

L'ACIDE p-DIMÉTHYLAMINO BENZYLIDÈNE-
THIOBARBITURIQUE ET SES DÉRIVÉS DANS LA RECHERCHE
DES MÉTAUX NOBLES

par

T. PAVOLINI ET F. GAMBARIN

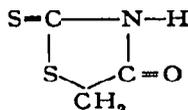
*Laboratoire de chimie agricole du Ministère de l'Agriculture et des Forêts,
Padova (Italie)*

I. AVANT-PROPOS

Une grande partie des réactifs organiques en analyse minérale donnent lieu à la formation de complexes internes qui, grâce à leur caractère de composés covalents, présentent quelques propriétés, telles que la non-dissociation, l'insolubilité dans l'eau et en général une intense coloration, qui sont particulièrement utiles dans l'analyse notamment pour augmenter la sensibilité des réactions.

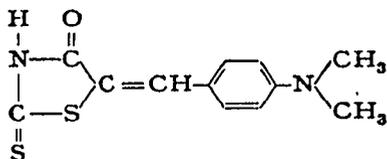
En ce qui concerne la spécificité, caractère également important des réactifs analytiques, bien qu'il soit possible de la reconnaître aux groupements déterminés existant dans la molécule, elle fait en général défaut. Ceci dépend du fait que les propriétés coordinatives (possibilité d'atteindre un arrangement électronique stable, en recevant un ou plusieurs couples d'électrons des atomes qui en disposent) sont communes à un grand nombre de cations. Les complexes internes, malgré leur grande sensibilité, ne présentent pas toujours une vraie et propre spécificité; il est donc important de rechercher des réactifs capables de former des sels normaux de plus grande spécificité.

FEIGL en 1928¹ a reconnu que la rhodanine:



préparée quelques années auparavant² à partir du dithiocarbamate d'ammonium et du chloracétate de sodium, en solution alcoolique donne, avec les solutions faiblement nitriques d'argent et de mercure, des précipités jaunes de sels normaux: l'hydrogène acide est celui de la fonction imide, puisqu'en condensant la rhodanine avec plusieurs aldéhydes, on obtient encore avec les sels d'argent et de mercure de nouveaux précipités, cette fois plus fortement colorés et moins

solubles, par exemple, couleur pourpre avec la p-diméthylaminobenzylidène-rhodanine:

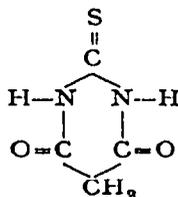


Selon FEIGL (*l.c.*) la spécificité disparaît si on opère en milieu alcalin: il se forme des dérivés tautomères de structure rhodanique qui réagissent avec presque tous les métaux lourds et par la suite donnent lieu à la formation de sulfures. En outre la rhodanine se condense avec la cyclohexanone, l'isatine, la quinazoline, sans changer sa réactivité à l'égard des composés d'argent et de mercure. Les composés de: cuivre monovalent³, or, palladium, platine et iridium⁴, se comportent d'une façon identique; quoiqu'il en soit il est toujours possible d'éviter les interférences au moyen de réactifs de masquage et d'en trouver des applications quantitatives colorimétriques^{5, 6}.

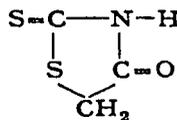
Il est évident, que la rhodanine ne limite pas son activité à un seul élément; c'est donc un réactif sélectif mais pas spécifique. Cependant, on peut limiter son activité au moyen d'arrangements convenables pour obtenir un réactif spécial.

II. ANALOGIE DE COMPORTEMENT ENTRE LA RHODANINE ET LA THIOXAZINE

Par condensation de la thiourée en solution dans l'alcool absolu avec l'ester cyanacétique en présence d'éthylate de sodium, il se produit d'abord l'acide iminothiobarbiturique⁷ et, après saponification de ce dernier au moyen de l'acide sulfurique dilué, on parvient à l'acide thiobarbiturique⁸ qui cristallise en aiguilles jaunâtres fondant à 235° (avec décomposition). Comme on le voit, la formule de constitution de l'acide thiobarbiturique:



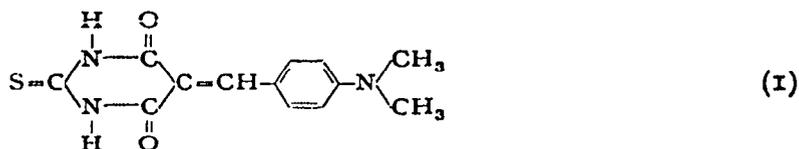
possède une notable analogie avec celle de la rhodanine:



Avec les solutions d'argent et de mercure, l'acide thiobarbiturique, de même
Bibliographie p. 33.

que la rhodanine donne des précipités jaunes insolubles dans l'acide nitrique dilué. En outre l'acide thiobarbiturique peut se condenser avec les aldéhydes⁹ et donner des composés jaunes ou rouges, pratiquement insolubles dans l'eau, pouvant également précipiter l'argent et le mercure.

Nous avons pensé alors, comme l'ont fait ANDREASCH ET ZIPSER (*l.c.*) pour la rhodanine de condenser dans l'acide acétique bouillant des quantités équimoléculaires d'acide thiobarbiturique et de p-diméthylaminobenzaldéhyde. Nous avons ainsi obtenu une substance microcristalline, d'une couleur pourpre, l'acide p-diméthylaminobenzylidèthiobarbiturique :



qui fond à 225–226°. Si nous appelons l'acide thiobarbiturique "thioxazine", le composé obtenu sera la p-diméthylaminobenzylidèthioxazine. En solution dans l'acétone elle constitue un réactif sensible pour déceler, non seulement l'argent et le mercure, mais encore Cu, Pd, Pt, Ir, Au, formant tous des précipités rouge violacé. Cependant, on pouvait supposer que le composé (I) réagirait avec l'argent au moyen des deux groupes "imido" et qu'en conséquence on observerait un abaissement de la sensibilité par rapport au dérivé rhodanique. Par conséquent nous avons préparé les acides allylthio- et phénylthiobarbiturique :

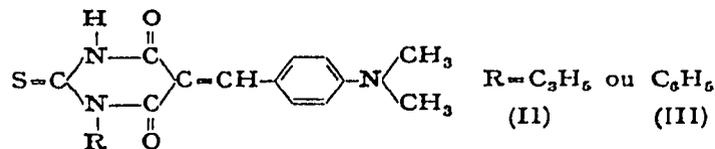


III. PRÉPARATION DES ACIDES ALLYLTHIO- ET PHÉNYLTHIO-BARBITURIQUE

Nous appellerons ces composés, jusqu'ici inconnus, *allylthioxazine* et *phénylthioxazine*. On a suivi le procédé que TRAUBE (*l.c.*) et CONRAD (*l.c.*) ont employé pour l'acide thiobarbiturique, en remplaçant la thiourée avec l'allyl- et respectivement la phényl-thiourée. Lors de la formation des acides iminoallylthiobarbiturique¹⁰ (P.F. 219–221°) et iminophénylthiobarbiturique (P.F. 218–219°) et de la saponification au moyen de H₂SO₄ à 5% bouillant, nous avons obtenu les acides allylthiobarbiturique (allylthioxazine) qui fond à 106–108° et phénylthiobarbiturique (phénylthioxazine) cristallisé avec 2H₂O, fondant entre 115° et 135°.

Allyl- et phénylthioxazine donnent en présence des solutions d'argent et de

mercure des composés jaunes insolubles; en outre, après condensation avec la p-diméthylaminobenzaldéhyde:



Les composés obtenus donnent des composés d'argent et de mercure rouge violacé. Le dérivé allylique fond à 215–216° et le dérivé phénylique fond à 224–225°. Ces composés ne renferment qu'un seul atome d'hydrogène imidique disponible, comme pour le dérivé rhodanique, mais le degré de sensibilité est toujours de l'ordre de celui que présente le dérivé diimidique. L'analyse gravimétrique du composé argentique (Ag = 28.2 %) nous prouve que ce dérivé se comporte avec l'argent comme un acide monobasique.

IV. UTILISATION DES PRODUITS DE CONDENSATION DE LA THIOXAZINE ET DES DÉRIVÉS DE LA p-DIMÉTHYLAMINOBENZALDÉHYDE, COMME RÉACTIFS

Pour simplifier nous appellerons les trois composés (I, II, III) par les abréviations TP, AP, FP. Ils s'emploient en solution à 0.03% dans l'acétone, ou au besoin, dans l'alcool ou dans l'acide acétique: ces solutions sont colorées en orangé et deviennent rouges après quelques jours seulement, puis rouge violacé, et enfin violettes, de sorte que les précipités des métaux nobles ont une jolie couleur de bluet, tandis que la sensibilité ne varie pas. Il s'agit peut-être de formes tautomères qui seront étudiées prochainement.

Les deux meilleures façons de procéder sont:

a) à la touche sur papier filtre (No. 589) imbibé d'une solution de réactif dans l'acétone et parfaitement sec. On fait tomber une goutte de la solution à analyser légèrement acide sur le papier et suivant la concentration du cation (argent, mercure (I) et (II), cuivre (I), or, platine, palladium, iridium), on observe la formation d'une tache de différente intensité;

b) dans une macro-éprovette. La solution à analyser, acide ou neutre, additionnée de 0.5 ml de solution acétonique de réactif, est agitée, puis on ajoute quelques ml d'éther éthylique; la couche étherée se colore en jaune et à la surface de séparation avec la couche aqueuse on peut observer une pellicule pourpre du composé métallique, plus ou moins apparente selon la concentration du métal noble. Non seulement l'éther éthylique extrait de la solution aqueuse l'excès du réactif colorant, en le concentrant dans un petit volume, mais encore il modifie la tension superficielle du liquide aqueux, par conséquent, il provoque plus rapidement la floculation du colloïde dispersé.

Bibliographie p. 33.

V. DÉTECTION DE L'ARGENT

La solution à analyser doit être faiblement nitrique (p. ex. 0.2 N). On effectue la réaction sur papier filtre imbibé d'une solution de TP (ou bien AP ou FP) dans l'acétone; on observe en présence d'argent une tache violacée. La sensibilité dans ce cas est d'environ 0.02 γ de Ag; la limite de dilution 1 : 5 000 000. Dans une microéprouvette il se forme une pellicule violacée au-dessous de la couche étherée (sensibilité 0.2 γ de Ag). Le plomb interfère seulement s'il se trouve en quantité notable, (Pb : Ag = 250 000 : 1), de même que pour le réactif de FEIGL (*l.c.*). En présence de Hg on peut procéder soit à l'addition de KCN (5%), puis de HNO₃ dil., ainsi le mercure est masqué à l'état de Hg(CN)₂ non-dissocié, et le composé rouge d'argent se forme; soit à l'addition de HCl dilué (ou NH₄Cl): le mercure passe à l'état de HgCl₂ non-dissocié et ne réagit pas. Avec le premier procédé la réaction de l'argent est possible même en présence de Au, Pd, et Pt, mais la sensibilité est diminuée.

Pour le dosage colorimétrique de l'argent on peut se baser sur les modes opératoires donnés pour la p-diméthylaminobenzylidènerhodanine^{11, 12}.

VI. DÉTECTION DU MERCURE

On utilise les mêmes procédés que pour l'argent soit à la touche, soit en éprouvette. La limite de dilution pour le mercure atteint 1 : 5 000 000 (Hg₂⁺²) et 1 : 2 000 000 (Hg⁺²).

En présence de chlorures et d'acides libres, il faut ajouter (après le réactif) quelques gouttes d'une solution saturée d'acétate de sodium: on peut encore déceler 0.33 γ de Hg (1 : 150 000).

En présence de cuivre on peut ajouter un excès de phosphate de sodium à 10%, ce qui donne lieu à la formation de phosphate de cuivre vert insoluble et incapable de réagir: on peut encore déceler 1 γ de Hg (1 : 50 000) en présence d'une quantité 450 fois plus grande de Cu.

VII. DÉTECTION DU CUIVRE

Tandis que le cuivre (II) en solution neutre, donne avec le réactif une faible coloration rouge qui disparaît en milieu acide, le cuivre (I) se comporte d'une manière analogue à Ag et donne une réaction positive jusqu'à 1 : 3 000 000. La réduction du cuivre (II) en cuivre (I) est effectuée à l'aide d'une solution saturée de sulfite de sodium. On voit ainsi combien les ions cuivre (I) peuvent gêner la recherche de l'argent puisqu'ils donnent la même coloration. Pour que l'essai reste valable en présence du cuivre, il suffit d'opérer dans une solution oxydante, puisque le cuivre ne donne pas de coloration quand il est à l'état bivalent, en solution acide.

Bibliographie p. 33.

VIII. DÉTECTION DE L'OR

Les sels d'or en solution neutre ou faiblement acide donnent une réaction positive jusqu'à 1 : 5 000 000 (0.01 γ de Au). Ag, Hg, Pd doivent être absents.

IX. DÉTECTION DU PALLADIUM

On obtient encore une réaction positive jusqu'à la notable dilution de 1 : 20 000 000 en solution neutre (0.00225 γ): comme pour le réactif de FEIGL il semble être question d'un produit d'addition d'un sel palladeux. En solution acide la sensibilité est d'environ 0.0033 γ . Les sels de Ru et Os gênent par leur coloration, cependant il est possible de déceler 0.025 γ de Pd (1 : 2 000 000) à côté de 400 fois plus de Os et 200 fois plus de Ru. Le rhodium interfère assez peu: en présence de 2000 parts de Rh pour 1 part de Pd on décèle 0.012 γ de Pd (1 : 4 000 000). En présence de 1000 parts de Pt pour 1 part de Pd et de 200 parts de Ir pour 1 part de Pd, on décèle respectivement 0.025 γ de Pd (1 : 2 000 000). Pour déceler Pd à côté de Ag, on traite la tache violacée obtenue sur papier filtre par une solution saturée de KBr. Dans ce cas la partie centrale de la tache persiste. Ainsi, en présence de 1000 fois plus de Ag, on peut déceler 0.05 γ de Pd (1 : 1 000 000).

Pour déceler Pd en présence de Au, on ajoute une goutte de solution acide avec un petit excès de CaCO_3 précipité, suivis d'une goutte de solution de KNO_3 , on chauffe et on centrifuge. Une goutte sur papier réactif donne en présence de Pd une coloration violacée. Pour 5000 parts de Au et 1 part de Pd on trouve 0.1 γ de Pd. (1 : 5 000 000).

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent comme réactifs sensibles des métaux nobles l'acide p-diméthylaminobenzylidèthiobarbiturique et quelques dérivés. Ils indiquent les sensibilités obtenues et les moyens d'éviter les perturbations. Les réactifs proposés servent plus particulièrement à la détection de l'argent et du palladium.

SUMMARY

p-Dimethylaminobenzylidethiobarbituric acid and some derivatives are proposed as sensitive reagents for the noble metals. The sensitivities and the means for avoiding interferences are detailed. The proposed reagents are more particularly of value for the detection of silver and palladium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser schlagen als empfindliche Reagentia auf Edelmetalle die p-Dimethylaminobenzylidethiobarbitursäure und einige Derivate davon vor. Sie beschreiben die erreichte Empfindlichkeit und die Mittel, um Störungen zu vermeiden. Die vorgeschlagenen Reagentia dienen in besonderem Masse zum Nachweis von Silber und Palladium.

Bibliographie p. 33.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ F. FEIGL, *Z. anal. Chem.*, 74 (1928) 380.
- ² R. ANDREASCH ET A. ZIPSER, *Monatsh.*, 26 (1905) 1203.
- ³ O. FUNAKOSHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, 12 (1929) 155.
- ⁴ F. FEIGL, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, II. Aufl. Leipzig (1935).
- ⁵ J. C. SCHOONOVER, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 15 (1935) 377.
- ⁶ N. STRAFFORD ET P. F. WYATT, *Analyst*, 61 (1936) 528.
- ⁷ W. TRAUBE, *Ann.*, 331 (1904) 71.
- ⁸ M. CONRAD, *Ann.*, 342 (1905) 312.
- ⁹ A. W. DOX ET G. G. PLAISANCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2164.
- ¹⁰ F. BAYER ET Co., *D.R.P.* 156055 (14 III 1903); C. 1905, I, 58.
- ¹¹ B. K. MERCJKOWSKY, *Bull. soc. chim. biol.*, 15 (1933) 1336.
- ¹² N. STRAFFORD, *Trans. Inst. Chem. Engrs, London*, (1933) 19.

Reçu le 30 avril 1948