

Juan Kravitz
dr. ès sciences



247, 827

-1-

SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DES SOLUTIONS AQUEUSES DES COMPLEXES OXALIQUES DU COBALT TRIVALENT.

L'étude des spectres d'absorption des composés organiques a donné des renseignements très importants sur la constitution chimique de ces corps. Les belles études de V. H e n r i et d'autres ont montré (1) avec quelle précision on peut savoir d'après les spectres d'absorption la structure des molécules des corps organiques. Inversement, une constitution connue d'un composé chimique permet ^{de} prévoir des bandes d'absorption de ce composé.

En chimie minérale les spectres d'absorption sont moins utilisables pour la détermination de la structure des corps.

Cependant dans ces dernières années les recherches spectrophotométriques sur les corps simples ont donné des résultats ~~inattendus~~ et extrêmement intéressants.

Parmi ~~ces~~ recherches ayant un intérêt particulier on peut citer *celles* ceux de H. von H a l b a n sur l'acide nitrique.

Quand on passe des composés simples aux composés ayant ^{une} la constitution plus compliquée par exemple, aux complexes métalliques, la détermination de la constitution d'après les spectres d'absorption devient presque impossible. Il faut se rappeler que la chimie minérale est la chimie des équilibres, où les

TARTU ÜLIKOO LI
RAAHATUKOGU

réactions se produisent instantanément. C'est pourquoi un faible changement des conditions d'expériences provoque une transformation chimique, par conséquent le changement des propriétés optiques.

Nos connaissances actuelles sur les spectres d'absorption des complexes minéraux sont encore insuffisantes pour qu'on puisse dire quelques choses sur la constitution chimique de ces composés .

Les recherches de MM. G. Urban & Y. Shibata (2), R. Luther & A. Nikolopoulos (3), Y. Shibata (4) et Lifschitz & Rosenbohm (5) sur les complexes minéraux ont cependant permis de trouver quelques règles générales sur les spectres d'absorption des complexes.

Dans un travail récent (6) nous avons étudié les spectres d'absorption dans le visible des solutions de chlorure de cobalti - hexamine et des composés dérivant de celui-ci par substitution des groupements oxaliques aux molécules d'ammoniac . En examinant les courbes d'absorption de ces spectres, nous avons trouvé que le déplacement des maxima resp. des minima des bandes d'absorption vers le rouge est d'autant plus accentué qu'il y a plus de molécules d'ammoniac substituées.

L'introduction de ces groupements dans l'ion cobalti - hexammonie ne provoque ^{pas} seulement le déplacement des bandes

d'absorption vers le rouge (effet bathochrome), mais elle augmente au même temps le pouvoir absorbant des complexes oxaliques (effet hyperchrome). Il est encore important de remarquer que la stabilité des complexes oxaliques diminue quand on passe du chlorure de cobalti - hexammine au cobalti - trioxalate de potassium.

Ceci nous a amené à reprendre une étude systématique des spectres d'absorption dans l'ultraviolet des complexes mentionnés plus haut en employant la technique de spectrophotométrie ultra - violette de M. F. V l è s (7).

Cette méthode est basée sur la diaphragmation de la lentille du colimateur d'un spectrographe et la recherche de l'égalité du noircissement photographique produit par les régions spectrales de même λ , dans les conditions de la règle classique de B o u s s e - H a r t m a n n.

P o s i t i o n d u p r o b l è m e. On sait, que les métaux donnant des complexes parfaits peuvent être liés aux groupements négatifs de deux façons.

Ces groupements peuvent se trouver à l'intérieur ou à l'extérieur du complexe. Dans le premier cas nous avons affaire à un groupement dont les propriétés analytiques sont dissimulées aux réactifs habituels, dans le deuxième cas, il est ionisé. Cette manière d'envisager des groupements est connue depuis longtemps. La systématique de l'hexacoordination de W e r n e r a donné une belle confirmation de ce phénomène.

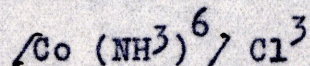
Les questions que nous allons poser dans ce travail sont les suivantes.

- 1.) Vérifier la validité de ^{la} loi de Beer.
- 2.) Etudier les spectres d'absorption en fonction du pH .
- 3.) Etablir la loi de déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (effet bathochrome).
- 4.) ~~5.)~~ Trouver d'après les spectres d'absorption la position du bromure de cobalti-oxalato-pentammine dans la série des complexes oxaliques dérivant de cobalti-hexammine.
- 5.) Reconnaître les bandes d'absorption de l'acide oxalique dans les complexes oxaliques du cobalt.

Partie expérimentale.

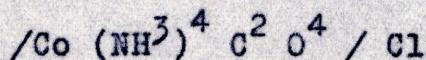
Préparations.

Les composés que nous étudierons dans ce travail sont les suivants :

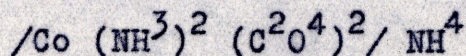


1) Chlorure de cobalti - hexammine.

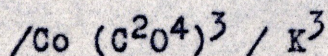
2) Chlorure de cobalti - oxalato - tétrammine



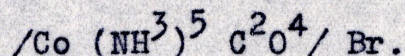
3) Cobalti - diammonio - dioxalate d'ammonium



4) Cobalti - trioxalate de potassium



5) Bromure de cobalti - oxalato - pentammine.



Ces cinq sels ont été préparés respectivement d'après les modes opératoires de K l o b b (9), de J ö r g e n s e n (10), de R i e s e n f e l d et K l e m e n t (11), de S ö r e n s e n (12) et *de Jørgensen..* (13).

Leur pureté a été vérifiée par l'analyse des fractions de plusieurs récrystallisations.

Technique. - Dans cette étude, nous avons employé le spectrographe pour l'ultraviolet, construit par P e l l i n de Paris (7). La dispersion donnée par ce spectrographe est de 175 mm pour la région du spectre comprise entre 213 et 579 .

Le châssis photographique utilisé des plaques 6 x 24 (étiquette bleue Lumière) courbées pour épouser la diacaustique, et sur lesquelles se placent côte à côte par paire 22 spectres de 0 cm 15 de haut.

Comme source lumineuse nous avons utilisé un arc au Hg G a l l o i s de 3 ampères, 90 Volts, dont l'image est projetée sur la fente du spectrographe par une lentille de condensation, à travers une cuve de la substance à étudier.

La cuve utilisée est une cuve en verre d'une épaisseur 1 cm avec joues en quartz.

La durée de l'exposition a été fixée à 3 secondes (au métronome).

Les courbes représentées sur les figures se trouvant dans le texte de ce mémoire ont été construites de telle façon, que les ordonnées donnent les constantes d'absorption (K) ^{ou} ~~sa~~ leurs logarithmes en fonction du λ (longueur d'ondes) +).

+) La constante K a été calculée d'après la formule suivante :
$$K = \frac{\log I/I_0}{C l}$$
 dans laquelle I_0 indique l'intensité de la lumière à l'entrée de la cuve, I - à la sortie de celle-ci, pour une radiation considérée; C = concentration, l = épaisseur.

Chlorure de cobalti - hexamine.

Les spectres d'absorption de ce complexe ont été étudiés pour la première fois par Luther et Nicolopoulos (3) dans le visible et par Urban et Shibata (2) dans l'ultraviolet d'une façon qualitative.

La technique dont nous disposons nous permet d'étudier ces spectres quantitativement. Dans ces conditions le spectre du chlorure de cobalti - hexamine se présente, dans l'intervalle du spectre ultra-violet, comme formé d'une bande (B) ayant son maximum vers λ 340 et d'un contrefort vers λ 305. ^{+) Vers λ 250 (bandes C), la courbe monte rapidement et à la dilution $\frac{M}{400}$ elle est déjà au-dessous de λ 249.}

En examinant les courbes d'absorption aux dilutions croissantes (fig I.), on voit que la constante d'absorption (la loi de Beer) croît avec la dilution. Ainsi la loi de Beer n'est pas rigoureusement valable dans toute région du spectre pour le chlorure de cobalti - hexamine.

En mesurant pH des solutions de ce composé aux concentrations différentes on constate qu'il varie très peu (de

+)

Les bandes d'absorption se correspondant d'un sel à l'autre, nous les désignerons dans la suite par des lettres majuscules A, B, C en allant du rouge vers l'ultraviolet. Les contreforts se trouvant aux environs des bandes, nous les désignerons par les lettres minuscules.

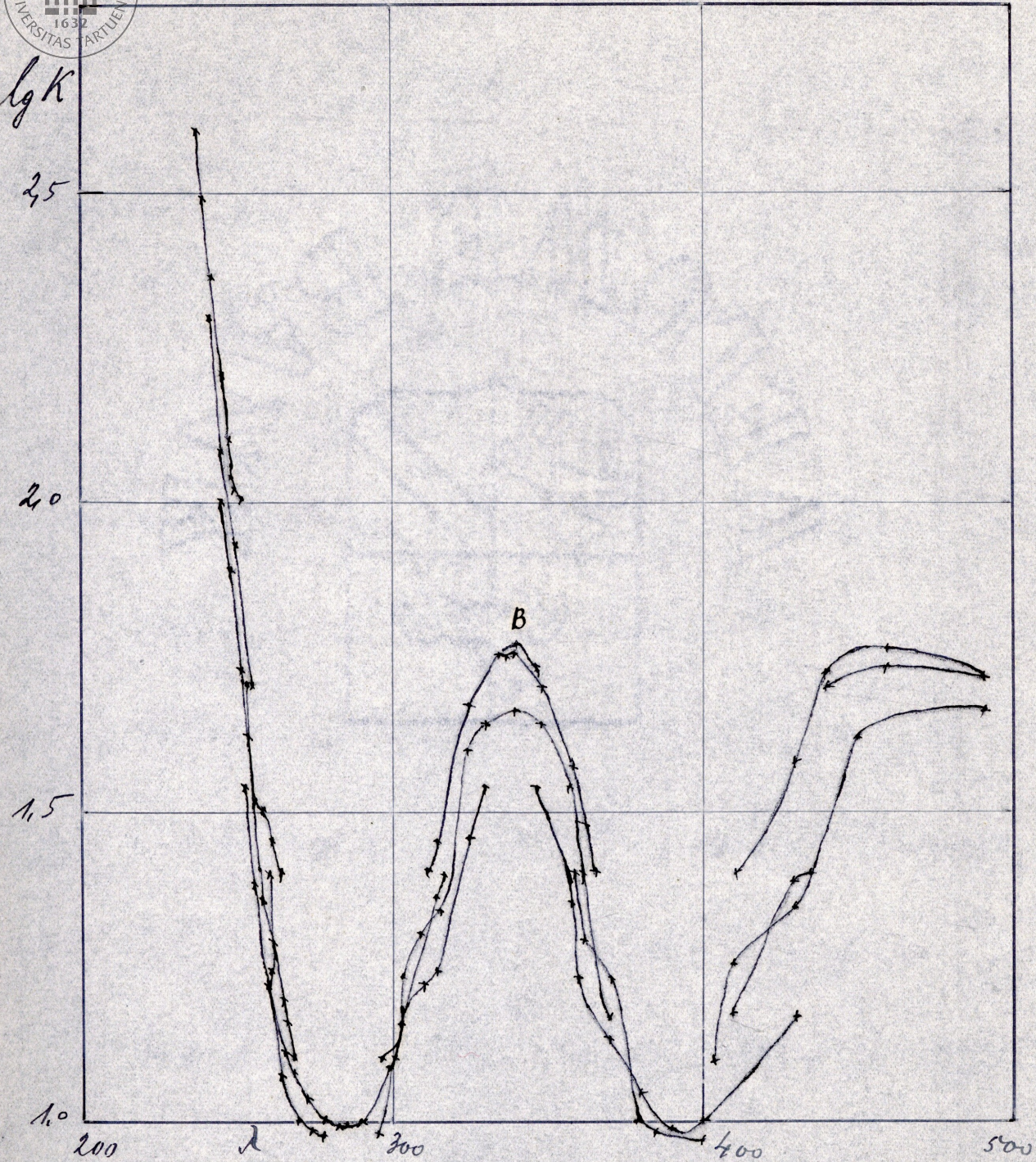


Fig. 1. - Chlorure de cobalti-hexammine.

| | | | |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| $I = \frac{M}{25}$ | Colog. I/I_0 0,25 à 1,0 | $III = \frac{M}{100}$ | Colog. I/I_0 0,25 à 1,0 |
| $II = \frac{M}{50}$ | " " " " | $IV = \frac{M}{200}$ | " " " |
| $II_a = \frac{M}{50}$ | " 0,10 à 0,70 | $V = \frac{M}{400}$ | " " " |

pH 7,2 a pH 7,5).

Cet écart de la loi de Beer peut être attribué à la dissociation du chlorure de cobalti - hexammine. Dans la solution concentrée nous avons la molécule indissociée $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}^3$ et ses ions. A mesure que la dilution augmente, la molécule indissociée donne encore des produits de dissociation, ayant à peu près le même pH, mais qui absorbent plus fortement. Par la dissociation partielle on obtient une série d'ions complexes, tels que $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}^{++}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$.

Un examen de plus près des courbes d'absorption montre que la variation d'absorption ne porte pas sur toute la courbe de la même façon. Les maxima d'absorption ont une influence plus considérable que les minima. Dans certains endroits les courbes d'absorption sont presque identiques à la superposition.

Nous avons en outre étudié les spectres d'absorption du chlorure de cobalti-hexammine à la dilution $\frac{M}{50}$ en fonction du pH.

Les figures 2 et 3 représentent les courbes d'absorption obtenues avec les solutions ayant pH différent.

En examinant ces courbes d'absorption on est surpris de constater que la variation d'absorption en fonction du pH est très faible. On ne connaît pas jusqu'ici des corps qui donnent aux pH différents des spectres d'absorption aussi superposables que

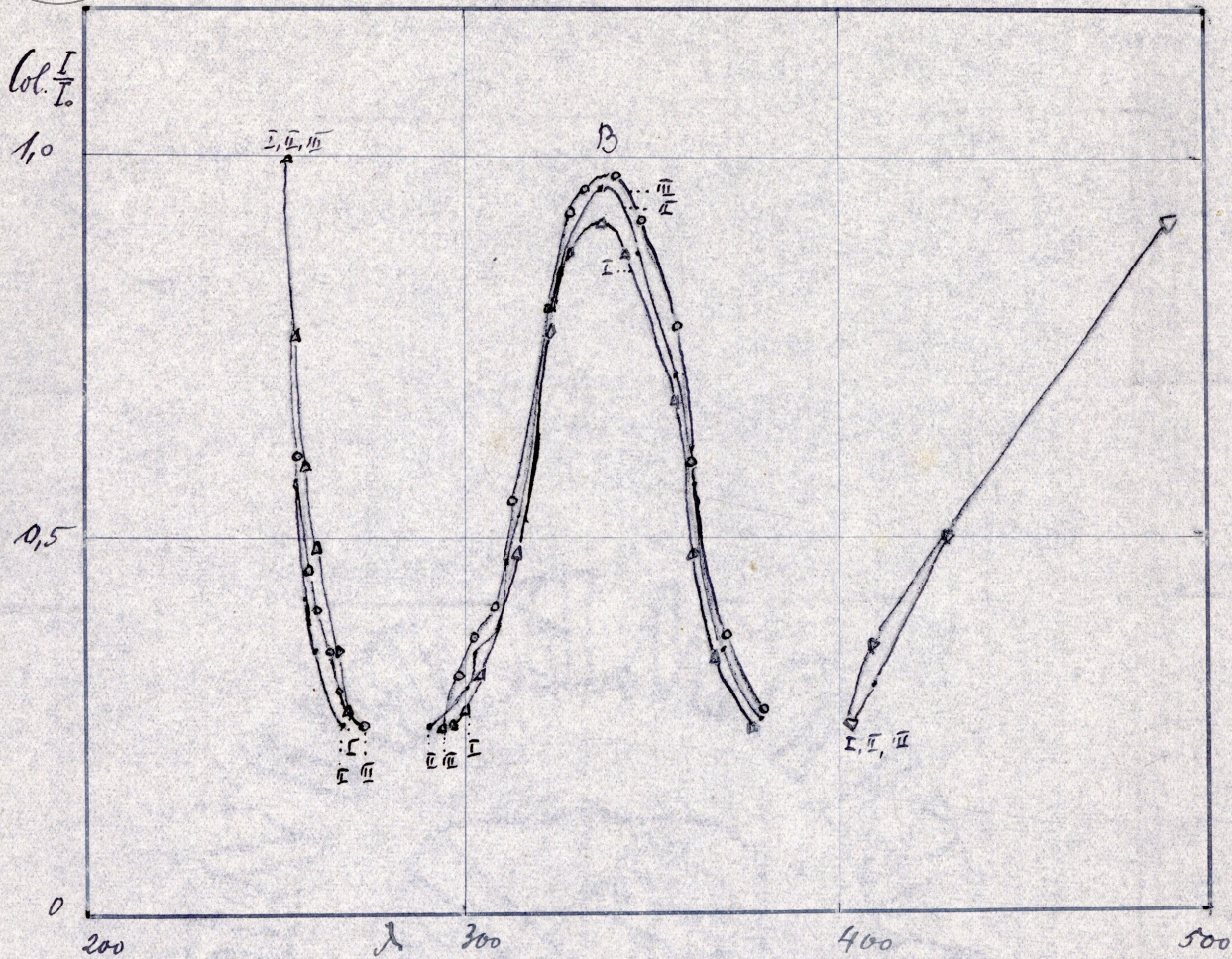


Fig. 2. - Chlorure de cobalti-hexammine, $\frac{M}{50}$.

- I = pH 1,0
- II = pH 3,8
- III = pH 5,2

épaisseur 1 cm.

Colog. I/I_0 de 0,25 à 1,0

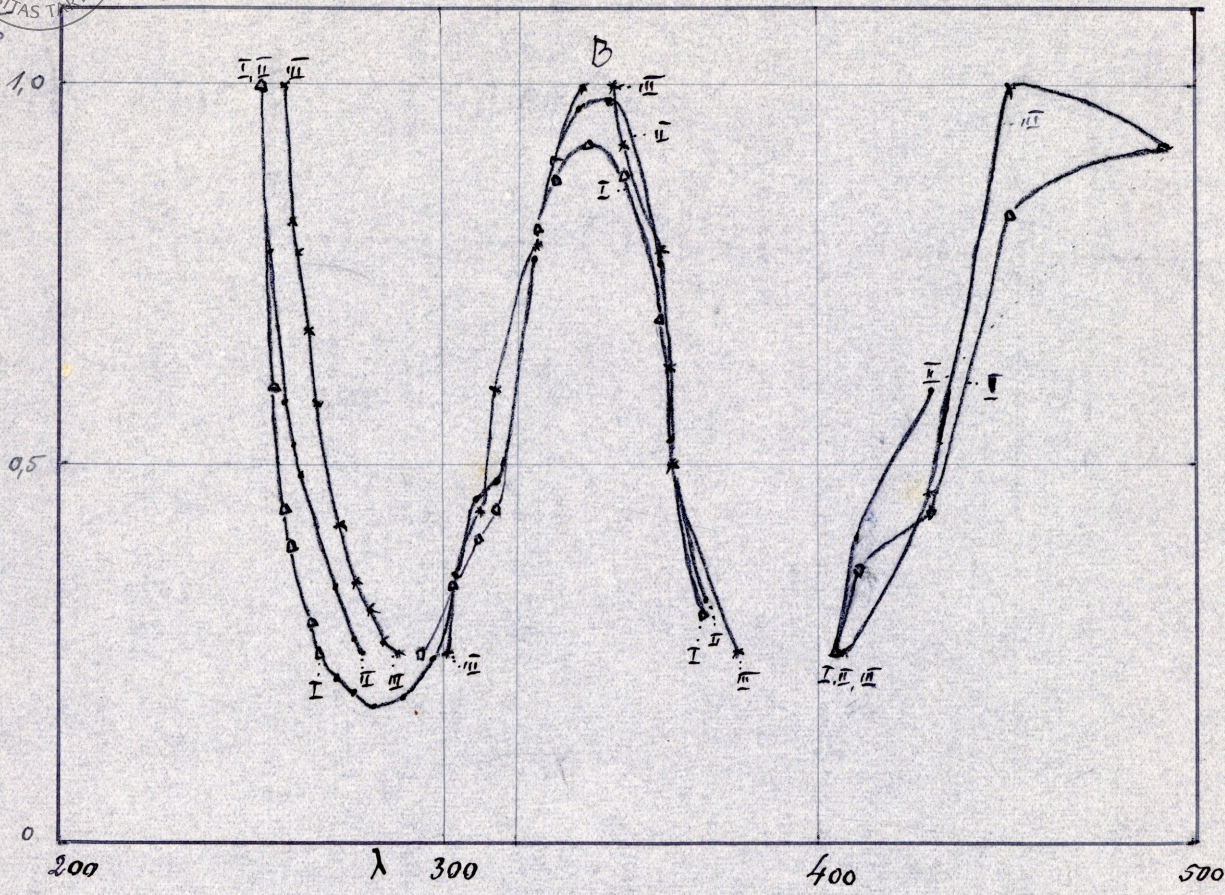


Fig. 3. - Chlorure de cobalti - hexamine, $\frac{M}{50}$.

| | |
|---------------|------------------|
| I = pH 7,2 | } épaisseur 1 cm |
| II = pH 10,3 | |
| III = pH 13,0 | |

Colog. I/I_0 à 1,0

le chlorure de cobalti-hexammine. De ce point de vue ce complexe a un intérêt tout à fait particulier.

T a b l e a u I .

Chlorure de cobalti - hexammine.

$\frac{M}{50}$, cuve 1 cm d'épaisseur.

| pH | Col. I/I ₀ λ_{340} | Col. I/I ₀ λ_{260} | Col. I/I ₀ λ_{490} | $\varphi = \frac{340}{260}$ | $\varphi = 340/490$ |
|------|--|--|--|-----------------------------|---------------------|
| 1,0 | 0,92 | 0,52 | 0,92 | 1,78 | 1,0 |
| 3,8 | 0,97 | 0,38 | 0,92 | 2,55 | 1,05 |
| 5,2 | 0,98 | 0,43 | 0,93 | 2,27 | 1,08 |
| 7,2 | 0,92 | 0,42 | 0,92 | 2,18 | 1,0 |
| 9,2 | 0,94 | 0,69 | 0,90 | 1,36 | 1,04 |
| 10,3 | 0,97 | 0,60 | 0,90 | 1,61 | 1,07 |
| 13,0 | 1,00 | 0,90 | 0,95 | 1,11 | 1,05 |

L'étude du rapport $\varphi = 340/260$ (tableau I) montre que la courbe (fig. 4) en fonction du pH a une sinusité entre pH 1 et pH 7,2 ; après pH = 7,2 elle descend. La structure de la courbe entre pH 1 et pH 13 est interprétable par la considération de huit corps absorbants : d'une part la molécule indissociée $Co(NH_3)_6Cl_2$ et ses trois ions, et d'autre part, aux forts pH, la molécule indissociée $Co(NH_3)_6(OH)_3$ et ses trois ions, $Co(NH_3)_6(OH)^{2+}$, $Co(NH_3)_6(OH)^{++}$ et $Co(NH_3)_6^{+++}$.

Quant au rapport $\varphi = 340/490$ (tableau I) il est presque constant dans l'intervalle du pH 1 et pH 13 (figur 5).

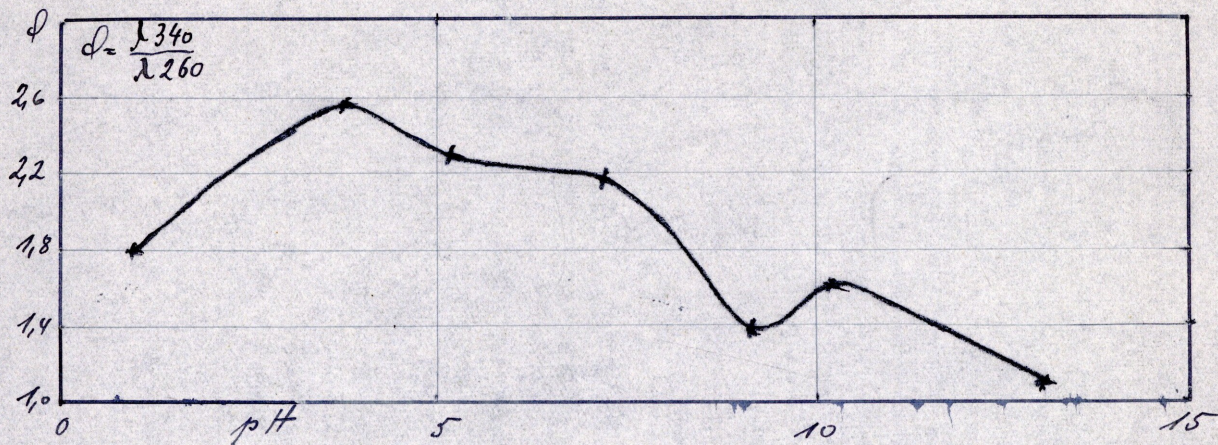


Fig. 4.- Chlorure de cobalti-hexammine, $\frac{M}{50}$
 rapport $\varphi = f(\text{pH})$.

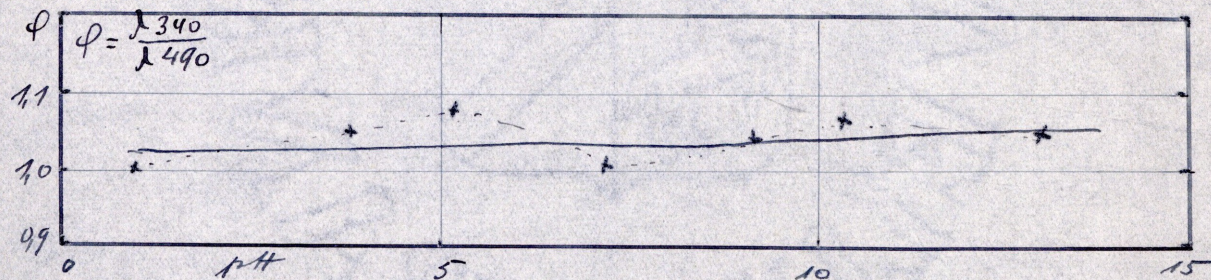


Fig. 5.- Chlorure de cobalti-hexammine, $\frac{M}{50}$.
 rapport $\varphi = f(\text{pH})$.

Autrement dit, la variation du pH n'a aucune influence sur les maxima des bandes d'absorption. | ?

En se rendant compte du fait que la variation du pH d'une solution aqueuse de chlorure de cobalti - hexammine ne donne pas ^{un} rapport $\varphi = \frac{340}{260}$ constant, on peut déduire que cette solution contient plusieurs corps absorbants ne se comportant pas de la même façon vis-à-vis des acides et de la soude.

C h l o r u r e d e c o b a l t i - o x a l a t o -
t é t r a m m i n e .

Les premières données sur les spectres d'absorption de ce complexe se trouvent dans les mémoires de G. U r b a i n e t S h i b a t a (2) .

Dans ce travail nous avons repris l'étude des spectres d'absorption de ce complexe en vue d'examiner les courbes d'absorption de plus près. Comme nous le montre la figure 6, la structure des courbes d'absorption du chlorure de cobalti-oxalato-tétramine est identique à celle du chlorure de cobalti-hexammine. La bande B est déplacée vers le rouge ayant son maximum à $\lambda 360$ environ. Les solutions diluées montrent en outre deux contreforts sur $260 (\alpha_1)$ et $\lambda 282 (\alpha_2)$.

En comparant les courbes d'absorption aux dilutions différentes, on constate que la loi de B e e r n'est pas rigoureusement valable comme dans le cas du chlorure de cobalti-hexammine.

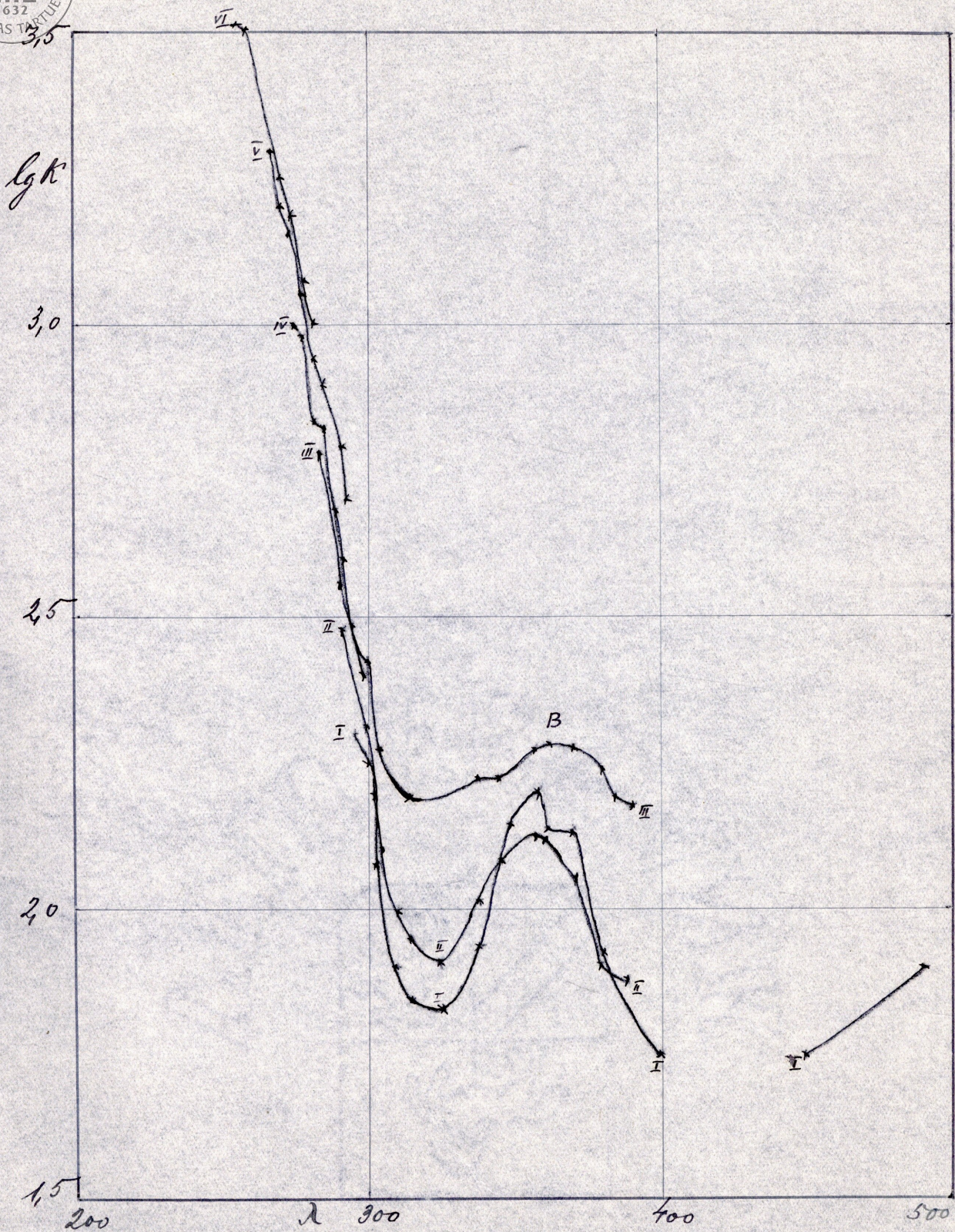


Fig. 6.- Chlorure de cobalti-oxalato-tétramine, Colog. I/I de 0,25 à 1,0

$$\begin{array}{lll}
 \text{I} = \frac{M}{200} & ; & \text{III} = \frac{M}{600} & ; & \text{V} = \frac{M}{2000} & ; \\
 \text{II} = \frac{M}{300} & ; & \text{IV} = \frac{M}{1000} & ; & \text{VI} = \frac{M}{4000} & .
 \end{array}$$

Cet écart peut être expliqué de la manière précédente et c'est pourquoi nous n'insistons pas ici sur ce phénomène. Des mesures du pH montre qu'il varie très peu quand on dilue la solution dix fois environs (pH 7,0 - pH 7,2).

C o b a l t i - d i a m m o n i o - d i o x a l a t e
d' a m m o n i u m.

Ce composé n'avait jamais été étudié spectrophotométriquement dans l'ultraviolet. Dans un travail récent (6) en étudiant ce composé dans le visible nous avons trouvé qu'il se place spectrophotométriquement entre le chlorure de cobalti - oxalato-tétrammine et le cobalti- trioxalate de potassium. Le spectre de cobalti - diammonio-dioxalate d'ammonium dans l'ultraviolet est identique à ceux des complexes étudiés plus haut avec un décalage vers le rouge. La bande B se trouve vers $\lambda 389$ et deux contreforts se placent vers $\lambda 262 (c_1)$ et $282 \lambda (c_2)$ (fig. 7.).

Tout ce que nous avons dit relativement à la loi de Beer des complexes étudiés plus haut est valable aussi pour le cobalti-diammonio - dioxalate d'ammonium. (pH varie de 7,1 à 7,3).

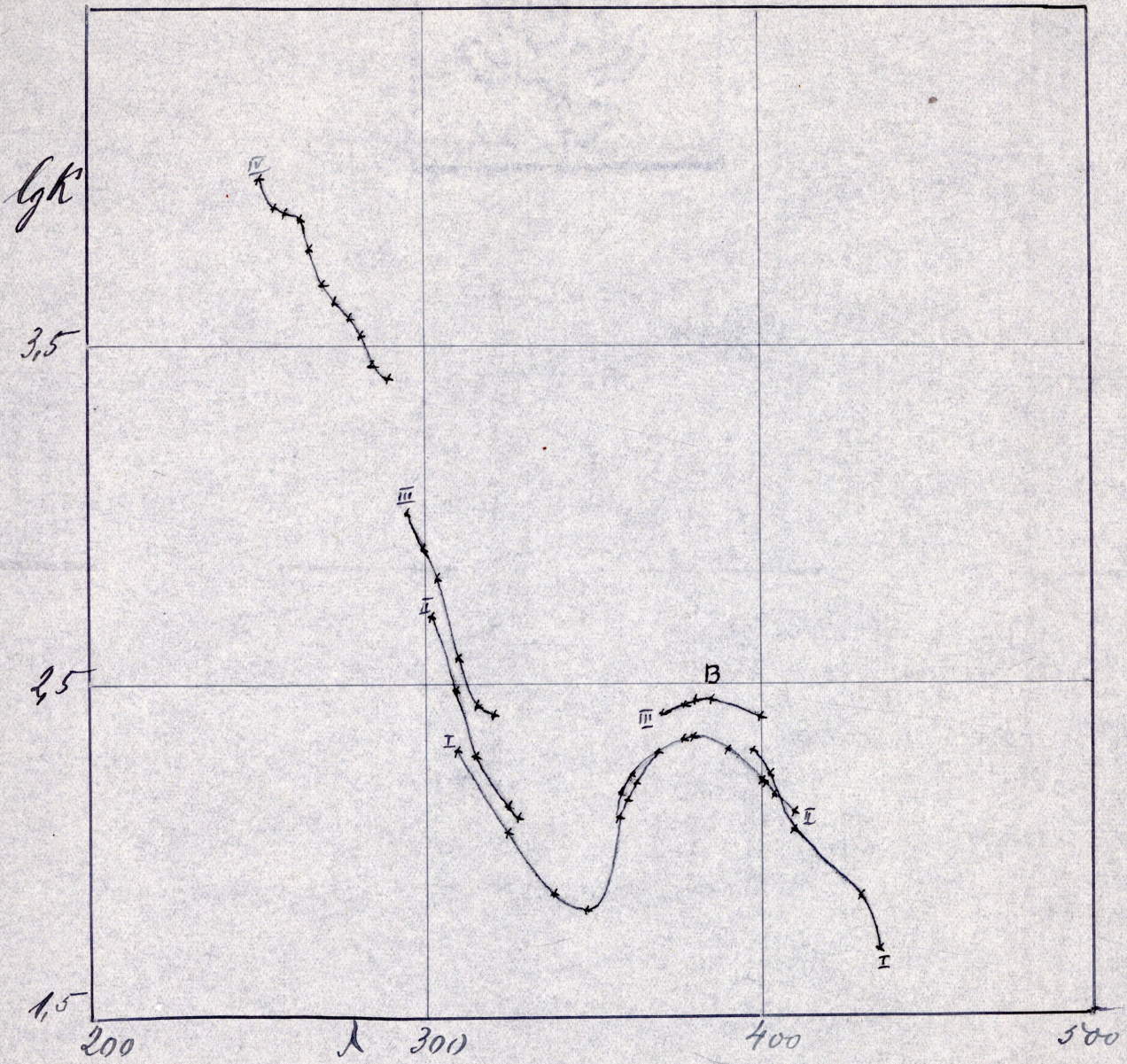


Fig. 7.- Cobalti-diammonio-dioxalate d'ammonium, Colog. I/I_0 de 0,25 à 1,0.

$$\begin{aligned}
 \text{I} &= \frac{M}{200}; & \text{III} &= \frac{M}{1000}; \\
 \text{II} &= \frac{M}{5000}; & \text{IV} &= \frac{M}{10.000}
 \end{aligned}$$

C o b a l t i - t r i o x a l a t e d e p o t a s s i u m .

Ce composé est le terme supérieur de la série des complexes oxaliques du cobalt, dérivé de l'ion cobalti-hexammonié dans lequel six molécules d'ammoniac ont été remplacés par trois groupements oxaliques. On trouve des renseignements spectrophotométrique, sur ce complexe dans le mémoire de L i f s c h i t z et R o s e n b o h m (5). En examinant les spectres d'absorption ultraviolette du cobalti - trioxalate de potassium, on observe une bande d'absorption (B) vers $\lambda 420$ et trois contreforts vers $\lambda 260$ (c_1), $\lambda 280$ (c_2) et $\lambda 390$ (b_1). De la deuxième bande (C) se trouvant aux $\lambda 220 - 250$ environ (fig. 8) on en voit seulement la moitié.

En sachant que le cobalt - trioxalate de potassium se décompose à la lumière ultraviolette (14) nous avons fait deux spectres (à la concentration $\frac{M}{200}$) en commençant une fois avec le diafr~~age~~ de la lentille du collimateur ayant la valeur $I/I_0 = 1$ en descendant jusqu'à $I/I_0 = 0,25$ et l'autre fois enversement. Cette façon d'opérer a permis de constater que les spectres d'absorption ainsi obtenus ne sont pas superposables (\bar{I} et \bar{I}^a). Ce décalage provient de la décomposition du cobalti - trioxalate de potassium.

Il convient de remarquer que la vérification de la loi de B e e r devient ici plus difficile, parce que dans ces écartements entrent encore les facteurs de décomposition

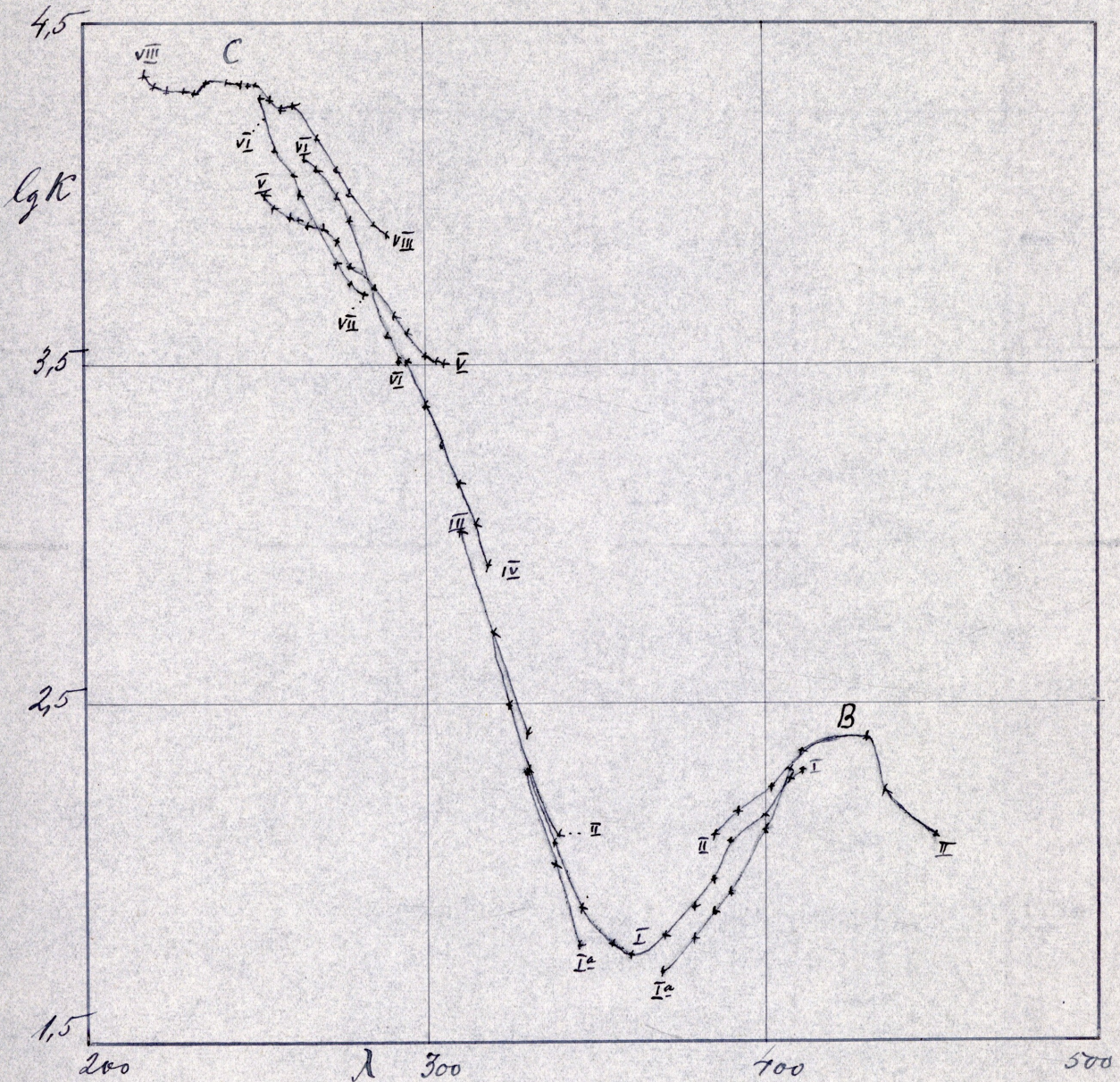


Fig. 8.- Cobalti-trioxalate de potassium
Colog. I/I_0 de 0,25 a 1,0 (excepté Ia ... de 0,10 à 0,70).

$$I = \frac{M}{200};$$

$$III = \frac{M}{1000}$$

$$VI = \frac{M}{13.000}$$

$$Ia = \frac{M}{200}$$

$$IV = \frac{M}{4000}$$

$$VII = \frac{M}{20.000}$$

$$II = \frac{M}{500};$$

$$V = \frac{M}{10.000};$$

$$VIII = \frac{M}{30.000}$$

chimique.

Les mesures du pH ont montré qu'il ne varie pas beaucoup (de pH 6,9 a pH 7,3).

B r o m u r e d e c o b a l t i - o x a l a t o -
p e n t a m m i n e .

Du point de vue de la structure, ce composé présente un intérêt particulier. C'est un complexe dans lequel la coordination du cobalt dépasse six.

L'ion complexe pentammonié disposant seulement d'une position pour un groupement monovalent est occupé par un groupement oxalique bivalent. On suppose que seulement la moitié de groupement oxalique est à l'intérieur du complexe, mais les réactions analytiques montrent que l'ion oxalique est complètement dissimulé aux réactifs habituels.

Ceci nous a amene a etudier spectro-photométriquement l'ion cobalti - oxalato - pentammonié au point vue de sa position dans la série des complexes oxaliques du cobalt.

Comme nous montre la figure 9, ^{et 9^a} le spectre de bromure de cobalti-oxalato - pentammine se présente comme formé d'une grande bande progressive allant depuis $\lambda 400$ jusqu'à l'ultraviolet utilisable ($\lambda 210$), décomposable en une série de contreforts succesifs. Ils sont les suivants : $\alpha \dots \lambda 355$, $\beta \dots \lambda 308$, $\gamma \dots \lambda 292$, $\delta \dots \lambda 280$, $\varepsilon \dots \lambda 260$, $\zeta \dots \lambda 236$, $\eta \dots \lambda 231$, $\theta \dots \lambda 228$. La structure générale des spectres d'absorption

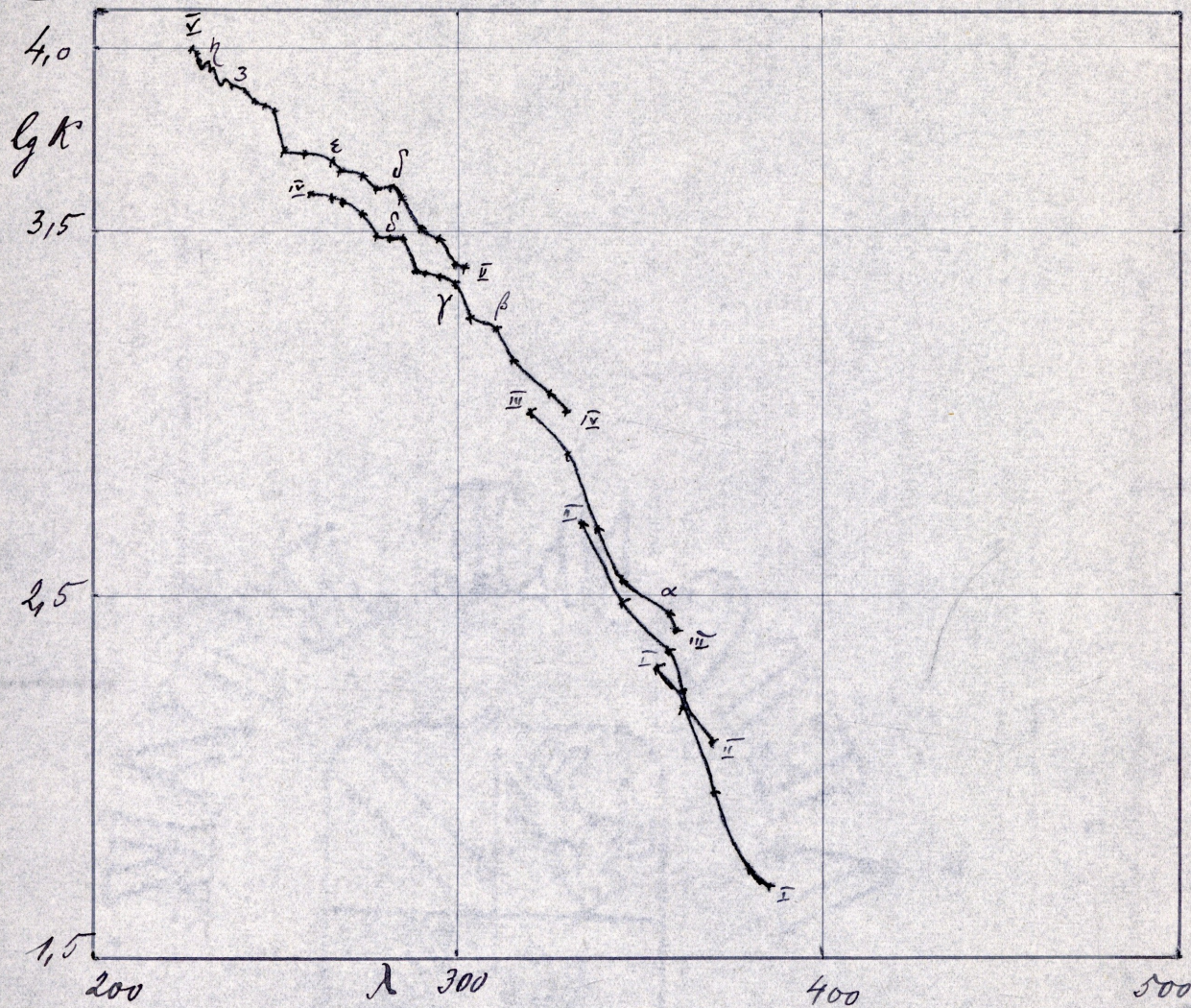


Fig. 9. - Bromure de cobalti - oxalato - tétrammine .

Colog. I/I_0 de 0,25 à 1,0 .

$$I = \frac{M}{200} ;$$

$$III = \frac{M}{1000} ;$$

$$II = \frac{M}{500} ;$$

$$IV = \frac{M}{4000} .$$

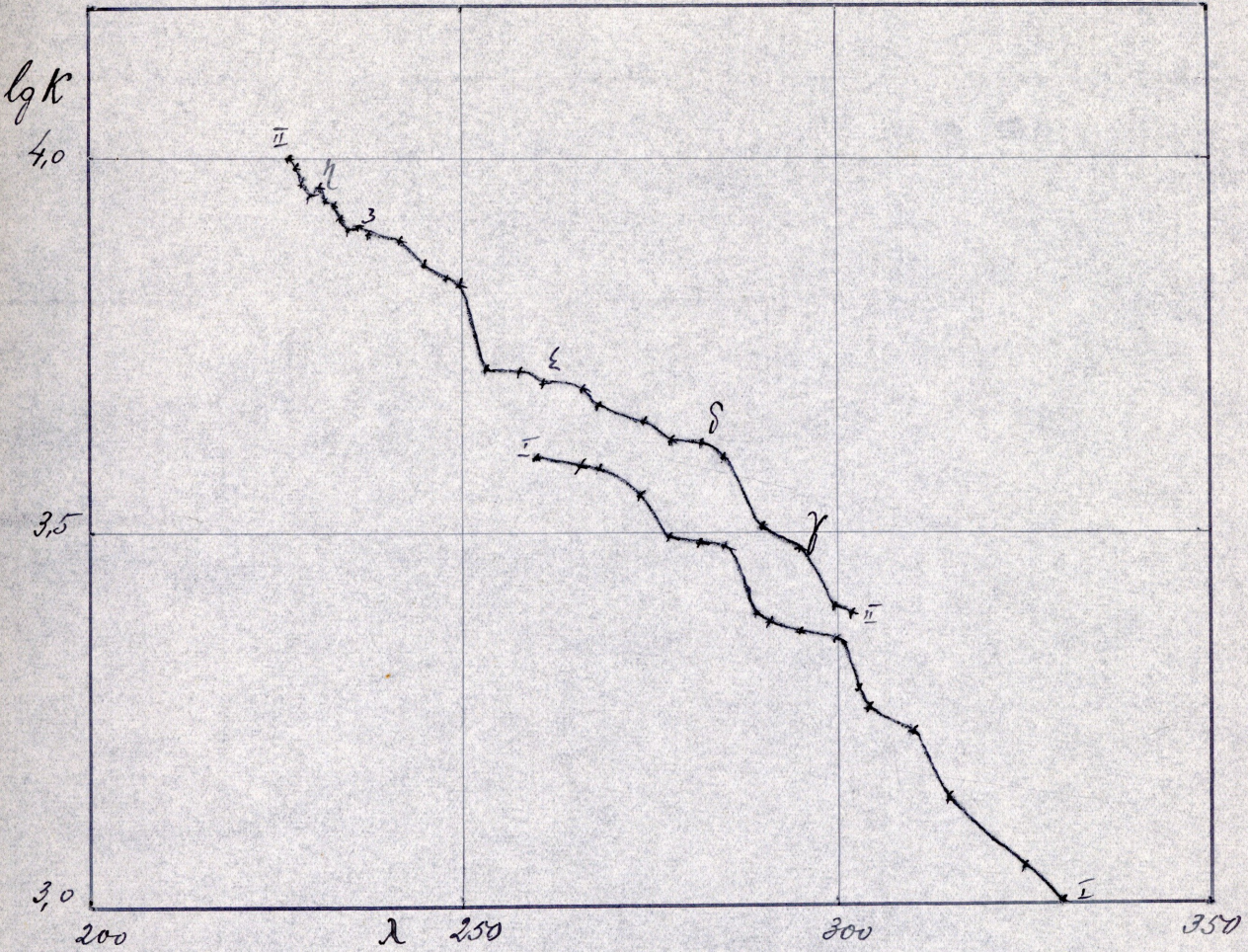


Fig. 9a.- Bromure de cobalti - oxalato - tétrammine.

$$I = \frac{M}{4000} ;$$

$$II = \frac{M}{10.000} ;$$

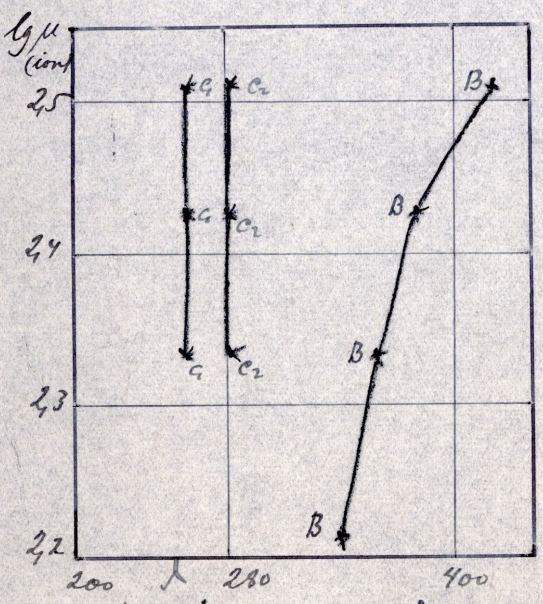


Fig. 10. - $\mu = f(\lambda)$.

de ce complexe ne ressemble à aucun de ces quatre spectres des complexes étudiés plus haut. En comparant le spectre du bromure de cobalti - oxalato - pentammine au spectre de l'acide oxalique, on trouve des bandes d'absorption communes; telles sont les bandes aux environs de : $\lambda 280$ (δ) et $\lambda 260$ (ε). Le pH (7,3) reste constant pour toutes les dilutions, mais malgré tout la loi de Beer se trouve en défaut.

Résumé et conclusions.

Comme nous l'a montré l'étude des spectres d'absorption des solutions des complexes indiqués dans ce mémoire, la loi de Beer n'est pas rigoureusement valable dans la région ^{utilisée} du spectre ultraviolet. Ces écarts ne peuvent pas être attribués aux changements du pH des solutions parce qu'il ne varie pas beaucoup en diluant. La seule explication peut être donnée par le phénomène de la dissociation ~~et~~ de la solution en ions différents. (Le tableau II montre que le maximum de la bande B se déplace vers le rouge. En utilisant la loi de Vles $\mu = f(\lambda)$, applicable pour les composés organiques, on voit (fig 10) qu'elle n'est pas valable pour toute la série des complexes minéraux.

Pour les complexes contenant l'ammoniac, elle donne une droite, mais le cobalti - trioxalate de potassium ne se

trouve déjà plus sur cette droite.

Dans cette loi μ correspond au logarithme du poids moléculaire. On doit obtenir une droite en fonction du λ . Dans le cas actuel nous n'avons pas pris le logarithme du poids moléculaire, mais celui de l'ion complexe absorbant parce que les ions simples n'absorbent pas la lumière ultraviolette.

Le tableau II donne encore quelques renseignements sur les bandes d'absorptions de l'acide oxalique. En comparant les bandes d'absorption de l'acide oxalique données dans le tableau IV avec ~~ceux~~^{celles} des complexes oxaliques, on constate qu'il y a des bandes (contreforts) communes vers $\lambda 260 (c_1)$ et $\lambda 282 (c_2)$. Les autres contreforts de ~~ceux~~ complexes ont des longueurs d'onde plus élevées que l'acide oxalique, et c'est pourquoi ils appartiennent probablement au cobalt. ~~Co~~

(5)

Comme nous avons indiqué plus haut, le spectre du bromure de cobalti - oxalato - pentammine prend une position extraordinaire dans la série des complexes oxaliques. Des contreforts du spectre d'absorption de ce complexe donnés dans le tableau III sont extrêmement intéressants à remarquer ceux, qui se trouvent vers $\lambda 260 (\epsilon)$ et $\lambda 280 (\delta)$, parce qu'ils correspondent aux bandes d'absorption de l'acide oxalique. Les autres contreforts n'ont qu'un intérêt secondaire.

T a b l e a u II.

| Substance. | pH | en λ | | | | | Log. d'ion |
|---|---------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| | | B | b ₁ | b ₂ | c ₁ | c ₂ | |
| /Co(NH ³) ₆ /Cl ³ | 7,2-7,5 | 340 | 305 | - | - | - | 2,21 |
| /Co(NH ³) ₄ C ² O ⁴ /Cl | 7,0-7,2 | 360 | | 380 | 260 | 285 | 2,33 |
| /Co(NH ³) ₂ (C ² O ⁴) ₂ /NH ⁴ | 7,3 | 380 | | 400 | 260 | 280 | 2,43 |
| /Co(C ² O ⁴) ₃ /K ³ | 6,9-7,3 | 420 | 390 | | 260 | 282 | 2,51 |

T a b l e a u III.

| | en λ | | | | | | | |
|--|--------------|-----|----------|------------|------------|------------|--------|----------|
| | α | B | γ | δ | ϵ | ζ | η | θ |
| /Co(NH ³) ₅ C ² O ⁴ /Br | 355 | 308 | 292 | <u>280</u> | <u>260</u> | <u>236</u> | 231 | 228 |

T a b l e a u IV. +)

| | | en λ | | | | | |
|--|--------|--------------|------|------|------|------|------|
| C ² O ⁴ H ² | - 230, | 255, | 260, | 275, | 284, | 298, | 320. |

Les recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de M le Professeur V l è s , à la Faculté des Sciences de Strasbourg. Les composés pour cette étude ont été pré-

+)

D'après les données de F. V l è s (8).



parés au laboratoire de M. le Professeur U r b a i n, à la
Faculté des Sciences de Paris.

Je tiens à exprimer ici à M. le Professeur V l è s
mes remerciements de l'aide aimable et des conseils qu'il m'a
prodigués.



Bibliographie.

- 1) Photochimie, 1919, pp. 95 - 96
- 2) Comptes rendus, t. CLVII, 1913, p. 593.
- 3) Zeitschrift f. physik. Chemie, t. LXXXII, 1913, pp 361-78.
- 4) Journ. of the College of Science, Imp. Univ. Tokyo, vol. 37, art. 2, (1915).
- 5) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr., Photophys., und Photochemie. t. XIX, pp. 198 - 214.
- 6) J. Kranig. Thèse de doctorat de Université de Paris, 1928.
- 7) Archives de physique biologique, Août 1928, IV, Nr.3, p.221.
- 8) F. Vlès, et M. Gex, Archives de physique biologique, avril 1926, V, Nr.1, page 62.
- 9) Bull. Soc. Chim. /3/ t. XXV, 1901, p. 1022.
- 10) Zeitschr. für anorg. Chemie, t. XI, 1896, p. 429.
- 11). Ibid, t. CXXIV, 1922, pp 1 - 24.
- 12) Ibid., t. XI, 1896, p. 1.
- 13) J ø r g e n s o n, Z. f. anorg. Chemie 11, 1896, p. 425
- 14) V r a n e k, Zeitschr. f. Elektrochem. XXVIII, 1918; pp. 326 - 51.
- 15) J a e g e r et B e r g e r, Konink Akad. von Wetensch. Amsterdam Visk en Natk Alf. XXIX, 1929, pp. 18 -28.

Tartu, 23 aprill 1929.



Matemaatika - loodusteaduskonna
Kogule

Kra dr. Jaan Kranig; habilitatsiooni arjus.

Kra Jaan Kranig on omandanud Pariisi Ülikoolis dr. ès sc. physiques astme oma tööga: „Contribution à l'étude des complexes oxaliques et carboniques du cobalt trivalent“. Töö vastab nii sisult kui ka ulatuselt meie doktori Lööde nõuetele. Arvestades veel seda, et Kra J. Kranig meie ülikooli magistri astme on omandanud, ~~Teles~~ ^{üks} ~~te~~ tema dr. ès phys. astet meie dr. phil. nat. astme väärtiseks tunnustada.

Mis puutub ~~meie~~ Kra J. Kranig; poolt esitatud habilitatsiooni teise: „Sur les spectres d'absorption ultraviolette des solutions aqueuses des complexes oxaliques du cobalt trivalent“ mis on see läbi viidud Strassburgi ülikooli prof. Vlès; laboratooriumis. Strassburgi Ülikoolis. Selles töös saab autor esitada ühesandeks selgust muretseda

1) Reeri seaduse maksimuse kohta mõningate kobalt-komplekside lahustes puhtul, 2) vaadelda absorptsiooni spektrot kui pH

