

Recherches sur la concentration des ions d'hydrogène contenus dans les solutions aqueuses des ammines-cobaltiques complexes et sur leurs spectres d'absorption. III. Solutions aqueuses des complexes renfermant le radical nitro.

Par Hidéo SUÉDA.

(Reçu le 16 janvier 1937.)

Le présent mémoire est la suite de ceux⁽²⁾ qui ont déjà été publiés dans ce bulletin avec la collaboration de M. Uémura. Le but est donc parfaitement d'accord avec celui déjà exposé dans les publications précédentes; c'est-à-dire la recherche spectrochimique de l'état des ammines-cobaltiques complexes en solution aqueuse en faisant varier leur concentration des ions d'hydrogène (la valeur du *pH*). Les complexes cobaltiques contenant le radical d'un acide fort comme Cl ont été étudiés dans les études précédentes tandis que dans le travail actuel ont été pris les complexes renfermant le radical d'un acide faible NO₂. Mon motif d'avoir étudié les complexes contenant ce radical nitro est de connaître les différences obtenues entre ces deux séries, l'une renfermant le radical d'un acide fort, l'autre celui d'un acide faible.

Corps étudiés et procédé expérimental. J'ai préparé plus d'une dizaine des ammines-cobaltiques renfermant le radical NO₂ dans leur noyau complexe par les méthodes indiquées.

- | | |
|--|--|
| (1) [Co(NH ₃) ₅ NO ₂]Cl ₂ ⁽³⁾ | (8) [Co(NH ₃) ₄ NO ₂ Cl]Cl·H ₂ O ⁽⁷⁾ |
| (2) [Co(NH ₃) ₅ ONO]Cl ₂ ⁽⁴⁾ | (9) [Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O)NO ₂]Cl ₂ ⁽⁷⁾ |
| (3) [Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl (cis et trans) ⁽⁵⁾ | (10) [Co(NH ₃) ₄ NO ₂ OH]Cl ⁽⁷⁾ |
| (4) [Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃] ⁽⁶⁾ | (11) {[Co(NH ₃) ₄ NO ₂ OH]Cl} ₂ HCl ⁽⁷⁾ |
| (5) [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]K ⁽⁵⁾ | (12) [Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O)NO ₂](NO ₃) ₂ ⁽⁸⁾⁽⁷⁾ |
| (6) [Co(NO ₂) ₆]Na ₃ ⁽⁵⁾ | (13) [Co(NH ₃) ₄ NO ₂ OH]NO ₃ ⁽⁷⁾ |
| (7) [Co(NH ₃) ₄ NO ₂ Cl]Cl ⁽⁶⁾ | |

J'ai étudié une série des composés ci-dessus nommés en changeant la concentration des solutions. La concentration des ions d'hydrogène des solutions a été déterminée par l'électrode d'antimoine décrite dans un

(1) Publié lors de la 58^e Séance annuelle de la Société chimique du Japon, le 2 avril 1936, à Sendaï (Japon).

(2) T. Uémura et H. Suéda, ce bulletin, **10** (1935), 50, 85, 267.

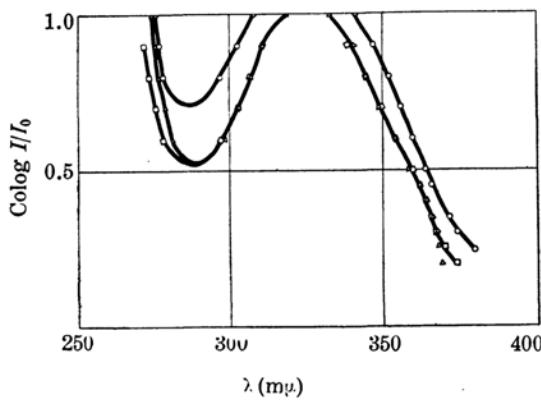
de nos mémoires précédents⁽⁸⁾ et les coefficients d'extinction ont été mesurés au moyen du spectrographe en quartz des Français Jobin et Yvon en employant 20 mm. d'épaisseur de solution pour la détermination du spectre d'absorption. J'ai aussi pris, comme auparavant, une lampe à mercure en quartz comme source lumineuse et ai employé en certains cas des plaques spéciales photographiques "Fuji" (marque japonaise) et pour la plupart, celles "extra rapide" Lumière (marque française).

Relation entre la concentration des ions d'hydrogène (*pH*) et la courbe d'absorption des sels complexes. (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, Chlorure de cobalti-nitro-pentammine; (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$, Chlorure de cobalti-nitrito-pentammine. La figure 1 montre les courbes d'absorption du sel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ en solution aqueuse de 1/2500 mol à l'épaisseur liquide de 20 mm. La concentration des ions d'hydrogène de la solution jaune du composé 1 mesurée par l'électrode d'antimoine donne approximativement 8.5, c'est-à-dire faiblement basique. Les solutions portant 8.4 ou 8.6 du *pH* montrent des courbes semblables et j'ai obtenu 9.0 du *pH* par l'addition de 1/2500 litre titrée de NaOH pour déterminer les coefficient d'extinction. J'y ai cependant trouvé quelques précipitations par décomposition au cours des mesures spectrochimiques et reconnu en même temps une absorption sélective plus forte que celle trouvée en solution ayant de valeur du *pH* 8.6, mais la position de cette absorption est identique en deux cas. On ne peut donc supposer la variation de constitution jusqu'au moment de la production du précipité. On y peut observer l'analyse reconnue dans le cas de sel lutéo cobaltique $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ qui a été expliqué dans notre mémoire déjà publié. Par contre, en prenant 3.2 du *pH*, le composé 1 dissout dans 1/2500 titre HCl montre une position et une intensité semblable au cas où la solution donne la valeur du *pH* 8.6, mais une absorption un peu plus faible dans la région de courtes longueurs d'onde. In globo, j'ai aussi reconnu l'application de la loi de Beer en mesurant l'absorption de 1/1000 mol solution.

Le composé 2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ est un isomère du composé précédent et un solide rose. Comme il tourne au corps précédent en le gardant plusieurs jours, j'en ai fait l'expérience tout de suite après la préparation.

- (3) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **17** (1898), 463.
- (4) L. Vanino, "Präparative Chemie" I (1923), 644.
- (5) H. Biltz et W. Biltz, "Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie", 3^e et 4^e édition (1920).
- (6) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **7** (1894), 290.
- (7) A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 4120.
- (8) T. Uémura et H. Suéda, ce bulletin, **8** (1933), 1.

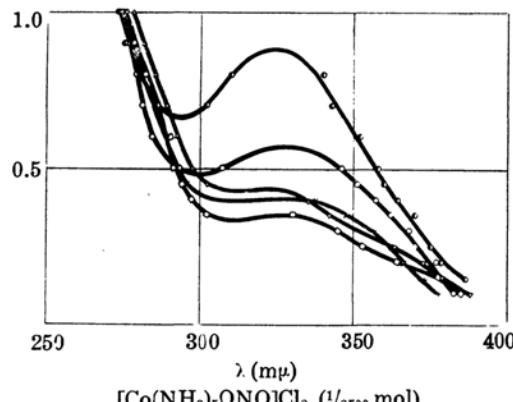
Une solution aqueuse de ce complexe à 1/2500 mol de concentration est légèrement basique et son *pH* est de 8.5. On obtient respectivement les *pH* 2.9 et 9.4 en le dissolvant dans 1/1000 N HCl ou 1/2500 N NaOH. L'absorption de ces trois solutés avec les différents *pH* se présentent dans



[Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ (1/2500 mol)

□ pH = 2.9 × pH = 8.5 ○ pH = 9.0

Fig. 1.



[Co(NH₃)₅ONO]Cl₂ (1/2500 mol)

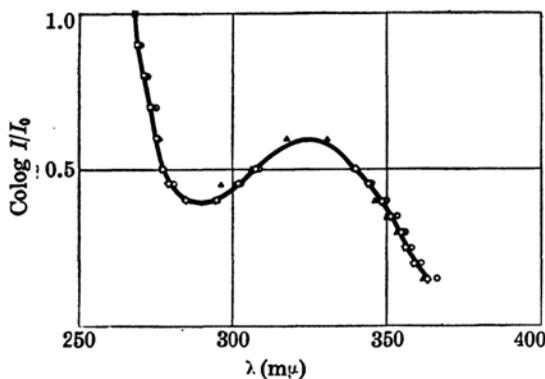
□ pH = 2.9
× pH = 8.5
□ „ „ (2.5 heures après)
○ „ „ (1 jour après)
△ pH = 9.4

Fig. 2.

la figure 2. Le degré d'agrandissement de l'absorption a été légèrement observé en augmentant les valeurs du *pH*. Ce corps n'est influencé ni par l'acide ni par la base. La précipitation a été observée en solution du *pH* 9.4 après la mesure, c'est-à-dire la transformation à l'isomère est difficilement reconnaissable. Toutes ces déterminations ont été rapidement faites après la préparation d'une solution, car la solution rose vire graduellement à jaune. La vitesse de ce virement est plus sensible en solution basique qu'en acide ou en neutre. Cette solution virée au jaune contient l'isomère [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ (composé 1), ce qui a été déjà publié par Y. Shibata⁽⁹⁾. Pour le vérifier, j'ai photographié deux fois la solution du *pH* 8.5, une 2.5 heures et l'autre 1 jour après la préparation et n'ai pas trouvé de changement du *pH* après un jour, c'est-à-dire la valeur du *pH* reste encore à 8.5. En comparant les figures 1 et 2, on peut facilement observer la transformation du complexe [Co(NH₃)₅ONO]Cl₂ à son isomère [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂. La loi de Beer est aussi reconnue applicable au composé 2 en déterminant son absorption à 1/10000 mol et à 1/1000 mol.

(9) Y. Shibata, *J. Chem. Soc. Japan*, **36** (1915), 1234; *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **37** (1915), Sect. I.

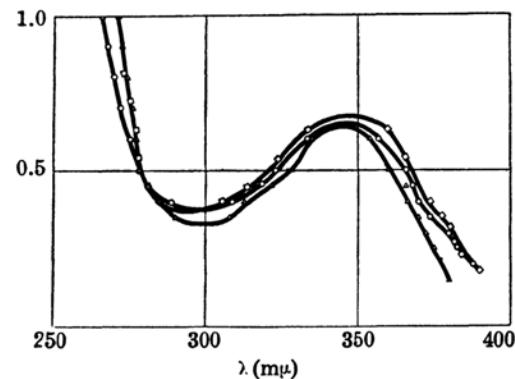
(3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, Chlorure de cobalti-dinitro-tétramine (*cis et trans*). Le composé *cis* (sel flavo) est d'abord pris en solution aqueuse à 1/10000 mol qui est légèrement basique et montre le pH de 8.2. Comme on le voit dans la figure 3, la position d'absorption est à peu près invariable en changeant le pH de 8.2 à 9.1; et l'absorption de la solution du pH 3.7 n'est pas non plus différente de celle du pH 8.2. Cela montre que les radicaux NO_2 à *cis* n'ont pas affaibli l'absorption dans la région des longueurs d'onde plus petites, peu influencé en solution acide, contrairement au composé 1 et au sel crocéo (corps *trans*) comme on le voit dans la figure suivante. La loi de Beer est aussi reconnue être applicable à ce complexe par la détermination d'absorption en solution à 1/2500 mol.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (*cis*) (1/10000 mol)

□ pH = 3.7 ○ pH = 8.2 △ pH = 9.1

Fig. 3.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (*trans*) (1/10000 mol)

○ pH = 4.0 □ pH = 8.2 △ pH = 8.9

Fig. 4.

La solution à 1/10000 mol du composé *trans* (sel crocéo) est légèrement basique comme son isomère précédent montrant son pH de 8.2. En le dissolvant dans une solution normale à 1/10000 de NaOH, il présente le pH à 8.9 et, comme on l'observe dans la figure 4, a été reconnu de n'avoir qu'une tendance qui a affaibli son pouvoir absorbant. La précipitation ne s'y produit pas 15 minutes après la formation de cette solution, tandis qu'elle se produit nettement après une heure. On peut donc supposer que le changement de la structure du composé crocéo ne se montre pas en solution jusqu'à la production de la précipitation par la décomposition.

Lorsque ce corps *trans* se dissout dans HCl à 1/10000 N., il a la valeur du pH de 4.0 et la position et l'intensité de sa bande d'absorption est presque d'accord avec une solution basique et l'affaiblissement d'absorption dans la région de courtes longueurs d'onde au dessous de 270 mμ est reconnu comme dans le cas du composé 1 (voir la figure 1); cela n'a

pas été observé pour la solution de sel flavo (fig. 3). Le présent corps du type trans permet aussi d'appliquer la loi de Beer en examinant la mesure d'absorption d'une solution aqueuse à 1/2500 mol.

(4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, Cobalti-trinitro-triammine. La solution du présent complexe à 1/20000 mol est légèrement basique en donnant le pH de 7.8. La courbe d'absorption de cette solution est comparée, dans la figure 5, avec celle du pH à 4.1 pour une 1/10000 N de HCl et celle du pH à 9.0 pour une 1/20000 N de NaOH. On peut montrer que la position de la bande d'absorption de ces trois solutions différentes quant à leur pH est à peu près la même et que le pouvoir absorbant est plus ou moins grand en augmentant la valeur du pH. Les deux courbes données par les solutions de pH à 4.1 et à 7.8 coïncident dans la région des longueurs d'onde au dessous de 270 m μ , tandis que la solution du pH à 9.0 s'y présente plus fortement, ce qui est semblable aux complexes 1 et 3 (type trans), mais non aussi net que pour ces deux composés. Son peu d'influence sur l'alcali et l'application de la loi de Beer sont aussi reconnues.

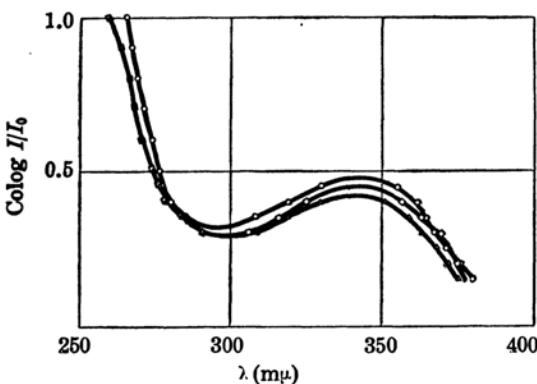


Fig. 5.

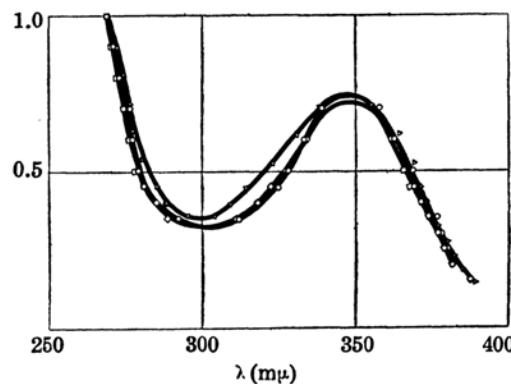


Fig. 6.

(5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{K}$, Cobalti-diammonio-tétranitrite de potassium. La solution du composé à 1/20000 mol est faiblement acide en donnant pour pH la valeur de 6.3; c'est un résultat opposé du cas des complexes contenant un noyau positif. Le présent corps a montré le pH à 4.1 pour un 1/1000 N HCl et celui à 8.6 pour une 1/10000 N de NaOH.

Dans la figure 6, on observe que les trois courbes données par ces solutions différentes de leur pH sont à peu près analogues présentant un centre identique de la bande d'absorption. Comme la variation de fin

d'absorption en région de longueurs d'onde plus basses est difficilement observée, il me semble que ce complexe n'est influencé ni par l'acide ni par l'alcali en solution aqueuse. L'application de la loi de Beer a été examinée en solution à 1/2500 mol.

(6) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$. *Cobalti-hexanitrite de sodium.* Y. Shibata⁽⁹⁾ a déjà exposé que la solution de ce complexe ne comporte pas l'application de la loi de Beer. On peut facilement observer la décoloration rapide par décomposition en diluant sa solution, c'est pourquoi j'ai fait l'expérience avec une concentration à 1/2000 mol avec l'épaisseur liquide de 20 mm.

La solution du composé à 1/2000 mol est acide en montrant son pH 3.8; cette valeur change à 3.5 en le dissolvant dans HCl à 1/5000 N et à

4.3 dans NaOH à 1/5000 N. Dans le cas où l'alcali est un dissolvant, une variation de couleur devient plus sensible avec le temps, c'est-à-dire l'instabilité sur l'alcali est nettement montrée. L'échantillon qu'on a préparé en ajoutant l'alcali est photographié tout de suite après la préparation. La courbe de cette solution du pH 4.3 est assez différente de celles données par les solutions des pH 3.5 et

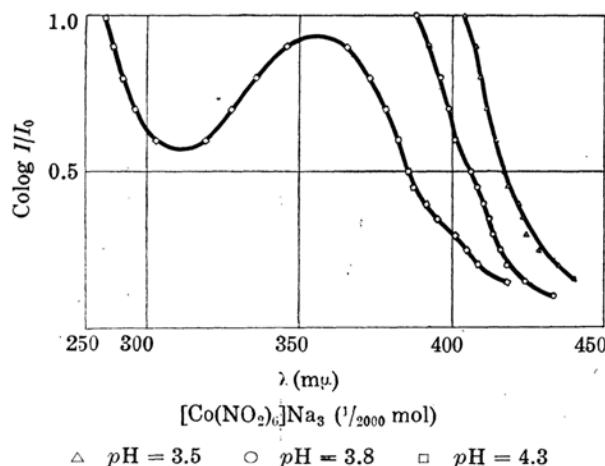


Fig. 7.

3.8. Son pouvoir absorbant est aussi beaucoup plus faible que ceux présentés par les deux dernières solutions; cela vient peut-être du résultat de décomposition partielle du complexe. Le pouvoir absorbant de la solution du pH 3.5 est plus grand que celle du pH 3.8; cela explique que ce complexe est plus stable en solution du pH faible et que la vitesse de décomposition en solution aqueuse est sensiblement grande.

(7) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, *Chlorure de cobalti-nitro-chloro-tétrammine (jaune)*; (8) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Chlorure de cobalti-nitro-chloro-térammine (rouge) (Esohydrate)*. Pour le composé 7, on a préparé trois solutions différentes de leur concentration: 1/5000 mol, 1/2500 mol et 1/1000 mol. La solution à 1/2500 mol est légèrement basique en

montrant son pH à 8.3. Les solutions à 1/5000 mol préparées de 1/5000 N HCl et 1/5000 N NaOH donnent respectivement la valeur de pH à 4.1 et à 8.8. Les courbes d'absorption calculées à 1/5000 mol de toutes ces concentrations différentes sont comparées dans la figure 8. Comme les

deux courbes des pH élevés coïncident les unes avec les autres, l'addition d'alcali ne donne pas d'influence sur la solution aqueuse des pH forts. Par contre, la solution ayant son pH de 4.1 montre la position des longueurs d'onde d'absorption semblable aux deux autres, tandis que son pouvoir absorbant est plus ou moins intensifié. Lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'alcali en solution du complexe 7, on voit une couleur rouge foncée, mais en même temps une décomposition don-

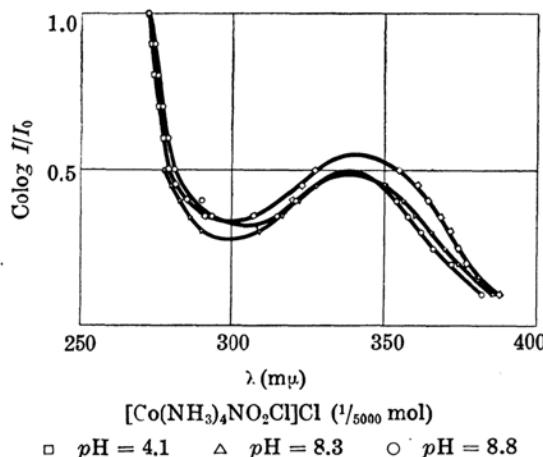


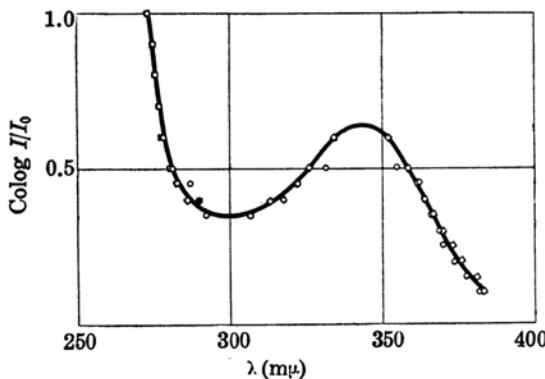
Fig. 8.

nant un précipité de Co(OH)_3 ; c'est pourquoi on n'a pu déterminer l'absorption de cette solution alcaline.

Le complexe 8 est un hydrate du composé 7 qui est un peu basique en solution à 1/2500 mol, et son pH est à 8.4. Sa 1/5000 mol solution dissoute en solution de NaOH à 1.5/5000 normale donne le pH à 11.1. Les courbes d'absorption de ces deux solutions calculées pour la même concentration coïncident sur la figure 9 et elles sont aussi analogiques à celle montrée par le composé précédent au pH 4.1. On peut donc conclure que les deux complexes 7 et 8 prennent en solution une même constitution par cette analogie des courbes d'absorption. La conclusion que ces deux complexes en dissolvant dans l'eau tournent à celui de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ en combinant une molécule d'eau à leur noyau complexe est définitivement admise dans certains mémoires chimiques déjà publiés⁽¹⁰⁾. Mes échantillons forment peut-être un complexe hydrine, mais il faut connaître à ne donner aucune variation sur l'absorption en ajoutant l'alcali au complexe hydrine.

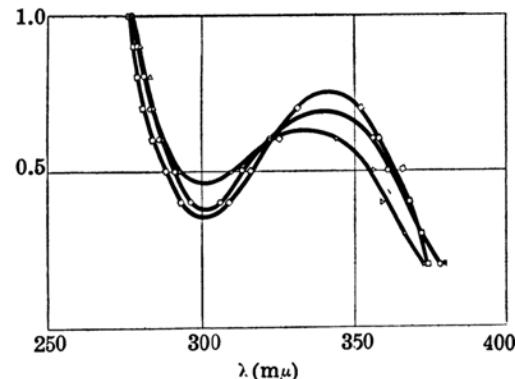
(10) A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 4119; K. Matsuno, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **41** (1921), Sec. I, Art. 11.

(9) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, *Chlorure de cobalti-nitro-tétramino-hydrine*; (10) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Chlorure de cobalti-hydroxo-nitro-tétrammine*; (11) $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]\text{Cl}\}_2\text{HCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Chlorure de cobalti-hydroxo-nitro-tétrammine (Oxonium anomal)*. Le corps 9 est instable et en l'exposant à l'air, il tourne au rouge en donnant le composé $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$. L'expérience a été donc faite rapidement, et une impureté inévitable y doit être permise. L'acidité de cette solution aqueuse est décrite dans le mémoire présenté par Werner⁽⁷⁾, cependant ma solution aqueuse à 1/5000 mol a montré le pH à 8.4 et le pH devient 5.4 quand ce corps est dissout dans HCl à 1/5000 N; ces solutions sont dorées. Lorsqu'on dissout le corps dans une solution NaOH au titre



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1/2500 mol)
□ pH = 8.4 ○ pH = 11.1

Fig. 9.



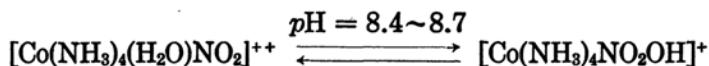
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ (1/2500 mol)
□ pH = 5.4 ○ pH = 8.4 △ pH = 8.7

Fig. 10.

1/5000, son pH change à 8.7 et la solution vire à un brun plus ou moins rougeâtre. Parmi les courbes d'absorption, sur la figure 10, données par ce complexe 9, les deux qui ont leur pH à 5.4 et à 8.4 montrent leur centre d'absorption à 340 mμ et en comparant leur pouvoir absorbant on reconnaît qu'il est plus fort dans le cas basique que dans le cas acide, mais la fin d'absorption dans la région des longueurs d'onde plus basses est par contre changée plus ou moins aux petites longueurs d'onde au cas acide. Une bande d'absorption de la solution ayant le pH à 8.7 se trouve aux environs de 330 mμ et on comprend que son pouvoir absorbant est plus faible que le cas des deux courbes précédentes. La solution du pH à 8.4 a un pouvoir absorbant plus faible que celle du pH à 5.4; peut-être que le corps $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ est en équilibre avec un complexe renfermant un radical OH dans son noyau complexe, qui se forme en substituant une molécule H_2O dans le noyau complexe par un radical OH.

Dans ce cas, ce complexe contenant un radical OH se produit en une certaine quantité non négligeable et son équilibre tend vers le complexe hydrine en diminuant la valeur du pH. Pour vérifier la pureté du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, une expérience a été répétée avec le sel nitré et un résultat semblable, décrit plus loin, a pu être obtenu.

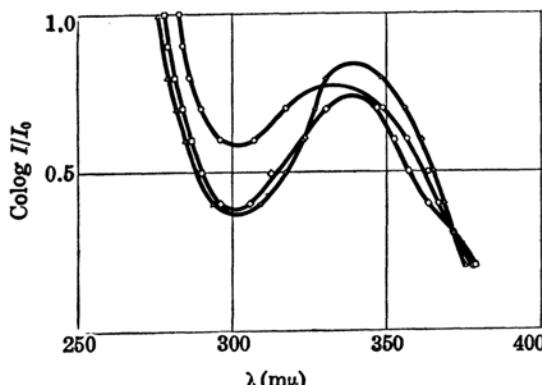
Le composé 10, c'est-à-dire $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]\text{Cl}$, est plus stable que celui hydrine, cependant l'expérience a été faite tout de suite après la formation du corps. Sa solution aqueuse à 1/5000 mol a le pH à 8.9, tandis que le pH change à 8.4 en le dissolvant dans un 1/5000 N HCl et le pH, à 3.1 dans un 1/1000 N HCl. Ces solutions des pH faibles sont jaune-brunes, mais la solution devient rouge-brune quand ce complexe donne le pH à 8.9 ou il se dissout dans une solution de NaOH à 1/5000 N en présentant le pH à 9.1. En se référant à la figure 10, on peut observer que les deux courbes des pH à 8.4 et à 3.1, sur la figure 11, sont fort semblables au complexe hydrine précédent, c'est-à-dire une bande d'absorption se trouve au voisinage de $340 \text{ m}\mu$ et son pouvoir absorbant augmente avec la diminution du pH. La précipitation a été observée dans la solution ayant le pH à 9.1, mais sa position d'absorption est à peu près la même que celle montrée par la solution du pH à 8.9 et on a donc éliminé sa courbe dans la figure 11. Tous ces résultats spectrochimiques m'ont prouvé que ce composé ne prend pas d'autre forme jusqu'à décomposition et les deux complexes 9 et 10 suivent en solution aqueuse une relation équilibrée suivante qui est dépendante de la valeur du pH.



L'ion complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]^{++}$ est influencé par l'alcali, tandis que celui de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ n'a presque pas changé sa courbe par l'addition d'alcali (voir les figures 8 et 9). L'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ déjà expliqué dans le mémoire précédent qui contient le radical Cl avec une molécule H_2O est facilement influencé par l'addition de solution alcaline. Tous ces résultats reposent sur une différence de constitution et d'espèce du radical.

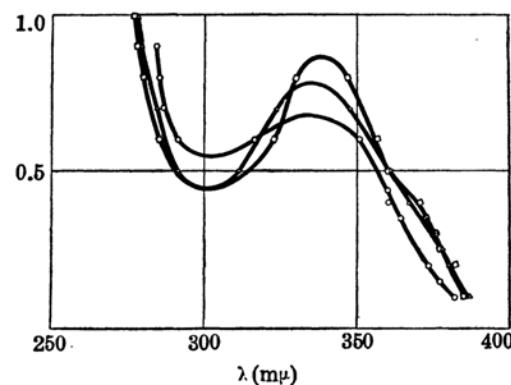
La formule du composé 11 a été donnée par Werner⁽⁷⁾ comme une forme $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]\text{Cl}\}_2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tandis que Dubsky⁽¹¹⁾ a reconnu trois molécules d'eau de cristallisation. Je l'ai préparé par la méthode indiquée par Werner⁽⁷⁾. La solution aqueuse du corps à 1/5000 mol donne le pH à 8.5 tandis que les pH 8.2 ou 8.7 ont été respectivement

(11) J. Dubsky, *J. prakt. Chem.*, **90** (1914), 107.



[Co(NH₃)₄NO₂OH]Cl (1/2500 mol)
△ pH = 3.1 □ pH = 8.4 ○ pH = 8.9

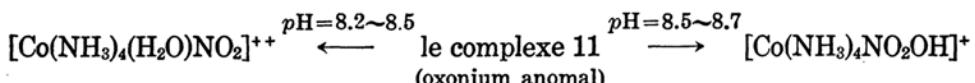
Fig. 11.



{[Co(NH₃)₄NO₂OH]Cl}₂HCl (1/5000 mol)
□ pH = 8.2 △ pH = 8.5 ○ pH = 8.7

Fig. 12.

obtenus en le dissolvant dans HCl au titre 1/5000 et une solution de NaOH au titre 1/5000 pour qu'on puisse prendre une même concentration. La solution qui est une concentration à 1/10000 mol en employant HCl à 1/1000 de solution normale présente comme pH 3.1. Parmi ces solutions, celle qui donne un pH à 8.5 est brune-rougeâtre, celles des pH 8.2 ou 3.1 virent au jaune-foncé et celle du pH à 8.7 devient d'un rougeâtre un peu foncé. La figure 12 m'a montré que la bande d'absorption produite par la solution de pH à 8.5 se trouve au voisinage de 335 mμ qui se trouve entre les deux données par les complexes [Co(NH₃)₄(H₂O)NO₂]Cl₂ et [Co(NH₃)₄NO₂OH]Cl. La courbe du présent corps (composé 11) donné par sa solution du pH à 8.7 est semblable aux deux courbes de la solution du pH à 8.9 du hydroxo-complexe (composé 10) et par celle du pH à 8.7 du complexe hydrine (composé 9). Les courbes d'absorption observées pour ces trois complexes donnant respectivement les pH 5.4, 3.1 et 8.2 ont encore une forme analogue (voir les figures 10, 11 et 12). Par conséquent, il est tout naturel de constater la relation suivante:



Dans ce cas, quand on admet la formule donnée au complexe 11 par Werner, j'ai à reconnaître une courbe d'absorption semblable à celle donnée par le hydroxo-complexe (composé 10). Mes résultats ont été cependant montrés que le corps 11 existe entre les composés 9 et 10 dans

sa courbe d'absorption. Voilà pourquoi, il me semble qu'il est plutôt commode de donner une formule du type d'un sel double, c'est-à-dire $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, au corps 11.

(12) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$, Azotate de cobalti-nitro-tétrammino-hydrine; (13) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]\text{NO}_3$, Azotate de cobalti-hydroxo-nitro-tétramine. Comme j'ai déjà écrit sur l'instabilité du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ (composé 9) qui est difficile à obtenir pur, l'état du changement en solution a été étudié par les azotates.

Le complexe 12 donne son *pH* à 8.1 en solution aqueuse à 1/2500 mol, tandis que son *pH* devient 3.4 quand il se dissout dans HCl au titre 1/2000, et 8.7, dans une solution de NaOH au titre 1/5000; 9.4, dans une solution de NaOH au titre 1/1000. La solution de ce composé à 1/10000 mol était jaune et tournait au violet et montrait son *pH* à 8.1 après une heure, tandis que sa solution fraîchement préparée donnait le *pH* à 7.7. Jörgensen⁽⁶⁾ avait déjà attiré l'attention sur l'acidité de solution de ce complexe et j'ai obtenu cependant le *pH* de 8.1 à sa solution aqueuse à 1/1000 mol et aussi reconnu l'application de la loi de Beer.

Une bande d'absorption d'une solution du composé 12 est montrée en figure 13 aux environs des longueurs d'onde à 340 m μ . Sa position est presque semblable à la courbe donnée par la solution ayant la valeur du *pH* à 3.4, mais le pouvoir absorbant d'une solution du *pH* fort est beaucoup moins puissant que celui d'une solution du *pH* faible. La solution aqueuse

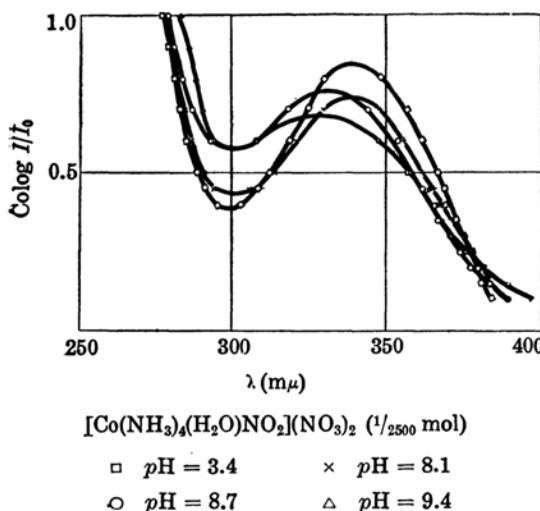


Fig. 13.

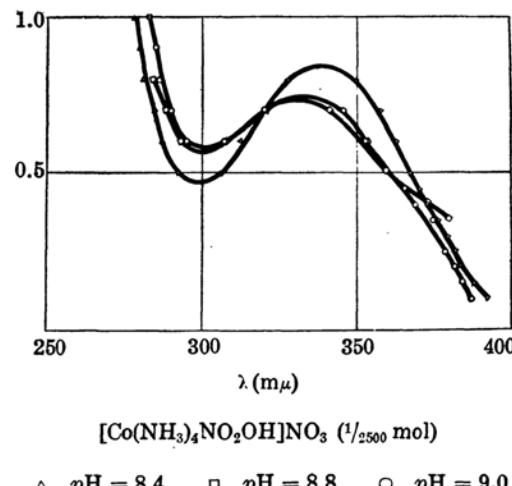
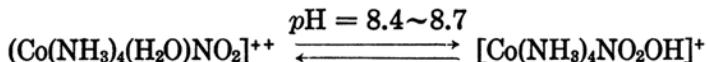


Fig. 14.

portant son *pH* à 8.7 a donné une variation de couleur présentant sa bande d'absorption au voisinage de $330 \text{ m}\mu$ ce qui montre un pouvoir absorbant un peu plus fort que la solution du *pH* à 8.1. Une solution du *pH* 9.4 se troublait pendant la mesure et montrait sa bande d'absorption à une position semblable de la solution ayant le *pH* à 8.7.

Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]\text{NO}_3$ (composé 13) donne son *pH* à 8.8 en solution aqueuse à 1/5000 mol en montrant une couleur rouge-brune. Quand on le dissout dans HCl au titre 1/2000 en donnant le *pH* à 8.4 en solution à 1/2500 mol, il est encore basique et vire au jaune-brun, et en le dissolvant dans la solution de NaOH à 1/5000 N., son *pH* devient 9.0 et sa couleur retourne au rouge-brun comme une solution aqueuse du *pH* à 8.8. En se référant aux deux figures 13 et 14, on peut observer une courbe de la solution du *pH* 8.4 du présent complexe qui ressemble à peu près aux courbes des *pH* à 3.4 ou 8.1 données par le composé 12, et les deux courbes des solutions des *pH* 8.8 et 9.0 du présent composé sont semblables à la courbe d'absorption montrée par une solution du *pH* 8.7 du complexe précédent. Ces résultats indiqués m'ont expliqué que les azotates, comme les chlorures déjà observés dans les corps 9 et 10, sont nettement reconnus avoir la relation suivante:



Résumé.

(1) Le spectre d'absorption dans la région ultra-violette des 14 ammines-cobaltiques complexes contenant le radical NO_2 a été étudié en leurs solutions aqueuses, celles de HCl et celles de NaOH en faisant varier la concentration des ions d'hydrogène.

(2) Parmi ces échantillons étudiés, lorsque le noyau complexe renferme une molécule de H_2O , on a reconnu une variation d'absorption au voisinage du *pH* 8.5 en la solution de NaOH. Cette variation du noyau fait supposer le remplacement de la molécule H_2O par un radical OH.

(3) Les complexes qui ne contiennent pas de molécule H_2O ne manifestent pas de changement provenant d'une variation du *pH*.

(4) Un radical NO_2 co-existant avec une molécule H_2O dans un noyau complexe n'est pas spectrochimiquement influencé, comme le radical Cl, par l'addition de l'alcali.

(5) La constitution du sel "oxonium anomal" a été aussi discutée.

En terminant ce compte-rendu de mes recherches actuelles, j'ai à exprimer mes sincères remerciements à M. Uémura, professeur adjoint à la Faculté, qui m'a bien encouragé pendant mes expériences, et à l'autorité de la Faculté qui a bien voulu m'aider à défrayer une partie des dépenses occasionnées par mes présentes études.

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