

**Recherches sur la concentration des ions d'hydrogène contenus dans les solutions aqueuses des ammines-cobaltiques complexes et sur leurs spectres d'absorption. IV. Solutions aqueuses des complexes renfermant la molécule d'éthylènediamine.<sup>(1)</sup>**

Par Taku UÉMURA et Naoichi HIRASAWA.

(Reçu le 27 mars 1938.)

Ce mémoire est la suite du compte rendu sur la recherche en solution aqueuse des complexes du cobalt et du chrome, qui a été déjà publiée avec M. H. Suéda.<sup>(2)</sup> Le but de l'étude actuelle, déjà exposé dans les mémoires précédents, est une recherche pour connaître l'état des complexes en solution aqueuse en faisant varier la concentration des ions d'hydrogène (*pH*). Cette fois-ci, nous avons employé les complexes contenant des molécules d'éthylènediamine ( $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ )<sup>(3)</sup> dans le noyau complexe où une molécule d'éthylènediamine joue le même rôle que deux molécules d'ammoniaque.

**Corps étudiés et procédé expérimental.** Dans les recherches actuelles, nous avons pris les onze composés suivants qui renferment la molécule  $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$  dans leur radical complexe.

- |   |  |
|---|--|
| (1) $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$                    | (5) $[\text{Co en}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (cis) |
| (2) $[\text{Co en}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ (deux espèces) | (6) $[\text{Co en}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$ (trans)                       |
| (3) $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (cis et trans)        | (7) $[\text{Co en}_2\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$                         |
| (4) $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (cis et trans)                     | (cis et trans)   |

Les conditions expérimentales que nous avons adoptées sont les suivantes, à savoir, solutions de 20 mm. ou 30 mm. d'épaisseur, 1/200 mol, 1/500 mol ou 1/5000 mol de concentration. La concentration des ions d'hydrogène a été déterminée en employant l'électrode d'antimoine et les coefficients d'extinction ont été mesurés au moyen du spectrographe en quartz français comme auparavant, avec une lampe à mercure en quartz comme source lumineuse. La plupart des photographies d'absorption ont été prises avec des plaques spéciales photographiques "Fuji" (marque japonaise).

(1) Traduction du mémoire original japonais publié dans le Bulletin de la Faculté des Arts et Métiers de Tokyo (Tokyo Kogyō-Daigaku Gakuhō), **6** (1937), 217. Exposé lors de la Séance de la Société chimique du Japon, le 13 février 1937.

(2) T. Uémura et H. Suéda, ce bulletin, **10** (1935), 50, 85, 267; H. Suéda, *ibid.*, **12** (1937), 71.

(3) On la simplifie généralement moyennant la formule "en".

**Relation entre la concentration des ions d'hydrogène (*pH*) et la courbe d'absorption des sels complexes.** (1)  $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Chlorure de cobalti-triéthylénediamine. Ce complexe a été préparé suivant les indications de Jörgensen.<sup>(4)</sup> Nous avons aussi consulté quelque comptes rendus spectrochimiques<sup>(5)</sup> sur le sel actuel. Une solution aqueuse de 1/200 mol du complexe a été préparée pour obtenir la figure 1 en employant 20 mm. d'épaisseur de solution. Quand on dissout ce composé dans l'eau, son *pH* est de 7.5 (courbe B - fig. 1) et ce *pH* change à 2.0 par l'addition de 1/200 titre HCl et à 10.6 par 1/200 liqueur titrée de NaOH (courbe A et C). Nous ne pouvons pas constater de grandes différences pour ces trois courbes A, B et C qui sont semblables au sel lutéo-cobaltique déjà étudié.<sup>(6)</sup> Le lutéo a eu son absorption maximum à  $340\text{ m}\mu$  de longueur d'onde et le présent corps a son absorption à peu près à la même position. Le pouvoir absorbant du corps actuel est cependant plus puissant que celui donné par le sel lutéo.

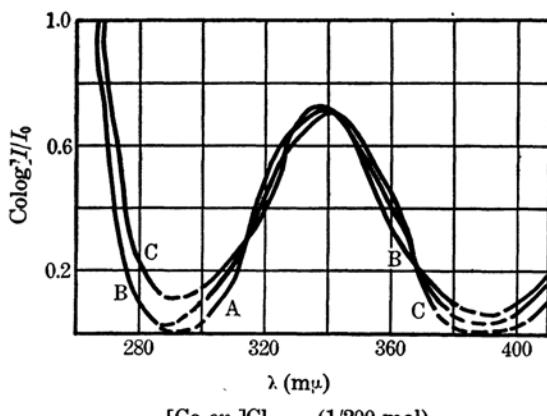


Fig. 1.

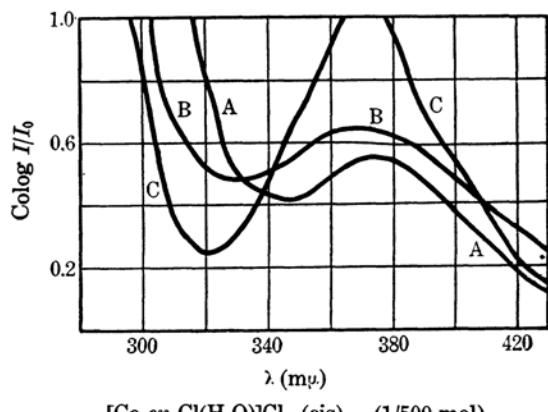


Fig. 2.

(2)  $[\text{Coen}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$  (*deux espèces*), Chlorure de cobalti-chloro-diéthylénediamine-hydrine. Deux isomères du composé sont déjà connus, et l'un, corps cis, peut être obtenu en appliquant la méthode de Werner<sup>(7)</sup>; quelques recherches spectrochimiques de ce complexe ont aussi

(4) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, [2], **39** (1889), 8.

(5) Y. Shibata et G. Urbain, *Compt. rend.*, **157** (1913), 593; Y. Shibata, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **37** (1915), Art. 2, 6; C. Schleicher, *Dissert. Zürich* (1921), 23.

(6) Ce bulletin, **10** (1935), 52.

(7) A. Werner, *Ann.*, **386** (1912), 123; *Ber.*, **45** (1912), 3296.

été publiées par plusieurs auteurs.<sup>(8)</sup> Pour ce corps cis violet, nous avons pris des photographies pour observer son absorption avec la solution de 1/500 mol de concentration et de 50 mm. d'épaisseur.

La figure 2 nous montre une coïncidence de deux courbes: l'une est celle de solution neutre ( $pH = 5.9$ ), l'autre celle de solution acide (obtenue par 1/200 titre HCl). La courbe A sur la figure 2 est superposée à ces deux courbes, et elle est aussi en même temps caractéristique de ce composé. La courbe B est formée par la solution du  $pH$  7.1 en additionnant 1/500 liqueur titrée de NaOH. Elle est semblable à la courbe D de la figure 4 du composé  $[Coen_2(H_2O)_2]Cl_3$  (cis) ( $pH = 6.9$ ). Ce résultat nous conduit à supposer que le noyau complexe  $[Coen_2(H_2O)_2]^{+++}$  est d'abord formé en solution alcaline, et, de plus, une solution du  $pH$  plus fort (8.8) obtenu par l'addition de 1/200 liqueur titrée de NaOH intensifie considérablement son pouvoir absorbant. La production d'une absorption si forte nous permet de conclure à la formation du sel chloro-hydroxo ou aquo-hydroxo. Cependant, comme cette courbe C ressemble à celle du  $pH$  élevé du complexe  $[Coen_2OH(H_2O)]Cl_2$  (cis) (fig. 8), une relation  $[Coen_2Cl(H_2O)]^{++}$  (cis)  $\xrightarrow{\text{alcalin}} [Coen_2OH(H_2O)]^{++}$  (cis) doit être reconnue. L'addition d'alkali à ce corps  $[Coen_2Cl(H_2O)]Cl_2$  contribue probablement à le changer vers la fin en sel aquo-hydroxo en passant par celui diaquo.

L'autre isomère gris-vert,  $[Coen_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ , est synthétisé par la méthode indiquée par Meisenheimer et Kinderlen<sup>(9)</sup> qui ont assigné une forme trans à son sel préparé. Nous avons obtenu la figure 3 par ses photographies d'absorption en employant 50 mm. d'épaisseur de solution de 1/500 mol.

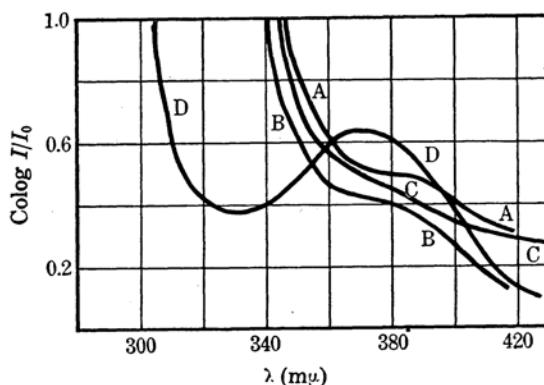
Le présent complexe est un solide gris-vert et donne une solution aqueuse verte qui vire rapidement au rouge-violet. Une solution acide peut cependant garder assez longtemps le vert, mais vire au rouge-violet par l'addition d'une base.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 3, la courbe C de la solution aqueuse ( $pH = 6.0$ ) et les autres deux courbes A et B ( $pH$  faibles) n'ont pas d'absorption sélective, mais ne montrent qu'une translation de la fin d'absorption. La courbe D donnée par une solution de 1/200 liqueur titrée de NaOH ( $pH = 9.6$ ) est bien différente de celles A, B et C qui n'indiquent pas clairement de leur modification en état neutre et acide. Cette courbe D est analogue à celle montrée par l'isomère cis (fig. 2), et, en même temps, elle n'est pas fort différente des courbes de

(8) K. Matsuno, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **41** (1921), Art. 10, 18; C. Schleicher, *loc. cit.*; A. Uspensky et K. Tschibisoff, *Z. anorg. Chem.*, **164** (1927), 331.

(9) C. Meisenheimer et E. Kinderlen, *Ann.*, **438** (1924), 255.

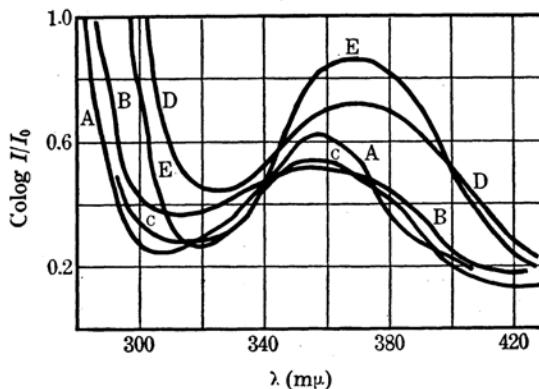
la figure 8 présentées par le noyau complexe  $[\text{Co}(\text{en}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{cis})$ . C'est pourquoi, en renforçant le pH, c'est-à-dire en solution alcaline, le pouvoir absorbant croît et la forme cis s'y trouve en prenant probablement le type aquo-hydroxo.



$[\text{Co}(\text{en}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O}))\text{Cl}_2$  (gris-vert) (1/500 mol)

A:  $\text{pH} < 1$       B:  $\text{pH} = 5.3$   
C:  $\text{pH} = 6.0$       D:  $\text{pH} = 9.6$

Fig. 3.



$[\text{Co}(\text{en}_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Cl}_3$  (cis) (1/500 mol)

A:  $\text{pH} = 1.4$       B:  $\text{pH} = 5.8$       C:  $\text{pH} = 5.9$   
D:  $\text{pH} = 6.9$       E:  $\text{pH} = 10.1$

Fig. 4.

(3)  $[\text{Co}(\text{en}_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Cl}_3$  (*cis et trans*), *Chlorure de cobalt-diéthylène-diamine-dihydrine*. Le composé *cis* de ces deux isomères est rouge-violet et s'obtient d'après la méthode de préparation indiquée par Werner.<sup>(10)</sup> Ces deux isomères, comme l'isomère *cis* du composé précédent, ont déjà été spectrochimiquement étudiés.<sup>(11)</sup> Le présent corps *cis* donne la figure 4 des courbes d'absorption avec ses solutions de 1/500 mol et de 50 mm. d'épaisseur.

En abandonnant ce complexe à lui-même, puisque sa couleur graduellement change, ses photographies d'absorption ont été aussitôt prises après la synthèse. Les trois courbes A, B et C, que sa solution aqueuse ( $\text{pH} = 5.8$ ) et celles acides donnent, se ressemblent les unes aux autres tandis que la courbe D représentée par une solution alcaline ( $\text{pH} = 6.9$  obtenu en additionnant 1/500 liqueur titrée de NaOH) est différente de celles des précédentes et son pouvoir absorbant augmente en montrant une influence bathochromique. Ce pouvoir absorbant devient encore plus fort en solution de pH plus élevé (10.1, par l'addition d'une solution de 1/200

(10) A. Werner, *Ber.*, **40** (1907), 265, 2121.

(11) K. Matsuno, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **41** (1921), Art. 10, 18; A. Uspensky et K. Tschibisoff, *loc. cit.*

liqueur titrée de NaOH). Comme cette courbe E (fig. 4) est semblable à celle du pH fort donnée par  $[\text{Coen}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$  (*cis*) (fig. 8), nous pouvons admettre la relation  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++} \xrightarrow{\text{alcalin}} [\text{Coen}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$ . Dans tous ces cas, le centre d'absorption des courbes du pH élevé se trouve au voisinage de  $370 \text{ m}\mu$ .

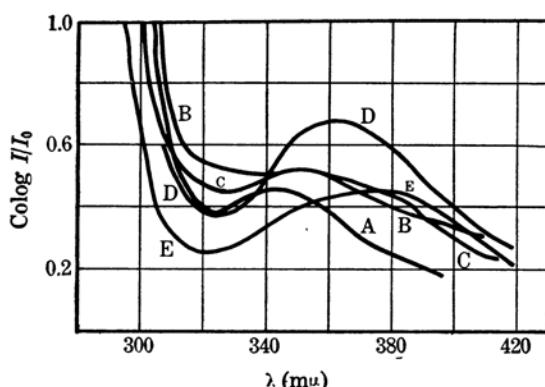
Le complexe trans,  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a été préparé suivant les indications données par Werner<sup>(12)</sup> et ses spectres d'absorption étudiés dans les mêmes conditions expérimentales que nous avons appliquées à l'isomère précédent, à savoir 1/500 mol de concentration et 50 mm. d'épaisseur de solution. Le complexe actuel est un solide rouge-brun qui donne une solution rouge-brun en le dissolvant dans l'eau. Cette couleur de solution aqueuse vire bientôt au rouge. La solution acide peut comparativement garder longtemps sa couleur originale, tandis que la solution basique vire rapidement au rouge. C'est pourquoi nous avons photographié aussitôt après la préparation du corps.

Ce complexe montre son pH à 5.8 en solution aqueuse (courbe C - fig. 5); les autres deux courbes A et B ont été respectivement obtenues par l'addition de 1/500 et de 1/200 titre HCl. Ces trois courbes ne montrent sensiblement pas leur absorption sélective, mais une autre solution alcaline du pH 6.8 préparée par l'addition de 1/500 liqueur titrée de NaOH donne une absorption sélective très nette (courbe D). La solution du pH plus fort (pH = 9.7) a été préparée en additionnant 1/200 liqueur titrée de NaOH et montre une diminution du pouvoir absorbant (courbe E).

La courbe A du présent corps ( $\text{pH} < 1$ ) est peut-être celle de l'absorption caractéristique du trans et les deux autres courbes B et C ( $\text{pH} = 5.5$  à B et  $\text{pH} = 5.8$  à C) suggèrent déjà quelques changements dans leur solution. Nous ne pouvons donc pas demander une précision absolue pour ces deux courbes B et C et nous avons aussi à admettre la stabilité faible du trans. L'absorption de solution aqueuse est ici plutôt semblable à celle donnée par les solutions alcalines. En observant les courbes de grands pH des solutions basiques, on peut admettre que  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$  (*trans*) alcalinisé donne  $[\text{Coen}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$  (*trans*). Cette relation est probablement acceptable en se référant aux courbes du corps  $[\text{Coen}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$  (*trans*) (fig. 9) qui donnera un pouvoir absorbant plus faible que celui du type *cis*; d'où nous pouvons conclure que le présent isomère trans représente l'absorption du sel aquo-hydroxo du trans aux pH forts.

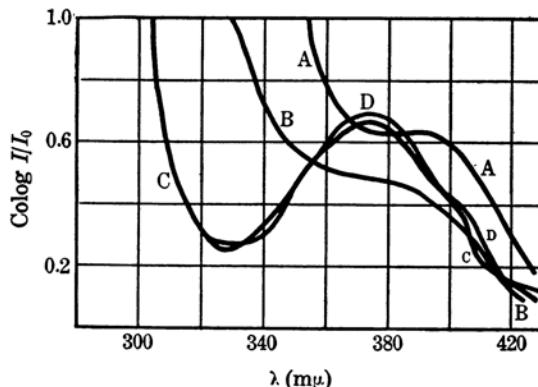
(4)  $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (*cis* et *trans*), *Chlorure de cobalti-dichloro-diéthylénediamine*. L'isomère *cis* a été préparé d'après la méthode pro-

(12) A. Werner et C. Jantsch, *Ber.*, **40** (1907), 269; A. Werner, *Ann.*, **386** (1912), 97.



[Co *en*<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> (trans) (1/500 mol)  
A: pH < 1    B: pH = 5.5    C: pH = 5.8  
D: pH = 6.8    E: pH = 9.7

Fig. 5.



[Co *en*<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (cis) (1/500 mol)  
A: pH = 5.9; 1.2    B: pH = 6.8  
C: pH = 9.7    D: pH = 10.9

Fig. 6.

posée par Jörgensen.<sup>(13)</sup> C'est un complexe violet qui a été déjà étudié par plusieurs savants.<sup>(14)</sup> Nous l'avons photographié avec ses solutions de 1/500 mol de concentration et de 50 mm. d'épaisseur.

La solution aqueuse du composé montre son pH à 5.9 et sa courbe coïncide avec celle du pH 1.2 donnée par 1/500 titre HCl (courbe A - fig. 6). Cette courbe A est probablement caractéristique du présent complexe et bien que par l'addition de 1/500 liqueur titrée de NaOH (pH = 6.8) on obtienne la courbe B, l'absorption dans la région des longueurs d'onde plus courtes est moindre en courbe B qu'en courbe A. La courbe C du pH 9.7 (obtenu par l'addition de 1/200 liqueur titrée de NaOH) est bien différente des courbes A et B et montre son absorption maximum au voisinage de 370 m $\mu$  et minimum à 328 m $\mu$ . Cette courbe C est semblable à celles données par les deux sels [Co*en*<sub>2</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]<sup>++</sup> (fig. 2) et [Co*en*<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+++</sup> (fig. 4), et on a déjà admis que ce complexe [Co*en*<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (cis) change quantitativement au sel aquo-hydroxo. C'est pourquoi on peut facilement en déduire que cette courbe C donne l'absorption du sel aquo-hydroxo.

L'isomère trans obtenu par les indications de Werner<sup>(15)</sup> est un sel vert. Il a été déjà spectrochimiquement étudié<sup>(16)</sup> comme son isomère

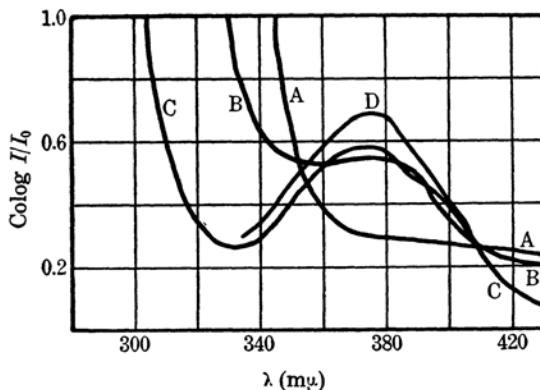
(13) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, [2], **41** (1890), 448.

(14) G. Lifschitz et E. Rosenbohm, *Z. wiss. Phot.*, **19** (1920), 199; C. Schleicher, *loc. cit.*; A. Uspensky et K. Tschibisoff, *loc. cit.*

(15) A. Werner, *Ber.*, **34** (1901), 1733.

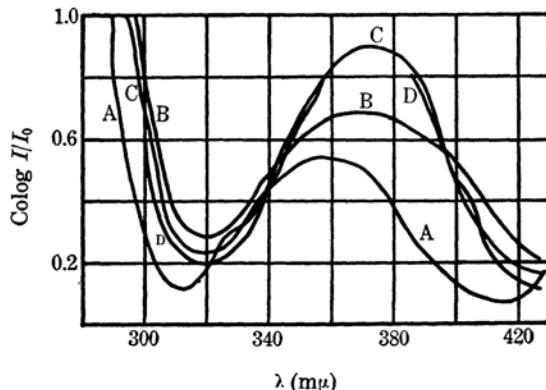
(16) A. Gordienko, *Dissert. Zürich* (1920), 90; Y. Shibata, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **37** (1915), Art. 2, 24; G. Lifschitz et E. Rosebohm, *loc. cit.*; C. Schleicher, *loc. cit.*; A. Uspensky et K. Tschibisoff, *loc. cit.*

cis. Nous avons employé ses solutions de 1/500 mol de concentration et de 50 mm. d'épaisseur pour trouver l'absorption de ce composé. La solution aqueuse du sel actuel montre une valeur du pH à 5.3 et sa courbe d'absorption est parfaitement la même que celle représentée par une solution du pH < 1 quand le sel se dissout dans HCl au titre 1/500 (courbe A - fig. 7.). Cette courbe A peut être considérée comme celle caractéristique du complexe en question. La courbe B, obtenue par une solution du pH 6.5 (par l'addition de 1/500 liqueur titrée de NaOH) est nettement différente de la courbe A, c'est-à-dire que dans ce cas, quelques modifications en solution ont déjà été produites. Les deux autres courbes C et D, obtenues respectivement de 1/200 (pH = 9.5) et de 1/150 liqueur titrée de NaOH (pH = 10.6), sont semblables à celle donnée par une solution du corps cis au pH fort (corbe C - fig. 6), d'où l'on peut conjecturer de la transformation du complexe trans en celui cis par l'addition de liqueur alcaline, ce qui a été déjà exposé dans certains mémoires. Les courbes C et D des grands pH sont analogues à celles données par le complexe aquohydroxo (cis) (fig. 8). On peut donc supposer la formation de celui-ci dans la solution du présent corps cis.



[Co *en*<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (trans) (1/500 mol)  
A: pH = < 1; 5.3      B: pH = 6.5  
C: pH = 9.5      D: pH = 10.6

Fig. 7.



[Co *en*<sub>2</sub>OH(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>3</sub> (cis) (1/500 mol)  
A: pH = 1.7      B: pH = 6.4  
C: pH = 8.6      D: pH = 10.4

Fig. 8.

(5) [Co*en*<sub>2</sub>OH(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (*cis*), *Chlorure de cobalti-hydroxo-diéthylènediamine-hydrine*. Ce corps rouge a été synthétisé par la méthode proposée par Werner<sup>(17)</sup> et l'absorption mesurée avec ses solutions de 1/500 mol de concentration de 50 mm. d'épaisseur.

(17) A. Werner, *Ber.*, **740** (1907), 281.

La solution aqueuse du présent composé donne un *pH* 6.4, et 1.7 par 1/200 titre HCl, 8.6 par 1/500 liqueur titrée de NaOH et 10.4 par 1/200 liqueur titrée de NaOH. Nous avons montré ces résultats par les courbes A, B, C et D dans la figure 8. Nous y remarquons que l'augmentation des *pH* intensifie le pouvoir absorbant des solutions, et l'absorption maximum se trouve aux environs des longueurs d'onde à 370  $\mu$  à la valeur du *pH* fort.

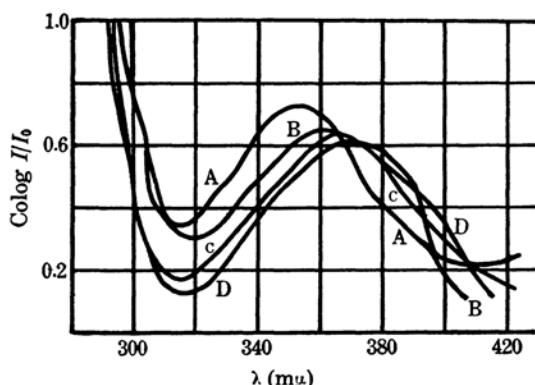
Les courbes d'absorption des grands *pH* données par  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$  (*cis*) (fig. 4) et  $[\text{Coen}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$  (*cis*) (fig. 2) sont analogues à celles montrées par des solutions alcalines du présent corps, d'où l'on peut facilement présumer que le présent complexe se forme dans les solutions alcalines des deux sels ci-dessus nommés. Une courbe de la solution acide (*pH* = 1.7) du présent corps (courbe A) est encore analogue à celle du *pH* faible de  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$  (*cis*) (courbe A - fig. 4). Cela nous permet d'inférer l'existence de la relation suivante en solution:  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$  (*cis*)  $\xrightleftharpoons[\text{acide}]{\text{alcalin}} [\text{Coen}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$  (*cis*).

(6)  $[\text{Coen}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$  (*trans*), *Bromure de cobalti-hydroxo-diéthylénediamine-hydrine*. Nous avons préparé le présent complexe rose en appliquant la méthode publiée par Werner<sup>(18)</sup> et nous avons observé ses spectres d'absorption dans les mêmes conditions expérimentales que pour le corps précédent, à savoir 1/500 mol de concentration et 50 mm. d'épaisseur des solutions.

La solution aqueuse du présent complexe donne un *pH* 6.6 et ce *pH* est renforcé par l'addition d'alcali. Les solutions fortement alcalinisées présentent à peu près un même pouvoir absorbant et leur absorption maximum se trouve approximativement à la position analogue déjà montrée par son isomère *cis*. Cependant, ce corps *trans* manifeste un pouvoir absorbant bien plus faible que celui de *cis*. En comparant les deux figures 9 et 5, nous pouvons facilement saisir que le complexe  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$  (*trans*) change au complexe actuel par l'addition d'alcali. Mais, la solution acide du présent composé ne montre pas sa courbe d'absorption semblable à celle donnée par  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$  (*trans*) en solution acide; ce qui différencie les sels *trans* et *cis*. C'est pourquoi nous ne pouvons qu'admettre une relation simple:  $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})]^{+++}$  (*trans*)  $\xrightarrow{\text{alcalin}}$   $[\text{Coen}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$  (*trans*).

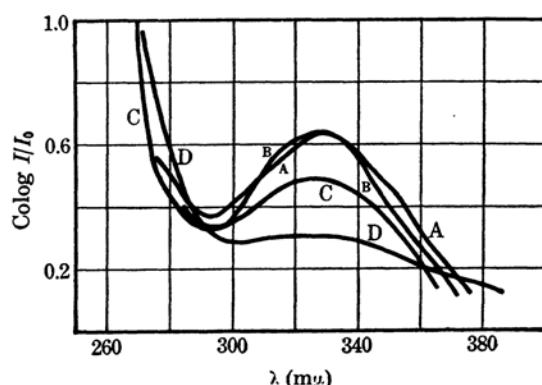
(7)  $[\text{Coen}_2\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  (*cis* et *trans*), *Azotate de cobalti-nitro-diéthylénediamine-hydrine*. L'isomère *cis* a été difficile à préparer.

(18) A. Werner, *Ann.*, **386** (1912), 97.

[Co en<sub>2</sub>OH(H<sub>2</sub>O)]Br<sub>2</sub> (trans) (1/500 mol)

A: pH < 1      B: pH = 6.6  
 C: pH = 9.4      D: pH = 11.0

Fig. 9.

[Co en<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (cis) (1/5000 mol)

A: pH = 1.3      B: pH = 3.3  
 C: pH = 7.1      D: pH = 8.4

Fig. 10.

et nous l'avons obtenu par une méthode récemment publiée.<sup>(19)</sup> Comme son pouvoir absorbant est assez fort, pour observer ses spectres d'absorption nous avons préparé des solutions de 1/5000 mol de concentration et de 20 mm. d'épaisseur.

Le corps est un complexe rougeâtre et présente son pH à 7.1 quand il se dissout dans l'eau. Les courbes d'absorption (fig. 10) des pH faibles (pH = 1.3 ou 3.3) obtenues en additionnant de 1/2500 ou 1/5000 titre HCl ne sont pas différentes l'une à l'autre. Le pouvoir absorbant diminue en solution aqueuse (pH = 7.1 – courbe C) et l'absorption sélective disparaît en solution du pH plus fort (pH = 8.4 – courbe D), obtenue par l'addition de 1/2500 liqueur titrée de NaOH. Nous pouvons conclure de ces courbes d'absorption que ce composé ne montre pas de grands changements dans son radical complexe en solution acide, tandis qu'en solution basique on peut supposer la formation de l'azotate de cobalt-nitro-hydroxo-diéthylénediamine ( $[Coen_2NO_2OH]NO_3$ ) comme dans le cas du complexe cobalt-nitro-tétrammino-hydrine ( $[Co(NH_3)_4(H_2O)NO_2](NO_3)_2$ ).<sup>(20)</sup> La solution purement aqueuse du corps actuel (courbe C) donc manifeste un état intermédiaire entre acide et basique, c'est-à-dire que nous pouvons admettre l'existence de l'équilibre  $[Coen_2NO_2(H_2O)]^{++} \rightleftharpoons [Coen_2NO_2\cdot OH]^+$ . L'addition d'alcali, dans ce cas, permet d'inférer encore la formation de l'aquo-hydroxo au lieu de celle de nitro-hydroxo, mais cette supposition est peu plausible en comparant les deux figures 8 et 10.

(19) J. Meyer et O. Rampoldt, *Z. anorg. Chem.*, **214** (1933), 1.

(20) Ce bulletin, **12** (1937), 81.

L'isomère trans a été formé, comme le cas, suivant les indications de Meyer et Rampoldt.<sup>(19)</sup> C'est un complexe jaune et a été spectrochimiquement étudié, comme son isomère cis, avec des solutions de 1/5000 mol de concentration et de 20 mm.

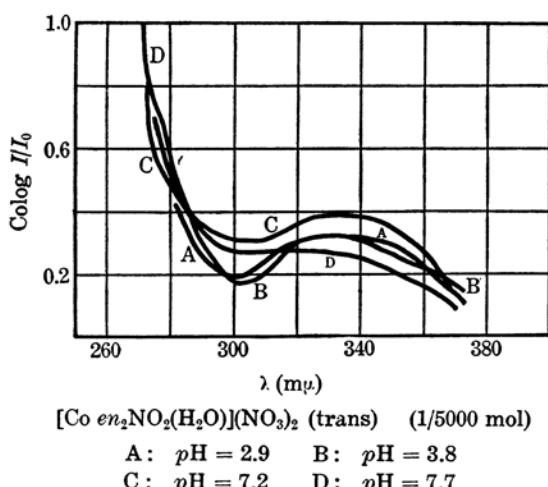


Fig. 11.

d'épaisseur. Nous pouvons facilement comprendre par la figure 11 que les courbes A et B des pH faibles données par ses solutions acides coïncident presque. Sa solution aqueuse montre un pH 7.2 en donnant une absorption maximum, mais son pH devient 7.7 quand ce complexe se dissout dans une solution de NaOH au titre 1/5000 et l'absorption sélective y disparaît (courbe D). Le corps actuel présente une absorption analogue à celle de son

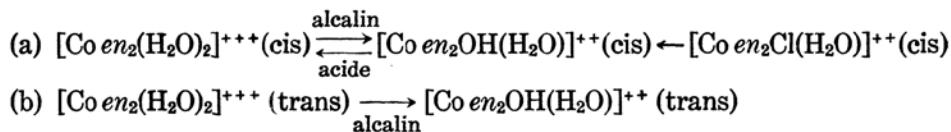
isomère précédent, à savoir sa solution acide donne l'absorption caractéristique du sel qui est un peu différente de son isomère (comparer figures 10 et 11). Le pouvoir absorbant est plus faible que celui du sel cis. Le changement d'absorption qui apparaît en solution neutre et alcaline est aussi semblable à son isomère cis, mais la distinction de ces deux isomères n'est pas très sensible. C'est pourquoi nous avons encore quelques doutes sur la formation du sel nitro-hydroxo(cis) en solution alcaline. Nous observons seulement que la solution alcaline du sel cis est rougeâtre tandis que celle de trans jaunâtre.

### Résumé.

(1) Les courbes d'absorption données par le complexe [Coen<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> sont peu influencées par la variation de la concentration des ions d'hydrogène.

(2) Les deux isomères cis et trans des trois complexes, [Coen<sub>2</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub>, [Coen<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> et [Coen<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl manifestent des absorptions semblables qui donnent leur maximum aux environs des longueurs d'onde à 370 m $\mu$ , leur minimum à 320 m $\mu$ .

(3) D'après les études spectrochimiques, nous pouvons admettre les deux relations suivantes :



(4) Les trois sels  $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$ ,  $[\text{Co en}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$  et  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]^+$  sont stables en solutions acides, assez instables en neutre et forment le sel  $[\text{Co en}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$  en solutions alcalines.

(5) Les isomères cis et trans du sel  $[\text{Coen}_2\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})]$  perdent leur absorption sélective en solutions alcalines et le complexe cis peut probablement changer au  $[\text{Coen}_2\text{NO}_2\cdot\text{OH}]^+(\text{cis})$  en se dissolvant dans l'alcali.

En terminant cette publication de nos études actuelles, nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à l'autorité de la Faculté qui nous a bien encouragés pendant nos expériences et, en même temps, à la Société "Téjima Kogyô-Shikindan" qui a bien voulu nous aider à se charger d'une partie des dépenses de nos recherches.

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

---