

## Recherches sur la constitution des sels cobaltammoniés.

Par

S.-M. Jørgensen.

(Présenté dans la séance du 30 novembre 1894.)

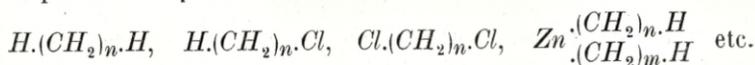
Dans les combinaisons aliphatiques normales il y a lieu, comme on sait, d'admettre des groupes méthyléniques combinés en séries, et dont le premier et le dernier sont liés aux divers radicaux  $X$  et  $Y$ , identiques ou différents :



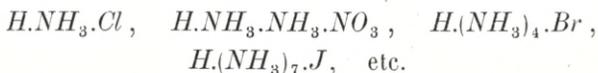
Chez certains composés azotiques se retrouvent de semblables relations. Toutefois l'azote diffère du carbone en fonctionnant aussi souvent comme triatomique que comme pentatomique. L'ammoniaque, correspondant au méthylène, existe donc d'une part à l'état libre, d'autre part elle fonctionne comme radical diatomique et, dans ce dernier cas, elle forme, de la même manière que le méthylène, des combinaisons :



Mais, tandis que les atomes ou radicaux  $X$  et  $Y$ , liés à un groupe ou à une série méthylénique, peuvent être de nature électrochimique semblable ou opposée — on connaît par exemple les composés :



les circonstances sont différentes pour l'ammoniaque et pour les séries ammoniacales. Des combinaisons telles que  $H.NH_3.H$  ou  $Cl.NH_3.Cl$  n'existent pas. En revanche on connaît les composés :



Pour que de tels composés puissent exister, il faut que les radicaux  $X$  et  $Y$  soient de nature électrochimique opposée.  $Y$  étant un élément halogène ou un résidu acide tel que  $NO_3$ , etc., il faut que  $X$  soit l'hydrogène ou un métal. Il semble que les métaux dont le caractère électropositif n'est pas très prononcé, comme le platine diatomique ou tétratomique, les modifications triatomiques du cobalt, du chrome et du rhodium, soient éminemment propres à former de telles combinaisons d'une grande stabilité.

Voilà le principe dont M. Blomstrand <sup>1)</sup> a, le premier, déduit une théorie cohérente des sels métalammoniés. A ce point de vue il a réussi à interpréter, d'une manière claire et naturelle, le grand nombre des sels platinammoniés nouveaux que M. Cleve avait fait connaître à peu près à la même époque, ainsi que les composés du même genre qu'on avait, depuis longtemps, obtenus. M. Blomstrand essaya d'interpréter d'après le même principe la constitution des nombreux sels cobaltammoniés. Mais ici ses interprétations ne pouvaient être que des essais. A coup sûr les matériaux étaient riches et la chimie de ces composés comprenait des travaux étendus et importants, mais dans ces études on n'avait jamais procédé méthodiquement; d'ailleurs il s'y était glissé plusieurs erreurs; enfin sur quelques points des plus importants, notamment sur la relation mutuelle des sels purpuréo- et roséocobaltiques et des sels roséo- et lutéocobaltiques, on manquait des renseignements les plus essentiels.

<sup>1)</sup> Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, p. 280—312; Berliner Ber. 4, p. 40—52 (1871).

MM. Gibbs et Genth<sup>1)</sup> avaient les premiers distingué entre les sels purpuréo- et les sels roséocobaltiques. Les chlorures de ces deux séries avaient la même composition, sauf que le chlorure roséo contenait de l'eau, tandis que le chlorure purpuréo était anhydre, mais les deux chlorures présentaient des réactions différentes; de plus le chlorure roséo était très soluble, le chlorure purpuréo à peu près insoluble dans l'eau froide. La distinction paraissait pourtant un peu douteuse, parce que certaines réactions, surtout celle du ferricyanure de potassium, semblaient s'effectuer également bien avec les deux sels. Et quant à la différence de solubilité, on trouva quelques années plus tard dans le sulfate de magnésium ordinaire et dans la kiésérite un cas où le même composé, dans différents états d'hydratation, présentait une semblable différence de solubilité. A quel point il était difficile de distinguer, par les moyens indiqués, les sels roséo des sels purpuréo, c'est ce qui ressortit clairement du fait que M. Gibbs lui-même<sup>2)</sup> a confondu encore en 1875 et 1876 divers sels des deux séries. Lorsque, dans leur célèbre mémoire de 1856, MM. Gibbs et Genth<sup>3)</sup> émettaient l'opinion que les sels roséo dérivait d'une base triatomique (ou, comme on l'a dit plus tard, lorsqu'on a doublé les poids atomiques de la plupart des métaux, d'une base hexatomique), les sels purpuréo, au contraire, d'une base diatomique (tétratominique), il faut avouer que les raisons qu'ils donnaient de cette opinion étaient assez faibles. Les seuls sels sur lesquels ils appuyaient cette conception, à savoir l'oxalate purpuréocobaltique,  $(Co_2, 10NH_3)_2C_2O_4^O$ ;  $3H_2O$ , et l'oxalosulfate purpuréocobaltique

<sup>1)</sup> Researches of the ammonia-cobalt bases, Washington 1856, (Smithson. contrib.) p. 10.

<sup>2)</sup> Proceed. of the Amer. Acad. **10**, p. 32 et suiv., **11**, p. 1 et suiv.

<sup>3)</sup> Researches p. 62 et suiv.

neutre,  $(Co_2, 10NH_3) \overset{O}{C_2O_4}, 7H_2O$ , ont été reconnus plus tard  $SO_4$  comme composés d'une autre manière <sup>1)</sup>. Aussi l'analogie que MM. Gibbs et Genth <sup>2)</sup> avaient établie entre le chlorure purpuréo- et le chlorure xanthocobaltique, en attribuant au dernier la formule  $(NO)_2 \overset{O}{(Co_2, 10NH_3) Cl_4}$ , a-t-elle dû plus tard être interprétée d'une manière différente, interprétation qui d'ailleurs a fait ressortir plus nettement l'analogie des deux composés à certains égards, le chlorure xantho devenant  $(Co_2, 10NH_3) \overset{(NO_2)_2}{Cl_4}$ ; cependant la plupart des auteurs <sup>3)</sup> qui firent valoir cette idée considéraient les sels xantho comme des sels doubles de la série roséo. Dans ces conditions il ne paraît pas singulier que M. Blomstrand <sup>4)</sup> en 1869 ait pu dire que les sels purpuréo ne différaient des sels roséo que par l'absence d'eau de cristallisation.

Cependant, le premier pas qu'on fit dans la connaissance des véritables rapports existant entre ces sels eut lieu dans le laboratoire de M. Blomstrand, où M. Krok <sup>5)</sup> en 1870 fit connaître que l'oxalate purpuréo de MM. Gibbs et Genth contenait du chlore et avait pour composition  $Cl_2 \cdot (Co_2, 10NH_3) \cdot 2C_2O_4$ . De cette observation, ainsi que de la circonstance qu'un tiers du chlore du chlorure purpuréo était beaucoup plus fixe que le reste et n'était pas précipité à froid par le nitrate

<sup>1)</sup> Le premier est, d'après M. Krok (voir plus bas), l'oxalate chloropurpuréo; le second est, d'après des recherches que je n'ai pas publiées encore, le sulfate normal d'une série oxalopurpuréocobaltique.

<sup>2)</sup> Recherches p. 63.

<sup>3)</sup> Otto. Ausführl. Lehrb. d. anorg. Ch. 4. Aufl., 3, p. 51. — Weltzien. Syst. Zusammenstell. der org. Verb., Braunschweig 1850, Einleit. p. XXI. — Braun. Unters. über ammon. Cobalt-Verbind., Göttingen 1862, p. 30.

<sup>4)</sup> Chemie der Jetztzeit p. 294 Not.

<sup>5)</sup> Lunds Univers. Årsskrift 1870.

d'argent<sup>1)</sup>, M. Krok conclut que le tiers du chlore en question faisait partie du radical. Cependant, si le chlorure purpuréo était effectivement un composé analogue au chlorure chloroplatine-diamique de Gros, il devait paraître étrange que l'on n'eût pas observé d'autres sels chloropurpuréo que le chlorure et l'oxalate. Toutefois le sel double à chlorure platinique que M. Genth<sup>2)</sup> avait préparé déjà en 1847 et que M. Claudet<sup>3)</sup> avait analysé de nouveau en 1851, semblait, d'après sa composition  $Cl_2.(Co_2, 10NH_3).Cl_4, 2PtCl_4$ , être constitué d'une manière analogue à l'oxalate de M. Krok. Mais d'un autre côté M. Claudet avait en même temps obtenu avec le chlorure purpuréo un sel double à 6 molécules de chlorure mercurique; en outre beaucoup des sels roséo que M. Krok avait étudiés ressemblaient beaucoup, quant à la composition, à son chlorooxalate purpuréo.

Dans le résumé du travail de M. Krok qu'il donna en 1871, M. Blomstrand<sup>4)</sup> attribua toutefois aux sels roséo et aux sels purpuréo des formules différentes en écrivant l'iodosulfate roséo  $(Co_2, 10NH_3) \frac{J_2}{2SO_4} + 2H_2O$ , le chlorure purpuréo au contraire  $Cl_2.(Co_2, 10NH_3).Cl_4$ ; mais de même qu'il fait usage du terme: les sels «dits» purpuréo, il emploie vers la même époque<sup>5)</sup> pour le sel roséo en question le terme rationnel: iodosulfate de dicobaltine-ditriamique, terme par lequel

<sup>1)</sup> Cette indication précise, M. Krok ne l'a pas appuyée de données analytiques, ce qu'il y avait pourtant lieu de désirer en égard à l'importance du fait. Fremy (Ann. Chim. Phys. [3] 35, p. 303; 1852) avait déjà trouvé que «la précipitation du chlore par les sels d'argent n'est complète que lorsqu'on maintient la liqueur en ébullition pendant quelque temps». MM. Gibbs et Genth (Researches p. 27) interprétaient le fait en supposant que le chlorure d'argent se dissout dans la solution du chlorure purpuréo, «en formant un sel double».

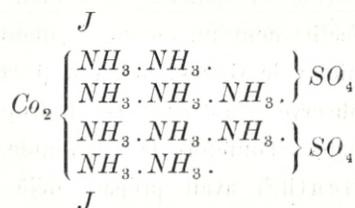
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 80, p. 275.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. [4] 2, p. 253.

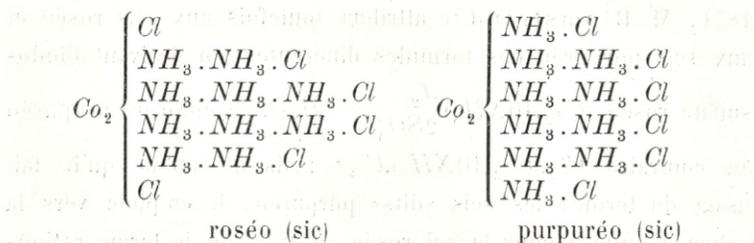
<sup>4)</sup> Berlin. Ber. 4, 711.

<sup>5)</sup> Ibid. p. 52.

il veut, d'après le contexte, exprimer la structure atomique suivante :



Il est clair d'après cela que M. Blomstrand ne constate pas de différence essentielle entre les sels roséo et les sels purpuréo. Que l'arrangement des groupes ammoniacaux dans les formules fût assez arbitraire, c'est ce que M. Blomstrand reconnut lui-même <sup>1)</sup>. M. Gibbs <sup>2)</sup> insista fortement sur ce point quoiqu'il acceptât en principe les idées de M. Blomstrand. Il déclare formellement qu'en assignant aux chlorures roséo et purpuréo les formules suivantes <sup>3)</sup>:



il veut seulement donner à entendre que la constitution des deux composés est en effet différente, mais que les formules données sont tout à fait arbitraires.

La question de la constitution des sels roséo- et purpuréocobaltiques et de leurs rapports mutuels était donc ouverte lorsque, par des recherches d'un genre tout différent <sup>4)</sup>, je fus

<sup>1)</sup> Chemie d. Jetztzeit p. 310.

<sup>2)</sup> Proceed. Amer. Acad. **II**, p. 45 et suiv. (1876).

<sup>3)</sup> Ibid. p. 51.

<sup>4)</sup> Om den s. k. Herapatit o. s. v. (K. D. Vid. Selsk. Skr. [5] **12**, p. 101 (1875); J. pr. Chem. [2] **15**, p. 418).

conduit en 1875 au centre même du problème. Un sulfate, préparé d'après les indications de MM. Gibbs et Genth en traitant à froid le chlorure purpuréo par l'acide sulfurique concentré, devait, d'après ces auteurs, être exempt de chlore, et en effet sa solution dans l'eau froide ne fut pas précipitée par le nitrate d'argent. Mais un periodure, préparé à l'aide de ce même sulfate, se trouva contenir un atome de chlore pour chaque atome de cobalt. Par suite la même chose devait avoir lieu pour le sulfate, et de là résultait encore que l'acide sulfurique concentré ne chasse à froid que les deux tiers du chlore du chlorure purpuréo sous la forme d'acide chlorhydrique. C'est là ce qui donna lieu à mes premières recherches sur les sels cobaltammoniés <sup>1)</sup> où j'ai réussi à préparer un grand nombre des sels chloropurpuréo, contenant tous deux atomes de chlore liés au métal et par suite parfaitement analogues aux sels chloroplatine-diamiques. En même temps je pus annoncer <sup>2)</sup> qu'il existe une série tout à fait analogue de sels chloropurpuréochromiques, et en 1879 j'ai décrit <sup>3)</sup> en détail ces sels chromiques, analogues jusqu'aux moindres particularités aux sels cobaltiques correspondants. Peu de temps après j'ai trouvé de semblables sels cobaltiques, où le brome <sup>4)</sup> et le résidu nitrique  $NO_3$  <sup>5)</sup>, appartenant en quelque sorte au radical, se trouvent liés aux atomes métalliques, et j'ai démontré par des réactions précises que ces derniers sels diffèrent complètement des sels roséo, isomères, mais hydratés; j'ai démêlé que les sels purpuréo, quand on chauffe à l'ébullition leurs solutions acidulées, se changent en sels roséo, et que les auteurs antérieurs, ne connaissant pas cette transformation, avaient pris souvent

<sup>1)</sup> Overs. over K. D. Vid. Selsk. Forh. 1878 p. 7—35; J. pr. Chem. [2] 18, p. 209—247.

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 18, p. 248.

<sup>3)</sup> Kjøbenhavns Univers. Festskrift; J. pr. Chem. [2] 20, p. 105—145.

<sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 19, p. 49—69 (1879).

<sup>5)</sup> Ibid. [2] 23, p. 27—263 (1880).

des sels roséo pour des sels purpuréo. Enfin j'ai décrit des sels analogues bromo- et iodopurpuréochromiques <sup>1)</sup>. En même temps M. O.-T. Christensen a étudié dans mon laboratoire les sels roséo-<sup>2)</sup> et xanthochromiques <sup>3)</sup> et a démontré, d'une part, que ces derniers étaient parfaitement analogues aux sels xanthocobaltiques, connus depuis longtemps <sup>4)</sup>; d'autre part il a mis hors de doute qu'ils étaient en effet des sels purpuréo, dont le radical contenait le résidu nitreux  $NO_2$  lié à l'atome métallique. D'ailleurs M. Christensen a trouvé une manière plus commode de préparer le chlorure purpuréochromique <sup>5)</sup>, ce qui a beaucoup facilité l'étude ultérieure des sels chromammoniés.

Si l'on pouvait encore, après toutes ces recherches, douter que les sels roséo et les sels purpuréo eussent en effet une constitution différente, mes études sur les sels rhodium-ammoniés <sup>6)</sup> mirent le fait hors de doute, les mêmes rapports se retrouvant ici, mais d'une manière beaucoup plus marquée.

Dans ces travaux sur les sels purpuréo et roséo, M. Blomstrand vit à juste titre une confirmation de ses idées, attendu que les premiers de ces sels se trouvaient renfermer deux équivalents de chlore, de brome et de divers groupes électro-négatifs liés aux atomes métalliques et faisant partie du radical, tandis que les sels roséo, dérivant de bases hexatomiques, devaient selon toute apparence avoir les équivalents du chlore ou d'autres résidus électro-négatifs liés tous les six aux groupes ammoniacaux. La conception de MM. Gibbs et Genth que les sels purpuréo dérivait d'une base tétratmique, les sels roséo d'une base hexatomique, s'était trouvée confirmée, quoique d'une manière autre qu'ils ne l'avaient pensé. Dans une ré-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] **25**, p. 83—95 (1881).

<sup>2)</sup> Overs. over Vid. Selsk. Forh. 1880, p. 1; J. pr. Chem. [2] **23**, p. 26—54.

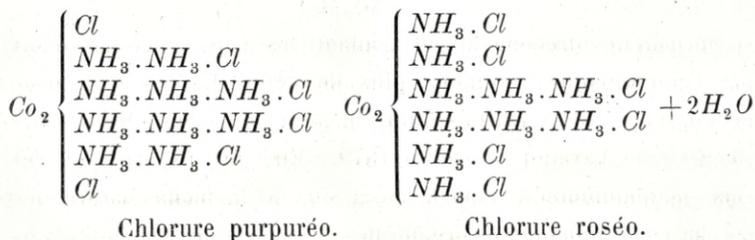
<sup>3)</sup> Overs. over Vid. Selsk. Forh. 1881, p. 85; J. pr. Chem. [2] **24**, p. 74—92.

<sup>4)</sup> Voir plus haut p. 4.

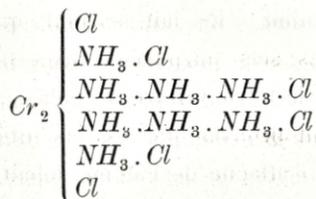
<sup>5)</sup> Tidsskr. for Phys. og Chemi 1880, p. 290; J. pr. Chem. [2] **23**, p. 54—58.

<sup>6)</sup> J. pr. Chem. [2] **27**, p. 433—489 (1883); *ibid.* **34**, p. 394—423 (1886).

sumé de mon travail sur les sels chloropurpuréochromiques, M. Blomstrand<sup>1)</sup> proposa en 1879 les formules suivantes pour les chlorures roséo- et purpuréocobaltiques :



«Quand l'un des deux sels», dit-il, «se change en l'autre, il faut présumer qu'un groupe ammoniacal se déplace». En même temps il attira l'attention sur les sels chromiques tétrammoniés que M. Cleve<sup>2)</sup> avait déjà décrits en 1865 et que dès lors M. Blomstrand, en doublant les formules, considéra comme des sels chloropurpuréochromiques octammoniés :



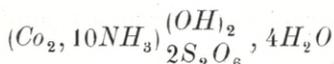
M. Cleve n'ayant trouvé aucune indication de l'existence de sels roséo dans cette série, M. Blomstrand considérait ce fait comme appuyant son interprétation des sels roséo-décammoniés.

Ces idées de M. Blomstrand me parurent cependant tant soit peu hasardées, un tel déplacement des groupes ammoniacaux n'ayant jamais été observé auparavant, et lorsque j'eus trouvé en 1882 qu'il existe des sels roséo basiques, cris-

<sup>1)</sup> Berlin. Ber. 12, p. 1729.

<sup>2)</sup> Svenska Vet. Akad. Handl. 6, Nr. 4 (1865).

tallins et bien définis, aussi bien dans la série cobaltique que dans la série chromique <sup>1)</sup>, et que ces sels p. ex.



se formaient directement en traitant les sels roséo normaux par l'ammoniaque, je n'eus plus de doute que les sels roséo ne dussent être constitués d'une manière autre que M. Blomstrand ne l'avait proposé en 1879. En effet les bases de ces sels métalammoniés sont à coup sûr de la même nature que les bases d'ammonium organiques <sup>2)</sup>, par suite beaucoup plus fortement basiques que l'ammoniaque. A peine avait-on un seul cas incontestable où un sel métalammonié, par l'action de l'ammoniaque, formât un sel basique. J'ai donc admis que les groupes hydroxyliques des sels basiques en question étaient liés directement aux atomes métalliques, et je trouvais dans la composition de plusieurs sels roséo normaux, comme M. Blomstrand lui-même l'avait trouvé antérieurement, quelque raison d'une telle conception. Le fait surtout que les sels roséo, aussi bien que les sels purpuréo, mais non les sels lutéo, étaient réduits par le ferrocyanure de potassium à l'état de sels cobalteux, me parut prouver que les sels lutéo étaient les seuls où tous les points d'attache de l'atome cobaltique double étaient liés à l'ammoniaque. Mais alors je ne pouvais m'expliquer les choses qu'en admettant que les points d'attache auxquels les deux équivalents d'éléments ou de groupes électronégatifs se trouvent liés dans les sels roséo n'étaient pas de même nature que ceux auxquels les mêmes atomes ou groupes électronégatifs étaient liés dans les sels purpuréo. La manière différente dont se comportent le chlorure chromique vert et le chlorure chromique violet à l'égard des sels d'argent, et les rapports singuliers des sels rhodo- et érythrochromiques que j'avais en

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] **25**, p. 417 et suiv.

<sup>2)</sup> Cf. J. pr. Chem. [2] **33**, p. 493.

même temps découverts <sup>1)</sup>, et dont la constitution paraît, après tout, asymétrique, semblaient d'ailleurs venir à l'appui d'une telle conception <sup>2)</sup>.

Voilà quel était en 1883 l'état de la question des relations mutuelles des sels roséo et purpuréo. Le problème avait été étudié à nouveau de plusieurs points de vue. On avait constaté que sans contredit les deux séries étaient différentes, et établi des réactions précises, caractérisant incontestablement l'une et l'autre. On avait séparé les sels purpuréo en plusieurs sections d'après les atomes ou groupes électronégatifs attachés au métal et appartenant au radical. Mais on n'avait pas élucidé la question de la différence essentielle des deux séries. C'est alors que mes recherches sur les sels lutéochromiques <sup>3)</sup> et lutéocobaltiques <sup>4)</sup>, auxquelles j'ajoutai plus tard un étude sur les sels lutéo de rhodium <sup>5)</sup>, changèrent tout d'un coup la situation. Puisque le chlorure lutéochromique, traité par l'acide chlorhydrique, se changeait en totalité, déjà à froid, plus rapidement à chaud, en chlorure chloropurpuréochromique <sup>6)</sup>, deux atomes de chlore déplaçant directement  $2NH_3.Cl$ , et puisque dans les sels chloropurpuréo les deux atomes de chlore étaient incontestablement liés au métal, il fallait que les deux groupes  $NH_3.Cl$  dans le chlorure lutéo fussent eux aussi liés au métal. Or j'ai établi, de plus, par une longue série d'importantes analogies, que les sels lutéo et les sels roséo <sup>7)</sup> se ressemblaient à tel point qu'il était indispensable d'admettre pour les deux séries une constitution analogue <sup>8)</sup>. Ils se correspondaient

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] **25**, p. 321—346 et p. 398—430 (1882).

<sup>2)</sup> Ibid. p. 414 et suiv.

<sup>3)</sup> Ibid. [2] **30**, p. 1—32 (1884).

<sup>4)</sup> Ibid. [2] **35**, p. 417—448 (1887).

<sup>5)</sup> Ibid. [2] **44**, p. 48—62 (1891).

<sup>6)</sup> Ibid. [2] **29**, p. 416, **30**, p. 13.

<sup>7)</sup> Sur les sels roséo de cobalt voir J. pr. Ch. [2] **31**, p. 49—93 (1885); sur ceux de rhodium ibid. **34**, p. 394—406 (1886).

<sup>8)</sup> J. pr. Chem. [2] **29**, p. 409—422 (1884).

complètement les uns aux autres, sauf que les sels lutéo contenaient  $2NH_3$  là où les sels roséo avaient  $2OH_2$ . Les premiers avaient pour formule  $Co_2(NH_3)_{12}X_6, nH_2O$ , les derniers  $Co_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2X_6, nH_2O$ ,  $n$  étant dans les deux séries le même nombre (assez souvent = 0). Mais l'accord ne s'étendait pas seulement à la composition, il embrassait encore la solubilité plus ou moins grande, la forme cristalline, les réactions, le mode de formation, les métamorphoses, la disposition à former des sels doubles. Il n'y a qu'un seul point où l'on constata une différence essentielle: par l'action de l'ammoniaque, les sels roséo seuls formaient des sels basiques, les sels lutéo n'en formaient pas. Or, puisque chauffé seul ou avec de l'acide chlorhydrique un chlorure roséo se change si facilement en chlorure chloropurpuréo et se reproduit simplement quand on chauffe le dernier avec de l'eau acidulée, il était évident que les deux points d'attache de l'atome métallique double étaient liés

dans le chlorure lutéo	à $NH_3.Cl$
" " " roséo	à $OH_2.Cl$
" " " chloropurpuréo	à $Cl$

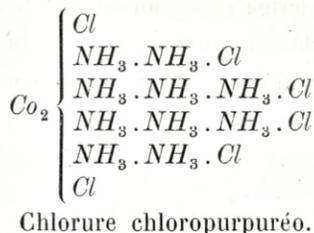
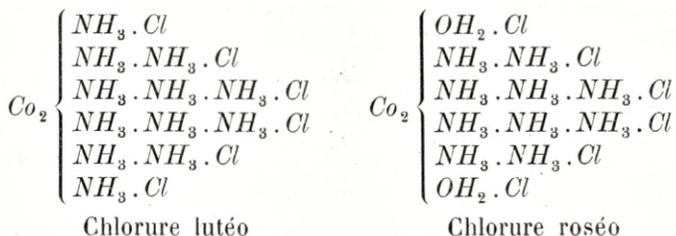
de sorte que ces trois composés, quant à ces deux points d'attache de l'atome métallique double, dérivait, comme produits de substitution, de



Que le groupe  $\overset{iv}{OH_2}$  pût fonctionner de cette manière en qualité de radical diatomique, analogue au radical  $\overset{v}{NH_3}$ , c'était là une conséquence plus étendue de la découverte de M. Blomstrand<sup>1)</sup> que le groupe  $\overset{iv}{S}(C_2H_5)_2$ , fonctionnant, on le sait, comme diatomique dans l'iodure de triéthyle-sulfine, etc., pouvait encore remplacer le groupe  $\overset{v}{NH_3}$  dans les bases platin-

<sup>1)</sup> Oversigt over Vid. Selsk. Forh. 1882 p. 251—265; J. pr. Chem. [2] 27, p. 161—198.

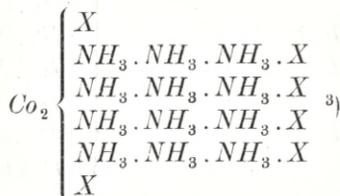
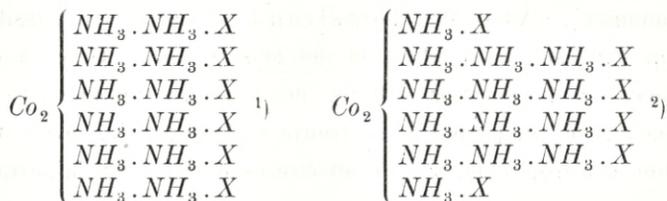
ammoniiées. Aussi M. Blomstrand se rangea-t-il aussitôt à mon avis sur la constitution des sels roséo<sup>1)</sup>. Grâce à cette conception la question difficile des rapports mutuels des sels lutéo, roséo et purpuréo se trouva enfin élucidée. La constitution des trois chlorures devait être essentiellement la suivante :



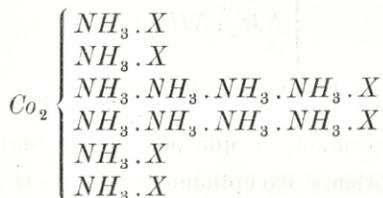
Mais de là résultait, ce qui, pour les recherches ultérieures, était d'une importance exceptionnelle, que  $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{OH}_2 \cdot \text{Cl}$  et  $\text{Cl}$  ou, en général,  $\text{NH}_3 \cdot \text{X}$ ,  $\text{OH}_2 \cdot \text{X}$  et  $\text{X}$  (où  $\text{X}$  signifie un atome ou un radical électro-négatif monoatomique) pouvaient se remplacer mutuellement.

De plus on pouvait considérer comme démontré par les travaux mentionnés ci-dessus que les dix groupes ammoniacaux étaient placés de la même manière dans les trois séries de sels. Comment étaient-ils arrangés? c'est ce qui paraissait encore douteux. En attendant il semblait manifeste que, des trois formules que M. Blomstrand avait à diverses époques, quoique sous beaucoup de réserve, proposées pour les sels lutéo :

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 34, p. 452 (1886).



la première et la dernière ne pouvaient être justes. Au contraire la seconde était possible, mais on devait aussi compter avec un arrangement des groupes ammoniacaux tel que le suivant:



quoiqu'il ne parût pas très vraisemblable. Enfin, si l'on ne voulait pas se borner à des formules symétriques, en faveur desquelles en effet ne parlaient que des raisons de probabilité plus ou moins contestables, le nombre des formules possibles était encore beaucoup plus grand.

M. Blomstrand avait toujours pensé que le plus grand nombre de groupes ammoniacaux qui, combinés en série, pouvaient se trouver dans un sel métalammonié, était trois<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Voir Chem. d. Jettzeit p. 310.

<sup>2)</sup> Ibid. p. 293, 295; Berlin. Ber. **12**, p. 1729 not. (1879).

<sup>3)</sup> Ibid. **4**, p. 52 (1871).

<sup>4)</sup> Chem. d. Jettzeit p. 309; Berlin. Ber. **4**, p. 44; **12**, p. 1729.

Cependant j'avais déjà, en étudiant les sels rhodiumammoniés<sup>1)</sup>, trouvé une série de sels rhodumpyridiques, qui selon toute apparence devaient avoir pour composition  $Cl_4.Rh_2.(NC_5H_5)_8.X_2$ , et contenir quatre molécules de pyridine, combinées en série. En effet dans ces sels 4 atomes de chlore se trouvaient liés au métal de la même manière que les deux atomes de chlore dans les sels chloropurpuréo; tandis que les  $2X$  étaient liés aux groupes pyridiques et sans doute tous les deux de la même manière. De l'existence de ces composés et surtout d'une étude que j'avais entreprise en 1886 sur les sels platopyridiques<sup>2)</sup>, qui s'étaient montrés parfaitement analogues aux sels platammoniés correspondants, connus depuis longtemps, il fallut bien conclure que l'idée, admise autrefois par un grand nombre d'auteurs, que l'hydrogène de l'ammoniaque pouvait être remplacé par l'ammonium<sup>3)</sup>, ne pouvait plus être soutenue.

Plus important que les recherches sur les sels pyridiques de rhodium que je viens de citer, fut cependant un travail sur des sels analogues, renfermant de l'éthylène-diamine, travail que j'ai publié en 1889 et 1890<sup>4)</sup>. J'y ai montré que l'éthylène-diamine forme des sels praséocobaltiques verts, correspondant au chlorure praséo,  $Co_2(NH_3)_8Cl_6, 2H_2O$ , observé déjà par MM. Gibbs et Genth<sup>5)</sup>, puis scrupuleusement décrit et analysé par M. F. Rose<sup>6)</sup>. Ce sel fut plus tard étudié de nouveau par M. Vortmann<sup>7)</sup>, qui décrivit plusieurs sels de la même série, parmi lesquels un chloronitrate,  $Co_2(NH_3)_8Cl_4(NO_3)_2$ , et un chloro-dichromate,  $Co_2(NH_3)_8Cl_4(Cr_2O_7), H_2O$ , notamment,

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2], **27**, p. 478 (1883).

<sup>2)</sup> Ibid. [2] **33**, p. 489—538 (1886).

<sup>3)</sup> Dans son beau mémoire: *Untersuch. über ammoniakal. Kobaltverbind.*, Heidelberg 1871, M. F. Rose a donné un résumé assez complet de ces conceptions mal fondées.

<sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] **39**, p. 1—26; **41**, p. 440—459.

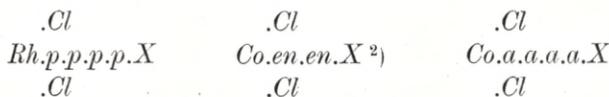
<sup>5)</sup> *Researches* p. 13 et 42 (1856).

<sup>6)</sup> *Untersuch.* p. 44 et suiv.

<sup>7)</sup> Berlin. Ber. **10**, p. 1454 (1878); **15**, p. 1892, 1896, 1897 (1882).

pouvaient, par leur composition, faire soupçonner que la constitution de la série praséo était analogue à celle des sels pyridiques de rhodium, mentionnés plus haut. Mais les sels praséo à ammoniaque étaient des composés trop instables pour que l'on pût espérer d'en déterminer directement la constitution. Au contraire les sels praséo à éthylène-diamine se montraient d'une rare stabilité. Leurs métamorphoses pouvaient donc être déterminées avec précision, et j'ai réussi à démontrer qu'ils correspondent parfaitement aux sels pyridiques de rhodium. D'où résultait évidemment la même constitution pour les sels praséo à ammoniaque.

En même temps que j'étudiais les sels métal-éthylène-diamiques, M. J. Petersen <sup>1)</sup> entreprit à ma demande un travail sur l'abaissement du point de congélation pour un assez grand nombre de sels métalammoniés. Ce travail fut d'une importance exceptionnelle pour la reconnaissance de la constitution de ces composés. En effet M. Petersen a démontré que les métaux ne fonctionnent pas dans ces combinaisons comme des atomes doubles hexatomiques, mais comme des atomes simples triatomiques. Ainsi toutes les formules se trouvèrent tout d'un coup dédoublées et le problème en question simplifié d'une manière inespérée. Or les sels tétrapyridiques de rhodium ainsi que les sels praséocobaltiques à éthylène-diamine et à ammoniaque formaient un point d'appui solide. En effet, avec du cobalt triatomique leur constitution ne pouvait être, d'après ce qui précède, que la suivante, où  $en = C_2H_4N_2H_4$ ,  $p = NC_5H_5$ ,  $a = NH_3$ :



<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] **41**, p. 5; en détail dans Zeitschr. phys. Chemie **10**, p. 580—592.

<sup>2)</sup> Tandis que le groupe  $(NH_3)_4$  diatomique ne peut être conçu comme composé que d'une seule manière, —  $NH_3.NH_3.NH_3.NH_3$  —, le

Maintenant, puisque le chlorure praséocobaltique à éthylène-diamine, en fixant une molécule d'ammoniaque, produisait très facilement un sel rouge,  $Co.en_2a.Cl_3$ , analogue par suite, quant à la composition, au chlorure purpuréo  $Co.a_5.Cl_3$  et ayant de plus à un degré prononcé les qualités de ce sel, un tiers du chlore n'étant pas précipité par les sels d'argent, et donnant par double décomposition toute une série de sels analogues <sup>1)</sup>, il s'ensuivait que la constitution de ceux-ci

devait être:  $Co.en.en.X$ . D'où résultait encore la constitution

analogue, c'est-à-dire:  $Co.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.X$ , pour les

sels chloropurpuréo ordinaires. Or, comme les derniers se transforment très facilement en sels roséo, en échangeant tout simplement un atome de chlore, lié au métal, contre le groupe  $OH_2.X$ , les sels roséo devenaient évidemment

$Co.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.X$ . Enfin, les sels lutéo n'étant, d'après

ce qui précède, que des sels roséo où le groupe  $OH_2.X$  est remplacé par  $NH_3.X$ , la constitution respective des trois séries était en définitive démontrée être la suivante:

groupe  $(NH_2C_2H_4NH_2)_2$  diatomique peut être conçu comme composé de deux manières, savoir:

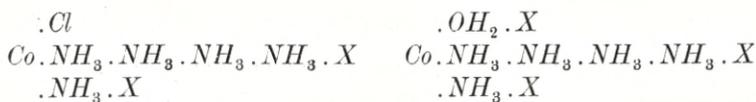
— $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ — $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ — $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ — $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ — et  
 $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ — $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ — $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ — $\overset{[C_2H_4]}{NH_2}$ —. Conformément à cette conception j'ai

trouvé deux séries de sels éthylène-diamine-cobaltiques, les sels praséo et les sels violéo, qui sont tous les deux constitués suivant la formule:

$Co.(NH_2.C_2H_4.NH_2)_2.X$ , et dont l'un se transforme assez facilement

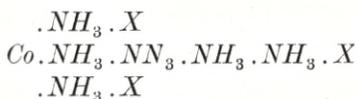
dans l'autre (J. pr. Chem. [2] **39**, p. 17; **41**, p. 448). Toutefois cette isomérisie est susceptible encore d'autres interprétations peut-être plus probables.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] **41**, p. 454 (1890).



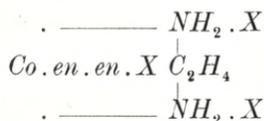
chloropurpuréo

roséo



lutéo.

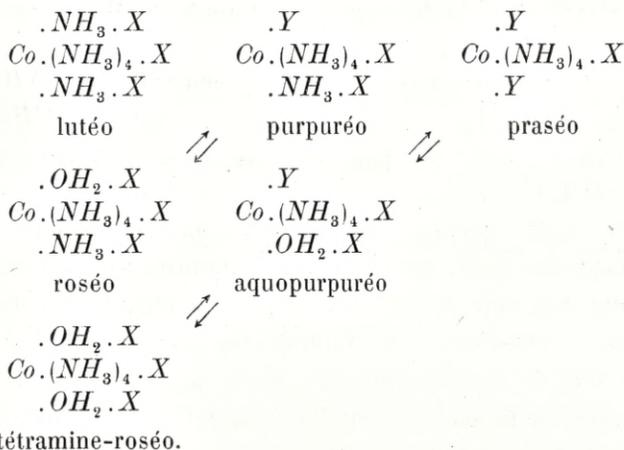
Par conséquent les sels lutéo se trouvaient avoir une constitution symétrique, correspondant à leur propriété la plus marquée, c'est-à-dire à leur grande stabilité, constitution conforme de plus à leur disposition bien prononcée à former des sels doubles ayant la composition générale  $Co(NH_3)_6XY_2$ , confirmée enfin par la composition et les qualités des sels lutéo à éthylène-diamine, que j'avais décrits peu de temps auparavant<sup>1)</sup> et qui, avec du cobalt triatomique, ne pouvaient guère être constitués que de la manière suivante :



D'après la conception ainsi établie, les sels purpuréo dérivent des sels lutéo par la substitution d'un atome de chlore, brome, etc., à une groupe  $NH_3 \cdot X$ , lié au métal. Les sels praséo sont des sels lutéo où cette substitution s'est effectuée deux fois. Les sels roséo dérivent encore des sels lutéo par échange d'une groupe  $NH_3 \cdot X$ , lié au métal, contre le groupe  $OH_2 \cdot X$ . Mais, la conception générale étant juste, on devait en conclure que cette dernière substitution pouvait encore s'effectuer deux fois. De plus, les sels purpuréo renfermant encore un groupe  $NH_3 \cdot X$  lié au métal, il paraissait probable que celui-là aussi

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 39, p. 8 (1889).

pouvait être remplacé par  $\text{OH}_2.X$ . Par conséquent on devait avoir les six séries suivantes de sels :



Quant aux sels aquopurpuréo on les connaissait effectivement déjà. Du moins il y avait lieu de supposer que les sels chlorotétramiques de chrome que M. Cleve<sup>1)</sup>, en étudiant les sels chromammoniés de Fremy<sup>2)</sup>, avait découverts et décrits en l'année 1861 et suivantes, de même que les sels purpuréocobaltiques octammoniés de M. Vortmann<sup>3)</sup>, appartenaient précisément à une telle série de composés. Toutefois les deux sortes de sels n'étaient qu'imparfaitement étudiées, et surtout en ce qui concerne les sels de M. Vortmann il semblait assez douteux qu'ils fussent en réalité des sels purpuréo. Voilà pourquoi j'ai approfondi l'étude de ces composés<sup>4)</sup> et constaté par des analogies incontestables non seulement que les deux séries étaient parfaitement parallèles, mais de plus qu'elles présentaient avec les sels purpuréo ordinaires des

<sup>1)</sup> Öfvers. af Vet. Ak. Förh. 1861, p. 165. — Vet. Ak. Handl. 6, Nr. 4, p. 6 (1865). — Cleve: Lärbok i oorgan. Kemi, Stockholm 1872, p. 307.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 47, p. 883.

<sup>3)</sup> Berlin. Ber. 10, p. 1451; 15, p. 1890; 22, p. 2648.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. [2] 42, p. 206—221.

analogies tout à fait semblables à celles que j'avais constatées autrefois entre les sels roséo et les sels lutéo. D'après cela il ne pouvait être douteux que les chlorures de M. Cleve et de

M. Vortmann n'eussent en effet la composition  $\begin{matrix} .Cl \\ Cr.(NH_3)_4.Cl \\ .OH_2.Cl \end{matrix}$   
 et  $\begin{matrix} .Cl \\ Co.(NH_3)_4.Cl \\ .OH_2.Cl \end{matrix}$ . De plus le dernier sel donnait, en le

faisant bouillir quelques minutes avec du sel ammoniac et de l'ammoniaque, puis avec de l'acide chlorhydrique en excès, la quantité théorique de chlorure purpuréo ordinaire. En d'autres termes, le chlorure de M. Vortmann avait échangé simplement  $OH_2.Cl$  contre  $NH_3.Cl$ . Qu'il pût échanger  $OH_2.Cl$  contre  $Cl$  en formant du chlorure praséo, c'est ce qui ressortait déjà des recherches de M. Vortmann lui-même.

L'existence de sels roséo tétrammoniés paraissait déjà être un fait avéré par les études de M. Vortmann<sup>1)</sup>. Cependant rien ne garantissait la pureté des deux seuls sels de cette série qu'il avait décrits, savoir le chlorure et le sulfate. D'autre part ceux-ci n'étaient que légèrement étudiés et des analogies avec les sels roséo pentammoniés manquaient complètement. J'ai donc repris aussi l'étude de ces composés. Dans un travail<sup>2)</sup> publié en 1892, j'ai décrit toute une série de ces sels, et prouvé qu'il existe entre eux et les sels roséo pentammoniés les mêmes analogies que celles que j'avais établies entre les derniers et les sels lutéo. D'après cela nul doute que les sels roséo tétrammoniés ne dussent être considérés comme des sels lutéo où les deux groupes  $NH_3.X$ , liés au métal, s'étaient échangés contre deux groupes  $OH_2.X$ .

Dans le même travail j'ai montré que la nature de plusieurs sels cobaltiques tétrammoniés contenant de l'acide carbonique, et

<sup>1)</sup> Berlin. Ber. **10**, p. 1454, 1456 (1877); **15**, p. 1891 (1888).

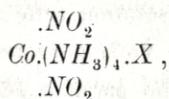
<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Ch. **2**, p. 279—300.

que M. Vortmann avait décrits autrefois <sup>1)</sup>, en les considérant comme des carbonates de plusieurs séries de sels chloro-, nitrate-, sulfato-purpuréo, était décidément mal comprise. Au contraire ces sels appartenaient, d'après mes recherches, tous à la même série, constituant en réalité une nouvelle sorte de sels purpuréo, savoir les sels carbonato-purpuréo tétrammoniés, analogues aux sels sulfato-purpuréo pentammoniés, que j'avais décrits quelques années auparavant <sup>2)</sup>.

En attendant, une nouvelle conclusion suivit de l'existence des sels roséo tétrammoniés. C'est une propriété des sels roséo, démontrée dans la série du chrome par M. Christensen <sup>3)</sup>, dans la série du rhodium par moi-même <sup>4)</sup>, et d'après des expériences antérieures fort probable encore dans la série du cobalt, de former, quand on les traite d'une manière con-

venable par l'acide nitreux, des sels xantho 
$$\begin{array}{c} \cdot NO_2 \\ R.(NH_3)_4 \cdot X, \text{ com-} \\ \cdot NH_3 \cdot X \end{array}$$

posés très stables et connus depuis longtemps. Les sels xantho sont une espèce de sels purpuréo, se distinguant cependant des sels de ce genre, d'ailleurs connus, en ce qu'ils ne peuvent pas régénérer directement les sels roséo. Or il était intéressant de vérifier si les sels roséo tétrammoniés étaient encore capables de former des sels xantho, qui devaient dès lors avoir pour composition :



et par conséquent être analogues aux sels praséo. Le fait avait d'autant plus d'intérêt que l'on connaissait en effet une série de sels de cette composition, savoir les sels crocéocobaltiques,

<sup>1)</sup> Berlin. Ber. **10**, p. 1457 (1877); **15**, p. 1895 (1882); **22**, p. 2649 (1889).

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] **31**, p. 262—272 (1885).

<sup>3)</sup> Ibid. [2], **24**, p. 74 (1881).

<sup>4)</sup> Ibid. [2], **34**, p. 410—423 (1886).

découverts par M. Gibbs <sup>1)</sup> en 1875, c'est-à-dire à une époque où les sels roséo tétrammoniés n'étaient point connus. En traitant ces derniers d'une manière convenable par l'acide nitreux, j'ai découvert en effet en 1893 <sup>2)</sup> une série de sels constitués de cette manière, mais tout à fait différents des sels crocéo de M. Gibbs, par conséquent non pas identiques, mais seulement isomères à ceux-ci et de qualités tout à fait différentes. Ils devaient donc avoir un autre nom et je les ai appelés sels flavocobaltiques, les sels auxquels M. Gibbs avait autrefois <sup>3)</sup> assigné ce nom n'existant pas, comme M. Gibbs l'a lui-même reconnu <sup>4)</sup>. Ce n'étaient donc pas les sels crocéo, mais les sels flavo qui dérivait des sels roséo tétrammoniés. Dans cet état de choses il m'a paru tentant d'approfondir l'étude du changement des sels roséo ordinaires en sels xantho. J'ai donc trouvé que ce changement se fait en deux phases. Il se forme une série intermédiaire de sels, isomères aux sels xantho et que j'ai nommés sels isoxanthocobaltiques. Le chlorure isoxantho est plus de quatre fois moins soluble dans l'eau que le chlorure xantho ordinaire; les deux sels se distinguent d'ailleurs par toute une série de réactions. Qu'ils aient la même composition, c'est ce qui saute aux yeux par le fait que le chlorure isoxantho pur et sec, abandonné à lui-même pendant quelques semaines, se transforme sans changement de poids en chlorure xantho ordinaire. En dissolution cette transformation s'effectue encore plus facilement. Voilà pourquoi une étude de la constitution des sels isoxantho paraît à peu près inabordable. Les sels crocéo et les sels flavo se comportent d'une manière toute différente. Je n'ai point réussi à les transformer directement les uns dans les autres. Mais j'ai établi que les sels crocéo se rattachent directement aux sels xantho; donc il y a lieu

<sup>1)</sup> Proceed. Amer. Acad. **10**, p. 2.

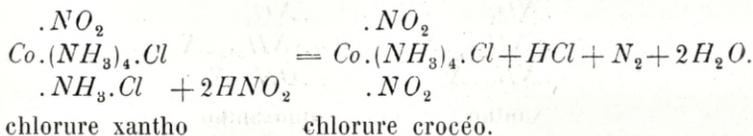
<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. **5**, p. 162.

<sup>3)</sup> Voir Berlin. Ber. **3**, p. 42 et suiv.

<sup>4)</sup> Proceed. Amer. Acad. **10**, p. 25.

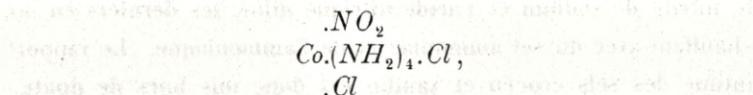
de supposer que les sels flavo se rattachent de même aux sels isoxantho. Cependant, c'est justement parce que les sels isoxantho se changent si vite en sels xantho, que le fait peut à peine être démontré par des expériences.

Quant aux rapports intimes des sels crocéo avec les sels xantho, je les ai prouvés d'abord en transformant les derniers à peu près complètement dans les premiers. En effet cette métamorphose fournit un procédé facile et efficace pour préparer les sels crocéo. Elle s'effectue au moyen de l'acide nitreux <sup>1)</sup>:



Cette réaction fait voir que les sels xantho contiennent un groupe de quatre molécules d'ammoniaque combinées. Elle montre en effet que, des cinq molécules d'ammoniaque que renferment ces sels, une est liée d'une autre manière que les quatre restantes; et, le groupe nitreux étant, dans les sels crocéo, attaché au métal, il faut que le groupe  $NH_3.Cl$ , détruit par la réaction, soit lié de la même manière.

En traitant un sel crocéo par l'acide chlorhydrique <sup>2)</sup>, l'un, mais seulement l'un des deux groupes nitreux se sépare, étant déplacé par un atome de chlore. Il se forme ainsi un composé



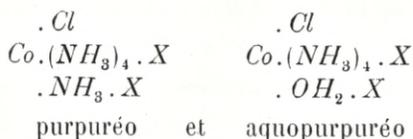
le premier connu de ce genre, contenant deux radicaux électro-négatifs différents liés au cobalt. Ce sel présente beaucoup de réactions remarquables. Je relaterai seulement qu'en se dissolvant dans l'eau il s'empare d'une molécule d'eau qui y

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. **5**, p. 160 (1893).

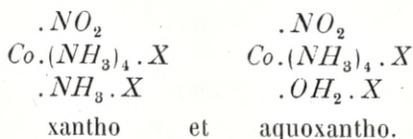
<sup>2)</sup> Ibid. **7**, p. 290 (1894).

demeure quand on transforme le sel en d'autres, et qui se retrouve dans tous les sels qui en dérivent. Ceux-ci sont donc aux sels xantho ordinaires précisément comme les sels aquo-purpuréo aux sels purpuréo ordinaires.

De même qu'on a les sels



on a les sels



Que les deux  $X$  dans les sels aquoxantho soient attachés d'une manière toute différente l'un de l'autre, c'est ce qui ressort clairement du fait que ces sels, traités par de l'ammo-

niaque, donnent des sels basiques que voici:  $Co.(NH_3)_4.Cl.$   
 $\cdot NO_2$   
 $\cdot OH_2.OH$

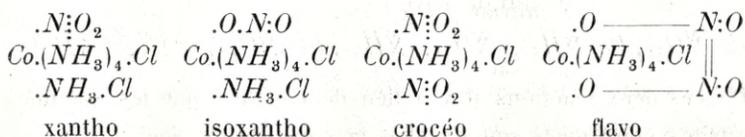
A l'aide de ces sels aquoxantho j'ai pu facilement régénérer non seulement les sels crocéo, mais encore les sels xantho. Ces deux groupes de sels se forment dans les proportions théoriques, les premiers en chauffant les sels aquoxantho avec le nitrite de sodium et l'acide nitrique dilué, les derniers en les chauffant avec du sel ammoniac et de l'ammoniaque. Le rapport intime des sels crocéo et xantho est donc mis hors de doute.

Les métamorphoses des sels flavocobaltiques sont encore plus curieuses. D'abord c'est un fait digne de remarque qu'ils renferment, aussi bien que les sels crocéo, le groupe  $(NH_3)_4$ . En effet ces deux séries de sels se changent de la même manière en chlorure praséo. Si l'on dissout à froid un sel crocéo ou un sel flavo dans l'acide sulfurique concentré et qu'on fasse tomber goutte à goutte, dans les deux solutions bien

refroidies, de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz chlorhydrique, on trouve, après vingt-quatre heures, dans l'une et l'autre solution à peu près tout le cobalt déposé sous forme de chlorure praséo, pendant que la liqueur surnageante est à peu près décolorée. Au contraire, si l'on chauffe un sel crocéo ou un sel flavo avec de l'acide chlorhydrique concentré et qu'on cesse de chauffer au moment où l'on observe un vif dégagement de vapeurs rouges, les deux sels se comportent tout à fait différemment. Le sel crocéo n'échange que l'un des groupes nitreux contre du chlore en

$\cdot N:O_2$   
formant le chlorure chloronitro-tétramique  $Co.(NH_3)_4.Cl$ , men-

tionné plus haut; le sel flavo les échange au contraire tous les deux en formant encore le chlorure praséo. D'après cela il y aurait peut-être lieu de supposer pour les chlorures xantho, isoxantho, crocéo et flavo la constitution que voici:



Du moins, la manière dont se comportent les quatre sels paraît conforme à une telle conception.

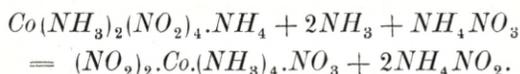
Ensuite, par un étude plus détaillée des sels flavocobaltiques j'ai réussi à mettre en évidence la nature de divers composés ne renfermant que deux ou trois molécules d'ammoniaque pour un atome de cobalt, composés connus depuis assez longtemps, mais dont on ignorait entièrement la constitution et les rapports mutuels. Parmi ces composés O.-L. Erdmann<sup>1)</sup> avait en 1866 découvert le triamine-nitrite cobaltique,  $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ , et les sels diamine-nitrites cobaltiques  $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.M$  ( $M$  étant  $K$ ,  $NH_4$ ,  $Ag$ ), tandis que M. F. Rose<sup>2)</sup> avait décrit

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. **97**, p. 412.

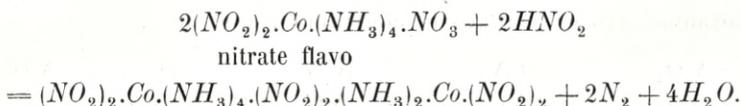
<sup>2)</sup> Unters. über ammon. Kobaltverbind. p. 41 et suiv.

en 1871 le chlorure dichrocobaltique  $Co(NH_3)_3Cl_3, H_2O$ . Toutes ces combinaisons ont présenté les rapports les plus intimes avec les sels flavocobaltiques.

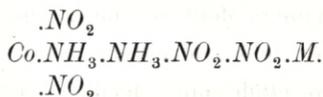
Les relations trouvées <sup>1)</sup> se comprendront aussi aisément que possible si l'on part des diamine-nitrites cobaltiques. En effet le sel d'ammonium de cette série se change immédiatement en nitrate flavo, si on le chauffe d'une manière convenable avec l'ammoniaque et avec le nitrate d'ammonium. On a en effet :



D'autre part le nitrate flavo, traité d'une manière convenable par l'acide nitreux, se transforme sinon en diamine-nitrite cobaltique d'ammonium, du moins en diamine-nitrite flavo :



De ces deux réactions il y a lieu de conclure que les diamine-nitrites cobaltiques ont en effet la constitution que voici :



Il va sans dire qu'en admettant pour les sels flavo la formule plus détaillée (voir plus haut p. 25), on est conduit à admettre la formule analogue pour les diamine-nitrites. En effet on n'a jamais trouvé le moyen de passer de ceux-ci aux sels crocéo, tandis que les sels flavo et les diamine-nitrites se changent si facilement les uns dans les autres.

Or puisque, dans les diamine-nitrites,  $M$  peut être remplacé, non seulement par la quantité équivalente de divers

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. **5**, p. 182—193 (1893); **7**, p. 299—316 (1894).

métaux, mais encore par des radicaux composés, semblables aux métaux, et que contiennent les sels métalammoniés, on trouve, ce que M. Gibbs<sup>1)</sup> a le premier mis en évidence, que les combinaisons ainsi formées sont en beaucoup de cas isomères. De plus les sels nitreux cobaltiques doubles, comme  $Co(NO_2)_6M_3$ , pouvant aussi échanger  $M$  contre les mêmes radicaux composés et donnant, eux aussi, des combinaisons isomères non seulement entre elles, mais aussi aux précédentes, on a effectivement :

Dérivés  $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.(NO_2)_2.M$ :

- 1°.  $Co.(NH_3)_6.[(NO_2)_2.(NH_3)_3.Co.(NO_2)_2]_3$   
sel lutéo.  $= 4Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ .
- 2°.  $(NO_2).Co.(NH_3)_5.[(NO_2)_2.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2]_2$   
sels xantho et isoxantho.  $= 3Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ .
- 3°.  $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_4.[(NO_2)_2.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2]$   
sels crocéo et flavo.  $= 2Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ .

Dérivés  $Co(NO_2)_6M_3$  :

- 1°.  $Co.(NH_3)_6.(NO_2)_6.Co$   $= 2Co(NH_3)_3(NO_2)_3$   
sel lutéo.
- 2°.  $[NO_2.Co.(NH_3)_5]_3.[(NO_2)_6.Co]_2 = 5Co(NH_3)_3(NO_2)_3$   
sels xantho et isoxantho.
- 3°.  $[(NO_2)_3.Co.(NH_3)_4]_3.(NO_2)_6.Co = 4Co(NH_3)_3(NO_2)_3$   
sels crocéo et flavo.

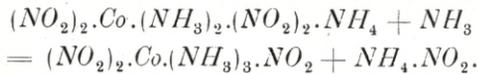
Ces dix sels doubles isomères, dont M. Gibbs avait déjà décrit quelques-uns, mais pas assez en détail pour que l'on pût les identifier, je les ai analysés tous (sauf toutefois les sels isoxantho), et j'ai prouvé qu'ils contiennent en effet le radical du sel cobaltammonié en question et le résidu de l'acide complexe dont il s'agit<sup>2)</sup>. Tous sont cristallins, couleur orange, peu solubles dans l'eau, et ressemblent sous ces rapports au

<sup>1)</sup> Proceed. Amer. Acad. 10, p. 11; 11, p. 31.

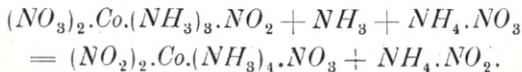
<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 5, p. 175-184; 7 p. 290.

triamine-nitrite cobaltique de Erdmann, mentionné plus haut, et dont la composition centésimale est la même. On était donc tenté de présumer que ce dernier composé était en effet identique à l'un ou à l'autre des sels doubles en question. Mais il n'en est rien. Le triamine-nitrite diffère de tous les sels mentionnés. Au contraire il présente des relations remarquables tant avec les diamine-nitrites qu'avec les sels flavo et aussi avec le chlorure dichrocobaltique de M. F. Rose.

En effet la manière la plus prompte de préparer le triamine-nitrite est de chauffer quelque temps le diamine-nitrite cobaltique d'ammonium avec l'ammoniaque<sup>1)</sup>. Le dernier sel s'empare alors d'une molécule d'ammoniaque en abandonnant une molécule de nitrite d'ammonium, et par refroidissement le triamine-nitrite cobaltique se dépose à l'état pur :



D'autre part, si l'on chauffe le triamine-nitrite avec de l'ammoniaque et avec du nitrate d'ammonium, il s'empare lui aussi d'une molécule d'ammoniaque, abandonne du nitrite d'ammonium et forme le nitrate flavocobaltique :

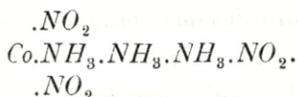


Ainsi se trouve dédoublée la réaction mentionnée plus haut (p. 26), et par laquelle le diamine-nitrite d'ammonium se change en nitrate flavo, le triamine-nitrite servant d'intermédiaire entre le diamine-nitrite et le sel flavo. Les trois réactions s'effectuent à peu près dans les proportions théoriques<sup>2)</sup>.

D'où l'on peut conclure que la constitution du triamine-nitrite est la suivante :

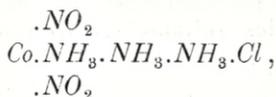
<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. **7**, p. 308.

<sup>2)</sup> Ibid. **7**, p. 313.



La formule plus détaillée des sels flavo (voir plus haut p. 25) s'applique peut-être encore à ce composé.

Toutefois, avec cette constitution du sel on devait s'attendre à ce que l'un des groupes nitreux, savoir celui qui se trouve lié à l'ammoniaque, se prêtât bien aux doubles décompositions. Or, il n'en est rien. Le sel se comporte, comme un si grand nombre de nitrites, d'une manière anormale à l'égard des réactifs. Cependant, en le traitant d'une façon convenable par l'acide chlorhydrique à demi concentré<sup>1)</sup>, j'ai réussi à remplacer l'un des trois groupes nitreux par du chlore et à préparer un chlorure



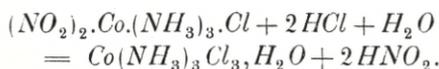
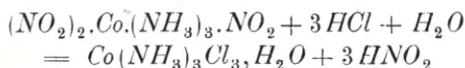
cristallisant en belles lames quadratiques couleur vermeil. Dans ce sel le chlore peut être remplacé aisément par d'autres résidus acides. On obtient ainsi une série de sels dinitro-triamine-cobaltiques, dont la plupart sont solubles dans l'eau. En ajoutant à ces solutions du nitrite sodique, il se sépare du triamine-nitrite à peu près dans les proportions théoriques<sup>2)</sup>. On est donc en droit de conclure que ce sel est en réalité le nitrite de la série dinitro-diamine-cobaltique et que c'est seulement en qualité de nitrite qu'il se comporte d'une manière anormale à l'égard des réactifs. Il faut remarquer de plus que le chlorure de cette série, de même que le nitrite, se change en nitrate flavo, lorsqu'on le traite à chaud par l'ammoniaque et le nitrate d'ammonium<sup>3)</sup> (voir plus haut p. 28).

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. **7**, p. 310.

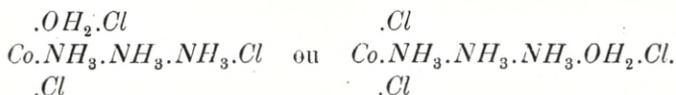
<sup>2)</sup> Ibid. p. 312, 314, 315.

<sup>3)</sup> Ibid. p. 313.

Or les sels dinitro-diamine-cobaltiques, quand on les chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à vif dégagement de gaz nitreux, se changent complètement en chlorure dichro-cobaltique de M. F. Rose<sup>1</sup>). On a en effet:



D'autre part, si l'on traite le chlorure dichro par le nitrite sodique et l'acide acétique, il rend à peu près la quantité théorique du triamine-nitrite de Erdmann<sup>2</sup>). Il est donc hors de doute que l'arrangement des groupes ammoniacaux soit le même dans les trois composés en question. Pour le chlorure dichrocobaltique il se pourrait, d'après ce qui précède, que l'une ou l'autre des formules suivantes se trouvât constatée par des recherches ultérieures:



La question demande des recherches plus détaillées. Mais il faut remarquer, relativement à la seconde des formules précédentes, que l'on n'a jusqu'ici observé aucun cas où un groupe  $\text{NH}_3.X$ , non lié au métal, ait été remplacé par le groupe  $\text{OH}_2.X$ , et de plus il y a d'une telle conception des conséquences à tirer qui pour le moment me paraissent peu probables. En attendant, des recherches dont je suis occupé me donnent l'espoir d'éclaircir ce point, encore douteux.

Si l'on appelle bonne une hypothèse quand elle conduit à des faits nouveaux et presque inattendus et qu'elle est capable d'interpréter logiquement ces faits, il faut avouer que l'idée de

<sup>1</sup>) Zeitschr. anorg. Chem. **5**, p. 193; **7**, p. 312.

<sup>2</sup>) Ibid. **5**, p. 191.

M. Blomstrand présente les caractères distinctifs d'une bonne hypothèse. Cependant toute hypothèse n'a qu'une durée limitée. Au contraire les rapports, les transformations, les relations des diverses séries les unes avec les autres sont des faits qui demeurent. Il faut donc que la nouvelle hypothèse qui viendra un jour remplacer celle de M. Blomstrand soit capable d'interpréter ces faits d'une manière plus simple et plus conforme au corps de doctrine de la science. C'est là une condition indispensable.

---

Selon toute probabilité il n'y a que peu de chimistes qui aient eu la patience de suivre mes recherches, prolongées pendant seize années. Voilà pourquoi j'ai cru utile d'écrire ce résumé qui, à part les détails, contient en peu de pages les étapes les plus essentielles de mes études sur le problème en question.

Copenhague 15 janvier 1895.

---