

Etudes spectroscopiques des complexes métalliques du diphénylthiocarbazone. II⁽¹⁾

Par Seinosuké MIYAKAWA et Taku UÉMURA

(Reçu le 14 octobre, 1950)

Introduction

Nous avons déjà publié sur les recherches des spectres d'absorption des complexes du diphénylthiocarbazone (dithizone) formés avec l'argent, le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb et le bismuth dans notre mémoire précédent⁽²⁾. Le présent compte-rendu inclut une méthode spectrochimique pour déterminer les structures des complexes du dithizone formés avec le cobalt, le nickel et l'or. Le mécanisme d'absorption lumineuse par le dithizone est aussi expliqué dans la publication actuelle.

Procédé expérimental

Nous avons appliqué "la méthode de variation continue" présentée par P. Job⁽³⁾ pour déterminer la constitution chimique des complexes du diphénylthiocarbazone. En changeant un peu seulement à la fois la quantité d'ion métallique qui forme le complexe, nous pouvons l'extraire avec la quantité définie de la solution normale du dithizone dissous dans le tétrachlorure de carbone et séparer le mélange du complexe dissous avec le dithizone non réactif de la couche aqueuse. Pour mesurer, à ce moment, l'absorption en utilisant une longueur d'onde spéciale, nous avons à choisir la longueur d'onde qui peut donner la variation maxima par la formation du complexe. Au cas du dithizone, sa première bande d'absorption ($\lambda = 620 \text{ m}\mu$), la longueur d'onde qui montre le pouvoir absorbant minimum donné par le point du fond dans la courbe d'absorption et la bande d'absorption produite par le complexe nouvellement formé ont été choisies.

Les réactifs et les dissolvants qui sont utilisés à nos expériences ont été purifiés par les indications déjà montrées dans notre publication précédente. Les sels métalliques employés pour la préparation des complexes sont les trois suivants: sulfate de cobalt dérivé du carbonate de cobalt (marque allemande "Kahlbaum"), acétate de nickel (marque "Kahlbaum") et chloro-aurate de sodium purifié obtenu par la dissolution le fil

d'or pur dans l'eau régale. Nous avons préparé la solution aqueuse acide du sel cobaltique et celui du nickel, tous les deux tamponnés par l'acide acétique et l'acétate de sodium en donnant $\text{pH} = 6.0$. Nous étions encore prêts pour la solution aqueuse neutre du sel aurique. Nous nous sommes servis du spectrophotomètre Nutting construit par Hilger et de celui du modèle Spekker et du spectrographe en quartz "type QF-60" construits par Shimadzu pour la mesure des bandes d'absorption. Dans nos études actuelles, la concentration du dithizone était $6.28 \times 10^{-5} \text{ mol/l.}$ et la longueur du tube d'absorption, 1 cm.

Spectres d'absorption

Nous avons montré dans la Fig. 1 les courbes d'absorption dans la région visible produite par les complexes du dithizone et des résultats numériques dans la table suivante.

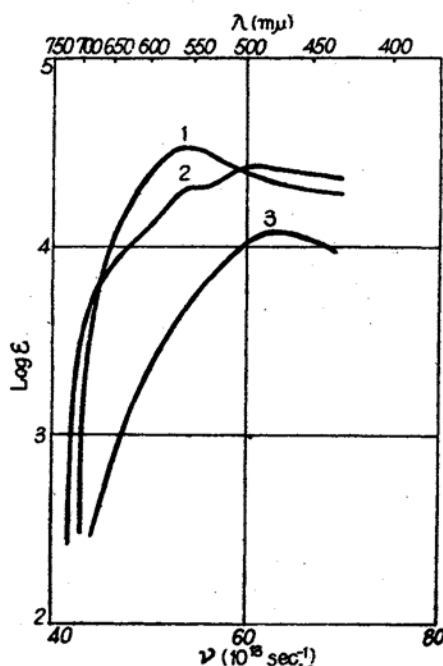


Fig. 1.—Absorption des complexes.
1, CoD_2 ; 2, NiD_2 ; 3, AuD .

La Fig. 2 nous expose la variation des extinctions quand les complexes se forment.

(1) Exposé fait lors de la Séance de Tokai-shibu (Nagoya) de la Société chimique du Japon, le 13 novembre, 1949.

(2) T. Uémura et S. Miyakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **22**, 115 (1949).

(3) P. Job, *Ann. chim.*, [10], **9**, 113 (1928).

Table

Absorption lumineuse par le dithizone et ses complexes métalliques

Formule chimique	λ , m μ	ν , sec. ⁻¹	ϵ
D	620	51.0×10^{13}	3.05×10^4
CoD ₂	560	53.5	3.52
NiD ₂	490	61.3	2.76
AuD	480	62.5	1.24

ϵ = des coefficients d'extinction moléculaire
 D = dithizone λ = longueur d'onde
 ν = fréquence

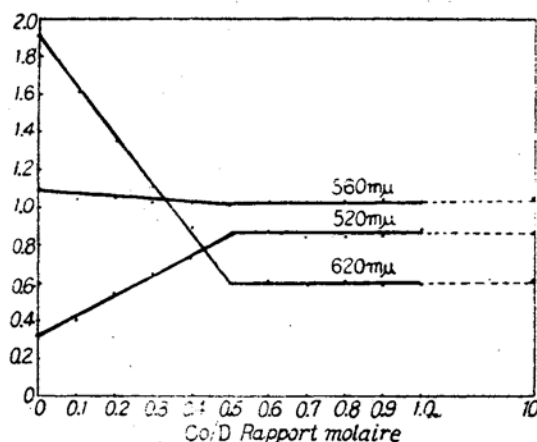


Fig. 2.

Nous mettons l'extinction en axe des ordonnées, et en abscisse le rapport de concentration molaire du dithizone contre la quantité de cobalt dans la solution aqueuse. Les trois lignes dans la Fig. 2 présentent respectivement les longueurs d'onde 620 m μ , 520 m μ et 560 m μ que comporte chaque extinction.

L'absorption maxima du dithizone à 620 m μ diminue graduellement par la formation de complexe et son extinction se trouve invariablement au-dessus du rapport molaire 0.5. Le pouvoir absorbant minimum du dithizone à 520 m μ augmente peu à peu et ne change plus de 0.5. L'extinction de bande à 560 m μ est à peu près égale à celle du dithizone lui-même et, dans ce cas, il est très difficile de trouver sa variation. En augmentant la quantité de cobalt, on fait la réaction entre le dithizone et ce métal et on arrive au rapport Co:D = 1:2, la formation du complexe se complète et par conséquent sa composition doit être CoD₂.

La Fig. 3 donne la courbe de réaction entre le dithizone et le nickel. On peut semblablement assigner NiD₂ au sel complexe du nickel. La réaction entre le sel aurique et le dithizone exposée dans la Fig. 4 montre une apparence

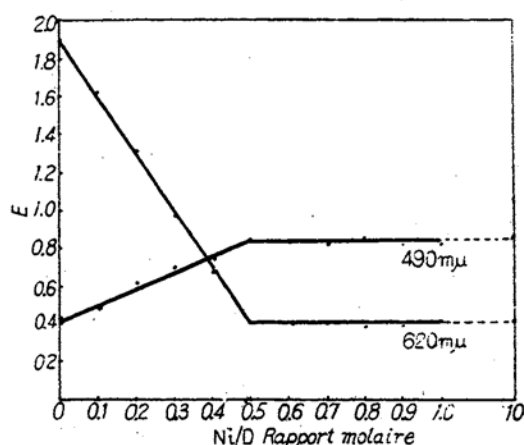


Fig. 3.

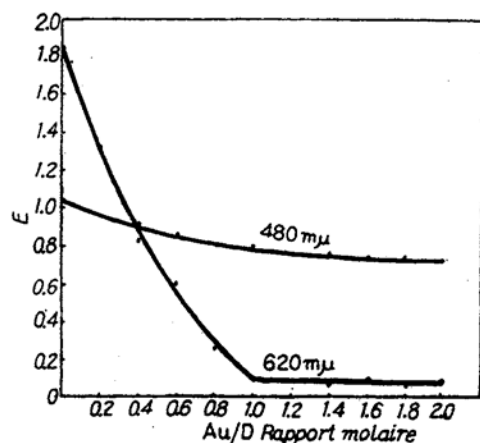


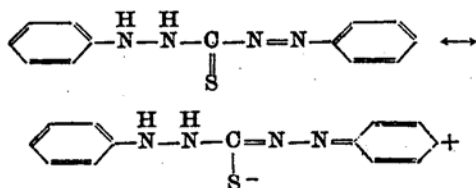
Fig. 4.

différente des deux cas précédents. La bande d'absorption du dithizone à 620 m μ diminue rapidement par l'augmentation de la quantité d'or qui indique la valeur définie minima au-dessus du rapport 1. La bande d'absorption du complexe aurique à 480 m μ nous montre, au contraire, une tendance à diminuer au rapport au-dessus de 1, et elle n'a pas de point de détournement très clair. Cela nous explique que le AuD formé se change partiellement lorsque le sel aurique augmente. Dans le cas de la formation de AuD₃, le point de détournement assez clair doit se trouver au moins à une des deux courbes dans la Fig. 4 à l'endroit rapport molaire 0.33. La décomposition de AuD est donc due à employer une partie de dithizone en dehors de la formation du complexe lorsque le sel aurique est oxydé en sel aurique.

Mécanisme d'absorption lumineuse par le dithizone

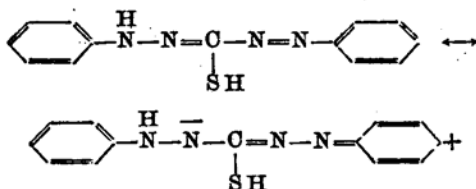
Le dithizone cétonique a une bande d'absorp-

tion très intense en région de longueur d'onde élevée (620 m μ) et cette bande déplace en longueur d'onde plus courte en formant le complexe, ce que nous avons déjà exposé dans notre mémoire précédent.⁽²⁾ Nous supposons que cette bande intense se produit à cause de la liaison S = C <, où le soufre est considérablement électro-négatif et a une relation intime avec la résonance suivante.



En formant le complexe, deux électrons émis de l'atome d'azote qui se trouve dans le radical azoïque, voisin de celui benzène, s'entremêlent dans la liaison de coordination et la migration de charge électrique indiquée se contrarie. Dans ce cas, la résonance déjà montrée s'affaiblit et la première bande d'absorption du dithizone subira peut-être l'effet hypsochromique. Quant au type énoïque, l'effet du soufre contre l'atome du carbone central diminue, et le type dipolaire (constitu-

tion droite dans la résonance suivante) exigera probablement une énergie plus élevée.



Par cette raison, on peut prévoir que la première bande d'absorption du composé énoïque est remarquablement hypsochromique en comparant celle du type cétonique.

Résumé

(1) Nous avons trouvé les constitutions complexes métalliques (Ni, Co et Au) du dithizone par le procédé spectrochimique.

(2) La première bande d'absorption du dithizone subit l'effet hypsochromique par la formation du complexe ou la production d'isomère énoïque. Nous avons expliqué ce résultat expérimental par la constitution résonante.

Laboratoire de Chimie Minérale,
Institut de Technologie de Tokyo, Tokyo
(Tokyo Kogyō-Daigaku)