

Recherches sur la concentration des ions d'hydrogène contenus dans les solutions aqueuses des ammines-cobaltiques complexes et sur leurs spectres d'absorption. V. Solutions aqueuses des complexes renfermant le radical oxalique.⁽¹⁾

Par Taku UÉMURA et Naoichi HIRASAWA.

(Reçu le 2 avril 1940.)

Nous avons déjà publié dans un mémoire précédent⁽²⁾ le résultat de nos recherches concernant les onze sels contenant des molécules d'éthylènediamine dans le noyau complexe. Le présent mémoire a le même but que les études déjà exposées il y a quelques années⁽³⁾: faire connaître l'état des sels complexes en solution aqueuse en changeant la concentration des ions d'hydrogène (pH). La présente expérience a donc été faite également en utilisant un certain composé qui contient le radical oxalique (C₂O₄) dans le noyau complexe.

Corps étudiés et procédé expérimental. Nous avons synthétiquement préparé les sept complexes suivants qui renferment le radical oxalique dans leur noyau complexe.

- (1) [Co(C₂O₄)₃]K₃.H₂O
- (2) [Co(C₂O₄)₂(H₂O)OH]K₂
- (3) [Co(C₂O₄)₂(NH₃)₂]K.H₂O
- (4) [Co(C₂O₄)(NH₃)₂(NO₂)₂]K.H₂O
- (5) [Co(C₂O₄)(NH₃)₃(H₂O)]Cl
- (6) [Co(C₂O₄)(NH₃)₄]Cl
- (7) [Co(C₂O₄)(NH₃)₅]Cl.HCl

Nous avons mesuré les spectres d'absorption des solutions aqueuses pour les complexes ci-dessus nommés ayant les conditions expérimentales suivantes, à savoir: 5, 10 ou 20 mm. d'épaisseur des solutions avec 1/500, 1/2500 ou 1/10000 mol de concentration. L'électrode d'antimoine a été employée pour déterminer la concentration des ions d'hydrogène des solutions étudiées. Les photographies d'absorption ont été obtenues avec des plaques spéciales photographiques "Fuji" (marque japonaise) pour mesurer les coefficients d'extinction au moyen du spectrographe français en quartz comme auparavant.

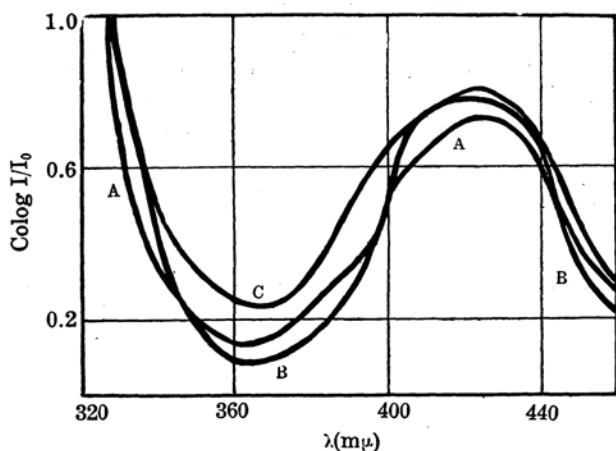
Relation entre la concentration des ions d'hydrogène (pH) et la courbe d'absorption des sels complexes. (1) [Co(C₂O₄)₃]K₃.H₂O, *Cobalti-trioxalate de potassium*. Ce corps préparé d'après la méthode

(1) Exposé fait à la réunion mensuelle de la Société chimique du Japon, le 13 mars 1937.

(2) T. Uémura et N. Hirasawa, ce bulletin, **13** (1938), 377.

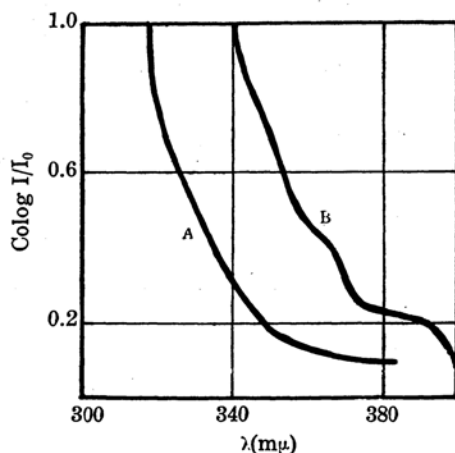
(3) T. Uémura et H. Suéda, ce bulletin, **10** (1935), 50, 85; H. Suéda, *ibid.*, **12** (1937), 71.

indiquée par Sørensen⁽⁴⁾ est un cristal bleu. Sa photographie d'absorption a été prise en employant la solution de 1/500 mol de concentration et de 20 mm. d'épaisseur. Ce composé racémique a déjà été étudié par la voie spectrochimique⁽⁵⁾. Nos résultats montrent, dans la figure 1, que l'absorption maximum se trouve au voisinage de la longueur d'onde de 420 m μ et minimum de 365 m μ (pH=3.1). Quand le pH passe à 2.2, par 1/500 titre HCl, et à 3.2, par 1/500 titre NaOH, la longueur d'onde qui indique l'absorption maximum ou minimum ne varie pas sensiblement. La solution aqueuse de ce complexe donne la précipitation colloïdale d'hydroxyde de cobalt par l'addition d'une faible solution alcaline. Quelques hydroxydes se sont déjà produits au pH 3.2.



[Co(C₂O₄)₃]K₃·H₂O (1/500 mol)
A: pH = 2.2 B: pH = 3.1 C: pH = 3.2

Fig. 1.



[Co(C₂O₄)₂(H₂O)OH]K₂ (1/500 mol)
A: pH = 2.7 B: pH = 5.6

Fig. 2.

(2) [Co(C₂O₄)₂(H₂O)OH]K₂, *Cobalti-aquo-hydroxo-dioxalate de potassium*. Ce complexe a été synthétisé par l'indication de Durrant⁽⁶⁾ et porte le nom de ce savant: le sel Durrant. Ce composé est un cristal vert et ne donne pas d'absorption sélective en région ultra-violette, même à la solution de 1/500 mol de concentration et de 5 mm. d'épaisseur. On peut facilement obtenir la précipitation d'hydroxyde de cobalt par l'addition d'une faible solution alcaline. Comme on le voit, dans la figure 2, la courbe présentée par sa solution aqueuse (pH=5.6) et celle donnée par l'addition de 1/500 titre HCl (pH=2.7) n'indiquent que le changement de position à la fin de l'absorption. La solution du petit pH comme 2.7 change de valeur au bout d'un certain temps, et il y a lieu de penser qu'il se produit une certaine réaction. Ce sel a été déjà étudié par Spacu et d'autres chimistes⁽⁷⁾ qui ont suggéré la décomposition par l'acide hydrochlorique en donnant le complexe [Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂]K.

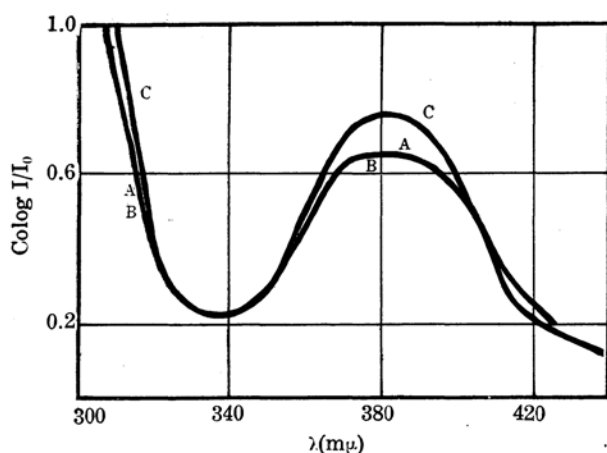
(4) S. P. L. Sørensen, *Z. anorg. Chem.*, **11** (1896), 1.

(5) J. Lifschitz et E. Rosenbohm, *Z. wiss. Phot.*, **19** (1920), 203; A. Mead, *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 1052.

(6) R. G. Durrant, *J. Chem. Soc.*, **87** (1905), 1785.

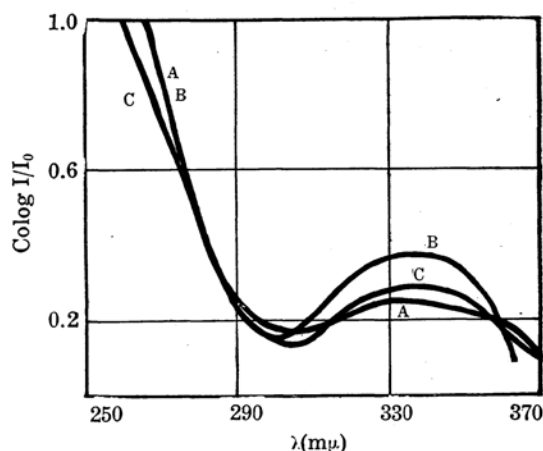
(7) G. Spacu, J. G. Murgulescu et M. Vancea, *Z. anorg. Chem.*, **220** (1934), 1.

(3) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2]\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Cobalti-diammonio-dioxalate de potassium*. En se référant à plusieurs mémoires publiés,⁽⁸⁾ nous avons réussi à préparer ce complexe cristallin violet. Nous l'avons photographié pour obtenir son spectre d'absorption avec sa solution de 1/500 mol de concentration et de 20 mm. d'épaisseur. La solution aqueuse de ce sel de 1/500 mol de concentration donne le pH 8.1 et cette valeur du pH passe à 2.3 par l'addition de 1/500 titre HCl et à 10.9 par celle de 1/500 titre NaOH. Puisque les solutions de ce corps complexe produisent difficilement la précipitation en l'additionnant même d'une solution alcaline de pH élevé, on peut conclure que la solution du sel actuel est assez stable en région du pH 2.3 à 10.9. Ces larges variations de valeur du pH n'ont pas influencé sensiblement la longueur d'onde d'absorption, le maximum se tenant presque toujours à 380 m μ et le minimum à 335 m μ . Les minima indiqués par les trois courbes d'absorption dans la figure 3 surtout coïncident bien l'un à l'autre. Riesenfeld et Klement⁽⁹⁾ ont déjà discuté sur la position trans occupée par les deux molécules d'ammoniaque qui se trouvent dans le noyau complexe de ce corps, et de plus le sel d'ammonium porté par le même noyau complexe a été déjà étudié par Kranig⁽¹⁰⁾.



$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2]\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1/500 mol)
A: pH = 2.3 B: pH = 8.1 C: pH = 10.9

Fig. 3.



$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{K}$ (1/10000 mol)
A: pH = 2.5 B: pH = 7.4 C: pH = 11.0

Fig. 4.

(4) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Cobalti-diammonio-dinitro-oxalate de potassium*. Ce composé a été préparé suivant les méthodes indiquées par Jörgensen, Lamer et Mason⁽¹¹⁾. C'est un complexe rouge-brun et sa solution aqueuse montre le pH 7.4, mais ses pH passent respec-

(8) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **17** (1898), 477; A. Werner et R. Feenstra, *Ber.*, **39** (1906), 1540; E. H. Riesenfeld et R. Klement, *Z. anorg. Chem.*, **124** (1922), 11.

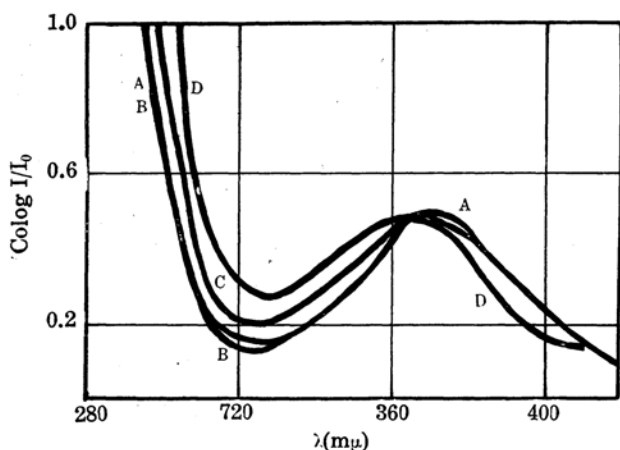
(9) E. H. Riesenfeld et R. Klement, *Z. anorg. Chem.*, **124** (1922), 2.

(10) J. Kranig, *Ann. chim.*, [10], **11** (1929), 53.

(11) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, [2], **23** (1881), 249; V. K. Lamer et C. F. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 413.

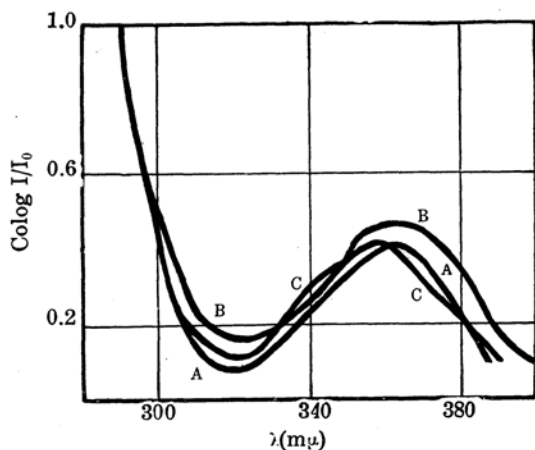
tivement à 2.5 en l'additionnant de 1/500 titre HCl et à 11.0 par 1/1000 titre NaOH. Comme son pouvoir absorbant est grand, nous avons utilisé ses solutions de 1/10000 mol de concentration et de 10 mm. d'épaisseur pour obtenir les photographies d'absorption. Les résultats observés montrent, dans la figure 4, que la variation du pH n'a pas eu une grande influence sur la position du maximum ou du minimum dans les courbes d'absorption. Le spectre d'absorption visible du complexe actuel a déjà été exposé par le Prof. Y. Shibata⁽¹²⁾, et la constitution stéréochimique a été aussi étudiée par Riesenfeld et Klement⁽⁹⁾ qui ont constaté de la position trans pour les molécules d'ammoniaque, et encore par Thomas⁽¹³⁾ qui a cru déterminer la position cis pour les molécules d'ammoniaque.

(5) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$, *Chlorure de cobalti-triammonio-aquo-oxalate*. Ce corps complexe obtenu suivant les indications proposées par Jørgensen et Werner⁽¹⁴⁾ est un cristal rouge-violet en poudre. Quand on dissout ce corps préparé dans l'eau, son pH donne la valeur de 7.3. On peut faire passer le pH à 2.2 par addition de 1/500 titre HCl, à 7.4 par addition de 1/1000 titre NaOH et à 8.2 par addition de 1/500 titre NaOH. Nous avons pris des photographies d'absorption avec la solution de 1/500 mol de concentration et de 20 mm. d'épaisseur. Ces recherches spectrochimiques nous ont montré que l'absorption maximum se trouve vers 370 $m\mu$ et le minimum, vers 325 $m\mu$. On peut encore observer, dans la figure 5, que la variation du pH ne produit probablement pas de dif-



$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (1/500 mol)
A.: pH = 2.2 B: pH = 7.3 C: pH = 7.4 D: pH = 8.2

Fig. 5.



$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (1/500 mol)
A: pH = 2.4 B: pH = 8.1 C: pH = 10.7

Fig. 6.

férences sur les courbes d'absorption. Nous pouvons montrer seulement, au pH 8.2, un changement de position d'absorption à une longueur d'onde plus courte. Comme Werner⁽¹⁴⁾ a déjà admis que par addition de NH_4OH , il se produit un sel hydroxo $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3\text{OH}]$, nous

(12) Y. Shibata, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **37** (1916), Art. 8, 14.

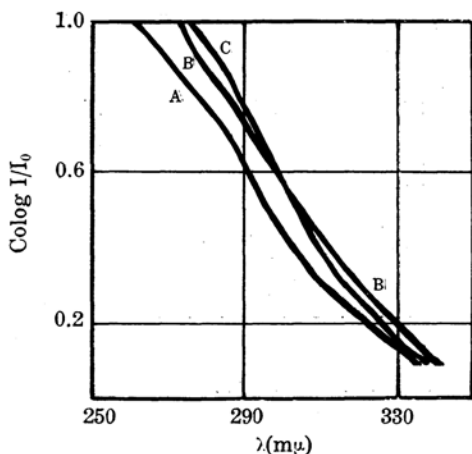
(13) W. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **123** (1923), 617.

(14) S. M. Jørgensen, *Z. anorg. Chem.*, **11** (1896), 434, **14** (1897), 418; A. Werner, *Ann.*, **229** (1914), 405.

pouvons donc aussi supposer que ce composé actuel forme $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3\text{OH}]$ par addition d'une solution alcaline qui fait varier le pH à 8.2 produisant quelque influence sur la courbe d'absorption. Werner a encore prétendu, dans son mémoire précité, donner la forme *cis*, mais nous ne pouvons cependant trouver aucune publication traitant de la forme *trans*.

(6) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, *Chlorure de cobalti-tétrammonio-oxalate*. Le complexe actuel, qui a été obtenu grâce aux indications données par Jörgensen⁽¹⁵⁾, est un cristal rouge et produit une solution aqueuse donnant le pH 8.1. Le pH de cette solution passe à 2.4 par 1/500 titre HCl et à 10.7 par 1/500 titre NaOH . Nous avons observé ses photographies d'absorption en utilisant la solution de 1/500 mol de concentration et 20 mm. d'épaisseur. La figure 6 nous montre que le maximum d'absorption se trouve à la longueur d'onde 360 $\text{m}\mu$ tandis que le minimum est à 320 $\text{m}\mu$. La variation du pH n'influence pas généralement la valeur d'absorption, mais la courbe donnée par la solution du pH 10.7 change peu dans une région de longueur d'onde plus basse. On peut trouver, sur ce complexe, de nombreuses études spectrochimiques qui ont déjà été exposées dans plusieurs publications.⁽¹⁶⁾

(7) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$, *Chlorure de cobalti-pentammonio-oxalate (hydrochlorure)*. Ce corps synthétisé suivant la méthode de Jörgensen⁽¹⁷⁾ est une poudre jaune-orange et donne le pH 3.3 en solution aqueuse. Cette valeur du pH passe à 2.4 par addition de 1/500 titre HCl et à 10.6 par celle de 1/2500 titre NaOH . Nos photographies d'absorption ont été prises avec la solution de 1/2500 mol de concentration et 10 mm. d'épaisseur. Comme nous le montre la figure 7, l'absorption sélective dans la région ultra-violet n'apparaît pas, et la variation du pH ne produit qu'un faible changement de position à la fin de l'absorption. La solution fortement acide change un peu la position de la fin d'absorption dans une région de longueur d'onde plus courte. K. Matsuno⁽¹⁸⁾ a déjà étudié le spectre d'absorption du sel actuel dans la région visible.



$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ (1/2500 mol)

A : $\text{pH} = 2.4$ B : $\text{pH} = 3.3$ C : $\text{pH} = 10.6$

Fig. 7.

(15) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, **42** (1890), 211, *Z. anorg. Chem.*, **11** (1896), 420.

(16) Y. Shibata, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **37** (1915), Art. 2, 13; G. Urbain et Y. Shibata, *Compt. rend.*, **170** (1920), 107; A. Uspensky et K. Tschibisoff, *Z. anorg. Chem.*, **164** (1927), 337; J. Kranig, *Ann. chim.*, [10], **11** (1929), 96.

(17) S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **11** (1896), 426.

(18) K. Matsuno, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **45** (1925), Art. 8.

Résumé.

(1) Les deux composés $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]\text{K}_2$ et $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl.HCl}$ n'ont pas manifesté d'absorption sélective dans la région ultra-violet.

(2) Les cinq autres complexes renfermant le radical oxalique qui donnent leur absorption sélective dans la région ultra-violet ne subissent pas de grande influence du fait de la variation de la concentration des ions d'hydrogène sur les courbes d'absorption.

(3) En prenant quatre sels complexes aux mêmes concentrations et aux mêmes épaisseurs (1/500 mol, 20 mm.) et comparant leurs spectres d'absorption, la longueur d'onde du centre d'absorption maximum devient plus élevée quand le radical oxalique augmente dans le noyau complexe.

(4) Les complexes ayant leur absorption maximum dans une région de longueur d'onde plus élevée sont peut-être aussi doués d'un pouvoir absorbant assez puissant.

(5) La valeur du pH de solution aqueuse du sel préparé a augmenté par l'addition d'une molécule d'ammoniaque dans le noyau complexe.

Les présentes recherches ont été menées à bien grâce à l'aide des autorités de la Faculté et à celle de la Société "Téjima Kôgyô-Shikindan" qui a bien voulu se charger d'une partie des frais de nos expérimentations. Nous tenons donc à leur exprimer ici notre vive reconnaissance.

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