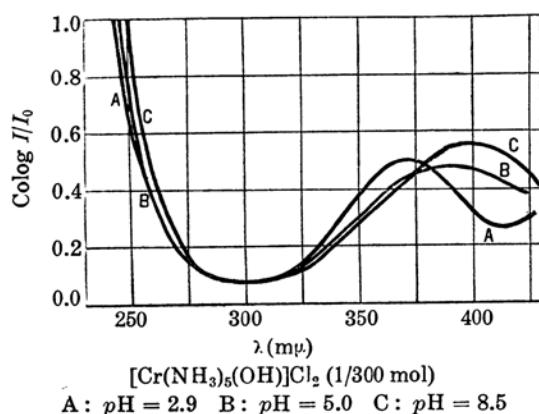


Fig. 3.

3), puis le pouvoir absorbant en région ultra-violette se différencie faiblement des solutions aqueuses ayant des $p\text{H}$ plus inférieurs.

La grande différence qui existe entre ce complexe et le sel roséo pour des longueurs d'onde peu élevées peut provenir de la décomposition du $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$, et dès lors la relation $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ se justifie dans l'observation des bandes d'absorption. La molécule d'eau, dans le noyau complexe, est remplacée par le radical OH quand on ajoute l'alcali, et l'existence de la relation inverse par l'acide est aussi constatée dans les comptes-rendus publiés par Pfeiffer et Werner⁽⁷⁾. Cette relation est observée, dans notre présente recherche, entre les limites 4 et 5 de la valeur du $p\text{H}$, et nous avons déjà montré un cas identique dans notre mémoire précédent quand il s'agit de la solution du roséo cobaltique qui a son point de transformation au $p\text{H}$ 7.

(4) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, *Chloropentammine chromique (sel purpuréo)*. Ce corps est obtenu en appliquant les méthodes proposées par Jörgensen et Christensen⁽⁸⁾, et la solution aqueuse du 1/500 mol est fournie comme échantillon expérimental. Les coefficients d'extinction, correspondant aux trois différentes valeurs du $p\text{H}$, se trouvent dans le tableau 4 et les courbes d'absorption, dans la figure 4.

(7) P. Pfeiffer, *Ber.*, **39** (1906), 1864; A. Werner, *Ber.* **40** (1907), 272, 468, 4085.

(8) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, **20** (1879), 109; O. T. Christensen, *J. prakt. Chem.*, **23** (1881), 54.

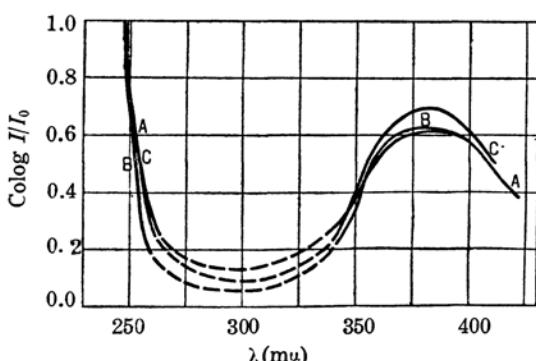
Tableau 4.

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

$\frac{\text{pH}}{\text{Colog } I/I_0}$	4.0	4.4	8.0	$\frac{\text{pH}}{\text{Colog } I/I_0}$	4.0	4.4	8.0
1.00	244	—	245	0.10	—	259	—
0.90	245	244	246	0.10	—	340	—
0.80	246	245	247	0.15	337	344	342
0.70	247	246	248	0.20	346	349	344
0.60	248	247	249	0.25	352	352	350
0.50	249	248	250	0.30	357	355	354
0.45	251	249	250	0.35	369	364	362
0.40	252	251	251	0.40	—	—	369
0.35	253	252	253	0.40	—	—	397
0.30	255	254	254	0.35	399	399	402
0.25	257	255	256	0.30	409	410	411
0.20	259	255	259	0.25	416	—	—
0.15	263	258	262				

La solution aqueuse de 1/500 mol de ce complexe est représentée comme faiblement acide et la valeur de son pH est de 4.0. Lorsqu'on rend cette solution alcaline, le pH est supérieur à 8, le précipitation se

produit tout de suite après la dissolution. En examinant les courbes d'absorption de trois différents pH, dans la figure 4, on voit que le centre des bandes d'absorption ne varie pas pour ces trois courbes et que le pouvoir absorbant présenté par la solution du pH 8.0 n'est pas très puissant. Dans notre mémoire précédent, dans le cas du sel purpuréo cobaltique, nous avons pu difficilement porter un jugement définitif au sujet du remplacement du radical



[$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (1/300 mol)
A : pH = 4.0 B : pH = 4.4 C : pH = 8.0

Fig. 4.

Cl par le radical OH, avec l'addition d'alcali; mais dans le cas présent, la réaction pour le sel purpuréo chromique ne tient pas compte de pareilles conditions. Bref, le purpuréo chromique en solution aqueuse ne se transforme pas en un autre complexe en faisant varier la valeur du pH.

(5) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, *Chlorure de diaquotétrammine chromique*. Après avoir préparé ce complexe en appliquant la méthode de Pfeiffer⁽⁹⁾, nous avons étudié sa solution aqueuse suivant quatre espèces de pH, en mesurant le coefficient d'extinction des solutions.

Tableau 5.

Absorption ($\text{Colog } I/I_0$) des solutions de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ à même concentration (1/300 mol), pour des pH divers (cuve 50 mm.).

$\frac{\text{pH}}{\text{Colog } I/I_0}$	3.4	4.1	7.2	8.4	$\frac{\text{pH}}{\text{Colog } I/I_0}$	3.4	4.1	7.2	8.4
1.00	—	—	238	238	0.15	325	326	332	334
0.90	—	—	240	239	0.20	337	334	340	341
0.80	—	—	241	240	0.25	344	341	346	344
0.70	—	—	242	242	0.30	349	248	352	350
0.60	231	—	243	243	0.35	356	453	354	352
0.50	232	237	245	245	0.40	—	360	356	354
0.45	233	238	246	248	0.45	—	370	363	356
0.40	—	240	247	251	0.50	—	—	369	364
0.35	235	241	249	254	0.60	—	—	376	374
0.30	237	243	252	256	0.60	—	—	400	415
0.25	239	244	256	259	0.50	—	—	424	435
0.20	243	245	252	263	0.45	—	397	436	—
0.15	249	246	268	268	0.40	—	409	—	—
0.10	—	250	271	—	0.35	400	—	—	—
0.10	—	320	318	—	0.35	444	—	—	—

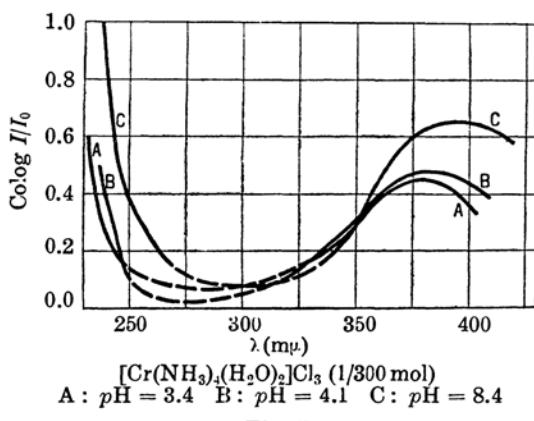


Fig. 5.

La solution de ce complexe à 1/300 mol de concentration est acide et son pH est de 3.4. La position de bande d'absorption donnée par la solution ayant le pH 4.1 (courbe B - fig. 5) se trouve sur une longueur d'onde légèrement plus élevée que celle de la solution ayant le pH 3.4 (courbe A - fig. 5). Cela montre en même temps un pouvoir absorbant plus

(9) P. Pfeiffer, *Ber.*, **40** (1907), 3126.

grand. Lorsque la valeur du *pH* atteint 7.2 ou 8.4 (courbe C), cette tendance d'accroissement du pouvoir absorbant devient plus considérable; le centre de la courbe C (*pH* = 8.4) se trouve à 400 m μ et le pouvoir absorbant sur une longueur d'onde courte montre parallèlement une influence bathochromique. D'après la figure 5, il semble que ce complexe se change en un autre corps $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$ en augmentant d'alcalinité, c'est-à-dire en élevant son *pH* au-dessus de 4.1.

(6) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$, *Chlorure de dihydroxotétramine chromique*. En mélangeant et en pétrissant le complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$ avec le NH_4Cl solide et une légère quantité d'ammoniaque, le composé $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$ peu soluble disparaît graduellement en se transformant en solution rouge-violette. Après avoir filtré cette solution et éliminé l'excès de NH_4Cl , on obtient un précipité rouge-violet par l'addition d'alcool éthylique et ce corps précipité a été aussi vérifié par l'analyse chimique.

Tableau 6.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$ à même concentration (1/300 mol), pour des *pH* divers (cuve 50 mm.).

<i>pH</i> Colog I/I_0	3.0	5.9	<i>pH</i> Colog I/I_0	3.0	5.9
1.00	—	237	0.20	336	333
0.90	—	238	0.25	345	342
0.80	235	239	0.30	355	355
0.70	237	239	0.35	361	360
0.60	238	241	0.40	—	368
0.50	240	242	0.45	—	379
0.45	241	243	0.45	—	418
0.40	242	245	0.40	—	440
0.35	243	247	0.35	385	—
0.30	245	249	0.30	400	—
0.25	247	251	0.25	413	—
0.20	252	254	0.25	442	—
0.15	265	261	0.30	456	—
0.15	325	322	0.35	470	—

La solution aqueuse du complexe se montre orange quand son *pH* est de 3.0 et rouge-violette pour le *pH* 5.9. Le centre d'absorption, pour la concentration 1/300 mol, se trouve à 400 m μ de la longueur d'onde,

quand le *pH* est de 5.9 (courbe B—fig. 6), et en cela il est presque identique à celui que présente le complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ au *pH* 8.4 (courbe C—fig. 5). Mais on ne peut très bien s'expliquer la différence de pouvoir absorbant présentée par ces deux courbes. Le centre de la bande d'absorption du complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ au *pH* 3.4 (courbe A—fig. 5) montre encore une analogie remarquable avec celui du corps $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$ au *pH* 3.0.

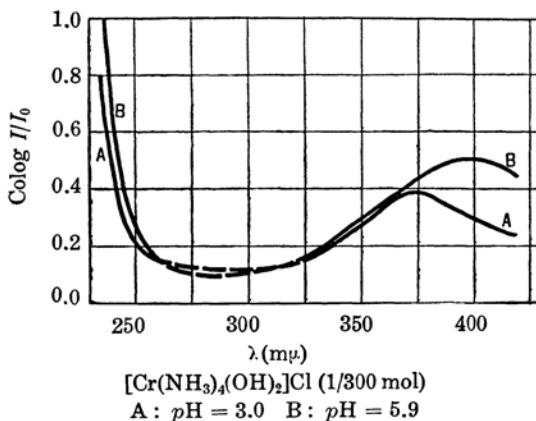


Fig. 6.

D'après cette analogie, la relation $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \rightleftharpoons_{\text{pH}=4-5} [\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$ est donc admise sans aucun doute, tandis que la transformation de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$ n'a pas été définitivement constatée dans le cas du complexe cobaltique.

(7) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, *Chlorure de chlorotétrammoniohydronchrome chromique*. Ce corps s'obtient d'après la méthode de préparation indiquée par Pfeiffer⁽¹⁰⁾. Sa solution aqueuse à la concentration de 1/500 mol est acide et son *pH* de 3.9. Cependant, quand la valeur du *pH* est de 7.1, la solution du composé est bleuâtre dès après la préparation de la solution, puis elle prend une coloration rouge-violette.

Des cinq *pH* mesurés, les *pH* 3.9; 4.4 et 4.9, sont tous les trois presque identiques dans leur courbe de coefficient d'extinction.

Lorsque le *pH* atteint 6.0, la bande d'absorption passe vers une longueur d'onde plus élevée et son pouvoir absorbant s'intensifie. Pour le *pH* 7.1, le centre d'absorption passe légèrement vers une longueur d'onde plus courte, mais une addition d'alcali s'accompagne toujours d'une précipitation par décomposition. Nous pouvons conclure de là à l'existence d'une réaction semblable à celle produite dans les complexes $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ et $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}$, réaction qui se forme

(10) P. Pfeiffer, *Bér.*, **38** (1905), 3594.

Tableau 7.

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

$\text{Colog } I/I_0 \backslash \text{pH}$	3.9	4.4	4.9	6.0	7.1	$\text{Colog } I/I_0 \backslash \text{pH}$	3.9	4.4	4.9	6.0	7.1
1.00	245	245	242	239	238	0.20	259	263	262	260	268
0.90	246	246	243	239	239	0.15	263	268	266	264	275
0.80	247	247	244	240	241	0.15	316	348	337	345	338
0.70	248	248	245	242	244	0.20	356	352	349	348	348
0.60	249	249	246	244	246	0.25	362	356	357	357	356
0.50	250	250	248	246	250	0.30	370	370	370	366	360
0.45	251	251	249	247	252	0.35	—	—	—	380	375
0.40	251	253	251	250	253	0.35	—	—	—	426	412
0.35	253	254	252	251	254	0.30	405	400	413	435	435
0.30	254	255	254	254	259	0.25	423	416	—	—	—
0.25	256	258	257	256	262	0.25	465	463	—	—	—

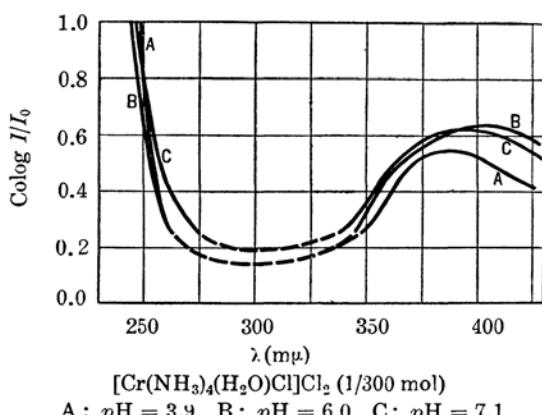


Fig. 7.

comme dans le cas du diaquo-complexe. Cette constatation est aussi applicable au complexe cobaltique.

Comme nous l'avons déjà dit, le radical Cl dans le noyau complexe, comme dans le cas du sel purpuréo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, n'a pas été influencé par la variation du pH, mais il se transforme, comme le fait la molécule H_2O de constitution, quand il coexiste avec cette molécule d'eau dans le radical complexe.

(8) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$, Chlorure de triaquotriammine chromique. Nous avons obtenu ce corps par la méthode indiquée par Riesenfeld et Seemann⁽¹¹⁾, et les coefficients d'extinction à 1/300 mol ou 1/500 mol de la solution ont été mesurés en faisant varier le pH.

(11) E. H. Riesenfeld et F. Seemann, *Ber.*, **42** (1909), 4231.

Tableau 8.

Absorption ($\text{Colog } I/I_0$) des solutions de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ à même concentration (1/300 mol), pour des pH divers (cuve 50 mm.).

$\text{Colog } \frac{p\text{H}}{I/I_0}$	3.3	3.6	6.8	8.9	$\text{Colog } \frac{p\text{H}}{I/I_0}$	3.3	3.6	6.8	8.9
1.00	243	242	239	—	0.10	—	275	270	278
0.90	—	242	240	—	0.10	—	324	333	324
0.83	244	—	—	—	0.15	—	338	342	337
0.80	—	244	241	249	0.17	338	—	—	—
0.75	245	—	—	—	0.20	—	347	351	348
0.70	—	247	241	252	0.25	351	353	356	355
0.67	247	—	—	—	0.30	—	360	361	359
0.60	—	249	242	254	0.33	361	—	—	—
0.58	249	—	—	—	0.35	—	368	370	362
0.50	250	250	244	258	0.40	—	374	377	369
0.45	—	251	246	260	0.42	378	—	—	—
0.42	252	—	—	—	0.45	—	383	383	375
0.40	—	252	249	261	0.50	—	—	385	377
0.35	—	254	252	262	0.60	—	—	395	394
0.33	254	—	—	—	0.60	—	—	418	415
0.30	—	258	254	263	0.50	—	—	434	435
0.25	258	260	259	264	0.45	—	408	441	440
0.20	—	263	264	274	0.42	414	—	—	—
0.17	263	—	—	—	0.40	—	424	449	444
0.15	—	267	267	276	0.35	—	—	455	—

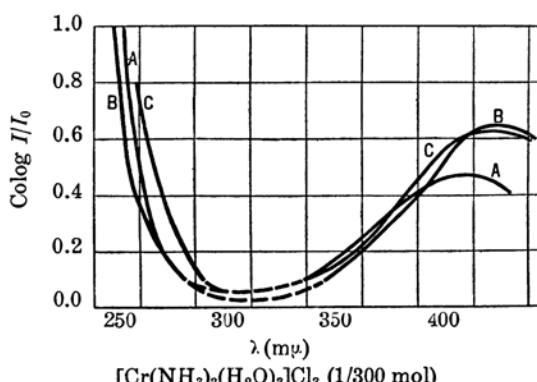


Fig. 8.

La différence entre les pH 3.3 et 3.6 en solution n'a presque pas été observée, tandis que la bande d'absorption passe vers une longueur d'onde plus élevée en intensifiant le pouvoir absorbant, lorsque la valeur du pH atteint 6.8 (courbe B - fig. 8). En augmentant encore le pH jusqu'à 8.9, son influence sur le pouvoir absorbant est très faible dans les régions de

grandes longueurs d'onde, mais assez sensible dans la région ultra-violette. Enfin, la décomposition du corps se produit quand le *pH* atteint 10.1.

(9) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$, *Chlorure de chlorotriammoniodihydrine chromique*; (10) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (*noir*), *Chlorure dichlorotriammoniohydride chromique*. Ces deux complexes ci-dessus nommés sont préparés suivant les indications données par Riesenfeld et Seemann⁽¹²⁾.

Tableau 9.

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

pH Colog I/I_0	3.4	6.7	pH Colog I/I_0	3.4	6.7
1.00	261	—	0.15	281	268
0.90	262	—	0.15	351	348
0.80	262	—	0.20	361	356
0.70	264	240	0.25	374	364
0.60	265	241	0.30	389	370
0.50	267	242	0.35	398	380
0.45	268	244	0.40	—	386
0.40	269	247	0.40	—	435
0.35	271	249	0.35	435	459
0.30	274	252	0.30	445	—
0.25	275	254	0.25	454	—
0.20	277	262			

Le complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ dissous en solution aqueuse ayant une concentration de 1/500 mol donne lieu à une solution de coloration rose au commencement, mais quelques minutes après, la solution devient presque incolore quand le *pH* atteint 3.4. Comme on peut l'observer dans la figure 9 (courbes A et B), la courbe du *pH* 6.7 montre un pouvoir absorbant plus faible en région ultra-violette que celle du *pH* 3.4; de plus la bande d'absorption se trouve légèrement dans des longueurs d'onde plus basses dans le premier cas que dans le second.

La concentration à 1/410 mol de la solution du corps $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (*noir*) présente de l'acidité quand le *pH* est à

(12) E. H. Riesenfeld et F. Seemann, *loc. cit.*

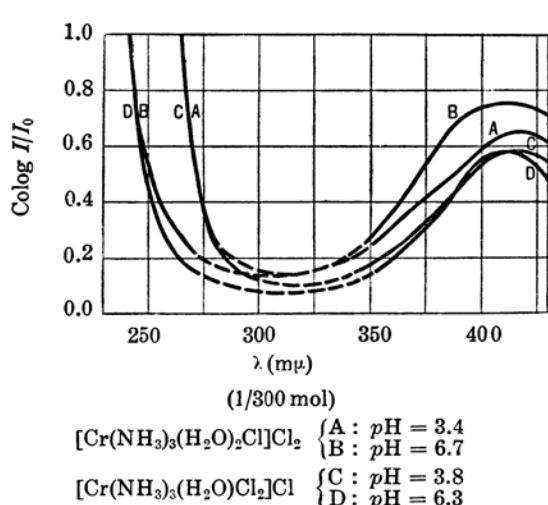


Fig. 9.

3.8, avec une coloration violette-bleuâtre, tandis que la solution aqueuse possédant un pH de 4.7 a une coloration rougeâtre. Lorsque la valeur du pH passe de 3.8 à 4.2, le pouvoir d'absorption s'affaiblit très peu dans la région des longueurs d'onde plus petites, et cette diminution d'absorption devient plus sensible quand le pH atteint 4.7; mais la position d'absorption se modifie légèrement dans les longueurs d'onde plus courtes. Cependant quand le pH passe de 4.7 à 6.3, on n'observe plus de variation

sensible, et la précipitation se produit quand le pH est supérieur à 6.3.

De la forme identique des deux courbes A et C, dans la figure 9, nous pouvons induire que les deux complexes $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{pH} = 3.8$) et $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ($\text{pH} = 3.4$) prennent une constitution chimique semblable en solution aqueuse, ce qui est probablement le dichloro-complexe comme nous le verrons après.

(10) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (*noir et gris*), *Chlorure dichlorotriammoniohydrine chromique*. L'autre isomère du complexe

Tableau 10.

Absorption (Colog I/I_0) des solutions de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (*noir et gris*), pour des pH divers (cuve 50 mm.).

noir (1/410 mol)					gris (1/820 mol)					
Colog I/I_0	pH	3.8	4.2	4.7	6.3	Colog I/I_0	pH	3.7	4.5	7.0
1.00	263	257	243	—		1.00	256	—	—	
0.90	264	258	245	—		0.90	258	—	—	
0.80	265	260	247	242		0.80	259	238	—	
0.70	266	261	249	242		0.70	259	246	240	

Tableau 10. (fin)

noir (1/410 mol)					gris (1/820 mol)			
pH Colog I/I_0	3.8	4.2	4.7	6.3	pH Colog I/I_0	3.7	4.5	7.0
0.60	268	262	250	243	0.60	261	242	243
0.50	269	264	252	245	0.50	262	243	245
0.45	270	265	254	246	0.45	262	244	248
0.40	271	266	257	247	0.40	264	246	251
0.35	273	269	260	250	0.35	266	250	255
0.30	275	271	261	252	0.30	268	254	262
0.25	277	273	265	255	0.25	270	260	266
0.20	277	276	269	—	0.20	275	263	273
0.15	282	—	271	262	0.15	278	266	—
0.10	291	—	279	274	0.10	285	—	—
0.10	343	—	321	352	0.10	356	—	—
0.15	358	—	—	360	0.15	371	349	—
0.20	369	356	343	367	0.20	379	363	360
0.25	378	369	357	380	0.25	—	378	384
0.30	387	375	369	386	0.25	—	431	435
0.35	394	388	381	390	0.20	426	443	445
0.40	—	—	391	—	0.15	438	—	—
0.40	—	—	434	—				
0.35	440	—	—	431				
0.30	454	—	—	440				

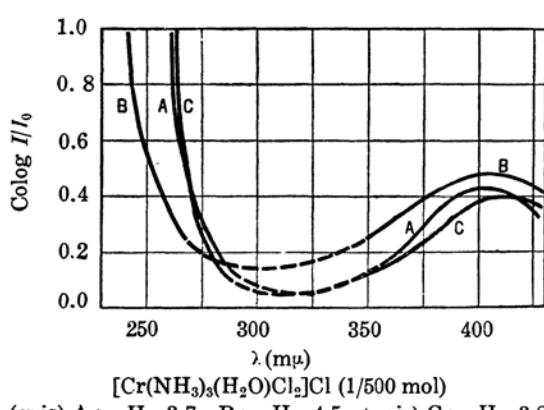


Fig. 10.

[Cr(NH₃)₃(H₂O)Cl₂]Cl (gris) est peu soluble dans l'eau et la solution de 1/820 mol est bleuâtre. Cette solution devient bleue-violette, quand le pH atteint 4.5. Il n'y a presque pas de différence entre les deux courbes d'absorption aux pH 4.5 et 7.0, et la fin de l'absorption de ces deux courbes se trouve dans une région de longueurs d'onde plus basses comparées à celles de la courbe donnée

par la solution ayant le pH 3.7, mais la position de bande de ces trois courbes est semblable.

Quant à la comparaison de deux isomères, noir et gris, nous observons, dans la figure 10, que la courbe du corps gris (courbe A), dans les longueurs d'onde plus courtes, est superposable à celle donnée par le composé noir (courbe C) qui est encore identique dans la région ultra-violette au monochloro-complexe (voir la courbe du $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$ de la figure 9). Par conséquent, nous sommes en mesure de conclure à l'identité des courbes de ces trois composés. Nous pouvons observer, dans la figure 10, en comparant les deux courbes A et C, que la bande d'absorption du corps gris se trouve légèrement dans des longueurs d'onde courtes. Nous remarquons encore que l'isomère vert signalé dans certains comptes-rendus n'a pu être obtenu par nous à l'état pur.

Sur les spectres d'absorption des solutions aqueuses des triammunes chromiques. Les triammunes chromiques que nous avons étudiés ont le centre de bande d'absorption entre $400\text{ m}\mu$ et $410\text{ m}\mu$ environ de longueurs d'ondes avec des pH élevés. Nous pouvons en conclure que ces corps se transforment en une même matière par addition d'alcali, c'est-à-dire que le radical Cl, dans le noyau complexe, est influencé comme une molécule d'eau de constitution.

Une grande différence, cependant, a été observée en les comparant avec les complexes cobaltiques, et d'après nos recherches⁽¹³⁾, ces triammunes cobaltiques ont donné lieu à une anomalie d'absorption pour la formation des complexes polynucléaires, et l'absorption ultra-violette de ces complexes a disparu. Les triammunes chromiques, au contraire, présentent généralement le même déplacement des bandes d'absorption que les complexes hydrines. On ne peut donc admettre aucun changement dans la constitution du corps dissous, comme cela a été observé dans le cas des complexes cobaltiques. On peut tenir compte de l'existence d'un composé comme $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2(OH)]Cl_2$ qui a remplacé la molécule H_2O dans le noyau complexe par le radical OH, mais un pareil composé a simplement été signalé par Werner⁽¹⁴⁾. Celui-ci a seulement obtenu l'iodure d'un corps semblable. Il semble donc que la constatation de cette comparaison soit assez difficile à faire.

Les isomères des triammoniodichloro-cobaltiques ont donné une absorption identique, mais les deux isomères chromiques, types noir et gris,

(13) Ce bulletin, **10** (1935), 85.

(14) A. Werner, *Ber.*, **39** (1906), 2663.

ont montré des courbes d'absorption différentes, comme nous l'observons dans la figure 10.

Nous avons admis le changement des complexes triammoniodichloro-cobaltiques en monochloro-complexes dans la solution aqueuse et, maintenant, les complexes chromiques correspondants, même les monochloro-complexes, se transforme en dichloro-complexes. Cela vient de ce que les absorptions dans la région ultra-violette sont identiques (fig. 9) ; ces absorptions sont différentes dans la position du monochloro-complexe, comme $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (voir la figure 7), mais identiques dans le dichloro-complexe, comme $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ que nous verrons dans la catégorie suivante. De plus, si ce dichloro-complexe se transforme en monochloro-chromique dans la solution, les isomères que nous avons déjà signalés doivent être exclus. Cependant les deux isomères, types noir et gris, dont nous avons parlé, existent définitivement d'après les bandes d'absorption différentes que nous avons constatées sans aucun doute.

(11) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, *Chlorure de diammoniotétrahydrine chromique*; (12) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, *Chlorure de dioldiammoniodihydrine chromique*; (13) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *Chlorure de dichlorodiammoniodihydrine chromique*. Les trois complexes ci-dessus

Tableau 11.

Absorption ($\text{Colog } I/I_0$) des solutions de diammines-chromique complexes à même concentration (1/500 mol), pour des $p\text{H}$ divers (cuve 50 mm.).

A : $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ B : $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ C : $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

pH $\text{Colog } I/I_0$	A			B	C	
	3.1	4.8	5.2		3.6	6.0
1.00	—	—	236	—	260	235
0.90	—	—	237	—	262	237
0.80	230	—	238	230	263	237
0.70	231	238	239	231	264	239
0.60	232	241	241	233	266	239
0.50	233	241	242	235	268	242
0.45	234	242	242	236	269	243
0.40	236	244	—	237	270	243
0.35	236	246	243	238	272	244

Tableau 11. (fin)

$\text{Colog } I/I_0$	A			B	C	
	pH	3.1	4.8		3.6	6.0
0.30	238	253	244	240	273	245
0.25	240	259	249	243	276	247
0.20	243	266	258	249	278	250
0.15	247	273	268	254	279	251
0.10	254	—	275	266	287	257
0.10	345	—	350	346	367	381
0.15	355	350	353	357	378	386
0.20	365	360	359	361	382	390
0.25	376	370	368	381	388	—
0.30	—	380	378	—	400	—
0.35	—	390	387	—	—	—
0.35	—	440	456	—	—	—
0.30	—	465	472	—	430	—
0.25	424	—	—	425	453	—
0.20	444	—	—	—	484	435
0.15	—	—	—	—	—	455
0.10	—	—	—	—	—	466

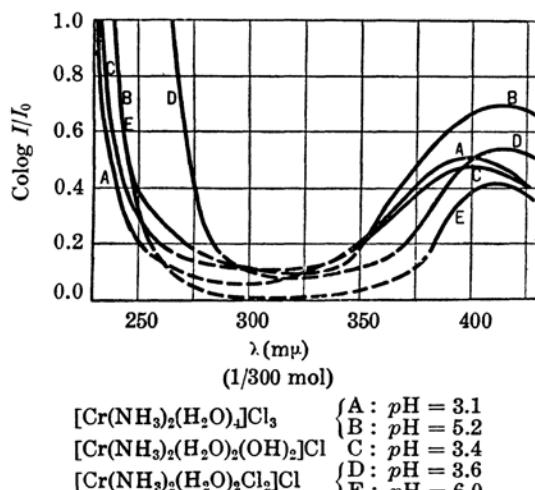


Fig. 11.

nommés ont été synthétiquement formés suivant la méthode préconisée par Werner et Klien⁽¹⁵⁾, et le complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ d'après Bancelin⁽¹⁶⁾ a donné un corps qui présente une coloration différente de celui obtenu par la méthode de Werner et Klien.

La solution du $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ de concentration 1/500 mol donne une valeur de $p\text{H}$ 3.1. Quand son $p\text{H}$ passe de 4.8 à 5.2, la solution devient brune.

(15) A. Werner et J. Klien, *Ber.*, **35** (1902), 237.(16) M. J. Bancelin, *Compt. rend.*, **193** (1931), 597.

D'après la courbe des coefficients d'extinction (courbes A et B - fig. 11) lorsque le *pH* est de 5.2, l'absorption ultra-violette est moindre que dans le cas où le *pH* est de 3.1, et la position de la bande d'absorption passe vers des longueurs d'onde plus élevées en intensifiant le pouvoir absorbant.

Le complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ est difficilement soluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide peu concentré (acide hydrochlorique de 4/100 normal) en donnant un *pH* de 3.4, et cette solution acide produit une courbe d'absorption superposable à celle du tétraquo-complexe au *pH* 3.1 (courbes A et C - fig. 11). On peut observer donc la réaction $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ à l'état acide.

Le composé $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ a été mesuré aux *pH* 3.6 et 6.0 à une concentration d' 1/500 mol. L'absorption dans la région ultra-violette est faible au cas où le *pH* est élevé, et elle est semblable à celle donnée par la solution du tétraquo-complexe à grand *pH*, dans la région ultra-violette, et la position du centre d'absorption ne se différencie pas non plus entre ces deux complexes (courbes B et E - fig. 11); ce tétraquo-complexe a seulement un pouvoir absorbant plus grand que le dichloro-complexe. Le radical Cl se comporte, dans le noyau complexe de ce diammine chromique, exactement comme la molécule d'eau de constitution.

Comparaison des aquo-complexes chromiques. La figure 12 met en comparaison les courbes d'absorption des aquo-complexes à un *pH* d'environ 3.0.

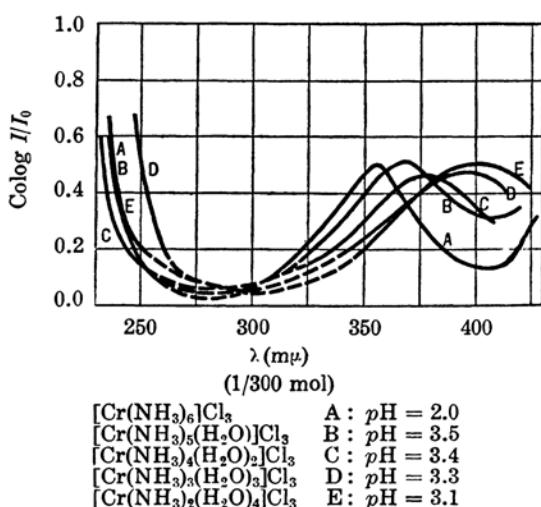


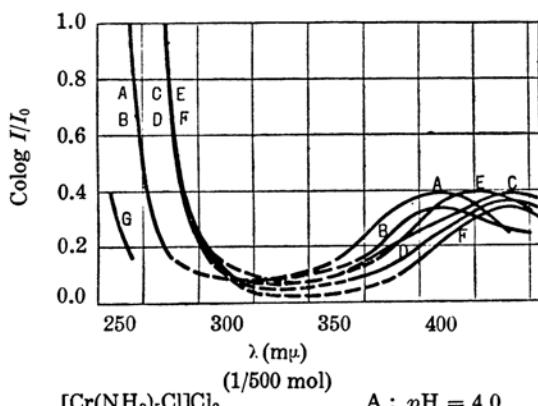
Fig. 12:

L'absorption dans la région des longueurs d'onde plus basses est à peu près identique excepté chez le triaquo-complexe. Le centre de la bande d'absorption passe approximativement de 10 à 14 $\text{m}\mu$ aux longueurs d'onde plus grandes, en remplaçant une molécule de NH_3 par une de H_2O dans le radical complexe, mais son pouvoir absorbant ne montre pas une grande différence. La comparaison de la bande d'absorption, dans la région visible, a été récemment étudiée par

Colmar et Schwartz⁽¹⁷⁾, et leurs résultats s'accordent à peu près avec les nôtres.

Nous avons déjà observé le déplacement des bandes d'absorption aux longueurs d'onde plus grandes par comparaison avec les complexes cobaltiques ayant une concentration chimique semblable, mais le changement du pouvoir absorbant a été aussi signalé dans la région ultra-violette.

Comparaison des chloroacquo-complexes chromiques. En prenant plusieurs complexes chromiques qui ont le radical Cl avec la molécule d'eau dans leur noyau complexe, les courbes des coefficients d'extinction au voisinage du pH 4.0 ont été comparées dans la figure 13. Les deux courbes d'absorption A et B présentées par le monochloro-complexe sont identiques dans la région ultra-violette et la position des bandes d'absorption occupe à peu près la même position;



$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	A : pH = 4.0
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	B : pH = 3.9
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	C : pH = 3.4
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	D : pH = 3.8
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	E : pH = 3.7
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	F : pH = 3.6
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	G : pH = 2.0

Fig. 13.

seulement la courbe B absorbe une partie de la lumière ayant des longueurs d'onde un peu plus grandes, mais son pouvoir absorbant est aussi plus faible.

Par la comparaison des solutions aqueuses des trois dichloro-complexes, c'est-à-dire le premier $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (courbe C) qui, nous l'avons vu, a pris la constitution du dichloro en solution, le deuxième $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (noir) (courbe D), et le troisième $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (courbe F), la similitude du phénomène d'absorption dans la région ultra-violette a été nettement observée et la variation des bandes d'absorption n'est presque pas perceptible.

Seulement, le complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (gris) (courbe E), dans la région ultra-violette, a une absorption analogue aux trois corps ci-dessus décrits, mais sa bande d'absorption dans les longueurs d'onde plus élevées se trouve entre celle du monochloro et des dichloros.

(17) R. I. Colmar et F. W. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 3204.

Comme nous venons de le montrer, l'absorption dans la région ultra-violette des monochloro- et dichloro-complexes présente une grande analogie, et l'influence exercée par la présence d'une molécule d'eau de constitution n'est pas aussi considérable que dans le cas des aquo-complexes.

La position des bandes d'absorption se déplace graduellement vers des longueurs d'onde un peu plus grandes, par suite de l'augmentation des molécules d'eau qui existent dans le noyau complexe. Cependant, contrairement au cas des aquo-complexes, on n'a pu remarquer aucune relation précise, comme nous pouvons l'observer dans la figure 13.

La position de la courbe, à la fin de l'absorption, se déplace vers $18 \text{ m}\mu$ environ, dans les longueurs d'onde plus élevées, en augmentant le nombre des radicaux Cl dans le noyau complexe, et les aquo-complexes, dans le même cas, présentent une position de courbe assez ressemblante à celle du lutéo qui, lui, n'a pas de radical Cl.

Résumé.

(1) Les solutions aqueuses des ammines-chromiques complexes étudiées n'ayant pas de radical OH dans le noyau complexe sont acides et donnent des valeurs de $p\text{H}$ 3-4 aux concentrations 1/300-1/500 mol.

(2) Lorsque quelques changements se produisent quand on augmente la valeur du $p\text{H}$ dans les courbes des coefficients d'extinction au voisinage du $p\text{H}$ 4.5 (inférieur à 7), nous avons constaté que le radical OH entre dans le noyau complexe, excepté les deux complexes: le lutéo et le pururéo.

(3) La molécule d'eau de constitution est facilement remplacable par le radical OH, et le radical Cl montre la même tendance quand il est coexistant avec la molécule d'eau dans le noyau complexe.

(4) Lorsque la molécule d'eau de constitution des complexes étudiés est remplacée par le radical OH, la bande d'absorption donnée par le composé se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées.

(5) Quand on fait graduellement augmenter le nombre des molécules d'eau contenues dans le noyau complexe des sels hydrines, la bande d'absorption se déplace au fur et à mesure vers de longueurs d'onde de plus en plus grandes, tandis que la position de la fin d'absorption dans la région ultra-violette reste la même.

(6) Dans le cas des chloroaquo-complexes, la position de la bande d'absorption ultra-violette n'est presque pas en relation avec le nombre

des molécules d'eau de constitution, et la fin d'absorption se déplace régulièrement vers des longueurs d'onde plus élevées tout en étant proportionnelle au nombre du radical Cl qui se trouve dans le noyau complexe.

En terminant cette publication, nous tenons à remercier la Société "Téjima Kogyô-Shikindan" qui a bien voulu se charger d'une partie des frais de nos présentes études.

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