

Recherches sur les spectres d'absorption des ammine-complexes métalliques.

I

Les spectres d'absorption des solutions aqueuses des ammine-complexes cobaltiques et leurs constitutions chimiques.¹⁾

Par

Yuji SHIBATA, *Rigakushi.*

Laboratoire de chimie minérale de l'Université impériale de Tôkiô.

Avec 17 figures.

Quoi que ce soit un fait bien connu et très intéressant que les sels complexes cobaltiques ont toujours les couleurs très diverses et vives, et de plus, que le changement de ces couleurs, d'après les substitutions de quelques restes dans les ions complexes, est très brusque, une étude systématique sur ce sujet, au point de vue de l'optique, n'a pourtant été entreprise que par peu de chimistes. Depuis que j'ai entrepris la présente étude, une notice intitulée "Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution der Komplexenkobaltamminsalze" a été publiée par R. Luter et A. Nikolopoulos.²⁾ Mais ce dernier travail bien intéressant, a été exécuté avec un spectrophotomètre et, en conséquence, l'étude n'est pas sortie de l'échelle spectrale visible, tandis que la mienne, parce que j'ai employé un spectrographe de quartz, s'est étendue vers l'extrême ultraviolet. Les matières choisies dans les deux études ne sont pas non plus les mêmes. **A**

1) Une note brève d'une partie de ce travail a été rapportée, sous les noms de G. Urbain et Y. Shibata, dans "Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences" (Paris), **157**, XV, 593. [Oct. 13, 1913]

2) Zeitschr. physik. Chem. 1913, **82**, 361-373.

part cela, M. A. Werner a consacré un chapitre de son ouvrage aux stéréoisoméries des sels complexes de cobalt.¹⁾ Mais il n'a traité que de la relation entre les couleurs vues à l'œil nu et des constitutions des sels complexes. Je me suis donc mis à cette étude en employant la méthode d'absorption spectrale des solutions aqueuses des sels complexes cobaltiques les plus divers. Une série de spectrogrammes du visible et de l'ultraviolet que je décris précisément ci-dessous m'a permis de mettre en évidence des relations assez intéressantes entre la constitution de ces complexes et leurs absorptions.

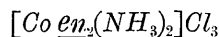
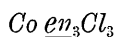
La méthode et les matières.

Dans ce travail, j'ai employé le spectrographe* de quartz, construit par M. Adam-Hilger à Londres. Comme la source de rayons, j'ai préféré l'arc de fer à cause de la facilité, avec laquelle on peut connaître la longueur d'onde à l'extrémité d'absorption.

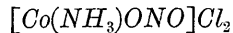
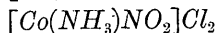
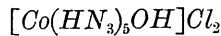
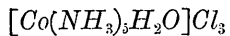
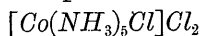
Les solutions des sels complexes ont été prises toujours à la même concentration de $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{1000}$; seulement pour quelques sels, elles ont été étendues jusqu'à $\frac{N}{10000}$. Les mesures ont été traduites par des courbes en portant, suivant deux axes rectangulaires, les logarithmes des épaisseurs des solutions et les fréquences correspondant aux limites de l'absorption, d'après la façon de Baly-Hartely.

Les sels complexes cobaltiques que j'ai pris comme objets de cette étude comprennent les 26 espèces suivantes :

Cobaltihexammines



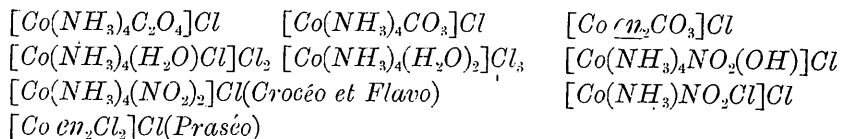
Cobaltipentammines



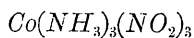
1) A. Werner : Ann. Chem. 1911, **386**, 1-272

* J'ai commencé ce travail au Laboratoire de chimie minérale de M. le prof. G. Urbain à la Sorbonne de Paris et je l'ai fini à l'Institut de chimie de l'Université impériale de Tôkiô. Comme les deux laboratoires possèdent le même appareil du même fabricant londonien, j'ai pu heureusement achever ce travail, sans interruption ni empêchement, dans les deux laboratoires.

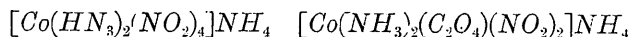
Cobaltitétrammies



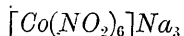
Cobaltitriammine



Cobaltidiammies



Cobaltihéxanitrite



Les sels nommés ci-dessus ont été préparés par l'auteur au laboratoire de M. A. Werner à l'Université de Zurich et au laboratoire de chimie minérale de M. G. Urbain à la Sorbonne de Paris. Quant à leur pureté, elle a été assurée par l'analyse et par les formes cristallines.

Partie théorique

Les diagrammes faits ainsi présentent, dans l'étendue étudiée du spectre, deux ou trois minima des courbes (maxima d'absorption) très nets, dont les fréquences se trouvent toujours respectivement voisines de 2000, 3000 et 4000. Cette troisième absorption n'existe qu'en quelques complexes contenant le groupe de nitro, dont on verra la discussion dans la partie expérimentale. L'absorption qui a lieu à la fréquence de 3000 montre plus de déviation que la première à la fréquence de 2000, selon la constitution des ions complexes.

C'est seulement la première bande d'absorption qui ne manque pas à toutes les solutions des sels cobaltiques, soit les sels d'ammine-complexes, soit les sels ordinaires.¹⁾ Par conséquent cette première absorption à la fréquence de 2000, nous semble être due à l'atome de cobalt, qui se place au centre des ions complexes,* tandis que les autres doivent appartenir aux autres atomes métalloïdes qui sont en connexion immédiate avec l'atome de cobalt.

* D'après l'opinion de M.A. Werner les sels cobaltiques, comme chlorure, nitrate, sulfate etc., en solution aqueuses, font aussi des ions complexes avec l'eau $[Co(H_2O)_6]$.

1) Comparer A. Hantzsch u. Yuji Shibata: Zeitschr. anorg. chem., 1911, 73, 309-324.

D'après les recherches des physiciens modernes, les causes de la production des spectres linéaires et de ceux de bandes sont très probablement dues à la vibration respective des électrons positifs et des électrons négatifs.¹⁾ A la suite de cette théorie fondamentale, J. Stark²⁾ a présenté une hypothèse, qui est expérimentalement constatée à certains degrés. Son raisonnement peut être brièvement exposé comme il suit : les valence des atomes chimiques ne sont autre chose que les électrons négatifs qui sont liés avec les lignes de force sur la surface d'un atome, petite particule élémentaire chargée électriquement au signe positif. Ce savant a classifié ces électrons de valence en trois catégories, selon la relation qui existe entre eux et les atomes. L'électron de valence saturé est telle modification qui a lieu entre deux atomes et, en conséquence, leurs lignes de force se terminent à la surface de ces atomes. La deuxième modification, nommée l'électron de valence insaturé, s'attache à un seul atome et, en conséquence, toutes ses lignes de force n'atteignent qu'à la surface de ce même atome, tandis que la troisième, appelée l'électron de valence relâché (gelockert), coexiste nécessairement avec la modification saturée, qui lie deux atomes, et il est caractérisé par ses lignes de force qui ne se terminent qu'à la surface d'un atome. Cette dernière sorte d'électron de valence, se rencontre, par exemple, dans le cas de la double liaison des carbones de combinaisons organiques insaturées.

Or, d'après J. Stark, ce sont ces électrons de valence, qui jouent le rôle du résonateur, dont les oscillations, excitées par une énergie quelconque, soit celle de la chaleur, soit celle des rayons lumineux, produisent des spectres de bandes. Le calcul de J. Stark rend compte du fait que c'est principalement les électrons de valence relâchés, qui donnent les absorptions de bandes dans l'échelle spectrale visible, et ultraviolette ; c'est-à-dire l'intérieur de l'enceinte de la longueur d'onde *ca* 7000–1500 Å. C'est donc bien la raison pour laquelle les combinaisons organiques insaturées,

1) Voir J. Stark : Die Principien der Atomdynamik, II, Die elementare Strahlung, [1911, S. Hirzel, Leipzig], Paul Ruggli : Die Valenz-Hypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt [1912, Ferdinand Enke, Stuttgart] et G. Urbain : Introduction à l'Étude de la Spectrochimie [1911, A. Hermann et Fils, Paris]

2) loc. cit.

possédant évidemment les électrons de valence relâchés aux points des liaisons doubles ou triples des atomes du carbone, sont vivement colorées, ou donnent des absorptions de bandes bien nettes à la partie ultraviolette.

Comme je l'ai déjà indiqué, les solutions aqueuses des sels cobaltiques montrent deux ou trois bandes d'absorption très nettes dans l'échelle spectrale visible et ultraviolette. L'une d'elles qui est la moins réfrangible, se trouve, sans exception, voisine de la longueur d'onde 5000 Å, et elle est peu influencée par une substitution quelconque dans les ions complexes. En conséquence, cette bande la moins réfrangible est bien probablement causée par l'oscillation des électrons de valence relâchés qui s'attachent à l'atome central de cobalt, tandis que les autres, qui sont plus ou moins sensibles à la substitution, sont caractéristiques des atomes métalloïdes qui se tiennent en directe connexion avec l'atome de cobalt.

Si donc on considère que l'électron de valence joue le rôle d'un petit résonateur qui oscille par l'agitation de l'énergie de rayons avec une certaine longueur d'onde, on peut représenter la relation entre cette énergie et le nombre d'oscillations par la formule fondamentale de M. Planck: $\epsilon = h\nu$, où ϵ représente un quantum de l'énergie d'un résonateur oscillant, et ν le nombre d'oscillations, tandis que h est appelé la constante universelle de Planck, ayant la valeur de 6.548×10^{-27} .

Si l'on replace maintenant le nombre d'oscillations ν par les termes de la vitesse des rayons lumineux (3×10^{10} cm/sec) et de sa longueur d'onde λ , la formule de Planck peut être transformée ainsi,

$$\epsilon = \frac{6.548 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{\lambda} = \frac{19.64 \times 10^{-17}}{\lambda}$$

Puisque l'atome de cobalt possède les électrons de valence relâchés qui donnent une bande d'absorption toujours voisine de la longueur d'onde 5000 Å, on pourra alors calculer l'énergie moyenne de ces résonateurs, d'après la formule donnée ci-dessous.

$$\epsilon = \frac{19.64 \times 10^{-17}}{5 \times 10^{-8}} = 4 \times 10^{-12} (C.G.S.)$$

A présent, il n'y a naturellement aucun moyen direct pour la détermination de la valeur de ce genre-là. Seulement, on pourra examiner cependant, si de pareils sels complexes colorés, par exemple, de chrom, de nickel, de platine etc, donneraient les absorptions caractéristiques aux atomes métalliques. Dans le cas où cela sera possible, la comparaison de la grandeur des énergies d'oscillation des électrons de valence de plusieurs métaux doit être un problème bien intéressant. Je vais continuer davantage mon travail dans ce sens.

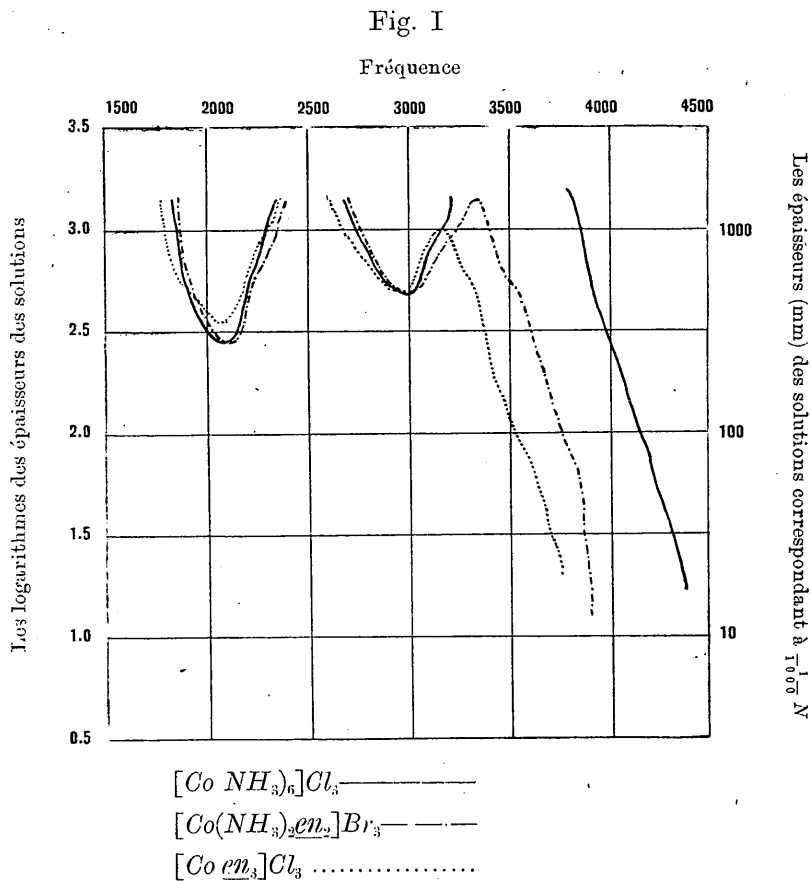
Partie expérimentale

I. Cobaltihéxamines (Série lutéocobaltique)*

Les sels complexes de cette série sont toujours colorés très jaune. Ils se cristallisent à aiguilles fines et sont solubles assez facilement dans l'eau.

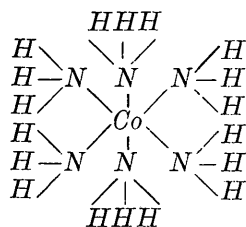
Comme on le voit dans la figure I, ils donnent deux absorptions, dont les minima des courbes (maxima d'absorption) se trouvent à 2100 et 3000 de fréquence. Il est bien intéressant de constater que les absorptions de ces trois corps, chlorure de cobaltihéxamine, bromure de cobaltidiammine-diéthylènediamine et chlorure de cobaltitriéthylènediamine, sont pratiquement égales l'une à l'autre, à propos des positions et des formes des bandes d'absorption. C'est seulement leur absorption à l'extrémité qui n'est pas la même. Ces parties des courbes sont déplacées de plus en plus vers le rouge par la substitution de la molécule d'éthylènediamine à celle d'ammoniac; c'est-à-dire que la courbe de l'absorption d'extrémité du chlorure de cobaltitriéthylènediamine est poussée le plus sensiblement vers le rouge et celle du sel héxamine se trouve à la partie plus réfrangible, tandis que la courbe de l'absorption d'extrémité du sel de diammine-diéthylènediamine se place entre les deux précédentes.

* En ce qui concerne la nomenclature des sels complexes de cobalt, j'ai adopté celle donnée dans un ouvrage de M.G. Urbain "Introduction à la chimie des complexes," [1913; A. Hermann et fils, Paris.]

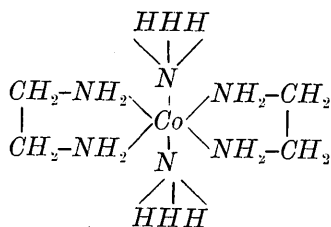


Comme conséquence du fait important que les formes et les positions des deux bandes d'absorption sont presque les mêmes pour ces trois corps, on peut tirer la conclusion suivante: la cause de l'absorption des rayons des sels complexes de cobalt ne réside qu'aux points de connexion de l'atome central du cobalt et des atomes métalloïdes (dans le cas actuel, les atomes d'azote dans les molécules d'ammoniac et d'éthylènediamine) qui sont enchaînés directement avec le premier. Quant à la constitution des molécules ou des groupes, qui forment les ions complexes autour de l'atome du cobalt, elle importe peu à l'égard de l'absorption des rayons.

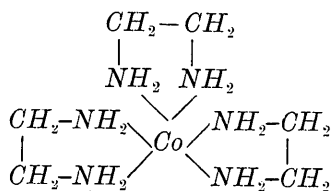
Donc, on doit donner les constitutions suivantes aux ions complexes des trois corps en question :



hexammine



diammine-diéthylènediamine



triéthylènediamine

Il nous semble que l'influence des anions sur l'absorption des rayons est tout-à-fait insignifiante, parce que le chlorure et le bromure montrent peu de différence dans les courbes d'absorption.

Des cas pareils se rencontreront encore souvent dans la suite de ce travail.

II. Cobaltipentamines (Séries purpurécobaltique et roséocobaltique)

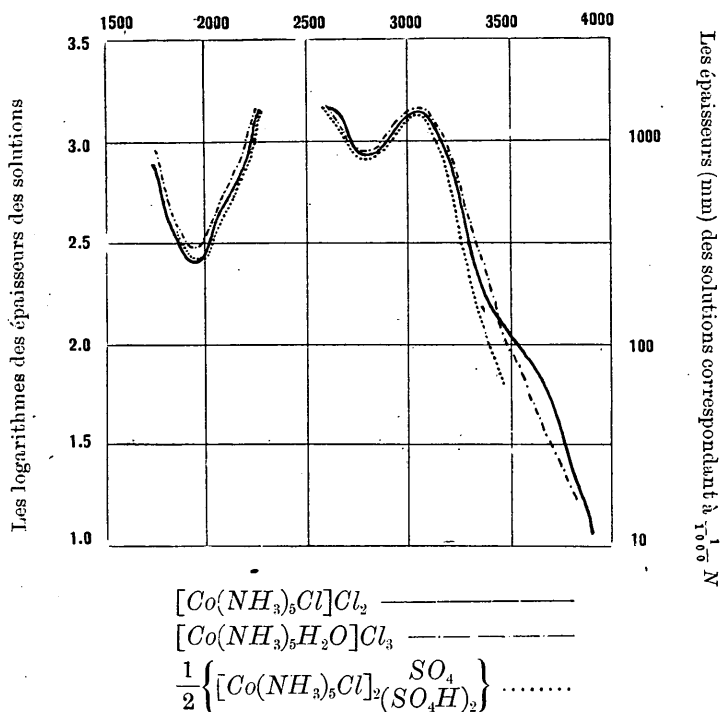
Les sels purpurécobaltiques sont les produits, faits par la substitution d'un atome de chlore à une molécule d'ammoniac des sels lutécobaltiques. Dans cette étude, j'ai choisi deux sels de ce groupe: le chlorure $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ et le sulfate acide $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{HSO}_4)_2$.

Les sels roséocobaltiques sont également des corps substitués des séries lutécobaltiques, dont une molécule d'ammoniac est remplacée par une molécule d'eau.

La figure II nous indique que les formes et les positions des bandes d'absorption de ces trois corps ne diffèrent presque pas l'une de l'autre.

Fig. II

Fréquence



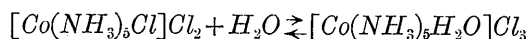
La première bande qui est moins réfrangible montre son maximum d'absorption à 1950 de fréquence, tandis que celle plus réfrangible se trouve à 2800.

En comparant ces figures avec celles des sels lutéocobaltiques, on remarque facilement que les deux bandes, spécialement la deuxième, plus réfrangible, sont sensiblement déplacées vers le rouge; c'est-à-dire que la substitution de l'eau et du chlore à la place d'une molécule d'ammoniac a produit une influence bathochromatique.* Dans la seconde bande plus réfrangible on voit l'influence hypochromatique en même temps.

* Comme il est évident que la sensibilité relative des bandes influe autant sur la coloration que la position des bandes dans l'échelle spectrale, nous dirons des groupes auxochromes, qu'ils fonctionnent comme hyperchromes lorsqu'ils augmentent cette sensibilité, et comme hypochromes, lorsqu'ils la diminuent, de même qu'on dit qu'ils fonctionnent comme batho- ou hypochromes, suivant qu'ils provoquent un déplacement de bandes vers le rouge ou vers l'ultraviolet.

Comme je l'ai déjà indiqué plus haut, il me semble que les secondes bandes plus réfrangibles sont très probablement causées par les oscillations des électrons de valence qui s'attachent aux atomes métalloïdes joints directement à l'atome du cobalt.

Dans le cas actuel, il faut se rappeler que l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau (dans le sel rosécobaltique) et l'atome de chlore (dans le sel purpuréocobaltique) produisent la même influence optique; cela est pourtant extraordinaire. Considérons, par conséquent, que les deux sels complexes, purpuréo et roséo, sont en équilibre dans la solution aqueuse :

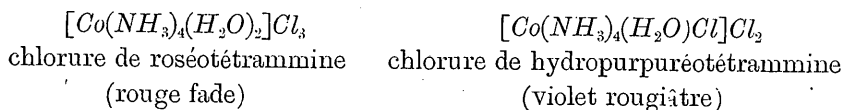


Mais le sel roséocobaltique est, en général, moins stable que le sel purpuréocobaltique. En effet, le premier est préparé, en faisant précipiter d'une solution ammoniacale du sel purpuréocobaltique par l'addition soigneuse de l'acide chlorhydrique à 0°. Il est alors bien vraisemblable que la réaction montrée par l'équation marche plutôt de droite à gauche dans la solution aqueuse très étendue, et qu'il n'y existe que le sel purpuréocobaltique. Or l'influence optique parue sur la seconde bande, doit être causée probablement par l'atome du chlore.

On voit ici l'influence insignifiante de l'anion sur l'absorption, parce que les formes des courbes du chlorure et du sulfate acide de chlorpentammine ne diffèrent que peu l'une de l'autre.

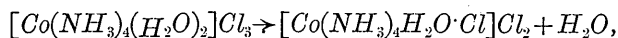
III. Cobaltidihydratétrammine et Cobaltichlorohydratétrammine (Séries de roséotétrammine et de hydropurpuréotétrammine)

Ces deux sels sont les produits obtenus par la substitution de deux molécules d'ammoniac du sel cobaltihéxammine et ont respectivement les formules suivantes :



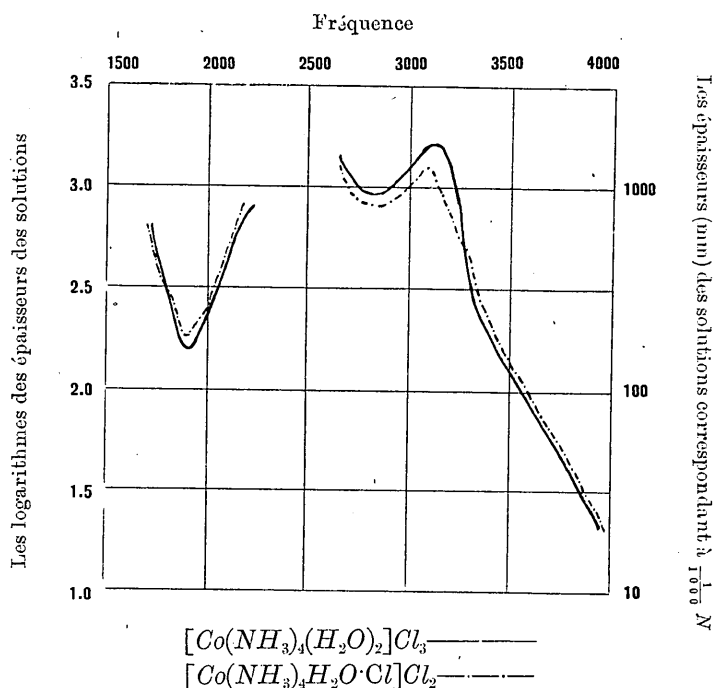
La figure III nous montre que les courbes d'absorption de ces deux corps coïncident à peu près, ayant les maxima d'absorption à 1900 et 2800 de fréquence. Par conséquent, il doit y avoir eu,

comme dans le cas précédent, le changement suivant dans la solution aqueuse de ces deux sels tétrammines



parce que le sel roséotétrammine est assez labile même à l'état solide et incline à se transformer spontanément en sel hydropurpuréotétrammine.

Fig. III



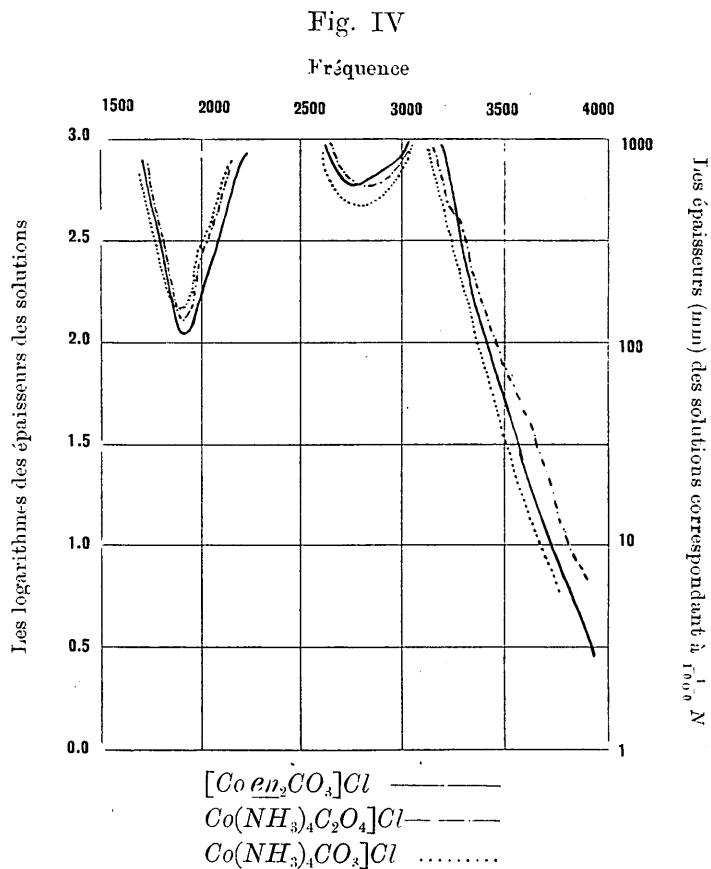
L'influence hyperchromatique de disubstitution pour hexammine est bien remarquable dans la première bande. Quant à l'influence sur la seconde bande, dans l'ultraviolet, elle ne se discerne presque pas de celle qui se produit dans le cas de pentamines.

Ce dernier fait, que les courbes d'absorption du sel purpuréopentammine et du sel hydropuréotétrammine possèdent presque les mêmes minima à 2800 de fréquence, est bien compréhensible, si l'on prend la courbe d'absorption du monohydroxypentammine $[Co(NH_3)_5 \cdot OH]Cl_2$ en considération. Comme on le verra plus tard,

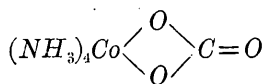
il manque la deuxième bande dans l'ultraviolet en ce sel complexe, qui contient un groupe d'hydroxyl, dont l'atome d'oxygène se lie directement avec l'atome de cobalt. Un atome d'oxygène étant ainsi indifférent pour la deuxième bande, elle doit donc être due seulement à l'atome de chlore du sel purpuréopentammine et hydropurpuréotétrammine, bien que ce dernier contienne encore en plus une molécule d'eau.

IV. Carbonatotétrammine et Oxalatotétrammine

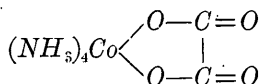
Les sels de cette série se cristallisent bien en aiguilles, quelquefois assez grosses. Le carbonatotétrammine $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ et le carbonatodiéthylènediamine $[Co en_2CO_3]Cl$ ont la couleur du carmin foncé, tandis que l'oxalatotétrammine $[Co(NH_3)_4C_2O_4]Cl$ est rose.



La figure IV rend compte du fait, que les trois sels absorbent les rayons également. C'est alors encore une preuve que l'absorption n'agit qu'aux points de connexion entre l'atome cobaltique et les atomes métalloïdes, qui sont en coordination avec le premier, et que l'inégalité de structure des groupes de carbonato et d'oxalato importe peu. On peut donc donner les constructions suivantes aux cations complexes de carbonato et oxalatotétrammine



Carbonatotétrammine



Oxalatotétrammine

Les maxima d'absorption de ces deux séries de complexes se trouvent respectivement à 1900 et 2700 de fréquence; par conséquent les deux groupes en question causent une influence bothochromatique sur le sel hexammine. En comparant les absorptions de ces sels tétramines avec celles du complexe purpuréocobaltique, on ne remarque qu'un peu de différence à l'égard de la position de la deuxième bande plus réfrangible, c'est-à-dire une influence un peu bathochromatique. Pourtant l'intensité d'absorption se distingue assez sensiblement l'une de l'autre, comme cela est montré dans la petite table ci-dessous, dont les chiffres rendent compte de l'épaisseur, où les maxima d'absorption de chaque sel commencent de paraître.

	Purpuréo- pentammine	Purpuréo- tétrammine	Carbonato et Oxalatotétrammine
1 ^{re} bande (1900)	250-300 ^{mm}	180 ^{mm}	100-140 ^{mm}
2 ^e me ,, (2800-2700)	800 ^{mm}	800-900 ^{mm}	500-560 ^{mm}

Or on y trouve que les groupes de carbonato et d'oxalato sont bien hyperchromatiques.

V. Combinaisons qui contiennent le groupe des nitros
dans les ions complexes.

Les ammine-complexes qui contiennent respectivement un, deux, trois et quatre nitros dans les ions complexes absorbent bien semblablement et mettent en évidence quelques faits fort intéressants.

Il s'agit des dix sels complexes suivants

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$
chlorure de xanthopentammine

$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$
chlorure d'isoxanthopentammine
ou de nitritopentammine

$[Co(NH_3)_4NO_2^{(1)}NO_2^{(2)}]Cl$
chlorure de flavotétrammine

$[Co(NH_3)_4NO_2^{(1)}NO_2^{(6)}]Cl$
chlorure de crocétotétrammine

$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$
cobaltitrinitrotriammine

$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]NH_4$
cobaltidiammonionitrite
d'ammonium

$[Co(NO_2)_6]Na_3$
cobaltihéxanitrite de natrium

$[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]Cl \cdot H_2O$
chlorure de mononitromono-
hydroxyltétrammine

$[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$
chlorure de monochloromononitro-
tétrammine

$[Co(NH_3)_2(C_2O_4)(NO_2)_2]NH_4$
cobaltidiammoniooxalonitrite
d'ammonium

Tous les sels de cette série sont colorés jaune ou jaune rougeâtre, spécialement les deux derniers ont la couleur de l'orange rougeâtre.

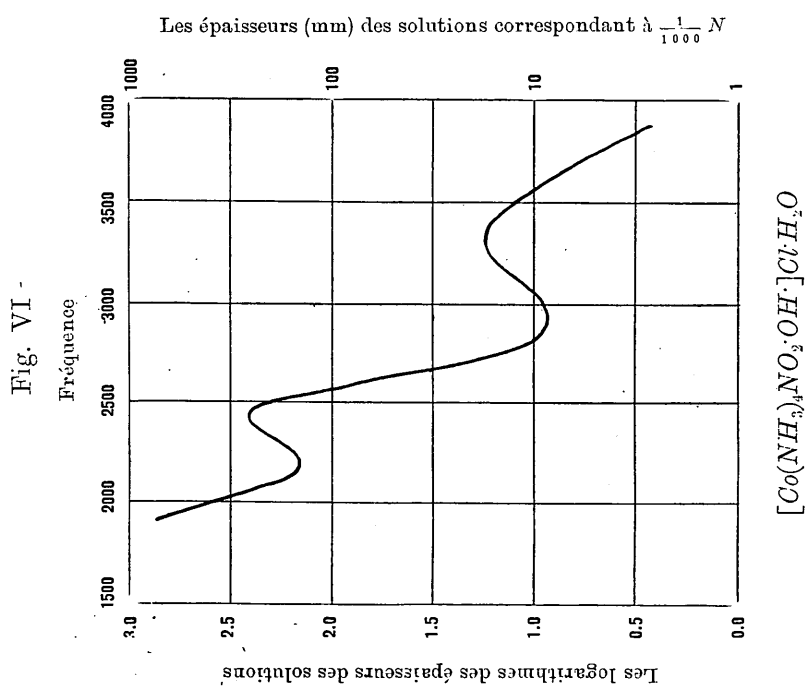
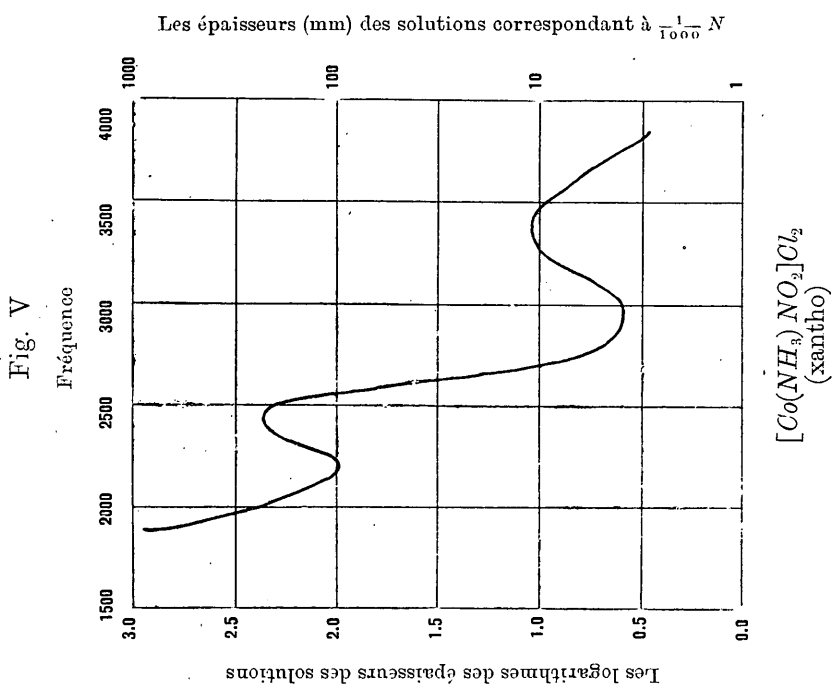


Fig. VII

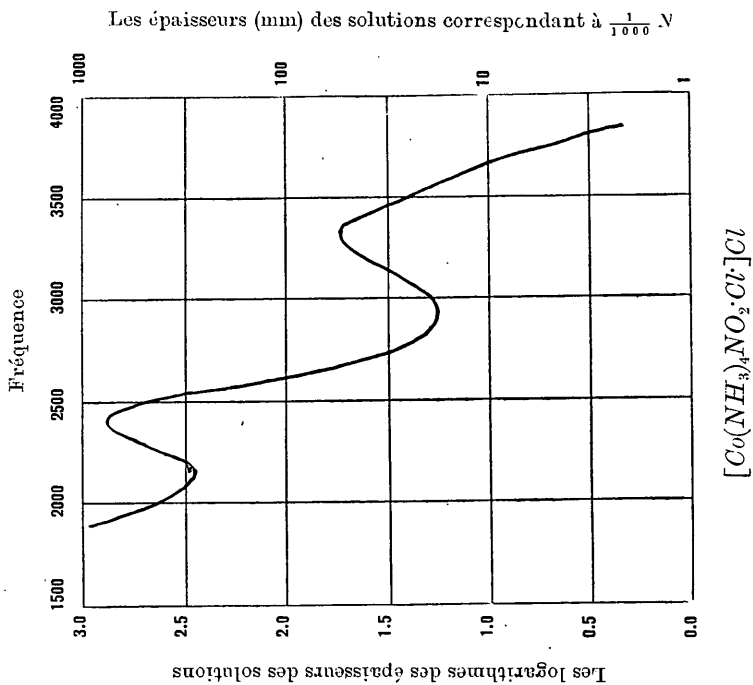


Fig. VIII

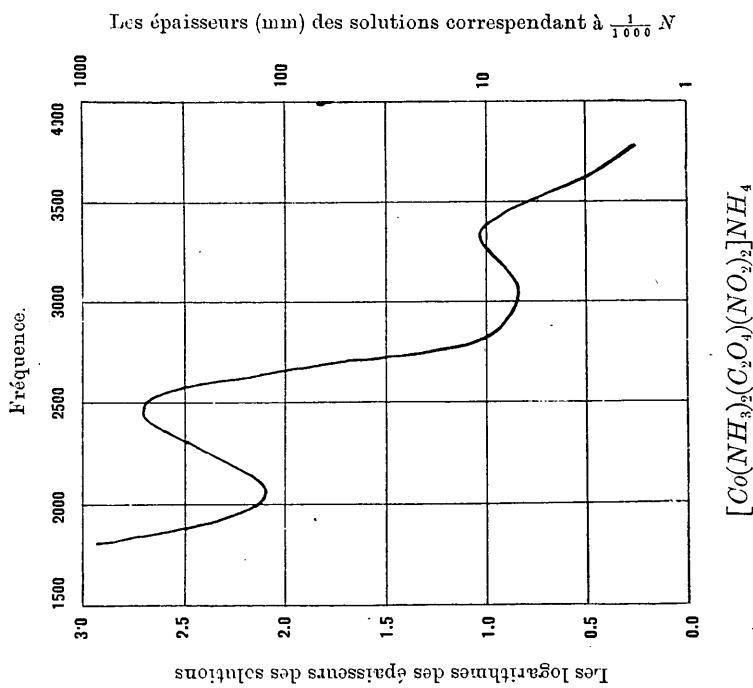


Fig. IX

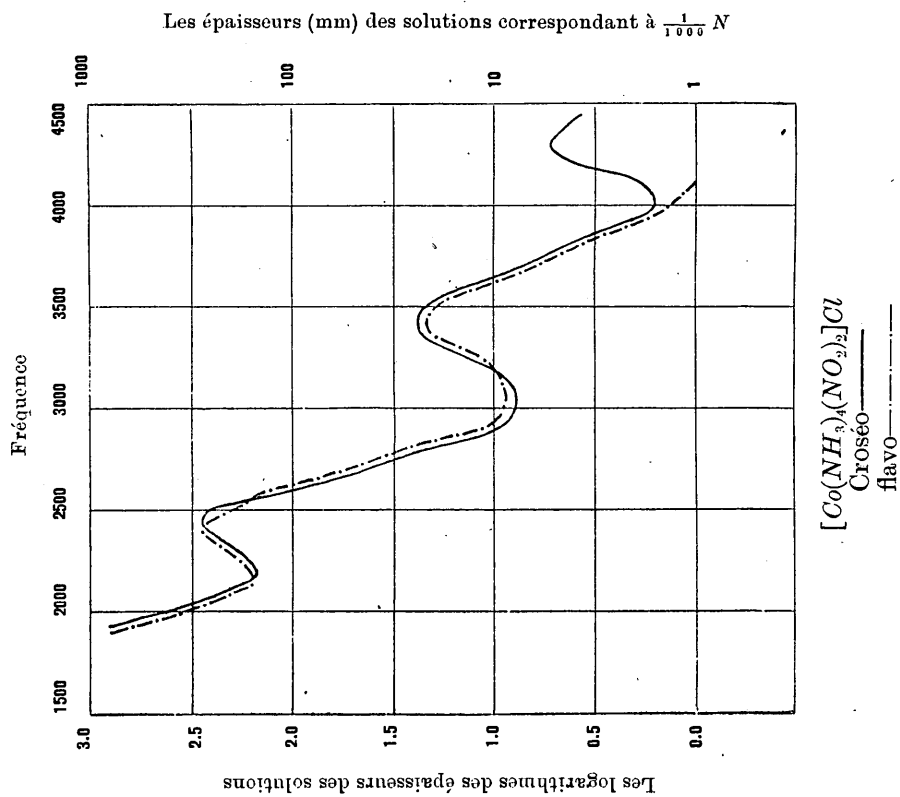


Fig. X

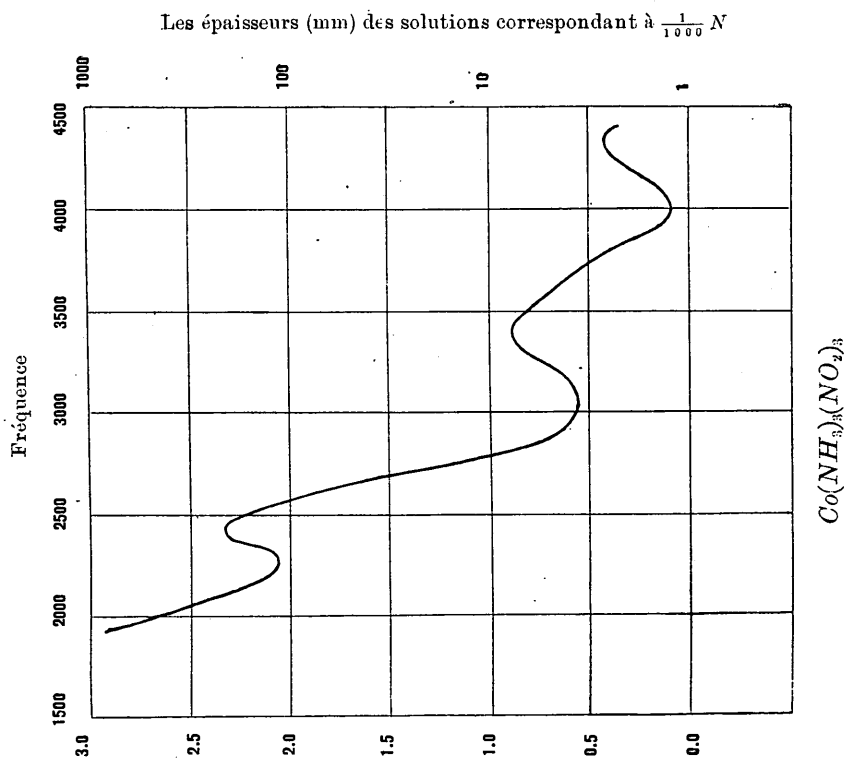


Fig. XI

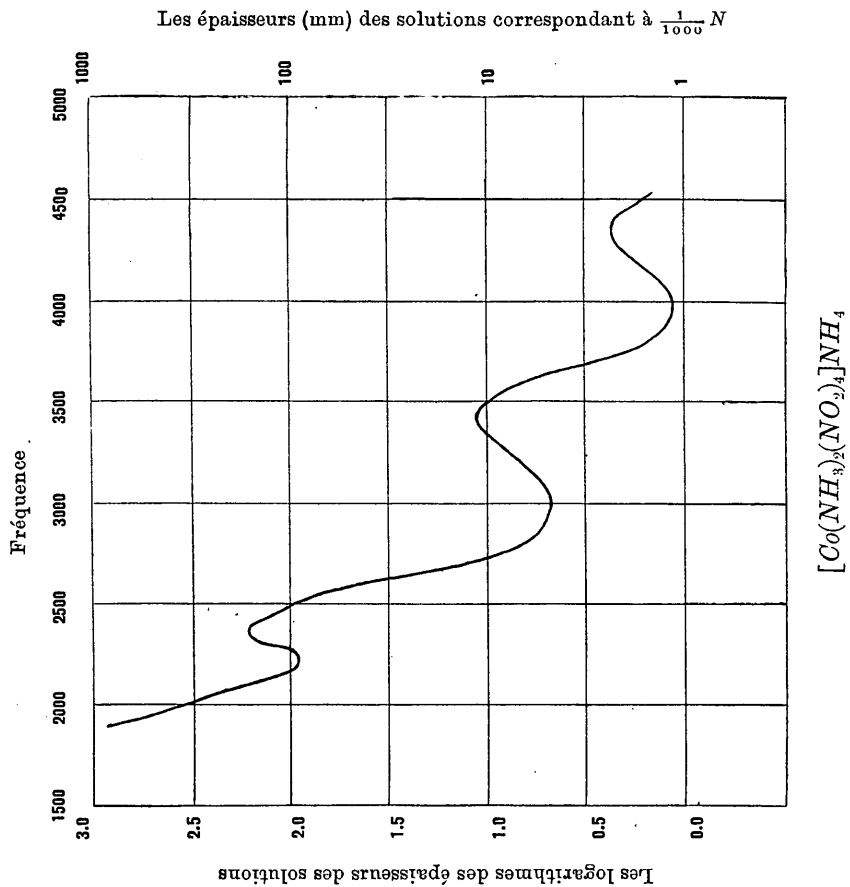


Fig. XII

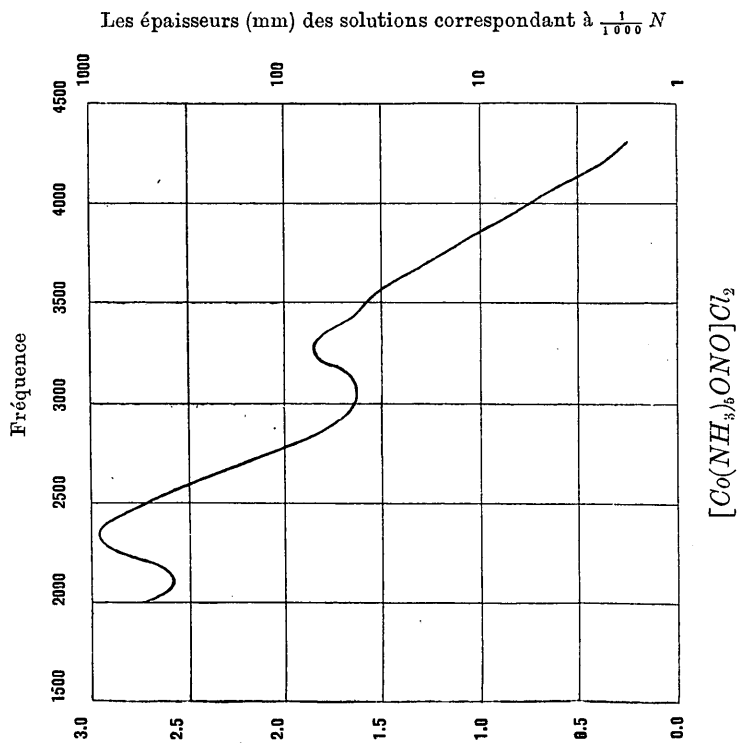
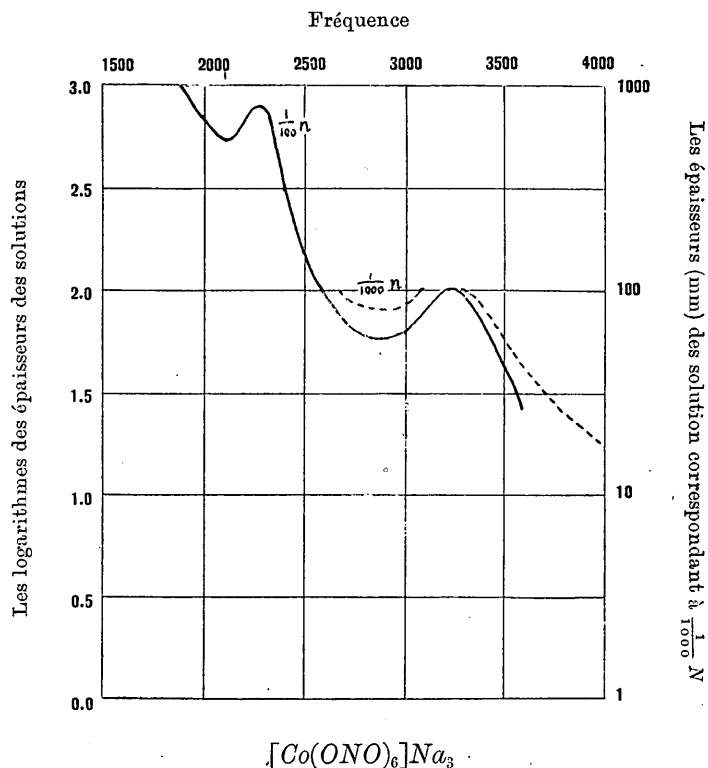


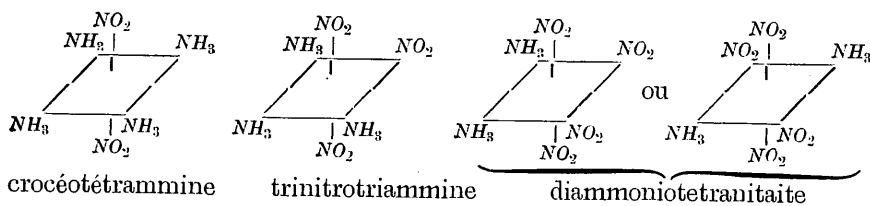
Fig. XIII



Ils se cristallisent en aiguilles fines et sont solubles plus ou moins facilement dans l'eau. Les solutions sont bien stables, sauf celle de l'isoxanthopentammine et de l'héxanitrite ; il me semble que ce dernier se dissocie en ses composants, c'est-à-dire le nitrite de cobalt et le nitrite de sodium dans la solution par la simple dilution, parce que ses absorptions aux concentrations de $\frac{1}{1000} N$ et de $\frac{1}{10000} N$ ne s'accordent pas avec la règle de Beer. Quant au sel isoxanthopentammine, il est assez labile même à l'état solide et se transforme en xanthopentammine en quelques jours, tandis que la solution change sa couleur rouge au jaune de son isomère bien rapidement, bien que la solution fraîche satisfasse complètement la règle de Beer.

Comme on voit dans les figures V—XIII, on peut diviser cette

série en deux classes : l'une qui montre deux bandes d'absorption dans l'échelle spectrale et l'autre qui en a trois. Si l'on remarque que seulement trois corps parmi dix donnés ci-dessus, c'est-à-dire le crocétotétrammine, le trinitrotriammine et le diammoniotétranitrite appartiennent à la deuxième classe avec la troisième bande, on comprendra bien que deux nitros à la position de trans (ou 1,6) causent cette troisième absorption à l'extrême ultraviolet (ca 4000 de fréquence), parce que le sel crocétotétrammine a évidemment, d'après A. Werner¹⁾, ses deux nitros à la position de trans, et que ceux qui contiennent quatre nitros doivent en avoir deux nécessairement à cette même position. Quant au cobaltitrinitrotriammine, il est théoriquement possible, qu'il apparaisse en deux isoméries stéréochimiques, l'une d'elles ayant deux nitros à la position de trans, et l'autre ses trois nitros à la juxtaposition. A en juger par l'existence de la troisième absorption, il est bien vraisemblable que ce complexe est composé de telle manière que deux de ses trois nitros sont à la position de trans. Alors ces trois sels complexes doivent être représentés par les formules stéréochimiques suivantes



En dehors de cette différence concernant la troisième absorption, toutes les courbes d'absorption des ammine-complexes contenant des nitrose ressemblent fortement l'une l'autre.

En général, les maxima d'absorption de ce groupe se trouvent à 2100 et à 3000 de fréquence ; la troisième bande, si elle existe, a son maximum d'absorption à 4000.

En comparant ces absorptions avec celles des hexammine, on aperçoit tout de suite que l'introduction du groupe du nitro dans les ions ammine-complexes cause une influence hyperchromatique

1) loc. cit

qui est très remarquable, spécialement dans les deuxièmes bandes. Seulement, le cobaltihéxanitrite de natrium $[Co(NO_2)_6]Na_3$ et le chlorure de nitritepentammine (isoxantho) $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ se montrent un peu exceptionnels, c'est-à-dire que leur première bande est assez hypochromatique, comparée avec celle d'héxammine.

Les chiffres suivants rendent compte de ces relations. P , dans les tables, signifie l'épaisseur des solutions correspondant à $\frac{1}{10000} N$ où se trouvent les minima des courbes.

Les premières bandes.

<i>Les sels</i>	<i>p.</i>
Luteohéxammines	280-300 ^{mm} .
Nitroammines	100-150 „
Héxanitrite	520 „
Nitritopentammine (isoxantho)	340 „

Les secondes bandes.

Lutéohéxammines	470 ^{mm} .
Héxanitrite	56 „
Nitritopentammine (isoxantho)	45 „
Xanthopentammine	4 „
Crocéo et Flavotétrammines	8 „
Trinitrotriammine	4 „
Tétranitrodiammine	5 „
Monohydroxymononitrotétrammine	9 „
Monochloromonnitrotétrammine	18 „
Oxalodinitrodiammine	7 „

La troisième bande à 4000 de fréquence, n'existe que dans les solutions très étendues ($\frac{1}{10000} N$) des sels qui contiennent plus de deux nitros, parmi lesquels deux sont à la position de trans, comme je l'ai indiqué plus haut.

Quant aux épaisseurs des minima (p) où commence l'absorption pour la troisième bande, elles ne diffèrent pas beaucoup les unes des autres entre ces trois corps.

<i>Les sels</i>	<i>p</i>
	<i>(correspondant à la concentration de $\frac{1}{100000} N$)</i>
Crocéotétrammine	17 ^{mm} .
Trinitrotriammine	13·5 „
Tétranitrodiammine	11 „

En résumé, on peut tirer de là quelques lois données ci-dessous, à l'égard de l'absorption des sels ammine-complexes qui contiennent des nitros ou de nitrito dans leurs ions complexes.

1° Les nombres des groupes du nitro dans l'ion complexe influent peu sur la quantité et la qualité d'absorption, parce que le mono-, di-, tri- et tétranitroammines montrent de très semblables courbes d'absorption, si l'on met la troisième bande à part.

2° L'absorption ne dépend ni du signe, ni des valeurs des ions complexes, parce qu'ils absorbent très semblablement les uns et les autres, sauf la troisième bande, bien que le xanthopentammine, le crocè- et flavotétrammes et le mononitrohydroxytétrammine soient les cations respectivement de di- et monovalence, et que le tétranitrodiammine et le dinitrooxalodiammine soient les anions de monovalence, tandis que le trinitrotriammine est une molécule sans charge d'électricité.

3° Les nitros à la position de trans donnent la troisième bande dans les solutions très étendues de $\frac{1}{100000} N$, A part ce point, les sels stéréoisomériques, comme crocè- et flavotétrammine absorbent tous également.

4° Le cobaltihéxanitrite et le nitritopentammine (isoxantho) absorbent bien semblablement l'un et l'autre. Sans doute, la même construction du groupe du nitrite *ONO* dans les ions complexes a causé cette ressemblance de l'absorption.

VI. Isosulfocyanopentammine

La courbe d'absorption du chlorure de ce complexe $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$ a deux bandes très nettes à 1950 et à 3350 de fréquence. La première est un peu bathochrome et la deuxième sensiblement hypsochrome, comparée avec les bandes du lutéohexammine.

La première bande

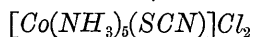
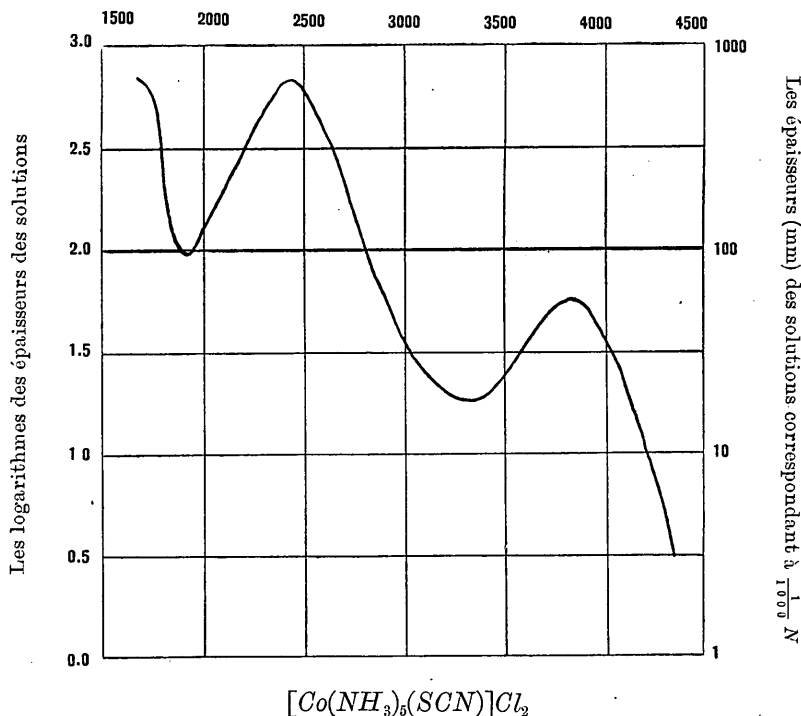
	fréquence	μ .
Lutéohéxammine	2100	300 _{mm.}
Isosulfocyanopentammine	1950	100 „

La deuxième bande

Lutéohéxammine	3000	470 _{mm.}
Isosulfocyanopentammine	3350	18 „

Fig. XIV

Fréquence



Il est bien remarquable que la forme et la position des bandes de ce sel complexe sont presque les mêmes que celles de la solution alcoolique du sulfocyanate de cobalt: $Co(SCy)_2$ ¹⁾, bien que les couleurs des deux solutions soient très différentes: la solution aqueuse d'isosulfocyanopentammine est brune rougeâtre, tandis que la

1) A. Hantzsch und Y. Shibata: Zeitsch. anorg. Chem., 1911 **73**, 309.

solution alcoolique du sulfocyanate de cobalt a la couleur bleue vive.

Pourtant, si l'on examine d'un peu plus près les deux courbes, on trouve bien facilement que la raison de cette contradiction superficielle réside dans la différence des positions des minima d'absorption (des maxima des courbes). En l'isosulfocyanatopentammine (Fig. XIV), ce point se trouve à 700_{mm} de l'épaisseur de la solution correspondant à $\frac{1}{1000} N$, tandis que dans le cas du sulfocyanate de cobalt, le minimum d'absorption se place à une épaisseur tellement grande qu'on n'en a pu trouver trace dans la concentration en question.

Or la solution alcoolique du sulfocyanate de cobalt laisse passer les rayons entre le bleu et le violet, tandis que la solution aqueuse assez concentrée (ou assez épaisse) de l'isosulfocyanatopentammine absorbe tous les rayons plus courts que 6000 Å; c'est-à-dire qu'elle est transparente seulement pour le rouge et le jaune.

VII. Praséotétrammine

La substitution de deux atomes d'halogène à deux molécules d'ammoniac du lutéohexammine produit deux stéréoisomères: le praséotétrammine (trans) et le violéotétrammine (cis). Les deux sels qui sont respectivement colorés en vert et en violet, sont assez stables à l'état solide, cependant leurs solutions aqueuses changent rapidement leurs couleurs et prennent à la fin la même couleur carmine. Seulement le chlorure de chloropraséodiéthylènediamine $\left[Co \begin{matrix} Cl_{(1)} \\ en_2 \\ Cl_{(2)} \end{matrix}\right]Cl$ étant un peu plus stable que ses autres dérivés, j'ai préféré ce corps pour l'objet de cette recherche d'absorption.

Comme on le voit dans la figure XV, la forme de la courbe d'absorption montre une anomalie: c'est-à-dire qu'elle ne renferme qu'une seule petite bande à 2100 de fréquence dans l'échelle spectrale mesurable. Cependant, la branche descendante de la courbe au rouge indique qu'il y aurait très probablement une large bande à l'ultraviolet.

La courbe qui est indiquée par les lignes brisées est celle de la solution du praséotétrammine qui a été laissée pendant 24 heures pour faire complètement changer la couleur. On y aperçoit facilement la ressemblance entre les formes de cette dernière et

celles du chloropurpuréotétrammine et du roséotétrammine. Alors, le changement de la couleur de la solution du praséotétrammine du vert au rouge s'est passé vraisemblablement dans le sens suivant :

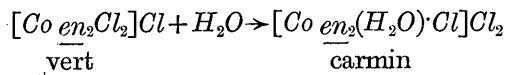
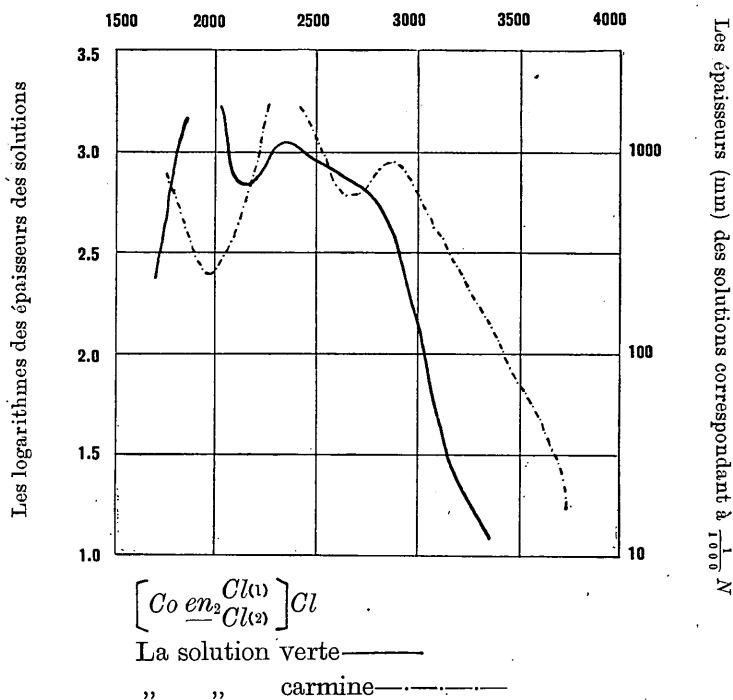


Fig. XV

Fréquence



VIII. Bromopurpuréopentammine et Monohydroxypentammine (série du rhodocobalticomplexe.)

Pour la première sorte des complexes, les trois combinaisons suivantes sont choisies :

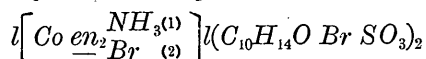
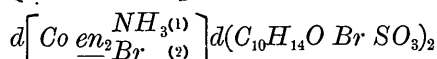
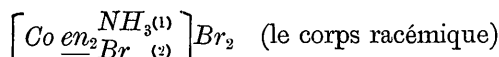


Fig. XVI

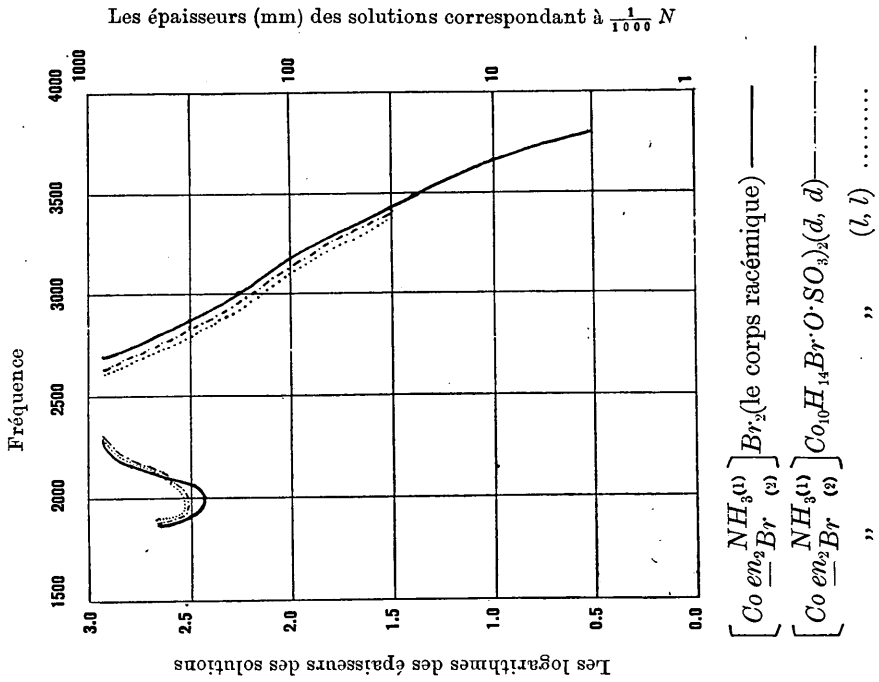
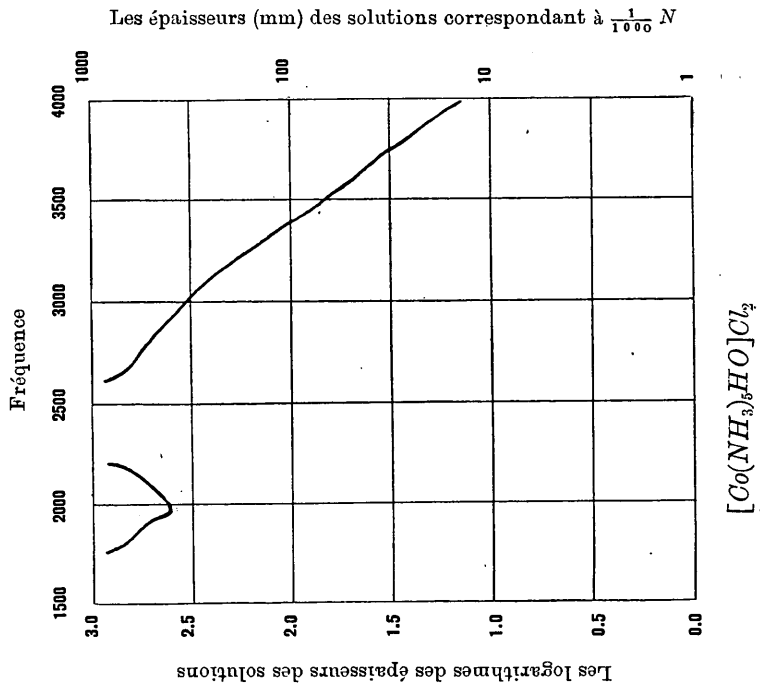


Fig. XVII



Tous les sels de cette série ont la couleur violette fade, tandis que leurs solutions sont colorées en carmin. Bien que le bromure et le bromocampfersulfonate fassent des anions d'une grandeur très différente, et de même que deux bromocampfersulfonates soient les antipodes optiques l'un de l'autre, leurs courbes d'absorption (Fig. XVI) coïncident très bien l'une à l'autre. Voilà encore un témoignage pour la conclusion, à laquelle je suis arrivé plus haut en telle sorte que la cause de l'absorption existe seulement aux points de connexion entre l'atome du cobalt et les atomes métalloïdes dans un ion complexe, et que, par conséquent, la grandeur moléculaire des anions importe peu à cet égard, dans le cas où ces anions eux-mêmes ne contiennent aucun chromophore. Pour cette même raison, les antipodes optiques doivent aussi également absorber.

La forme de ces courbes et celle du monohydroxypentamine, qui est un corps rouge et donne une solution de couleur carmine, montrent une exception curieuse, comme on, le voit dans les figures XVI et XVII; c'est-à-dire que chacune des courbes ne renferme qu'une bande à 2000 de fréquence. Cette ressemblance des courbes dans deux séries des complexes avec les atomes de très différents caractères dans les ions complexes, comme $[(NH_3)_5CoOH]^{2+}$ et $[\underline{en}_2Co_{Br}NH_3]^{2+}$, est encore inexplicable. Si cela se rencontre seulement par hasard, ou s'il y a quelque raison à cela, je laisse la question à futures recherches.

Résumé

1°- Lorsque l'atome de cobalt fait un ion complexe en se coordonnant avec les atomes métalloïdes ou avec quelques groupes de ces atomes, la cause de l'absorption des rayons se trouve au point de connexion de l'atome cobaltique avec les atomes métalloïdes. L'absorption caractéristique à l'atome du cobalt, qui est causée probablement par l'électron relâché de ce dernier élément métallique, est très peu influencée par des substitutions quelconques dans l'ion complexe.

2°- La cause de l'absorption existe également dans les atomes métalloïdes qui sont liés directement avec l'atome du cobalt.

Mais, dans ce cas, la bande d'absorption sera plus ou moins sensiblement déplacée par les substitutions dans l'ion complexe.

3° Si les constitutions chimiques des ions complexes cobaltiques sont semblables entre elles, leur absorption est aussi semblable, et de même, si les atomes métalloïdes dans un groupe de pareil caractère, sont égaux, la complexité et la grandeur moléculaire de ce groupe import peu à l'égard de l'absorption. Par exemple, l'éthylènediamine-complexe et l'ammine-complexe correspondant absorbent bien semblablement, tandis qu'il n'en est pas de même dans le cas de nitroammies et du nitritoammie.

4° Les différences des signes et des valeurs des ions complexes cobaltiques n'influent presque pas sur l'absorption, si les ions sont pareillement construits. Les antipodes optiques et le corps racémique ne montrent aucune différence d'absorption non plus.

5° En général, les isomères stéréochimiques absorbent différemment. Dans le cas du praséotétrammie (trans) et du violéotétrammie (cis), par exemple, leurs couleurs à l'oeil nu sont déjà très différentes, tandis que le flavotétrammie (cis) et le crocéotétrammie (trans) absorbent également jusqu'à la concentration de $\frac{1}{1000} N$; mais dans une dilution plus grande ($\frac{1}{10000} N$), le crocéotétrammie montre encore une bande à 4000 de fréquence.

Je me fais un devoir d'adresser ici à Mr. le Professeur G. Urbain à la Sorbonne, qui m'a aidé de conseils bienveillants et a eu l'amabilité de me procurer les appareils nécessaires à ces expériences, lorsque je me trouvais à Paris, mes remerciements les plus sincères et les plus empressés.

Je suis aussi bien reconnaissant à mon préparateur privé Mr. T. Kato qui m'a donné ses aides vigilantes pour ce travail au Laboratoire de Chimie de l'Université impériale de Tôkiô.

Yuji Shibata

Juillet 1915.