

Études spectrochimiques des matières colorantes complexes. I. Sur les complexes métalliques d'*o,o'*-dioxazobenzène.

Par Taku UÉMURA et Yasuo INAMURA.

(Reçu le 12 septembre 1938.)

Introduction. En 1913 R. Bohn a trouvé un composé chromique de matière colorante azoïque qui est soluble dans l'eau. C'est l'origine des colorants complexes qui jouent aujourd'hui un rôle important à la teinture de laine. Pendant la grande guerre, les compagnies Ciba (suisse) et I.G. (allemand) ont réussi à fabriquer ces composés et une autre série des nouvelles matières colorantes, donnés par la marque "néolane" par la première et "palatinecht" par la seconde. Beaucoup de brevets sont déjà exposés depuis 1913, mais peu de recherches scientifiques ont été publiées sur ces corps complexes. Quant aux produits insolubles dans l'eau, c'est-à-dire les laques métalliques de ces colorants azoïques, on a plusieurs comptes rendus exposés. A. Werner⁽¹⁾ a déjà discuté sur la constitution chimique de ces composés. G. T. Morgan et J. D. M. Smith⁽²⁾ ont constaté que les corps oxymonoazoïques devaient avoir un "chelate group" en traitant Eriochrome red B, Palatine chrome black 6B et Diamond black PV avec le sel cobaltique roséo. M. Elkins et L. Hunter⁽³⁾ ont réussi à préparer quelques dérivés métalliques des corps *o*-oxyazoïques, et ils ont encore montré les constitutions de leurs substances obtenues. Les com-

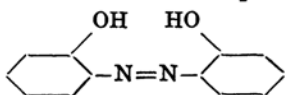
(1) A. Werner, *Ber.*, **41** (1908), 1062.

(2) G. T. Morgan et J. D. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 1731.

(3) M. Elkins et L. Hunter, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1598.

binisations de cuivre ont été récemment formées par H. D. K. Drew et J. K. Landquist⁽⁴⁾ qui ne donnent que des laques dans leur publication. F. A. Mason⁽⁵⁾ a seul proposé une hypothèse sur la solubilité de "néolane", mais cela manque des preuves positives.

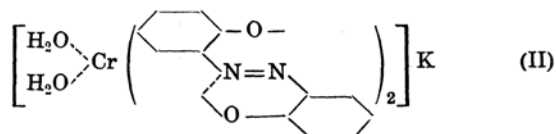
On sait que les matières colorantes de ce genre sont des dérivés d'*o,o'*-dioxyazoïque ou ceux d'acide *o*-oxycarbonique et qu'on en conduit des combinaisons métalliques par les sels de chrome, cuivre, cobalt ou nickel. Nous avons tenté, dans le présent travail, de préciser les structures chimiques des produits métalliques d'*o,o'*-dioxyazobenzène

 ou $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (I), et de discuter sur la relation entre leur solubilité dans l'eau et leur constitution en profitant de leurs propriétés. Car, les sels métalliques actuellement étudiés seraient comparativement simples parmi les pareils colorants complexes.

Composés étudiés et leur constitution chimique. D'après la méthode indiquée qu'on trouve dans les brevets au début, nous avons traité l'*o,o'*-dioxyazobenzène avec l'hydroxyde de chrome en solution fortement alcaline. Dans ce cas, cependant, nous avons seulement reconnu le changement de couleur de cette substance organique, mais pas réussi à isoler un cristal pur. Nous avons donc employé le bichromate de potassium et l'acide lactique, et obtenu une poudre noire qui est certainement une vraie combinaison métallique. Enfin, puisque nous avons trouvé que le sesquichlorure de chrome est stable pour l'alcali en se décomposant très lentement, nous avons fait réagir ce sel chromique avec l'*o,o'*-dioxyazobenzène en solution d'hydroxyde de potassium et obtenu un cristal après la recristallisation par l'alcool. Ce produit préparé se dissout dans l'eau ou l'alcool, et en le faisant dissoudre dans la solution faiblement acide, on peut l'extraire de l'éther. Dans l'acide concentré, cela devient insoluble et se décompose en ses composants, mais il est très stable dans le milieu alcalin. On ne peut montrer une réaction du chrome qui doit être dans l'ion complexe. D'après notre analyse chimique, nous sommes capables d'assigner que le rapport de la matière colorante au chrome est 2:1. Si on peut admettre que l'*o,o'*-dioxyazobenzène a une structure plane jointe par le "chelaté ring", les six coordinations sont très probables pour appliquer au cas actuel, et ce ne serait pas téméraire de donner la formule suivante pour le cristal obtenu.

(4) H. D. K. Drew et J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 292.

(5) F. A. Mason, *J. Soc. Dyers Colourists*, **48** (1932), 293.

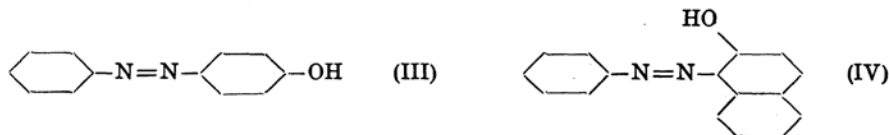


L'existence du chrome a été constatée par l'analyse qualitative et l'électrophorèse nous a montré le signe négatif de cet ion complexe. Si les deux molécules d'eau contenues dans le noyau complexe occupent deux positions en cis, on pourrait les dédoubler en deux isomères optiques que nous n'avons pu obtenir jusqu'au présent. C'est pourquoi nous pouvons supposer que notre nouveau composé renferme les deux molécules d'eau occupées en position en trans dans le radical complexe. Nous pouvons encore reconnaître les autres composés dont le rapport entre le colorant et le métal est 1:1 ou 1:3. Les complexes hydroxo ou polynucléaires sont aussi probablement existants, et nous avons l'intention de les étudier et de les exposer dans nos prochains mémoires.

Outre le sel chromique que nous venons d'expliquer, nous avons aussi réussi à préparer deux autres complexes métalliques, celui de cobalt et de nickel. Pour synthétiser le sel cobaltique trivalent, le complexe purpuréo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ a été utilisé envers le composé azoïque. Le composé cobaltique ainsi préparé est plus stable que celui de chrome contre l'acide, c'est-à-dire il ne se décompose pas dans la solution du pH bas si l'on ne l'échauffe. La couleur de sa solution est généralement rouge.

Notre sel de nickel a été formé en employant l'acétate de nickel. Ce nouveau corps se décompose dans la solution acide très peu et sa solution est rouge-orangeâtre. Comme le nickel est bivalent dans le noyau complexe où les nombres de coordination sont six, le sel formé se présente un ion complexe bivalent et deux atomes de potassium doivent être dans la molécule. L'analyse chimique et la mesure de la conductibilité électrique nous donnent les confirmations pour cette présomption.

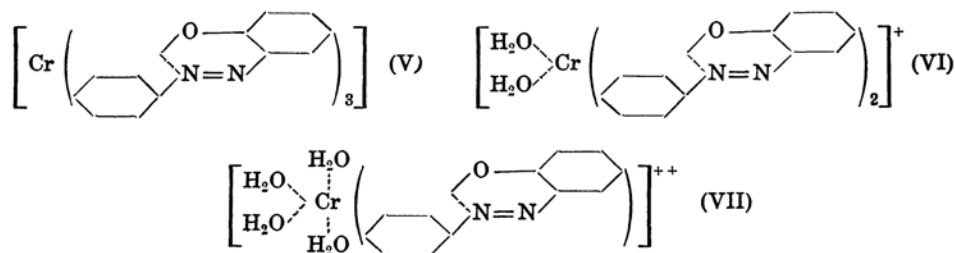
Nous avons fait réagir les deux substances organiques suivantes sous la condition semblable,



avec le chlorure de chrome, mais elles restaient invariables. On peut probablement dire que la "chelation" n'est pas formée avec le radical *p*-OH, car le résultat expérimental était négatif, c'est-à-dire le corps III n'a pas été métallisé. Quoiqu'il y ait un radical OH à la position ortho

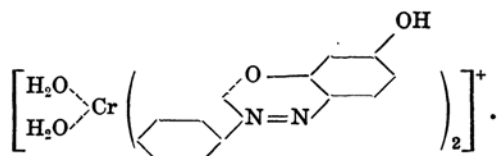
comme le composé IV, il n'est pas suffisant d'obtenir un produit qui est soluble dans l'eau.

Les sels formés par la substance azoïque *o*-OH donneront les ions complexes suivants.

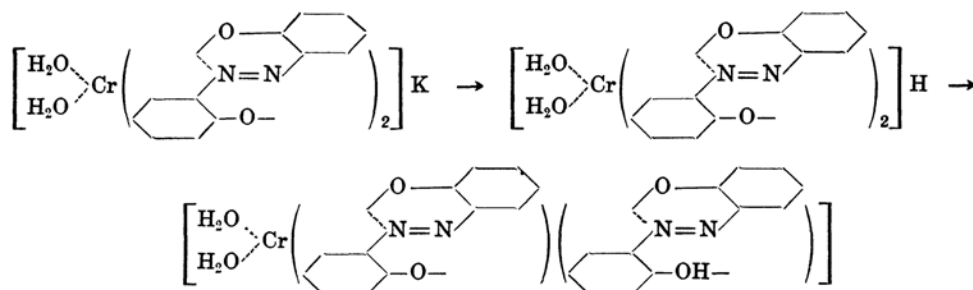


Le nouveau complexe chromique de potassium que nous avons réussi à préparer du colorant d'*o,o'*-dioxyazobenzène ne contient pas de groupement sulfonique, et il est cependant soluble dans l'eau, ce qui est une chose intéressante à étudier. Nous n'avons pas essayé de synthétiser des sels de sodium, mais nous croyons qu'il n'y aurait pas de grandes différences de ceux de potassium. On pourrait donc dire que le groupement sulfonique ne joue peut-être pas un grand rôle pour la solubilité dans l'eau des complexes azoïques. Pour former des complexes solubles, c'est important d'avoir deux radicaux OH. Il faut, cependant, encore procurer une raison qu'on a besoin de ces groupements OH qui occupent deux positions ortho et ortho' vis-à-vis de radical --N=N-- . C'est ainsi que nous avons choisi le composé $\text{C}_6\text{H}_4\text{--N=N--C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{--OH}$ (VIII) pour le faire métalliser.

Mais, ce corps VIII n'a pas donné l'action attendue avec des réactifs déjà employés. Toutes ces expériences nous conduisent à admettre que le groupement *p*-OH est beaucoup moins acide que celui d'*o*-OH, et que l'hydrogène de *p*-OH ne dissocie pas; en d'autres termes, ce *p*-OH est à peu près semblable à celui du corps monoazoïque déjà expliqué. Le corps VIII ne peut pas donner le sel de potassium mais donne un ion positif comme



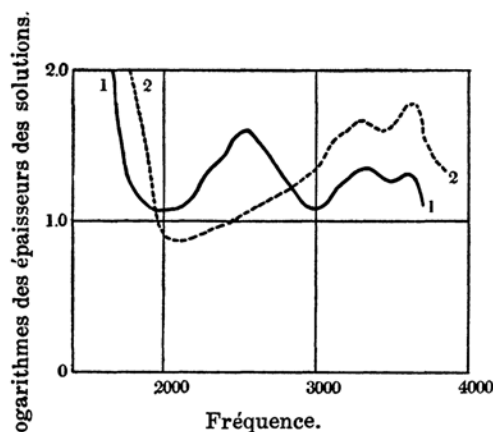
Le mécanisme de la teinture par des colorants comme "néolane" ou "palatinecht" sera expliqué comme suit:



Nous pouvons probablement supposer que la matière colorante complexe qui est soluble dans l'eau ainsi forme une laque insoluble en donnant un même effet lorsqu'on teint la laine avec le colorant acide et mordance avec le bichromate de potassium.

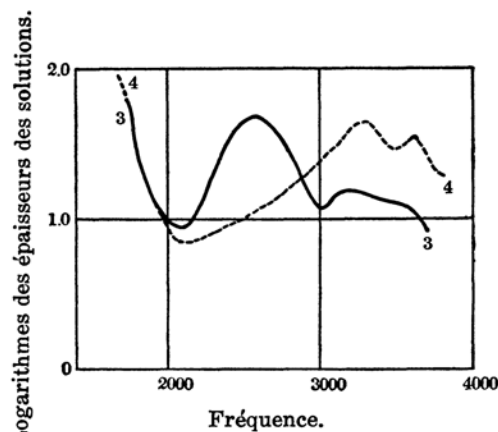
Partie expérimentale.

Spectres d'absorption. La figure 4 montre l'absorption d'*o,o'*-dioxyazobenzène en solution d'hydroxyde de potassium (ca. 1/10 N) et en celle d'acide sulfurique. Les figures 1 à 3 nous donnent les absorptions des sels de chromi-, cobalti- et nickélo-dioxyazobenzènedihydrine de potassium en solution aqueuse et en acide sulfurique. Les photographies d'absorption ont été prises en nous servant du spectrographe en quartz de l'Anglais Adam Hilger et les courbes ont été obtenues d'après le système proposé par Hartley et Baly. Tous ces trois sels complexes synthétisés en solution aqueuse ont montré des absorptions semblables en nous donnant une première absorption nette



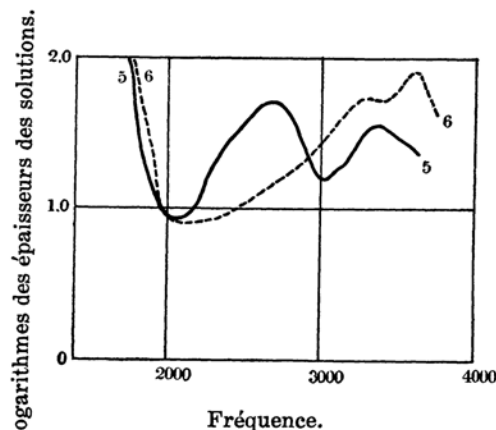
1. $[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Solution H_2O)
2. $[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Solution H_2SO_4 conc.)

Fig. 1.



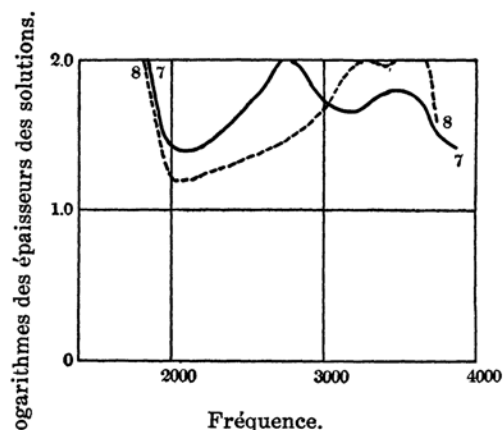
3. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}$
(Solution H_2O)
4. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}$
(Solution H_2SO_4 conc.)

Fig. 2.



5. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
(Solution H_2O)
6. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
(Solution H_2SO_4 conc.)

Fig. 3.



7. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (Solution KOH)
8. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (Solution H_2SO_4 conc.)

Fig. 4.

aux environs des longueurs d'onde à $500 \text{ m}\mu$, malgré leur couleur différente des solutions. Nous en pourrions prouver que ces corps dissous aient chimiquement un type semblable en solution. Parmi ces trois complexes, le composé chromique est le plus bathochromique et celui de nickel le moins. En les comparant avec le colorant original (Fig. 4), un effet bathochromique et hyperchromique a été aisément trouvé. Cela nous revient à reconnaître qu'ils ont un même chromophore, c'est-à-dire un "chelate ring" joint le métal et le groupement azoïque qui se trouvent dans le radical complexe. Les trois courbes données par les combinaisons étudiées en solution d'acide sulfurique concentré coïncident grossièrement. Il est encore clair, d'après des courbes obtenues, que, en ajoutant l'acide sulfurique concentré, les complexes se décomposent en leurs composants, *o,o'*-dioxiazobenzène et sulfate métallique. Comme les absorptions données par les sulfates sont si faibles que leurs influences sur l'absorption ne sont pas sensiblement manifestées, et, dans ce cas, le spectre d'absorption ne montre que l'halochromie du colorant azoïque.

Lorsque les courbes des complexes sont élevées, dans les figures, à peu près 0.3 de logarithmes des épaisseurs des solutions à l'axe des ordonnées, elles se superposent sur celle donnée par le colorant original. C'est ainsi qu'on peut observer que une molécule du sel complexe renferme deux molécules du composé azoïque, car le logarithme de 2 vaut approximativement 0.3.

En utilisant l'acide sulfurique comme le solvant pour profiter l'halochromie des corps azoïques, on pourrait deviner quel colorant azoïque se trouve dans le noyau complexe des produits métalliques.

Mesure de la conductibilité électrique et de l'électrophorèse. Les expériences ont été faites pour déterminer la valence et la charge électrique des ions complexes.

Voici nos résultats expérimentaux de la mesure de la conductibilité électrique de nos trois corps.

Métal contenu	Ω (Résistance : ohm)	κ (Conductibilité spécifique)	c (Concentration : mol)	κ/c (Conductibilité moléculaire)
Chrome	4060	0.0000851	0.83×10^{-3}	1
Cobalt	2950	0.000117	1.17×10^{-3}	1
Nickel	1850	0.000187	0.97×10^{-3}	2

(température = 25°C. ; constante de la batterie = 0.3456)

En supposant que le degré d'ionisation est semblable, ces mesures constatent que les ions complexes du chrome et du cobalt sont monovalents tandis que celui du nickel est bivalent comme nous les avions espérés.

En admettant que les solutions aqueuses de ces sels complexes ne soient pas colloïdales, nous étions capables d'observer l'électrophorèse⁽⁶⁾ que nous faisait comprendre que tous les ions complexes étudiés sont négatifs; car chaque ion coloré a passé vers l'anode.

Synthèse et analyse. (1) $[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chromididioxazobenzène-dihydrine de potassium*. Pour préparer ce sel complexe, on dissout 8.5 g. d'*o,o'*-dioxazobenzène et 20 g. d'hydroxyde de potassium dans 100 g. d'eau. On y ajoute par de petites portions 3.2 g. de chlorure de chrome en poudre, et les chauffe au bain-marie en les agitant pendant deux heures. La solution rouge devient bordeaux et des cristaux métalliques s'y déposent. En les faisant recristalliser par l'eau, on obtient ainsi de jolis cristaux métalliques verts. Le sel préparé peut se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool. Trouvé: Cr, 9.98; N, 9.71; H₂O, 6.22 (dans le radical complexe), 13.18 (somme totale). Calculé pour $[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Cr, 10.02; N, 9.5; H₂O, 6.53 (dans le radical complexe), 12.27% (somme totale).

(2) $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}$. *Cobalti-didioxazobenzène-dihydrine de potassium*. On dissout 2 g. d'*o,o'*-dioxazobenzène dans 50 c.c. de l'eau. On y ajoute 4 c.c. de la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (7.5 N), puis 2.5 g. du sel purpuréo cobaltique ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$). En les chauffant au bain-marie pendant dix heures, on y observe la formation des cristaux métalliques verts. On les fait recristalliser par l'alcool et puis par l'eau. Le complexe cobaltique obtenu se dissout dans l'eau ou dans l'alcool. Trouvé: Co, 10.76; N, 11.02; H₂O, 5.47. Calculé pour $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}$: Co, 10.62; N, 10.04; H₂O, 6.45%.

(3) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Nickélo-didioxazobenzène-dihydrine de potassium*. Ce corps complexe est synthétisé comme suit. En mélangeant 4 g. d'*o,o'*-dioxazobenzène, 10 g. d'hydroxyde de potassium et 150 c.c. d'eau, on y ajoute 2.5 g. d'acétate de nickel dissous dans 10 c.c. d'eau, et les chauffe au bain-marie pendant cinq heures. Des cristaux métalliques s'y déposent et sont recristallisés dans l'eau. Trouvé: Ni, 10.76; N, 8.05; H₂O, 13.20. Calculé pour $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Ni, 10.46; N, 8.05; H₂O, 13.82%.

(6) C. Duval, *Compt. rend.*, **200** (1935), 2175.

Résumé.

(1) Nous avons réussi à préparer les trois complexes nouveaux de chrome, de cobalt et de nickel en utilisant l'*o,o'*-dioxyazobenzène et les sels métalliques.

(2) D'après les résultats des analyses chimiques, des conductibilités électriques et des électrophorèses, nous avons pu assigner leur constitution chimique.

(3) Leurs spectres d'absorption ont été observés dans l'eau et dans l'acide sulfurique.

(4) D'après leurs photographies d'absorption prises, nous pouvons constater que les nouveaux composés obtenus se décomposent au colorant original et au sulfate métallique par l'addition d'acide sulfurique concentré.

(5) Le rapport du métal au colorant dans le noyau complexe est supposé 1:2 pour nos nouveaux composés même d'après le calcul par des courbes d'absorption.

En terminant cette publication de nos présentes recherches, nous avons à exprimer nos sincères remerciements à la Société "Kéiméikai" qui a bien voulu se charger d'une partie des frais de nos expériences, ainsi qu'à Monsieur M. Sékito de notre Faculté qui nous a permis de nous prêter son bienveillant concours dans nos mesures électrochimiques.

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