

## Études spectroscopiques des complexes métalliques du diphénylthiocarbazone. I<sup>(1)</sup>.

Par Taku UÉMURA et Seinosuke MIYAKAWA.

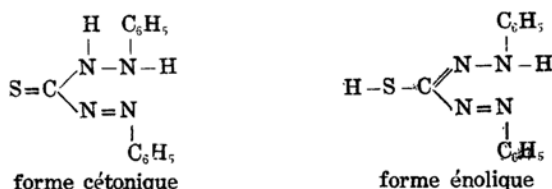
(Reçu le 19 janvier, 1949.)

**Introduction.** Le diphénylthiocarbazone (dithizone) donne plusieurs complexes intermoléculaires métalliques qui sont généralement solubles dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone en donnant des solutions colorées foncées. On peut donc utiliser cette réaction à l'analyse qualitative et quantitative<sup>(2)</sup>. H. Fischer<sup>(2)</sup> a déjà avancé une proposition sur l'existence de deux tautomères pour ces complexes, parce que le dithizone montre deux sortes de constitutions: soit cétonique, soit énolique, qui alternent comme ci-dessous

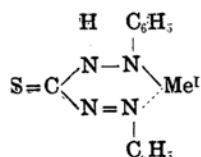
---

(1) Exposé fait lors de la 1<sup>ère</sup> Séance annuelle de la Société chimique du Japon, le 4 avril, 1948.

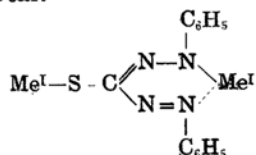
(2) H. Fisher, *Z. angew. Chem.*, **47** (1934), 685.



Le composé cétonique stabilisé dans la solution acide ou neutre, prend la forme de



tandis que le composé énolique qui est stable dans la solution alcaline prend la constitution de laquelle deux atomes d'hydrogène peuvent être substitués par le même métal.



Plusieurs études sur la microanalyse des métaux en utilisant le dithizone<sup>(3)</sup>, ont été déjà faites, mais les recherches spectrochimiques sur les complexes du dithizone n'étaient analytiquement poursuivies que dans la région visible<sup>(4)</sup>. Nous avons quantitativement mesuré les spectres d'absorption du dithizone et certains de ses complexes dans la région visible et ultraviolette.

**Procédé expérimental.** Comme le dithizone est très oxydable et qu'on peut l'obtenir au marché et qu'il est presque toujours trouvé dans ses produits oxydés, il est nécessaire de le purifier et en préparer la solution type. On dissout d'abord 20 mg. du dithizone dans 100 c.c. du tétrachlorure de carbone, puis on filtre la solution, puis on ajoute 100 c.c. d'ammoniaque de 0,2 normal et remue ce mélange. En séparant la couche du dissolvant, on y ajoute à nouveau 100 c.c. du tétrachlorure de carbone, et on acidifie le mélange par l'acide chlorhydrique. A ce moment, le dithizone se transmet de la couche aqueuse à celle du tétrachlorure de carbone. Cette solution est séparée et lavée plusieurs fois par l'eau, puis passée au filtre en papier sec pour la conserver à l'abri de la lumière. Pour déterminer la concentration du dithizone, on titre 0,01 normal de la solution d'argent nitrate par la solution du dithizone. La solution dont la concentration a été déterminée est utilisée pour mesurer ses spectres d'absorption en la diluant convenablement. L'eau, le tétrachlorure de carbone, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique qui sont employés pour ces expériences, sont deux fois distillés

(3) Voir les bibliographies qui se trouvent dans "Organic Reagents in Inorganic Analysis", par I. Mellan (1941), p. 96.

(4) H. A. Liebhafsky et E. H. Winslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937), 1966; H. Fischer et W. Weyle, *Wiss. Veröff. Siemens-Werk*, 14, II (1935), 41.

pour éviter toutes impuretés qui pourraient être des causes d'erreur. Dans ces présentes études, les concentrations du dithizone et des complexes dans le tétrachlorure de carbone ou dans l'ammoniaque restent entre  $2 \times 10^{-5}$  et  $4 \times 10^{-5}$  mol/l. Nous nous sommes servis du spectrographe en quartz "type E 2" construit par Hilger et du spectrophotomètre Spekker construit par Shimazu pour la région ultraviolette. Le spectrophotomètre Nutting construit par Hilger a aussi été utilisé pour la région

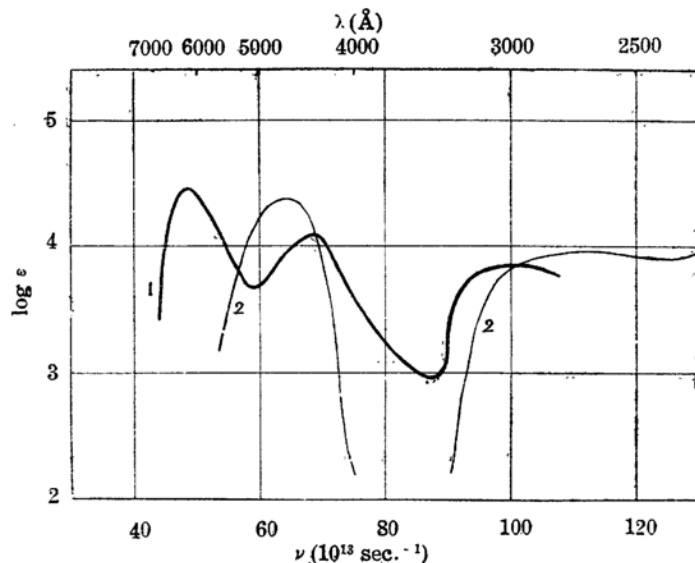


Fig. 1. Absorption du dithizone.

1. Forme cétonique (solution du tétrachlorure de carbone).
2. Forme énolique (solution ammoniacale de 0.2 normal).

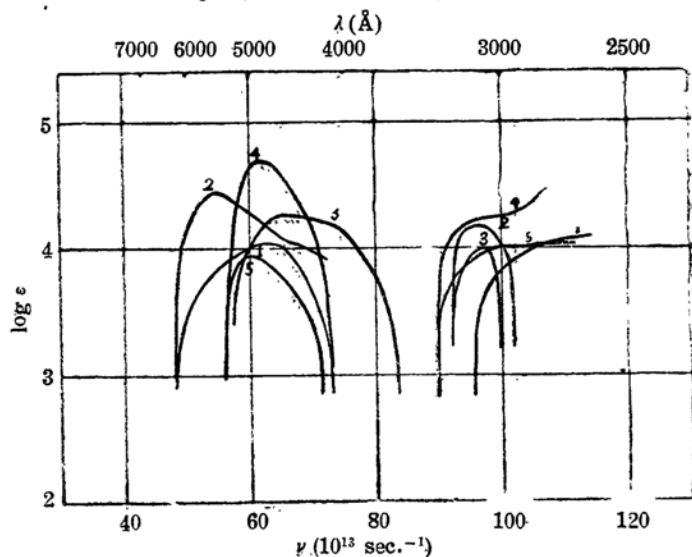


Fig. 2. Absorption des complexes.

1. AgD, 2. CuD<sub>2</sub>, 3. CuD, 4. HgD<sub>2</sub>, 5. HgD.  
(solution du tétrachlorure de carbone).

visible. Les résultats sont indiqués dans la table suivante et par les figures 1, 2 et 3.

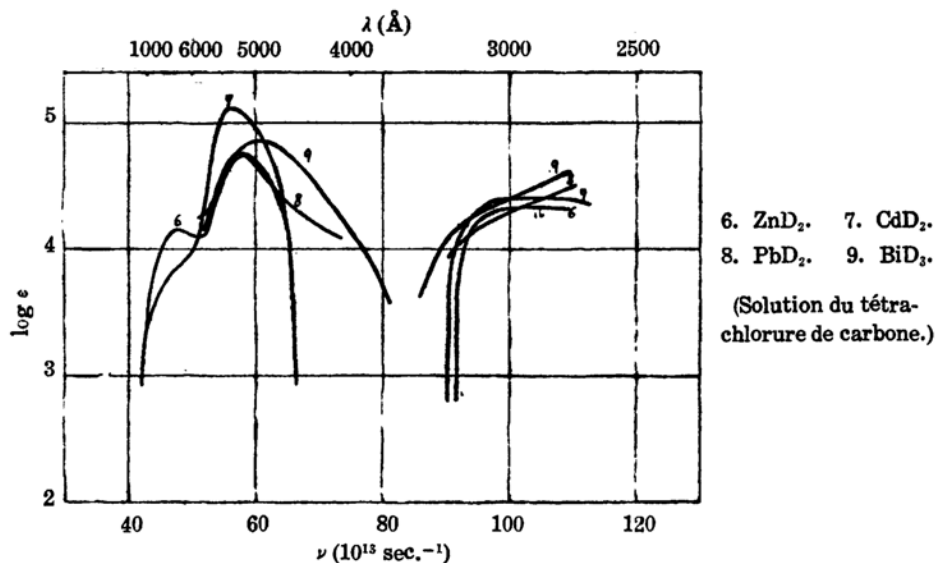


Fig. 3. Absorption des complexes.

Table. Absorption lumineuse par le dithizone et ses complexes métalliques.

$\epsilon$  = valeurs des coefficients d'absorption moléculaire.

D = dithizone.  $\lambda$  = longueur d'onde.  $\nu$  = fréquence.

Formes des composés	$\lambda$	$\nu$	$\epsilon$
D (cétonique)	620 m $\mu$	51,0 · 10 <sup>-13</sup> sec. <sup>-1</sup>	3,05 · 10 <sup>-4</sup>
	440	68,1	1,26
	300	100	0,71
D (énolique)	465	64,5	2,4
	265	113,0	0,96
AgD	480	62,5	1,18
CuD <sub>2</sub>	555	54,0	2,84
	310	96,7	1,52
CuD	455	65,9	0,92
	308	97,3	0,50
HgD <sub>2</sub>	483	62,0	5,32
	310	96,7	1,66
HgD	500	60,0	0,95
	300	100,0	1,00
ZnD <sub>2</sub>	635	47,2	1,52
	520	57,6	5,76
	280	107,0	2,10
CdD <sub>2</sub>	540	55,5	12,20
	285	105,5	2,52
PbD <sub>2</sub>	522	57,5	5,64
BiD <sub>3</sub>	490	61,2	7,17

**Spectres d'absorption.** (A) *Dithizone*. Le dithizone de la forme cétonique dissous dans le tétrachlorure de carbone donne trois bandes d'absorption dont les longueurs d'onde sont respectivement chaque pouvoir absorbant maximum aux  $620\text{ m}\mu$ ,  $440\text{ m}\mu$  et  $300\text{ m}\mu$ . Nous les appelons la première, deuxième et troisième bande d'absorption d'après la longueur d'onde. La forme énolique du dithizone peut être obtenue en ajoutant 0,2 normal d'ammoniaque au même volume de sa solution du tétrachlorure de carbone et en remuant ces mélanges. Le dithizone se transmet complètement à la couche aqueuse par ce traitement et se change en forme énolique. Dans ce cas, pour mesurer l'absorption lumineuse, on met 0,2 normal d'ammoniaque dans le contenant du dissolvant pour compenser l'absorption du dissolvant. La forme énolique donne une bande claire à  $465\text{ m}\mu$  dans la région visible, et une bande vague à  $265\text{ m}\mu$  environ dans la région ultraviolette.

(B) *Complexes métalliques du dithizone*. Suivant H. Fischer<sup>(2)</sup> nous avons préparé les solutions de certains complexes dissous dans le tétrachlorure de carbone par les réactions entre le dithizone en solution du tétrachlorure de carbone et des sels métalliques en solution aqueuse.

(1)  $\text{AgD}$ : Ce sel peut être obtenu comme la forme cétonique de sa solution acide. Sa solution du tétrachlorure de carbone est jaune, et montre une bande d'absorption à  $480\text{ m}\mu$ , perdant la première et la deuxième bande de la forme cétonique du dithizone. Son absorption est semblable à celle donnée par la forme cétonique du dithizone lui-même dans la région ultraviolette, mais nous ne sommes pas capables de mesurer la longueur d'onde du côté plus court, parce qu'elle est couverte par l'absorption du tétrachlorure de carbone lui-même.

(2)  $\text{CuD}_2$ : La solution du tétrachlorure de carbone de la forme cétonique a été préparée de la solution acide du sel cuivrique en montrant la couleur violette et une bande à  $555\text{ m}\mu$ . Elle présente encore une bande distincte à  $310\text{ m}\mu$  qui est correspondante à la troisième bande de la forme cétonique du dithizone.

(3)  $\text{CuD}$ : La forme énolique obtenue de la solution aqueuse neutre du sel cuivrique et la solution du tétrachlorure de carbone est brune. Cette solution présente deux bandes d'absorption à  $455\text{ m}\mu$  et  $308\text{ m}\mu$ . La première est plus hypsochromique que celle de  $\text{CuD}_2$ . La raison de ce phénomène nous semble être dans la constitution du radical thiocarbonyle  $\text{S} = \text{C} <$  qui devrait peut-être changer en  $-\text{S}-\text{C} \lessgtr$ .

(4)  $\text{HgD}_2$ : La solution acide du sel mercurique où se trouve comme la forme cétonique est jaune-orange, et montre une bande à  $483\text{ m}\mu$  dans la région visible et une autre à  $310\text{ m}\mu$  environ dans la région ultraviolette.

(5)  $\text{HgD}$ : C'est la forme énolique préparée de la solution neutre qui donne la couleur rouge et le pouvoir absorbant maximum à  $500\text{ m}\mu$ .

La position de cette bande est influencée et plus bathochromique que celle de  $\text{HgD}_2$ , mais l'absorption ultraviolette est semblable à celle de  $\text{HgD}_2$ .

(6)  $\text{ZnD}_2$ : La forme cétonique peut être obtenue de la solution acide. La couleur de cette solution est rouge-violette et donne deux bandes dans la région visible qui présentent respectivement leur maxima à  $635 \text{ m}\mu$  et  $520 \text{ m}\mu$ . La première bande coïncide à la position de celle de la forme cétonique du dithizone. On ne peut pas exactement juger si ce résultat est dû à l'absorption du dithizone lui-même donnée par la décomposition du complexe ou dû à une nouvelle absorption spécialement produite.

(7)  $\text{CdD}_2$ : La solution faiblement alcalisée de ce composé donne sa forme cétonique. Cette solution est rouge et montre une bande ayant le pouvoir fortement absorbant. Cette bande se trouve à  $540 \text{ m}\mu$ , mais elle n'est pas distincte comme celle présentée par  $\text{ZnD}_2$ .

(8)  $\text{PbD}_2$ : La solution rouge de la forme cétonique montre une bande à  $552 \text{ m}\mu$ . On ne pouvait trouver nulle absorption maximum jusqu'à  $270 \text{ m}\mu$  dans la région ultraviolette, et c'est encore difficile de la mesurer dans cette région par la bande d'absorption du dissolvant tétrachlorure de carbone.

(9)  $\text{BiD}_3$ : La forme cétonique orange qui possède trois molécules du dithizone peut être obtenue de la solution neutre. Cette solution donne une bande large à  $490 \text{ m}\mu$  dans la région visible. On ne peut cependant trouver l'absorption maximum dans le domaine ultraviolet comme dans le cas de  $\text{PbD}_2$ .

### Résumé.

(1) Nous avons mesuré les absorptions lumineuses en région visible et ultraviolette du dithizone et ses complexes métalliques ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  et  $\text{Bi}$ ) dans leurs solutions du tétrachlorure de carbone.

(2) Les bandes d'adsorption de ces complexes métalliques donnent généralement deux bandes en région visible et ultraviolette. La première en région visible change sa position du pouvoir absorbant maximum suivant la sorte de métaux combinés, mais la longueur d'onde d'absorption du pouvoir maximum de la deuxième bande est à peu près invariable et grossièrement coïncide à celle du dithizone, lors même que les métaux combinés changent.

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

---