

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

Par

Yuji SHIBATA, *Rigakushi.*

Laboratoire de Chimie minérale de l'Université Impériale de Tôkiô.

### II.

#### A) Spectres d'absorption et conductibilités électrolytiques des solutions aqueuses des nitro-ammine-complexes cobaltiques, qui sont des coordination-polymères.<sup>1)</sup>

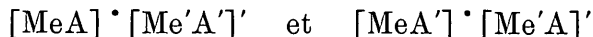
Fait en commun avec K. Matsuno, *Rigakushi.*

---

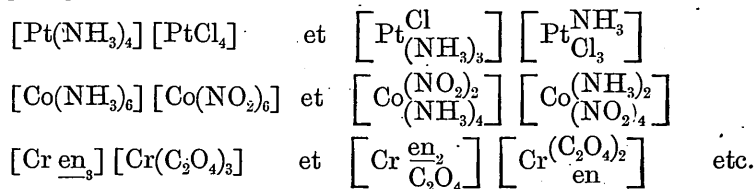
Avec 5 figures.

---

Si un métal Me forme deux ions complexes s'enchaînant tantôt avec un groupe atomique A, tantôt avec un autre groupe atomique A' et si, de même, un autre métal Me' se comporte comme le premier, on appelle coordination-isomères les deux sels complexes suivants ainsi formés :



cette catégorie de l'isomérisation est aussi possible, dans le cas où les atomes métalliques centraux dans les ions négatifs et positifs ne sont pas différents. Il y a de nombreux exemples de tels isomères. En voici quelques uns :

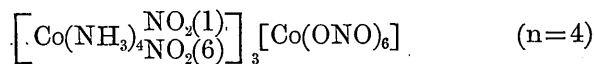
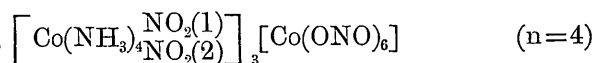
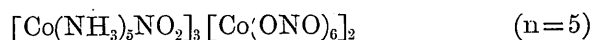
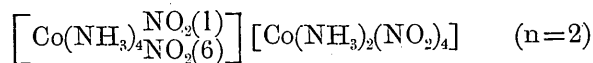
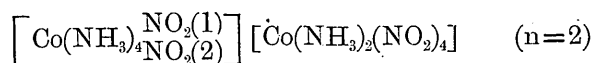
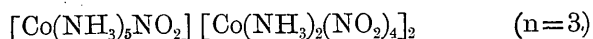


---

1) Comparer „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“ par M. A. Werner, P. 260. [1909, Friedrig Vieweg u. Sohn, Braunschweig].

De plus, dans le cas où les noyaux des ions négatifs et positifs consistent en un même métal, la polymérie est aussi possible et les complexes, qui sont en une telle relation les uns avec les autres, sont appelés coordination-polymères.

Les six complexes suivants, dont j'étudie ici les spectres d'absorption de leurs solutions aqueuses, appartiennent à cette dernière catégorie de l'isomérisie, et peuvent être représentés par la formule générale  $n[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^{1)*}$  :



Dans le travail de l'un de nous<sup>2)</sup>, l'auteur a démontré, que les anions et les cations de ces sels complexes sont chromophores remarquables et, que leurs solutions aqueuses donnent deux ou trois bandes d'absorption très nettes dans l'échelle spectrale entière, quand ils forment des sels complexes ordinaires, en se liant avec les anions ou les cations simples, comme  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  etc., selon leurs signes électrolytiques.

Le but du présent travail est donc d'examiner, quelles propriétés optiques ont les six sels complexes donnés plus haut, dont les anions et les cations sont, à la fois, complexes et chromophores, sous le rapport de l'absorption des rayons, et si les ions complexes et chromatiques exercent quelque influence les uns sur les autres, quand leurs solutions absorbent des rayons.

1) S. M. Jørgensen : Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 175 (1894).

\* Parmi 8 polymères préparés par Jørgensen, les deux qui contiennent le leutéo-complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  n'ont pas été étudiés dans ce travail, à cause de leur insolubilité dans l'eau.

2) Yuji Shibata : Journ. of the College of Science, Imp. Univ., Tokyo. Vol. XXXVII, Art. **2** (1915).

Afin de comparer plus facilement, les absorptions de ces sels à celles de leur corps mère, trinitro-triammine cobaltique, nous avons pris  $1/n$  molécule de chaque sel et préparé des solutions de  $\frac{1}{100}$  jusqu' à  $\frac{1}{10000}$  d'équivalent. Les solutions ainsi préparées sont toujours tout à fait stables, et, en conséquence, la loi de Beer sur l'absorption des rayons est complètement satisfaite par elles.

En examinant les courbes d'absorption de ces six polymères complexes, on peut remarquer facilement, qu'ils peuvent être classés en deux catégories: les polymères qui possèdent l'anion complexe, diammine-tétranitro cobaltique  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]'$ , dans leurs molécules, et les autres, qui contiennent l'héxanitrite cobaltique  $[\text{Co}(\text{ONO})_6]'''$ , comme leur anion.

Ceux qui appartiennent à la première catégorie montrent une bande d'absorption très caractéristique à 2200 de fréquences. Elle ne devrait peut-être pas être appelée „la bande“ dans le sens strict, parce qu'elle est tout à fait plane, et ne montre aucun point étroit du maximum d'absorption, en présentant l'aspect du point d'inflexion de la courbe mathématique. Les spectres d'absorption des solutions des sels de cette catégorie montrent encore une seconde et une troisième bande respectivement à 3000 et à 4000 de fréquences; la seconde de ces bandes est commune à tous les nitro-ammine-complexes cobaltiques, tandis que la troisième est caractéristique de l'anion tétranitro-diammine cobaltique  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]'$ .

Les polymères complexes de la deuxième catégorie, qui contiennent l'anion complexe, héxanitrite cobaltique, montrent deux ou trois bandes d'absorption très nettes et normales, dans l'état de solution aqueuse.

En résumé, la propriété optique concernant l'absorption des rayons des six polymères complexes, qui sont formés d'anions et de cations à la fois complexes et chromatiques, est généralement additive, sauf seulement le cas de la première bande d'absorption anormale des trois sels déjà nommés.

Pour rechercher d'où provenait cette dernière anomalie, nous avons alors entrepris la mesure de la conductibilité électrolytique des solutions aqueuses des polymères complexes, parce que si l'ano-

malie est causée par un changement quelconque de la constitution chimique de ces sels complexes à l'état de solution, leurs conductibilités électrolytiques, qui rendent compte des nombres des ions, doivent montrer aussi quelques anomalies. Pourtant les résultats de ces mesures, comme on verra dans la partie expérimentale, se sont trouvés être tout à fait normaux. Alors on ne peut plus attribuer la cause de l'anomalie des premières bandes d'absorption des polymères de la première catégorie à la transformation de leur constitution chimique. Nous avons donc essayé d'expliquer cette anomalie par le fait que les oscillations des électrons de valence relâchés,<sup>1.)</sup> s'attachant aux atomes cobaltiques dans les deux ions, cation et anion, des polymères complexes, sont fortement limitées par leurs connexions mutuelles. Nous avons renvoyé la discussion précise sur ce sujet dans la conclusion à la fin.

### Partie expérimentale.

#### 1.) Spectres d'absorption des solutions aqueuses des polymères complexes de la première catégorie.\*

Les trois sels, —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+} [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2'^-$ ,  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2(1)]^+ [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]'^-$  et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2(6)]^+ [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]'^-$  — qui contiennent l'anion monovalent, diammine-tétranitro cobaltique, ont été groupés dans la première catégorie des polymères complexes présentement étudiés. Ils ont été préparés par la méthode de la double décomposition, en mélangeant la solution aqueuse saturée du cobalt-diammine-tétranitrite de potassium,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{K}$  respectivement avec celles des chlorures pentammine-mononitro-cobaltique (xantho), cis-dinitro-tétrammine-cobaltique (flavo), et trans-dinitro-tétrammine-cobaltique (croceo).

Le xantho- et le flavo-diammine-tétranitro-cobalt ont été étudiés dans les concentrations respectivement de 0.0025–0.000025

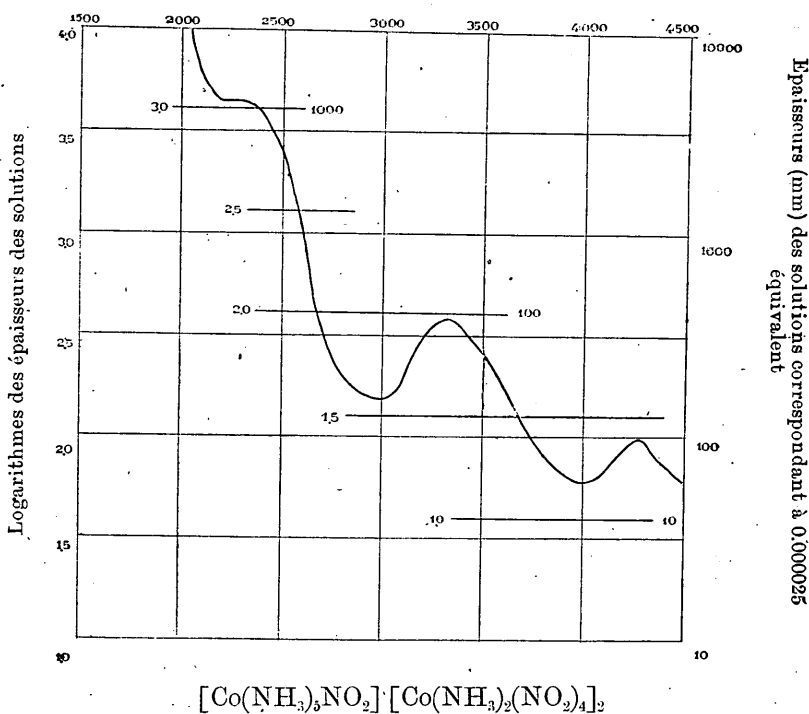
1.) Comparer le dernier travail de l'un des auteurs, Yuji Shibata; loc. cit.

\* Pour ce qui concerne la méthode de l'étude de l'absorption des rayons et des représentations graphiques, l'un des auteurs, Yuji Shibata, l'a décrit dans son dernier travail, loc. cit.

équivalent et de 0.01–0.0001 équivalent, tandis que le crocéo-diammine-tétrinitro-cobalt n'a pu être étudié que dans la solution de la concentration de 0.0001 équivalent, à cause de sa faible solubilité dans l'eau.

Fig. I

Fréquence

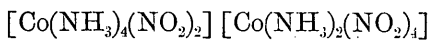
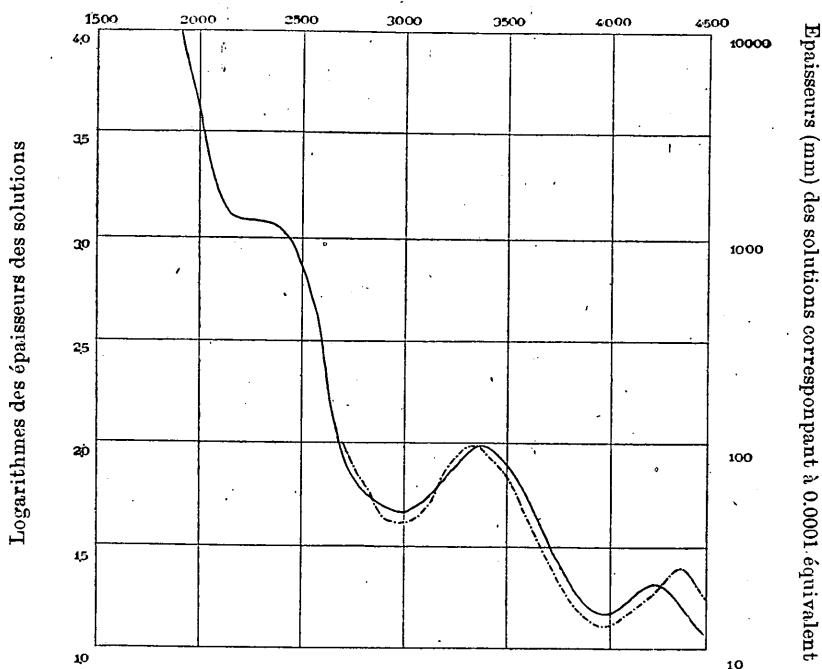


La figure I représente la courbe d'absorption du xantho-diammine-tétrinitro-cobalt. Les lignes courtes, tirées horizontalement dans la figure, signifient les épaisseurs recalculées correspondant à 0.0001 équivalent; les chiffres placés aux deux côtés des lignes expriment naturellement les épaisseurs (à droite) et leurs logarithmes (à gauche). Comme nous l'avons déjà indiqué, la bande d'absorption à 2200 de fréquences de ce sel est très caractéristique, ayant presque la forme du point d'inflexion de la courbe mathématique.

Les deux autres bandes sont, au contraire, tout à fait normales dans les nitro-ammine-complexes, dont au moins les deux groupes de nitro se placent aux positions de trans l'un et l'autre. Dans ce cas, en effet, l'anion remplit cette condition.

Fig. II

Fréquence



Flavo —————

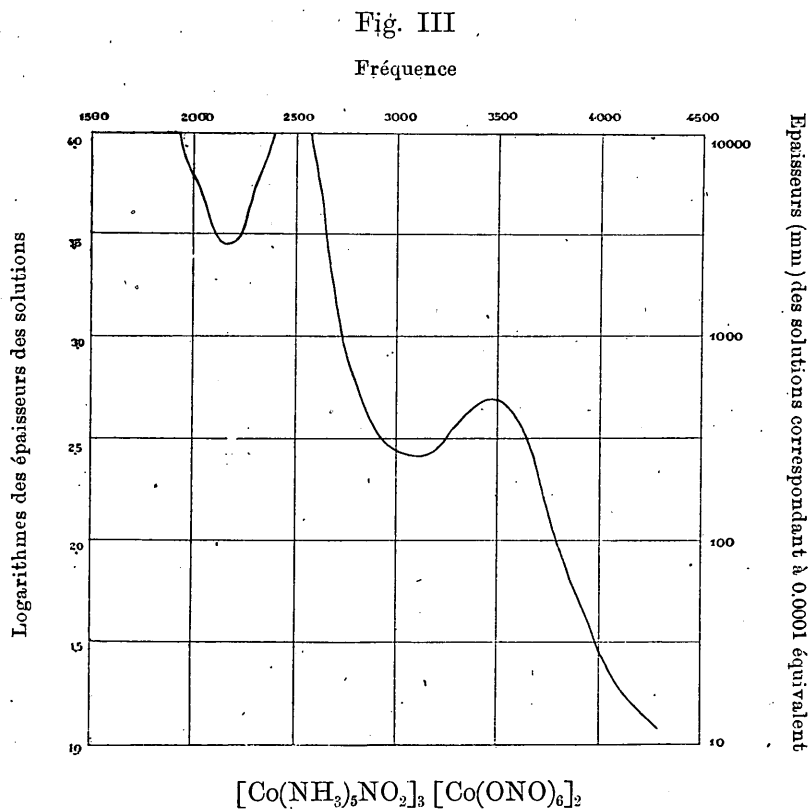
Crocéo —————

Dans la figure II, on aperçoit les courbes d'absorption des deux sels qui contiennent les cations complexes respectivement du crocéo cobaltique et du flavo cobaltique. La forme de leurs courbes coïncide parfaitement avec celle du complexe précédent.

## 2) Spectres d'absorption des solutions aqueuses des polymères complexes de la deuxième catégorie.

Les trois sels appartenant à cette catégorie—xantho-, flavo- et crocéo-héxanitrite cobaltique ont été préparés de la même manière que les sels précédents. Cependant les solubilités des produits ultimes étant considérables dans ce cas, il a fallu qu'on fasse refroidir les solutions mélangées avec le mélange réfrigérant, pour les faire se séparer par cristallisation.

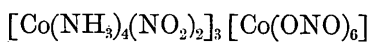
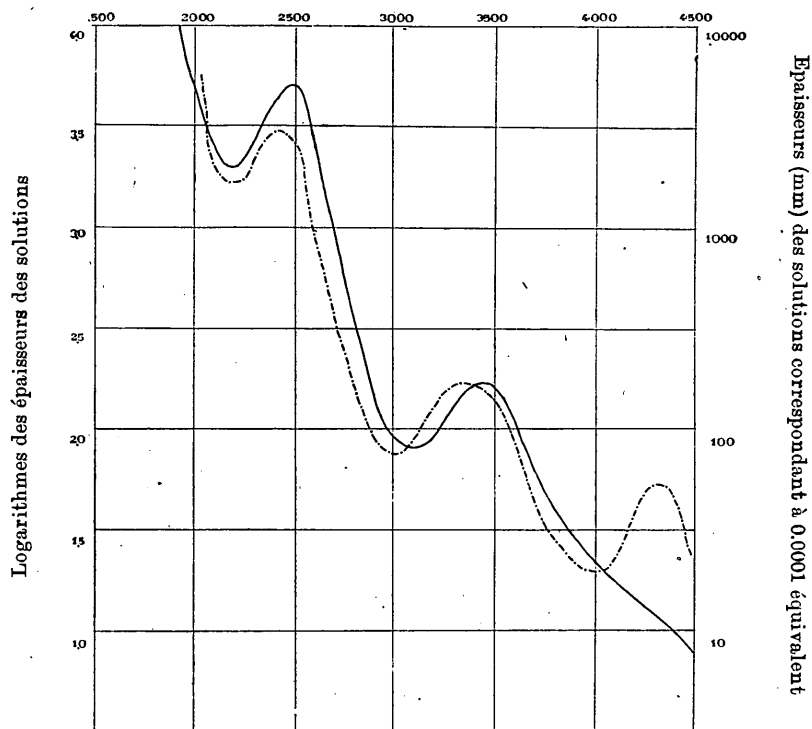
La figure III représente la courbe d'absorption du xantho-héxanitrite cobaltique. Elle a deux bandes d'absorption à 2100 et



à 3000 de fréquences; les deux bandes paraissent aux épaisseurs de solution sensiblement plus grandes que celles des autres nitro-ammine-complexes.

Fig. IV

Fréquence



Flavo—————

Crocéo-----

Les courbes d'absorption de flavo- et de crocéo-héxanitrite cobaltique, qui sont tracées dans la figure IV, sont presque les mêmes, pour leurs formes, que celles des chlorures de flavo et de crocéo; c'est-à-dire que les flavo-complexes ne montrent que deux bandes d'absorption, tandis que les crocéo-complexes en ont trois, dont les deux premières coïncident dans les deux cas pour la position et pour l'épaisseur, où elles paraissent.

En résumé les polymères complexes appartenant à cette catégorie ne montrent aucune anomalie à l'égard de l'absorption des rayons.



### 3) Conductibilités électrolytiques des solutions aqueuses des coordination-polymères cobaltiques.

M. M. Werner, Miolati et leurs élèves ont mesuré les conductibilités électrolytiques des solutions aqueuses des plusieurs ammine-complexes métalliques, dans le but de connaître le nombre de leurs ions dans l'eau, en comparant les valeurs de leurs conductibilités moléculaires.

Nous avons suivi ces exemples de mesure de conductibilités électrolytiques des polymères complexes cobaltiques, pour connaître aussi les nombres de leurs ions dans l'état de solution aqueuse, pour la raison déjà donnée dans l'introduction.

Comme les chiffres, que nous allons donner ci-dessous, l'expliquent bien, les résultats des mesures des conductibilités électrolytiques ont été tout à fait normaux, c'est-à-dire qu'il n'y a eu aucun changement des constitutions chimiques des polymères complexes au moment de leur préparation.

Quant à la méthode de mesure des conductibilités électrolytiques, cette mesure a été exécutée d'après le système d'Ostwald, et les dilutions des solutions observées ont été prises, selon les solubilités des polymères complexes, entre 256 et 16384, les températures d'observation étant toujours 25°.

Les polymères complexes cobaltiques étant des électrolytes assez faibles, leurs conductibilités moléculaires n'atteignent presque pas à la valeur constante, quand même les dilutions des solutions sont suffisamment grandes. De même, la tendance minima de l'hydrolyse des solutions fait monter la valeur de la conductibilité moléculaire de plus en plus, quand on les mesure, pour un sel d'une certaine dilution, à certains intervalles de temps. Par cette raison, il nous a fallu faire la comparaison des valeurs de nos mesures avec celles des auteurs déjà cités, dans la dilution fixée; pour cette dilution de comparaison nous avons choisi la dilution 1024.

Table I.

V (Dilution)	k (Conductibilité spécifique)	$\mu$ (Conduct. moléculaire)
1024	$22.00 \times 10^{-5}$	225.2
2048	12.16 "	249.0
4096	6.798 "	278.4
8192	3.740 "	306.3

Table II.

V	k	$\mu$
256	$36.48 \times 10^{-5}$	93.35
512	20.21 "	103.5
1024	10.69 "	109.4
2048	5.982 "	122.6
4096	3.399 "	139.2

Table III.

V	k	$\mu$
2048	$87.98 \times 10^{-6}$	180.2
4096	49.85 "	204.2
8192	29.33 "	240.3
16384	19.68 "	322.4

Table IV.

V	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	$\mu_1$	$\mu_2$
256	$33.99 \times 10^{-4}$	—	870.2	—
512	18.24 "	—	934.0	—
1024	9.84 "	$93.48 \times 10^{-5}$	1008.0	957.2
2048	5.157 "	49.85 "	1056.0	1021.0
4096	2.876 "	26.71 "	1178.0	1093.0
8192	1.558 "	14.33 "	1276.0	1250.0

Table V.

V	k	$\mu$
1024	$37.40 \times 10^{-5}$	391.8
2048	20.48 "	419.6
4096	10.69 "	437.5
8192	6.503 "	532.7

Table VI.

V	k	$\mu$
256	$12.26 \times 10^{-4}$	313.8
512	6.50 "	333.0
1024	3.32 "	340.3
2048	1.824 "	373.6
4096	$9.906 \times 10^{-5}$	405.5
8192	5.540 "	453.8

Pour permettre la comparaison, nous citons ici les résultats des mesures des conductibilités moléculaires, obtenus par M. M. Werner, Miolati et leurs élèves\* pour les sels complexes de platine et de cobalt dans la dilution 1000.

\*A. Werner et A. Miolati : Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 35 (1894).

A. Werner et Ch. Herty : " " " " **38**, 331 (1901).

V. Kohlschütter : Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. **36**, 1151 (1903).

A. Miolati : Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 445 (1900).

A. Miolati et Pizzighelli : Journ. f. Prakt. Chem. **77** 417 (1908).

## a) Complexes qui consistent en deux ions

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}] \text{Cl}$	$\mu = 115.8$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}_2] \text{K}$	108.5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3] \text{Br}$	106.0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$	100.7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2]^{(1)}$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_4 (\text{NH}_3)_2]^{(2)}$
	61.19

(Temperature d'observation 25°).

Notre valeur pour  $\mu$  (dil. = 1024) du flavo diammine-tétranitrite cobaltique, qui est donnée dans la table II, coïncide alors très bien avec celles des complexes consistant en deux ions de platine et de cobalt, tandis que la valeur donnée par les auteurs cités ci-dessus et celle donnée par nous pour le même complexe du flavo diammine-tétranitrite cobaltique diffèrent plutôt d'une façon considérable. Mais nous croyons que notre valeur est meilleure que celle de M. M. Werner et Miolati, parce que notre conductibilité moléculaire de ce complexe montre une excellente coïncidence avec la majorité des complexes consistant en deux ions de platine et de cobalt.

Alors il est bien sûr que ce sel complexe possède la formule normale de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{NO}_2^{(1)} \text{NO}_2^{(2)}] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4]$  et qu'il n'y a eu aucun changement de sa constitution au moment de la préparation par la double décomposition entre le chlorure de flavo cobaltique et le cobalti-diammine-tétranitrite de potassium.

Quant à la conductibilité électrolytique du crocéo-diammine-tétranitrite cobaltique, isomère stéréochimique du sel précédent, elle n'a été mesurée qu'à partir de la dilution 2048 à cause de sa faible solubilité. Nous n'avons pas, par conséquent, sa valeur de  $\mu$  à la dilution 1024 pour faire la comparaison. Au surplus, on obtient toujours les sensiblement hautes valeurs de  $\mu$  pour ce sel, parce qu'on a besoin d'un peu plus de temps pour sa dissolution complète dans l'eau.

## b) Complexes qui consistent en trois ions

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$	$\mu = 228.9$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2] (\text{NO}_3)_2$	234.4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 (\text{NO}_2)] (\text{NO}_2)_2$	234.4

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}] \text{Br}_2$	$\mu = 257.6$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$	260.2
(dil. = 1000 ; temp. = 25°)	

Notre valeur  $\mu$  (dil. = 1024 ; temp. = 25°) pour le xantho-di-ammine-tétranitrite cobaltique, qui est donnée dans la table I, est 225.2 et coïncide encore très bien avec les valeurs pour les complexes consistant en trois ions de platine, cobalt et de chrome, dont les chiffres donnés par M. M. Werner et Miolati sont cités ci-dessus.

c) Complexes qui consistent en quatre ions

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}] \text{Br}_3$	$\mu = 412.9$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 (\text{H}_2\text{O})_3] \text{Cl}_3$	383.8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Br}_3$	399.5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$	421.9
(dil. = 1000 ; temp. = 25°)	

Dans les tables V et VI, on voit nos valeurs des conductibilités moléculaires pour le flavo- et le crocéo-héxanitrite cobaltique. Ces valeurs  $\mu_{1024} = 391.8$  et  $\mu_{1024} = 340.3$  montrent encore une coïncidence satisfaisante avec celles des complexes cobaltiques consistant en quatre ions cités ci-dessus.

d) Complexes qui consistent en cinq ions

Comme nous l'avons montré dans la table IV, notre valeur  $\mu_{1024}$  pour le xantho-héxanitrite cobaltique  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2]_3 [\text{Co}(\text{ONO})_6]_2$  est à peu près 1000, tandis que celle mesurée par M. M. Werner et Miolati<sup>1)</sup> pour le même sel est de  $\mu_{2000} = 572.2$  et pour  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$ , elle est de  $\mu_{1000} = 522.9$ . Par conséquent notre valeur est sûrement trop haute pour le sel de cinq ions, quoique nous ayons exécuté deux séries de mesures aussi attentivement que possible.

Cette haute valeur extraordinaire est causée très probablement par l'hydrolyse partielle de l'anion,  $[\text{Co}(\text{ONO})_6]^{3-}$  dans la solution, parce que cet ion est assez instable dans l'eau, comme l'un des auteurs l'a indiqué dans le cas de l'étude spectroscopique de la solution aqueuse du cobalthéxanite de sodium dans son dernier travail<sup>2)</sup>.

1) loc. cit.

2) Yuji Shibata : loc. cit.

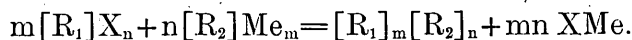
En effet, nous avons obtenu encore les trop hautes valeurs de  $\mu$  pour le cobalthéxanitrite de sodium; nous allons en montrer les chiffres dans la table suivante :

Table VII.

V	$k$	$\mu$
256	$16.62 \times 10^{-4}$	425.4
512	8.798 "	450.5
1024	4.532 "	464.0
2048	2.337 "	478.6
4096	1.268 "	519.0

La valeur de  $\mu_{1024}$  est alors 464.0, tandis que celle d'un complexe de quatre ions compte env. 390, comme nous l'avons dit plus haut à propos des observations de M. M. Werner et Miolati.

Maintenant ce que nous venons d'apprendre des résultats de nos mesures de conductibilités électrolytiques des solutions aqueuses des coordination-polymères, est que les doubles décompositions, dans le cas des préparations des polymères, se font tout à fait régulièrement, et peuvent être représentées par la formule générale suivante:



### Conclusion.

Comme nous l'avons indiqué ça et là plus haut, il ne faut pas attribuer la cause de l'anomalie de la première bande d'absorption des trois polymères complexes, qui contiennent l'anion  $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ , au changement de leurs constitutions chimiques, mais cette cause doit être attribuée absolument à la restriction de vibrations des électrons de valence relâchés, qui s'attachent aux atomes de cobalt dans les ions complexes.

Avant de rentrer dans la discussion sur cette supposition relative à la restriction des vibrations des électrons, nous voulons exprimer une opinion hypothétique, qui est tenue par l'un de nous depuis long temps, sur l'état des sels dissous dans les solvants, spécialement dans l'eau. L'un de nous pense que les anions et les cations

d'un certain sel dissocié dans un solvant ne se trouvent pas séparé sans ordre, mais qu'ils sont liés encore par couple ; l'affinité entre eux est naturellement très affaiblie peut être par l'hydratation des ions respectifs. Maintenant si l'on fait passer un courant d'électricité dans la solution, cette liaison légère entre les ions est coupée, et leurs mouvements vers les électrodes sont ensuite observés.

Cette supposition est aussi appuyée par le fait que les pouvoirs rotatoires des solutions des sels optiquement actifs sont fortement influencés par les anions (ou cations) qui s'accouplent avec ces cations (ou anions) optiquement actifs. Par exemple, dans le cas des ammine-complexes cobaltiques optiquement actifs, dont la plupart ont les cations complexes asymétriquement construits, les pouvoirs rotatoires de leurs solutions aqueuses changent régulièrement d'après la grandeur des anions\*, bien que l'activité optique ne soit causée absolument que par la structure asymétrique des cations, et que les anions n'aient aucune relation avec elle. Si on admettait l'idée que les ions négatifs et positifs se trouvent séparément dans la solution, ce dernier fait serait évidemment improbable. Quant à l'espèce d'électrons de valence, qui sert à lier légèrement les anions et les cations dans la solution, elle ne peut être naturellement déterminée en général. Mais revenant à notre sujet, nous osons dire que, au moins dans notre cas, ce sont les électrons de valence relâchés attachant aux atomes cobaltiques dans les ions complexes, qui les lient dans l'eau.

Prenons d'abord en considération les nombres des valences auxiliaires des atomes cobaltiques dans les anions et les cations, qui forment la molécule de chaque coordination-polymère :

---

*Comparer	A. Werner :	Ber. d. deutsch. chem. Gesell. <b>44</b> 1887 (1911)
	„	„ „ „ „ „ „ „ 2445 „
	„	„ „ „ „ „ „ „ 3272 „
	„	„ „ „ „ „ „ „ 3279 „
	„	„ „ „ „ „ „ „ <b>45</b> 121 (1912)
	A. Werner et McCutcheon :	„ „ „ „ „ „ „ 3281 „
	„ „ Y. Shibata :	„ „ „ „ „ „ „ 3287 „
	„ „ Tschernoff :	„ „ „ „ „ „ „ 3294 „ etc.

Table VIII.

Polymères de la première catégorie.		Nombres des valences auxiliaires.	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2]_1$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	{ dans le cation	5
		{ dans l'anion	6
$[\text{Flavo}]_1$	[ " ] <sub>1</sub>	{ dans le cation	4
		{ " l'anion	3
$[\text{Crocéo}]_1$	[ " ] <sub>1</sub>	" "	"
Polymères de la deuxième catégorie.			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2]_3$	$[\text{Co}(\text{ONO})_6]_2$	{ dans le cation	15
		{ " l'anion	6
$[\text{Flavo}]_3$	[ " ] <sub>1</sub>	{ " le cation	12
		{ " l'anion	3
$[\text{Crocéo}]_3$	[ " ] <sub>1</sub>	" "	"

D'après l'hypothèse de J. Stark, c'est très probablement l'électron de valence relâché, qui donne la bande d'absorption dans l'échelle spectrale visible ou ultraviolette\*. C'est donc notre avis que dans les composés minéraux, cette espèce d'électrons de valence se trouve toujours aux points de connexion produite par la valence auxiliaire, parce que presque tous les sels minéraux colorés contiennent des ions complexes dans leurs molécules, sauf quelques iodures et sulfures, où les derniers atomes sont les chromophores remarquables. De plus, l'un de nous a constaté autrefois que le changement de nombre de coordination de certains sels complexes cobaltiques provoque la transformation de leurs couleurs.<sup>1)</sup>

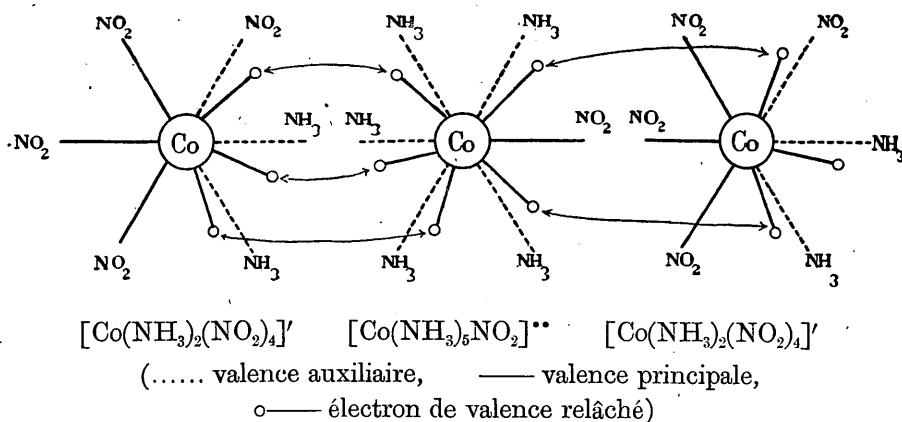
Dans la figure V nous avons représenté la manière de liaison hypothétique des ions d'un polymère complexe, par exemple du xanthodiammine-tétranitrite cobaltique, selon notre opinion que les électrons de valence relâchés se trouvent aux points de connexion produite par la valence auxiliaire et que des électrons de valence de cette espèce servent à lier les ions dans l'eau.

Comme on le voit dans la table et la figure, la différence de nombre des électrons de valence relâchés dans les cations et les anions étant égale à 1, dans les trois polymères de la première catégorie, il n'y en a qu'un qui puisse osciller librement, tandis que

\* Voir le dernier travail de Yuji Shibata : loc. cit.

1) A. Hantzsch et Yuji Shibata : Zeitschr. f. anorg. Chem. 73 309 (1911)

Fig. V.



les autres sont enchaînés les uns aux autres dans les anions et les cations, et leurs vibrations sont, par conséquent, fortement restreintes. Si cette dernière supposition est admise, il sera bien naturel que l'aspect de la première bande d'absorption devienne très plane, ayant un maximum et un minimum d'absorption bien insignifiants, parce que, comme l'un de nous l'a fait remarquer dans son dernier travail<sup>1)</sup>, la première bande à env. 2000 de fréquences des sels cobaltiques est provoquée probablement par les vibrations des électrons de valence relâchés s'attachant aux atomes de cobalt.

Le fait que tous les trois polymères de la seconde classe donnent la première bande d'absorption très nette et normale, est facilement compris, si l'on observe, comme l'indique notre dernière table, que les différences des nombres des valences auxiliaires dans les anions et les cations sont bien considérables c'est-à-dire 9; en d'autres termes, il y a neuf électrons de valence relâchés, s'attachant aux atomes de cobalt, qui peuvent osciller librement.

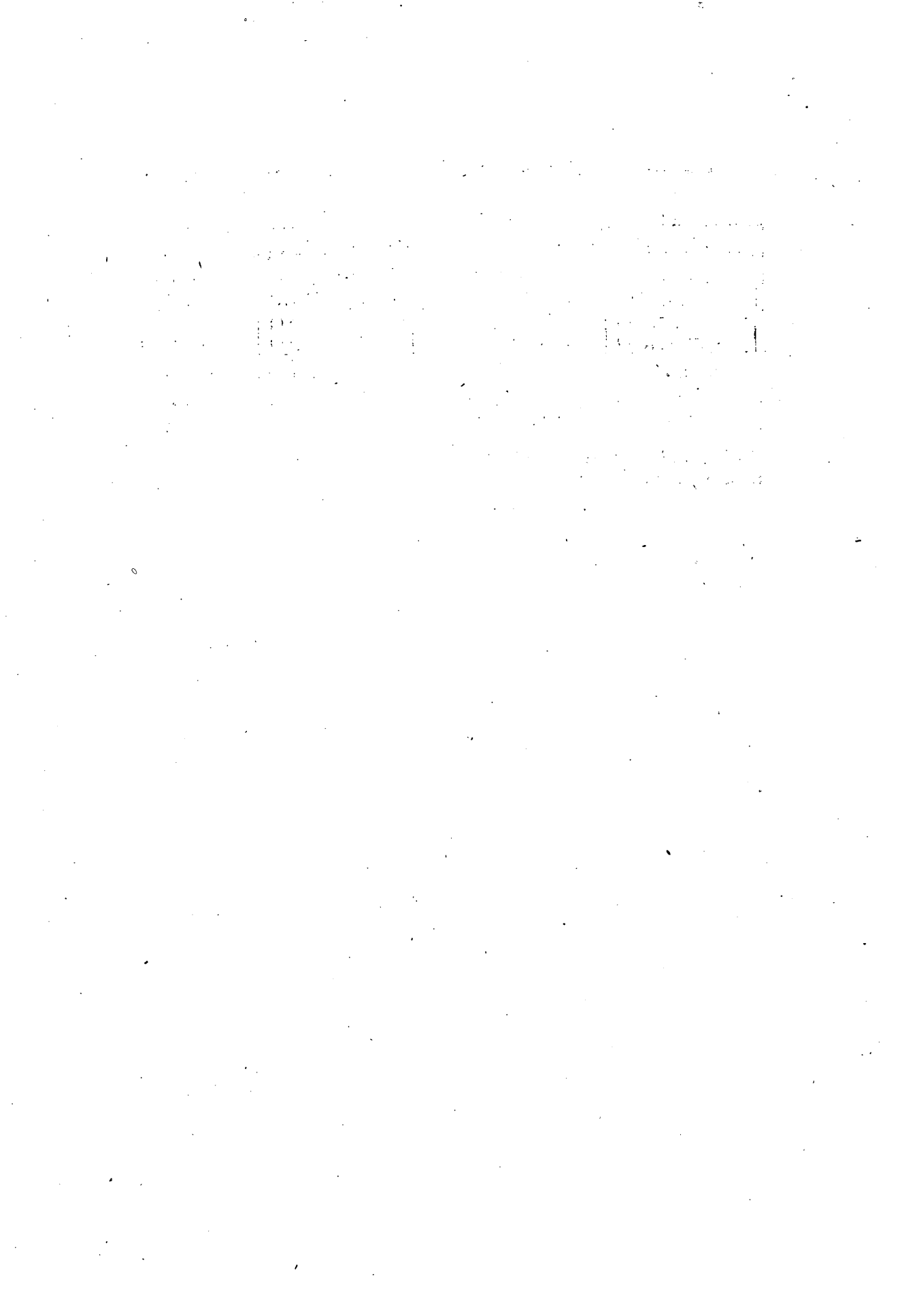
Parmi les trois polymères de la deuxième catégorie, le xantho-héxanitrite cobaltique  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_3 [\text{Co}(\text{ONO})_6]_2$  donne les bandes d'absorption sensiblement hypochromatiques, et la forme de sa courbe ressemble beaucoup à celle du cobaltihéxanitrite de sodium<sup>2)</sup>  $[\text{Co}(\text{ONO})_6] \text{Na}_3$ , tandis que les deux autres donnent les

1) Voir le dernier travail de Yuji Shibata, loc. cit.

2) Ebenda.



courbes d'absorption caractéristiques dans leurs cations, flavo et crocéo, et ne sont presque pas influencés par l'anion  $[\text{Co}(\text{ONO})_6]'''$ , qui est un hypochrome remarquable. Cette différence des formes des courbes d'absorption de ces trois sels :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_3 [\text{Co}(\text{ONO})_6]_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2^{(1)} \\ \text{NO}_2^{(2)} \end{smallmatrix}]_3 [\text{Co}(\text{ONO})_6]$  et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2^{(1)} \\ \text{NO}_2^{(6)} \end{smallmatrix}]_3 [\text{Co}(\text{ONO})_6]$  doit être causée par l'inégalité des nombres des groupes de nitro et de nitrito dans chaque molécule des polymères ; en effet, le xantho-cobalthéxanitrite possède 12 nitritos pour 3 nitros dans sa molécule, tandis que la flavo-et le crocéo-cobalthéxanitrite n'ont qu'un nitrito pour 6 nitros.



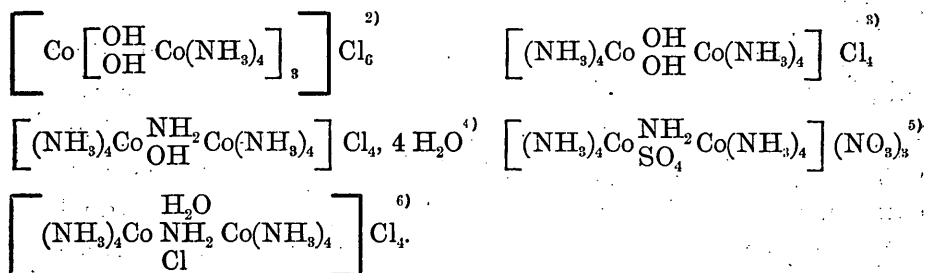
**B.) Spectres d'absorption des solutions aqueuses des ammine-complexes cobaltiques des poly-noyaux<sup>1)</sup>.**

*Avec 6 figures.*

On connaît de nombreux ammine-complexes métalliques, dont les cations complexes contiennent plus d'un atome métallique. Nous devons la découverte de la plupart de ces complexes à M. M. Jörgensen, Werner et à leurs élèves. Spécialement M. Werner a fait des travaux très intéressants sur la détermination de leurs constitutions chimiques, au point de vue de sa théorie de coordination.

J'ai étudié les absorptions des solutions aqueuses de quelques sels complexes appartenant à cette catégorie, corps purs dont les préparations sont comparativement faciles et, dont la constitution est bien claire.

Ce sont les cinq sels suivants que j'ai choisis comme objets de la présente étude :



Les concentrations des solutions mesurées ont été, comme toujours, d'un centième normal jusqu'à un dix-millième normal; seulement dans le cas du chlorure de dodécamine-héxol-tétracobalt, la moitié seulement de cette concentration a été prise, parce qu'il contient des atomes de cobalt deux fois plus que les autres, tandis que l'azotate d'octamine- $\mu$ -amino-sulfato-dicobalt a été

- 1) Comparer "Neuere Auschanungen auf dem Geliete der anorg. Chemie" par M. A. Werner, Page 185. [1909, Vieweg u. sohn, Braunschweig.]  
 2) A. Werner: Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 40 4426 (1907)  
 3) " " " " " " " 4434 "  
 4) " " " " " " " 4605 "  
 5) A. Werner et Baselli: Zeitschr. f. anorg. chem. 16 111 (1898)  
 6) A. Werner: Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 40 4605 (1907)

étudié dans les solutions des concentrations de  $\frac{N}{400}$  et  $\frac{N}{4000}$  à cause de sa faible solubilité.

A mesure que je les ai étudié, j'ai remarqué que ces sels complexes ne sont pas du tout stables à l'état de solution aqueuse; dans tous les cas, elle change rapidement sa couleur originale qui devient d'abord très brune, et puis cette couleur s'assombrit peu à peu jusqu' à ce qu'elle paraisse presque opaque. Par conséquent la loi de Beer sur l'absorption des rayons n'est point satisfaite par ces solutions. De même, on remarque que l'inclination à l'abscisse des courbes d'absorption de ces solutions instables est toujours sensiblement plus faible que dans le cas de la solution acide des complexes, qui est tout à fait stable.

Cette faible inclination des courbes d'absorption des solutions aqueuses fait penser qu'il s'agit, sans doute, de l'absorption de la solution colloïdale de l'hydrate de cobalt, qui est formée par la décomposition hydrolytique. Cette considération a été bien constatée expérimentalement, comme on le verra dans la partie expérimentale.

Comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai ajouté ensuite aux solutions des sels complexes un peu de l'acide correspondant à ses anions, pour empêcher la décomposition hydrolytique. Dans ce cas, les solutions étaient bien stables et la loi de Beer a été complètement satisfaite et les résultats des observations de l'absorption m'a permis de mettre en évidence quelques faits bien intéressants que je vais décrire et discuter dans la partie expérimentale et dans la conclusion.

### Partie expérimentale.

#### 1) Chlorure dodécamine-héxol-tétracobaltique.

Ce sel complexe bien intéressant a été récemment coupé en des composants optiquement actifs par M. Werner<sup>1)</sup>. La solution aqueuse de ce complexe est assez instable et, si on l'abandonne

---

1) A. Werner: Sur l'activité optique de composés chimiques sans carbone; Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences (Paris), 159, XVII 423 (1914).



celle de la solution la plus concentrée ( $\frac{N}{200}$ ) montre encore une bande d'absorption, parce que l'hydrolyse de la solution n'était pas encore très sensible au moment de l'observation de cette partie, tandis que l'autre partie de la courbe de la solution dix fois étendue met déjà en évidence le développement de l'hydrolyse par sa faible inclination.

La solution acide, qui a été préparée en dissolvant le complexe dans  $\frac{N}{100}$  l'acide chlorhydrique, est cependant très stable et satisfait la loi de Beer, donnant une courbe d'absorption bien continue dans toutes les concentrations des solutions. Cette courbe, tracée dans la figure I, par une ligne noire, montre les deux bandes d'absorption très nettes, dont la première se place à la fréquence 2000, comme on voit la même bande d'absorption dans tous les sels cobaltiques déjà étudiés, tandis que la seconde se trouve à la fréquence 3400. C'est cette seconde bande nouvelle qu'on n'avait jamais observée dans les sels cobaltiques, soit les simples, soit les complexes. Elle paraît d'une épaisseur assez mince, en effet elle est d'env. 60 mm correspondant à la concentration de  $\frac{1}{20000}$  normal. Il me semble que cette bande d'absorption hyperchromatique est bien caractéristique des sels cobaltiques, dont les ions complexes instables sont construits d'une manière semblable, comme ceux présentement étudiés; c'est-à-dire que chaque atome cobaltique (du noyau) est lié avec quatre molécules d'ammoniaque et deux groupes basiques ou acidiques.

Ces dernières connexions aux groupes basiques ou acidiques doivent être bien probablement si faibles que leurs affinités ne peuvent plus être actives dans l'eau, et la décomposition hydrolytique commence, sans doute, aux points de ces connexions faibles.

Je reviendrai encore une fois sur ce sujet plus tard dans la conclusion.

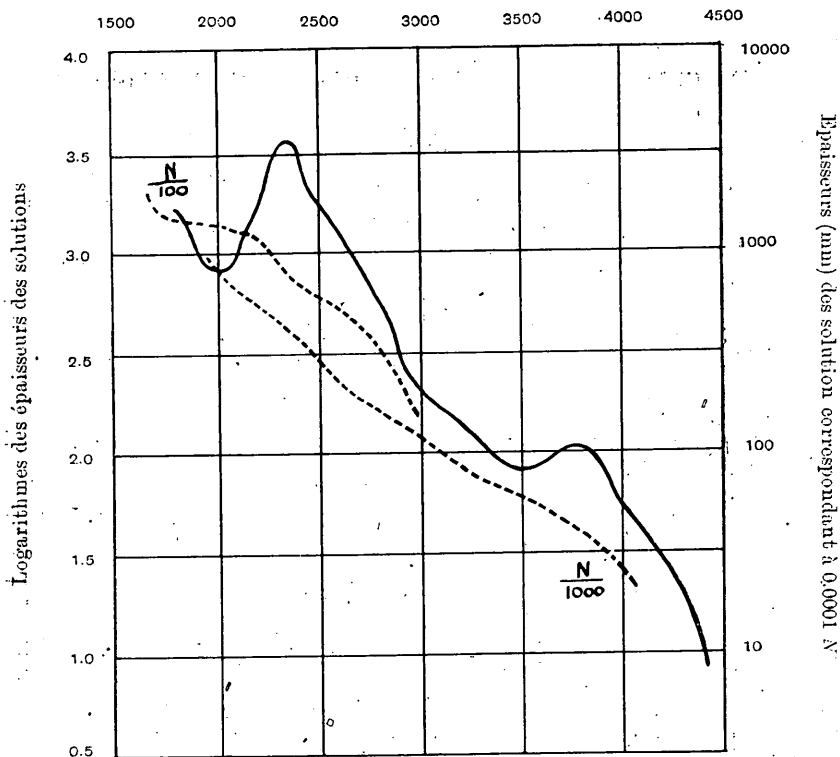
## 2) Chlorure octammine-diol-dicobaltique.

Ce sel violet rougeâtre est bien soluble dans l'eau et la solution est aussi très instable; la précipitation totale de l'hydrate de cobalt et, par conséquent, la décoloration complète de la solution

sont observées en quelques heures. Son eau mère ne donne que le chlorure d'ammoniaque en s'évaporant.

Fig. II.

Fréquence



..... solution aqueuse

————— „ acide

Les courbes tracées en lignes ponctuées dans la figure II représentent les absorptions des solutions aqueuses de ce complexe.

Dans le cas de ce sel, la courbe de la première concentration de  $\frac{N}{100}$  déjà ne montre aucune bande d'absorption et son inclination à l'abscisse est sensiblement plus faible que celle de la solution acide qui est tracée avec la ligne noire dans la même figure.

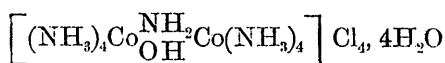
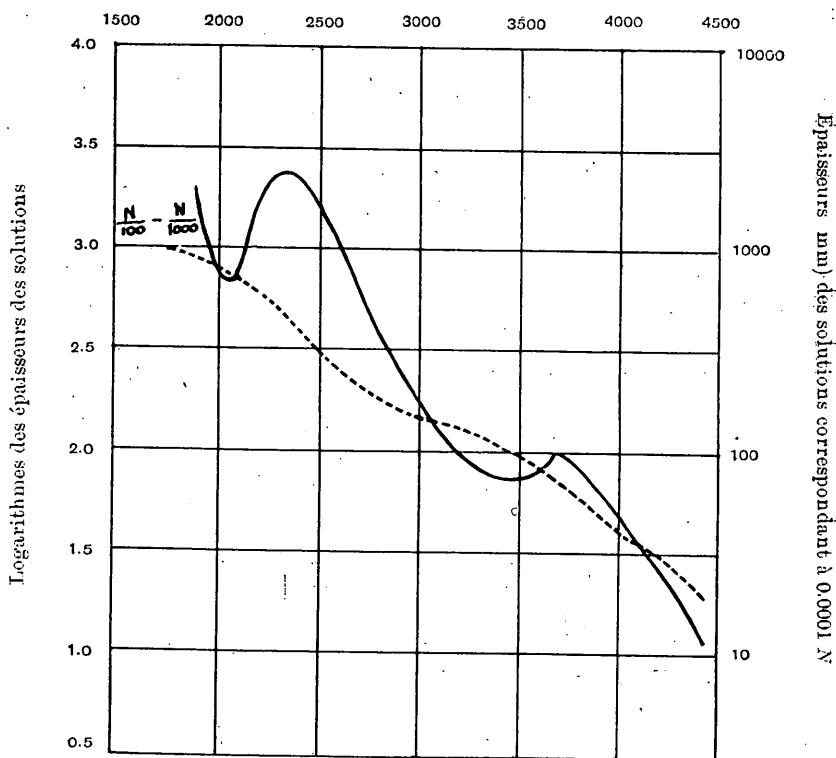
Cette dernière courbe d'absorption de la solution acide

montré encore deux bandes très nettes, comme le sel complexe précédent. De même, les positions des bandes et la forme totale de leurs courbes sont presque les mêmes l'une et l'autre. On verra toujours cette coïncidence curieuse et remarquable des courbes d'absorption entre les différents sels complexes étudiés dans ce travail.

### 3) Chlorure octammine- $\mu$ -amino-ol-dicobaltique.

Fig. III.

Fréquence



..... solution aqueuse

————— „ acide

La décomposition hydrolytique de la solution aqueuse et la production de l'hydrosol de l'hydrate de cobalt est peut être la plus

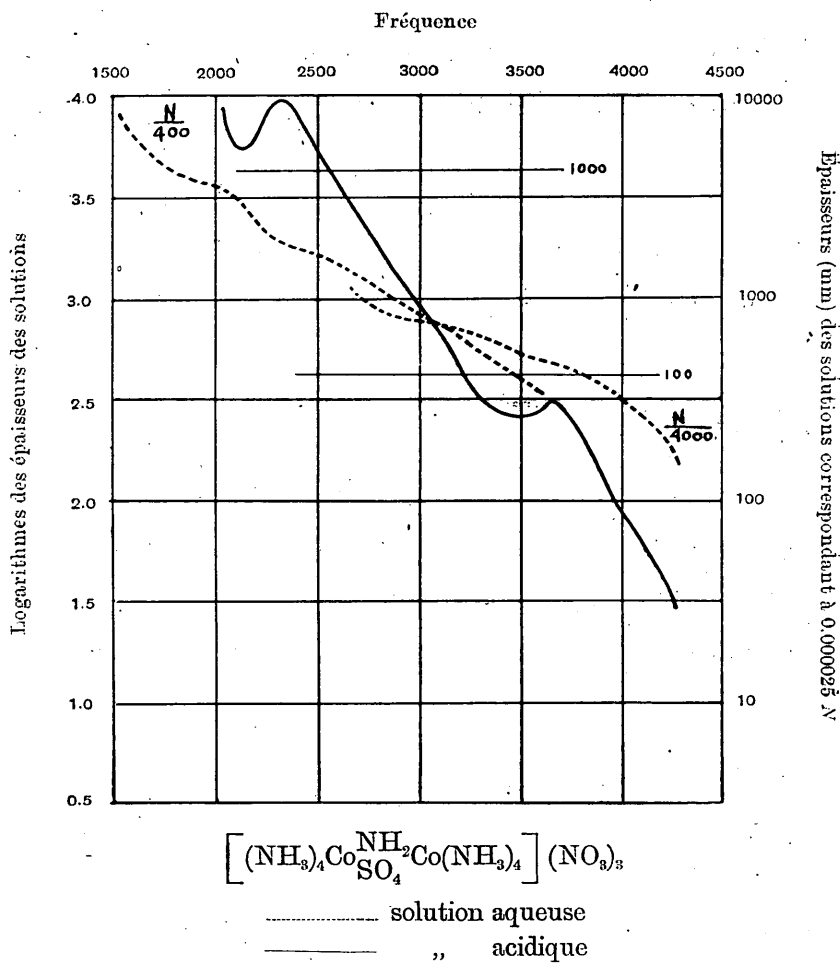


facile en ce sel complexé, parce que, comme on le voit dans la figure III, l'inclinaison des courbes de cette solution ne change plus par les dilutions, et elles continuent assez bien dans chaque concentration, en satisfaisant la loi de Beer.

L'absorption de la solution acide donne deux bandes, dont la position et la forme sont égales à celles des autres, dont nous avons parlé, bien que ce sel complexe contienne un nouveau groupe d'amino.

4) Azotate octammine- $\mu$ -amino-sulfato-dicobaltique.

Fig. IV.



Ce sel complexe, étant moins soluble, nous avons mesuré les absorptions de ses solutions dans les concentrations de  $\frac{N}{400}$  et de  $\frac{N}{4000}$ . Sa solution aqueuse est aussi très instable et les courbes d'absorption donnent une inclination bien caractéristique à la solution colloïdale, tandis que la solution acide est normale et donne une courbe tout à fait semblable aux autres. Le nouveau groupe de sulfato, non plus, n'exerce aucune influence sur la forme de la courbe d'absorption.

Les deux lignes horizontales dans la figure IV, qui portent les chiffres 1000 et 100 à leur extrémité droite, indiquent les épaisseurs recalculées correspondant à la concentration de 0.0001N.

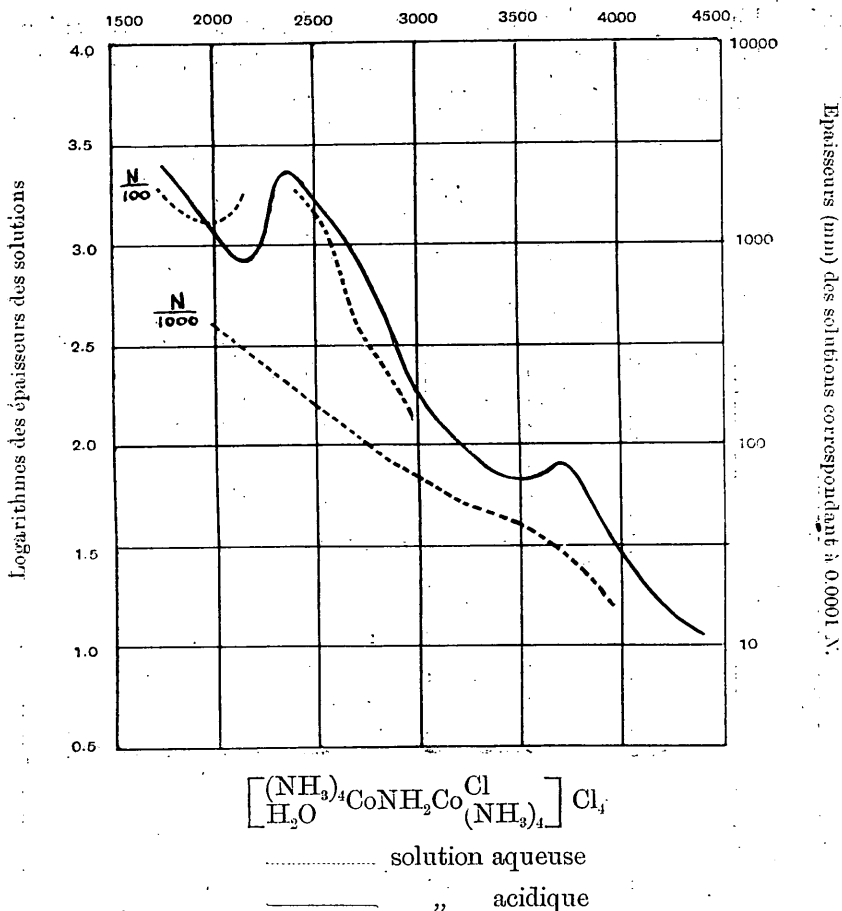
##### 5) Chlorure octamine-monochloro-monoaquo- $\mu$ -amino-dicobaltique.

La solution aqueuse de ce sel est un peu plus stable que celle des autres, parce que sa courbe d'absorption de la solution avec la concentration  $\frac{N}{100}$  donne encore une bande à la fréquence 2000. Dix fois étendue, elle ne satisfait plus la loi de Beer et la courbe de cette partie présente l'inclination faible caractéristique à l'hydrosol de l'hydrate de cobalt.

La solution acide de ce sel aussi donne une courbe d'absorption complètement pareille à celle des autres, quoi qu'il contienne encore deux nouveaux substituants, c'est-à-dire, un atome de chlore et une molécule d'eau, dans son cation complexe.

Fig. V.

Fréquence



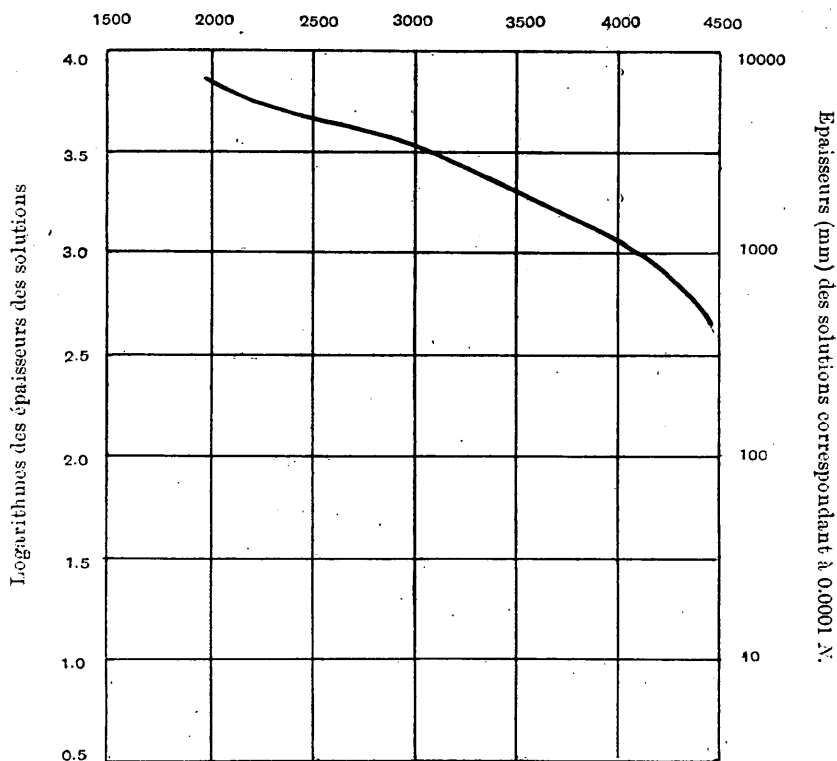
### 6) Hydrosol de l'hydrate de cobalt.

La solution colloïdale de l'hydrate de cobalt a été préparée d'après la méthode donnée par M. Theo Svedberg dans son livre, intitulé "Herstellung colloïdaler Lösungen." Selon cette méthode, la préparation de l'hydrosol de l'hydrate de cobalt a été exécutée de telle sorte qu'on fait précipiter d'abord l'hydrate de cobalt de la solution aqueuse de son azotate, en y ajoutant l'alkalie. Le précipité est donc filtré et parfaitement lavé en grande hâte avec

de l'eau pure. Quand on bouillit ensuite cet hydrate de cobalt filtré avec une solution étendue ( $\frac{1}{20}$  N) d'acide chlorhydrique, on obtient une solution colloïdale de l'hydrate de cobalt d'un brun foncé. La teneur de cobalt dans l'hydrosol ainsi préparé a été dosé et la solution a été donc étendue jusqu'à la concentration de  $\frac{N}{100}$ , pour mesurer son absorption des rayons.

Fig. VI.

Fréquence.



Solution colloïdale de l'hydrate de cobalt

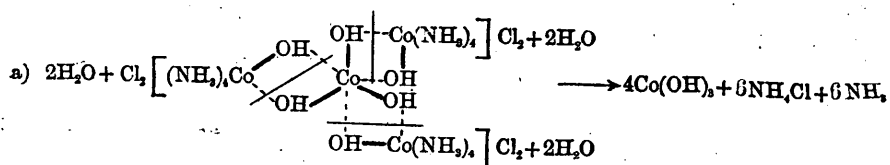
La courbe d'absorption de cette solution, comme je l'avais pensé d'avance, montre une inclination faible et donne une forme très semblable aux courbes d'absorption des solutions hydrolysées des sels complexes avec poly-noyaux.

### Conclusion.

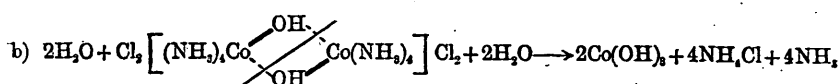
Dans les résultats expérimentaux que je viens de décrire avec précision, on peut apercevoir deux faits bien remarquables—premièrement l'hydrolyse parfaite des solutions aqueuses des complexes étudiés, et deuxièmement la même propriété de leurs solutions acidiques, relativement à l'absorption des rayons.

La cause de ces deux phénomènes chimique et physique se trouve sûrement dans le fait que les connexions de deux noyaux (les atomes cobaltiques) des ions complexes, qui sont liés indirectement à l'aide des groupes d'amino, d'hydroxyl, de sulfato ou de deux d'entre eux, sont extraordinairement faibles. La décomposition hydrolytique de leurs solutions aqueuses, il me semble, se produit aux points de ces faibles connexions, et enfin la molécule complexe se décompose complètement, donnant l'hydrate de cobalt et le chlorure d'ammoniaque, l'azotate d'ammoniaque ou le sulfate d'ammoniaque.

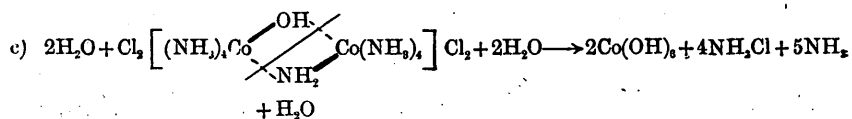
Les modes de ces décompositions hydrolytiques peuvent être bien comprises, si on représente les sels complexes par les formules constitutionnelles :



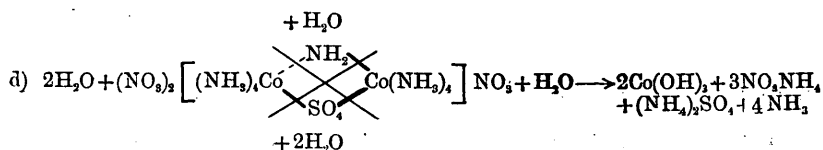
Chlorure dodecammine-hexol-tétracobaltique.



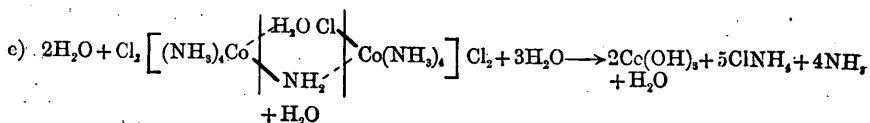
Chlorure octammine-diol-dicobaltique.



Chlorure octammine- $\mu$ -amino- $\sigma$ -dicobaltique.



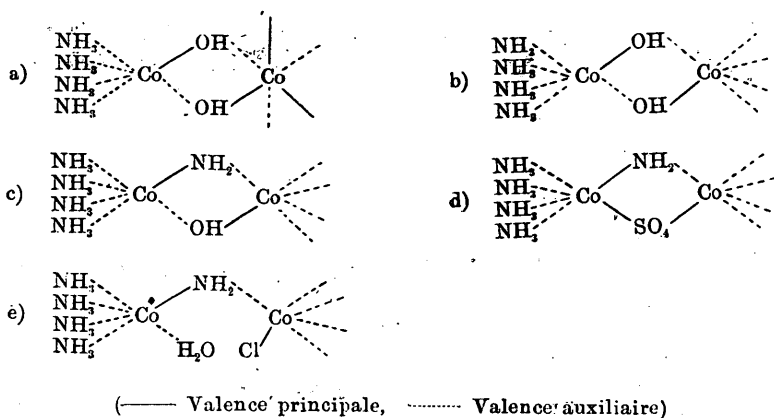
Azotate octammine- $\mu$ -amino-sulfato-dicobaltique.



Chlorure octammine-mono-chloro-mono- $\mu$ -amino-dicobaltique.

Selon la loi d'action de masse, une petite quantité des acides correspondant aux anions, ajoutée à leurs solutions aqueuses, sert à arrêter parfaitement la marche de la décomposition hydrolytique. Dans ce cas même, les affinités entre les atomes cobaltiques et les groupes atomiques, qui lient les noyaux, atomes cobaltiques, doivent être encore beaucoup moins fortes que les autres affinités de coordination, parce que les différences chimiques de ces groupes n'exercent aucune influence sur l'absorption des rayons, comme on l'a vu dans leurs courbes d'absorption, qui sont presque les mêmes les unes et les autres. A la fin, j'ajouterai encore quelques lignes sur la cause de cette égalité remarquable des courbes d'absorption des solutions acidiques.

Considérons encore une fois les formules constitutionnelles des complexes relativement aux distributions des valences principales et auxiliaires autour d'un noyau, atome cobaltique, de chaque sel :



Un coup d'œil suffit pour nous faire comprendre qu'ils sont construits très semblablement les uns et les autres, et que, par conséquent, ils absorbent des rayons de la même manière.