

ANALYTICA CHIMICA ACTA

International monthly devoted to all branches of analytical chemistry
Revue mensuelle internationale consacrée à tous les domaines de la chimie analytique
Internationale Monatsschrift für alle Gebiete der analytischen Chemie

Editors

PHILIP W. WEST (*Baton Rouge, La., U.S.A.*)
A. M. G. MACDONALD (*Birmingham, Great Britain*)

Editorial Advisers

R. BELCHER, <i>Birmingham</i>	H. A. LAITINEN, <i>Urbana, Ill.</i>
F. BURRIEL-MARTÍ, <i>Madrid</i>	M. LEDERER, <i>Rome</i>
G. CHARLOT, <i>Paris</i>	H. MALISSA, <i>Vienna</i>
C. DUVAL, <i>Paris</i>	H. A. J. PIETERS, <i>Geleen</i>
G. DUYCKAERTS, <i>Liège</i>	F. REIMERS, <i>Copenhagen</i>
W. T. ELWELL, <i>Birmingham</i>	A. RINGBOM, <i>Abo</i>
F. FEIGL, <i>Rio de Janeiro</i>	J. W. ROBINSON, <i>Baton Rouge, La.</i>
W. FISCHER, <i>Hannover</i>	Y. RUSCONI, <i>Geneva</i>
R. FLATT, <i>Lausanne</i>	E. B. SANDELL, <i>Minneapolis, Minn.</i>
G. GORBACH, <i>Graz</i>	W. SCHÖNIGER, <i>Basel</i>
M. HAISSINSKY, <i>Paris</i>	A. A. SMALES, <i>Harwell</i>
J. HEYROVSKY, <i>Prague</i>	W. I. STEPHEN, <i>Birmingham</i>
M. ISHIDATE, <i>Tokyo</i>	P. F. THOMASON, <i>Oak Ridge, Tenn.</i>
M. JEAN, <i>Paris</i>	A. TISELIUS, <i>Uppsala</i>
W. KIRSTEN, <i>Uppsala</i>	H. WEISZ, <i>Freiburg i. Br.</i>

J. H. YOE, *Charlottesville, Va.*



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM

Anal. Chim. Acta, Vol. 29, No. 5, p. 377-488, November 1963

GENERAL INFORMATION

Languages

Papers will be published in English, French or German.

Submission of papers

Papers should be sent to: Prof. PHILIP W. WEST, Coates Chemical Laboratories, College of Chemistry and Physics, Louisiana State University, Baton Rouge 3, La. (U.S.A.)

or to

Dr. A. M. G. MACDONALD, Department of Chemistry, The University, Edgbaston, Birmingham 15 (Great Britain)

Authors should preferably submit two copies in double-spaced typing on pages of uniform size. Tables and legends for figures should be typed on a **separate** page. The figures should be in a form suitable for reproduction, drawn in Indian ink on drawing paper or tracing paper, with lettering etc. in **thin pencil**. The sheets of drawing or tracing paper should preferably be of the same dimensions as those on which the article is typed. Photographs should be submitted as clear black and white prints on glossy paper.

Standard symbols should be used in line drawings. The following are available to the printers:



All references should be given at the end of the paper. They should be numbered and the numbers should appear in the text at the appropriate places. The abbreviations of journals should conform to those adopted by the *Chemical Abstracts List of Periodicals*, 1961 Edition. A summary of 50 to 200 words should be included. Authors of papers in French or German are encouraged to supply also a translation of the summary in English.

Reprints

Twenty-five reprints will be supplied free of charge. Additional reprints can be ordered at quoted prices. They must be ordered on order forms which are sent together with the proofs.

Publication

Analytica Chimica Acta will have six issues to the volume, approx. 600 pages per volume, two volumes per year.

Subscription prices (post free): \$ 15.— or £ 5.7.6. or Dfl. 54.— per volume; \$ 30.— or £ 10.15.— or Dfl. 108.— per year. Additional cost for copies by airmail available on request. For advertising rates apply to the publishers.

Subscriptions

Subscriptions should be sent to:

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, P.O. Box 211, Amsterdam-C., The Netherlands

SUMMARIES OF PAPERS PUBLISHED IN ANALYTICA CHIMICA ACTA
Vol. 29, No. 5, November 1963

AN INVESTIGATION OF THE APPLICABILITY OF 2,2'-
DIANTHRIMIDE IN SPECTROPHOTOMETRY

THE DETERMINATION OF SELENIUM(IV)

2,2'-Dianthrimide was studied as an analytical reagent and compared with the properties of 1,1'-dianthrimide. While 1,1'-dianthrimide reacts with B, Ge, Se and Te, 2,2'-dianthrimide was found to react only with selenium(IV).

A straight line calibration curve is obtained up to 50 μg of selenium under the optimum conditions but the value of 2,2'-dianthrimide as a reagent for selenium(IV) is reduced by the high absorption of the reagent itself.

F. J. LANGMYHR AND I. DAHL,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 377-380.

DETERMINATION OF THE PYRITES CONTENT OF BAUXITES BY THERMAL METHODS

A derivatographic method has been developed for the identification and determination of the pyrites content of bauxites and clay minerals. If the sample contains at least 0.2% of pyrite, then at 400-450° a weight increase is indicated on the DTG curve, while a heat liberation is shown on the DTA curve. The amplitude of, or the area under, these maxima is proportional to the pyrites content of the sample, although the correlation is not linear. In addition, the effect of experimental conditions on the thermal decomposition of pyrites has been studied.

F. PAULIK, S. GÁL AND L. ERDEY,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 381-394.

DETERMINATION OF COPPER BY MEANS OF ITS CATALYTIC ACTION ON THE IRON(III)-THIOSULFATE REACTION BY A SIMULTANEOUS COMPARISON METHOD

(in German)

Copper(II) (1-5 μg) can be determined by the iron(III)-thiosulfate-thiocyanate reaction by means of a special "simultaneous comparison" technique. The average error is usually within $\pm 10\%$. The technique has certain advantages over chromometric methods. In presence of acids (HCl, H₂SO₄) the range of the determination is increased. Sulfosalicylic acid, eriochromecyanine R and chromazurol S (eriochromazurol S) can replace thiocyanate. For sulfosalicylic acid the range for copper is increased to 1-50 μg ; eriochromecyanine R or chromazurol S are more sensitive indicators than thiocyanate. Under appropriate conditions aluminium does not interfere with the Fe(III)-thiosulfate-eriochromecyanine R reaction.

J. BOGNÁR AND O. JELLINEK,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 395-405.

DETERMINATION OF IODIDE BY CATALYSIS OF THE IODATE-ARSENITE REACTION

(in German)

The catalytic action of iodide on the iodate-arsenite reaction can be used to detect 0.5 μg of iodide at a dilution limit of 1:10⁷. The reaction time is inversely proportional to the iodide concentration so that a chromometric estimation of iodide is possible; the "simultaneous comparison" method is advantageous, being independent of temperature variations. The relative errors are $\pm 10\%$ in the range 1-10 μg I⁻, and $\pm 5\%$ in the range 10-50 μg I⁻. Silver and mercury ions interfere.

J. BOGNÁR AND S. SÁROSI,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 406-414.

DETERMINATION OF SEMIMICRO AMOUNTS OF TELLURIUM BY ELECTRODEPOSITION

Electrodeposition of tellurium in micro or semimicro amounts can be achieved using copper or copper-plated platinum cathodes. Best results are obtained from electrolytic baths of approximately 2 M sulfuric acid, 0.4 M ammonium sulfate, 0.1 M sodium tartrate and 0.06 M sodium nitrate. Electrodeposition of tellurium can be carried out with an accuracy better than 1% at the 90% confidence level.

J. G. LANESE AND B. JASELSKIS,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 415-418.

THE COMPOSITION OF THE COMPLEX FORMED IN CONCENTRATED SULFURIC ACID BETWEEN BORIC ACID AND 1,1'-DIANTHRIMIDE

The complex formed in concentrated sulfuric acid between boric acid and 1,1'-dianthrimide was isolated in the solid state. It was found to consist of one six-membered boron-containing ring of the type reported by GILLESPIE AND ROBINSON and two 1,1'-dianthrimide molecules, the molecular formula being C₅₆H₂₈N₂O₁₃B₂S. It is suggested that other reagents reacting with boric acid in concentrated sulfuric acid form complexes of the same type.

F. J. LANGMYHR AND R. T. ARNESEN,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 419-422.

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE RUTHENIUM(III)-CITRATE-NITROSONAPHTHOL SYSTEM

(in German)

Reactions of ruthenium(III) with nitrosonaphthols were studied in weakly acidic media using various spectrophotometric methods. Mixtures of complexes are usually obtained; in citrate-buffered medium the complexes 1:1 and 1:3 are formed. Both nitrosonaphthols can be applied for detection of ruthenium(III) in weakly acidic media.

C. KONEČNÝ,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 423-433.

THE NUCLEATION OF SPARINGLY SOLUBLE SALTS FROM SOLUTION

The relationship between heterogeneous and homogeneous nucleation of salts from solution has been examined. These concepts enable both new and older published data to be interpreted in terms of the Volmer-Becker-Döring theory. The results and some of their implications in surface chemistry and crystallization processes are discussed.

A. G. WALTON,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 434-441.

THE USE OF 2,6-DICHLOROPHENOL-INDOPHENOL AS
INDICATOR IN IODOMETRIC TITRATIONS WITH ASCORBIC
ACID

2,6-Dichlorophenol-indophenol can be used as an indicator in iodometric methods, provided that near the end-point the solutions can be buffered with potassium hydrogen carbonate, so that ascorbic acid can be used as the titrant. Procedures for the determination of iodine, chlorine, bromine, hypochlorite, Chloramine T, bromate, iodate, permanganate, dichromate, copper(II), hydrogen peroxide, peroxydisulphate, thiosulphate, sulphite, sulphide, hydrazine and formaldehyde are described.

G. SVEHLA, L. KOLTAI AND L. ERDEY,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 442-447.

THE SAMPLING OF HYDROGEN FLUORIDE IN AIR
WITH IMPREGNATED FILTER PAPER

A method is proposed for the quantitative collection of hydrogen fluoride in air by drawing a known quantity of the air through filter paper impregnated with solutions of potassium hydroxide and glycerol or triethanolamine. Some possibilities and limitations of the method are discussed.

C. HUYGEN,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 448-452.

THE USE OF THE SARTORIUS TORSION MICROBALANCE
1700 IN MILLIGRAM AND MICROGRAM ANALYSIS

(in German)

The high precision of the Sartorius micro-balance 1700 with its load capacity of 2 g permits a weighing precision of $\pm 10 \mu\text{g}$, which is the value of a half scale-division; by means of the classical "statistical weighing method", an increased precision of $\pm 1 \mu\text{g}$ is attainable. This accuracy is, in the investigated range, independent of the load up to 1.5 g.

G. GORBACH,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 453-459.

THE SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF La, Ce, Pr,
Nd, Sm, Gd AND Dy IN SODIUM RARE EARTH SULPHATES

A DC-arc spectrochemical procedure is described for the analysis of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy in sodium rare earth sulphates derived from monazites.

R. A. EDGE,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 460-465.

THE REACTIONS OF DIPHENYLCARBAZIDE AND DIPHENYLCARBAZONE WITH CATIONS

PART IV. CATIONS OF Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn AND Pb
Of the cations mentioned in the title, only Pb(IV) and Sn(IV) do not react with diphenylcarbazone. The compositions of the carbazone complexes were determined by Job's method; the formula proved to be $M(HD)_n$ according to the valence of the cation. Diphenylcarbazide forms metal complexes only after its oxidation to diphenylcarbazone. Oxidation of carbazide by the metal ion itself occurs with copper(II) and iron(III).

S. BALT AND E. VAN DALEN,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 466-471.

THEORY OF TITRATION CURVES

PART I. THE LOCATIONS OF INFLECTION POINTS ON ACID-BASE AND RELATED TITRATION CURVES

Consideration of the effect of dilution on the locations of the inflection points of potentiometric titration curves for titrations of monobasic acids or bases and for precipitation titrations in which the ions of the precipitate have numerically equal valences shows that:

(1) In a strong acid-strong base or isovalent precipitation titration, the inflection point always precedes the equivalence point. No physically meaningful inflection point exists, regardless of the concentration of the substance titrated, if the concentration of the reagent is smaller than a certain value or if, when the concentration of reagent exceeds this limit, the concentration of the substance titrated is smaller than another limiting value.

(2) In a weak acid-strong base or weak base-strong acid titration, the inflection point at which the slope is greatest also precedes the equivalence point, and vanishes under certain conditions. Earlier calculations are shown to have given incorrect information regarding the location and existence of this inflection point. The location of the inflection point at which the slope is smallest—the "point of maximum buffer capacity"—is shown to depend on the concentrations of the reagents employed.

L. MEITES AND J. A. GOLDMAN,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 472-479.

THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF GALLIUM

(Short Communication)

G. W. LATIMER, JR.,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 480-483.

DETERMINATION OF PYRUVIC ACID BY OXIDATION WITH CERIUM(IV) PERCHLORATE

(Short Communication)

K. K. SENGUPTA AND S. ADITYA,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 483-484.

SOME THEORETICAL CONSIDERATIONS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, PART VIII. RIGOROUS CALCULATION OF THE HYDROGEN-ION CONCENTRATION OF ACIDS AND BASES: A CORRECTION

(Short Communication)

L. MEITES AND E. BISHOP,

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 484-485.

AN INVESTIGATION OF THE APPLICABILITY OF 2,2'-DIANTHRIMIDE
IN SPECTROPHOTOMETRY

THE DETERMINATION OF SELENIUM(IV)

F. J. LANGMYHR AND I. DAHL

University of Oslo, Chemical Institute A, Blindern (Norway)

(Received April 9th, 1963)

Among the different dianthrimides only 1,1'-dianthrimide and its derivatives have found application in analytical chemistry. 1,1'-Dianthrimide is mainly employed in the analysis of small amounts of boron, but it may also be used for the determination of germanium(IV), tellurium(IV) and selenium(IV).

It was considered of interest to study the applicability of other dianthrimides, and in the present paper an investigation of 2,2'-dianthrimide is described. Of the four elements mentioned above, 2,2'-dianthrimide, whose structure is shown in Fig. 1, was found to react only with selenium(IV).

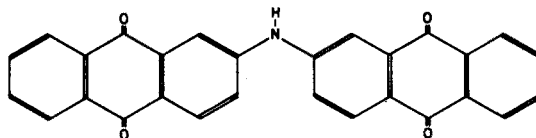


Fig. 1. The structure of 2,2'-dianthrimide.

EXPERIMENTAL

Instruments

Extinction measurements were made with a Zeiss PMQ II spectrophotometer and 1.000-cm cells.

Reagents

2,2'-Dianthrimide was synthesized by a procedure given in DRP 257 811. The product was recrystallized twice from dimethylphthalate and the preparation exhibited the same colour reactions as those specified in DRP 216 083. An infrared spectrum of the preparation showed the absence of the starting materials.

The spectrographically standardized selenium dioxide contained the following impurities: 2 p.p.m. sodium, and less than 1 p.p.m. each of copper, magnesium and silver.

Other chemicals, with the exception of fuming sulfuric acid, were of reagent-grade quality.

All solutions were prepared and heated in 50-ml bottles (Jena Geräteglas) with ground-glass stoppers.

The solutions were heated, where required, in a thermostatically controlled drying oven of standard construction.

Standard solutions

A standard solution of 2,2'-dianthrimide was prepared by dissolving 0.5000 g in about 100 ml of 96.2% sulfuric acid and diluting to 1000 ml with the same acid.

The selenium(IV) standard solution was prepared by dissolving 0.2811 g of the dioxide in about 25 ml of 1% sodium hydroxide solution and diluting to 100 ml with the same solvent. The standard solution contained 2 mg of selenium per ml. Other solutions containing 0.1 and 0.05 mg of selenium per ml were prepared by dilution with 1% sodium hydroxide solution.

A series of sulfuric acid solutions was prepared by adding fuming acid or distilled water to concentrated (95–97%) acid, the exact strength being determined by alkali-metric titration.

Absorption curves

Into two 50-ml bottles 1 ml of 2,2'-dianthrimide standard solution, 4 ml of 96.2% sulfuric acid, 12 ml of 99.9% sulfuric acid and 1 ml of 1% sodium hydroxide solution were pipetted. The final acid concentration was found by titration to be 95.5%. Because of contraction, the final volume was 17.6 ml. One of the bottles was not heated, but the other was heated for 4 h at 90°. The absorption curves of both solutions were recorded against a blank of 95.5% sulfuric acid. The two curves were practically identical. In Fig. 2 the curve of the heated solution is reproduced.

A solution of the selenium complex was prepared by pipetting into a 50-ml bottle

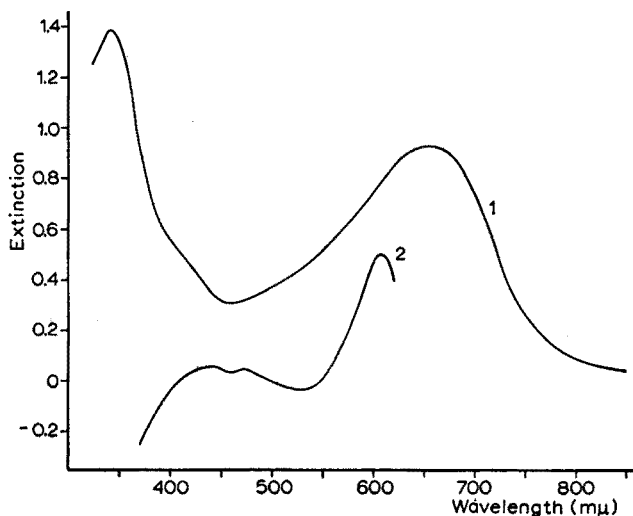


Fig. 2. Curve 1: Absorption curve of a solution of 0.5 mg of 2,2'-dianthrimide in 17.6 ml of 95.5% sulfuric acid (see text). Curve 2: Absorption curve of a solution containing 2.5 mg of 2,2'-dianthrimide and 0.1 mg of selenium in 17.6 ml of 95.5% sulfuric acid (see text).

1 ml of the selenium standard solution containing 0.1 mg Se per ml, 5 ml of 2,2'-dianthrimide standard solution and 12 ml of 99.9% sulfuric acid. (The final concentration of acid was 95.5%). The blank solution contained 1 ml of 1% sodium hydroxide solution, 5 ml of 2,2'-dianthrimide standard solution and 12 ml of 99.9% sulfuric acid. Both solutions were heated for 4 h at 90°. The absorption curve recorded is reproduced in Fig. 2 (curve 2).

Effect of concentration of sulfuric acid

The effect of the concentration of sulfuric acid upon the development of the complex was studied on solutions heated for 16 h at 70°. All solutions contained 0.1 mg of selenium and 2.5 mg of 2,2'-dianthrimide in 17.6 ml of acid of varying strength. Solutions were prepared in the concentration range 79.1 to 98.8% of sulfuric acid. After the heat treatment the extinction was measured against a blank consisting of 2.5 mg of reagent in 17.6 ml of acid of identical strength. The curves indicated that the concentration of acid was not critical in the range 94.5 to 96.4%. On the basis of a second, more detailed series of measurements in this range, a final concentration of 95.5% was chosen.

Effect of temperature and heating time

Previous studies had shown that 1,1'-dianthrimide started to decompose when solutions were heated above 70°. Experiments with solutions of 2,2'-dianthrimide in 95.5% sulfuric acid demonstrated that the temperature could be increased to 90° without appreciable decomposition.

Time studies at 90° then showed that 5 h were sufficient to develop fully the colour of the selenium complex.

Calibration curve

Into a series of 50-ml bottles were pipetted 1 ml of 1% sodium hydroxide solution containing varying amounts of selenium, 5 ml of 2,2'-dianthrimide standard solution and 12 ml of 99.9% sulfuric acid. The blank solution was identical in composition, but did not contain selenium. The final acid concentration was 95.5%. After the solutions had been heated for 5 h at 90°, the extinctions were measured at 605 m μ . The calibration curve was straight up to 0.05 mg of selenium. In the range 0.05–0.11 mg of selenium the curve exhibited a negative deviation. The calibration curve cut the vertical axis below zero.

Interfering ions

In addition to its reaction with boron, 1,1'-dianthrimide also reacts with germanium, selenium and tellurium. In the present investigation it was of special interest to ascertain whether 2,2'-dianthrimide formed complexes with these four elements.

The interfering effect of a series of ions on the extinction of a solution containing 0.05 mg of selenium and 2.5 mg of 2,2'-dianthrimide in 17.6 ml of 95.5% sulfuric acid was measured. The blank solution contained 2.5 mg of 2,2'-dianthrimide and the same concentration of foreign ion in 17.6 ml of 95.5% sulfuric acid.

The following ions were found not to interfere when present in the concentrations given in brackets in mg per 17.6 ml of 95.5% sulfuric acid: Al³⁺ (1), As³⁺ (0.25), B³⁺ (0.5),

Ba²⁺ (10), Ca²⁺ (10), Cd²⁺ (0.2), Cu²⁺ (0.1), Ge⁴⁺ (1), K⁺ (100), Li⁺ (10), Mg²⁺ (1), Mn²⁺ (0.2), Na⁺ (10), NH₄⁺ (5), Te⁴⁺ (0.5), Ti⁴⁺ (1), Zn²⁺ (1), Cl⁻ (0.5), F⁻ (0.2), PO₄³⁻ (8.5), SO₃²⁻ (1), SO₄²⁻ (122.8) and SiO₃²⁻ (0.5). The following ions interfered when present in the amounts given in brackets in mg per 17.6 ml of 95.5% sulfuric acid: Bi³⁺ (1), Co²⁺ (0.05), Cr³⁺ (0.05), Fe²⁺ (0.05), Hg²⁺ (0.1), Ni³⁺ (0.05), Pb²⁺ (0.1) and Sn²⁺ (1). Oxidizing agents, *e.g.* nitrate and ammonium persulfate, interfered, but small amounts of reducing agents, *e.g.* hydrazine sulfate, could be tolerated.

CONCLUSIONS

The main advantage of 2,2'-dianthrimide compared with 1,1'-dianthrimide is that it does not react with boron(III), germanium(IV) or tellurium(IV).

The disadvantages are the relatively low sensitivity for selenium(IV) and the high absorption of the reagent solutions.

SUMMARY

2,2'-Dianthrimide was studied as an analytical reagent and compared with the properties of 1,1'-dianthrimide. While 1,1'-dianthrimide reacts with B, Ge, Se and Te, 2,2'-dianthrimide was found to react only with selenium(IV).

A straight line calibration curve is obtained up to 50 µg of selenium under the optimum conditions but the value of 2,2'-dianthrimide as a reagent for selenium(IV) is reduced by the high absorption of the reagent itself.

RÉSUMÉ

La 2,2'-dianthrimide a été examinée comme réactif analytique et comparée la 1,1'-dianthrimide. Alors que celle-ci réagit avec B, Ge, Se et Te, la 2,2'-dianthrimide ne réagit qu'avec le sélénium(IV). Cependant l'intérêt d'utiliser cette 2,2'-dianthrimide comme réactif pour le dosage spectrophotométrique du sélénium(IV) est diminué en raison de la forte absorption du réactif lui-même.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Brauchbarkeit des 2,2'-Dianthrimids als analytisches Reagens untersucht und mit den Eigenschaften des 1,1'-Dianthrimids verglichen. 1,1'-Dianthrimid reagiert mit B, Ge, Se und Te, 2,2'-Dianthrimid jedoch nur mit Selen (IV). Unter optimalen Bedingungen erhält man bis zu 50 µg Selen eine lineare Eichkurve. Nachteilig ist die hohe Selbstabsorption des 2,2'-Dianthrimids.

DETERMINATION OF THE PYRITES CONTENT OF BAUXITES BY THERMAL METHODS

F. PAULIK, S. GÁL AND L. ERDEY

Institute for General Chemistry, Technical University, Budapest XI (Hungary)

(Received March 18th, 1963)

The sulphur content of bauxites is unfavourable from the point of view of processing, because it causes considerable losses of alkalis. The determination of the sulphur content is somewhat difficult, hence in most cases the total sulphur content (sulphide plus sulphate sulphur) is determined, after fusion, by means of wet analysis. In the present paper, a derivatographic method is described by which the pyrites content of bauxites can be rapidly determined. The methods of thermogravimetry, derivative thermogravimetry and differential thermal analysis are combined in derivatography. During various investigations on bauxites¹⁻⁴ it was established that when the bauxite

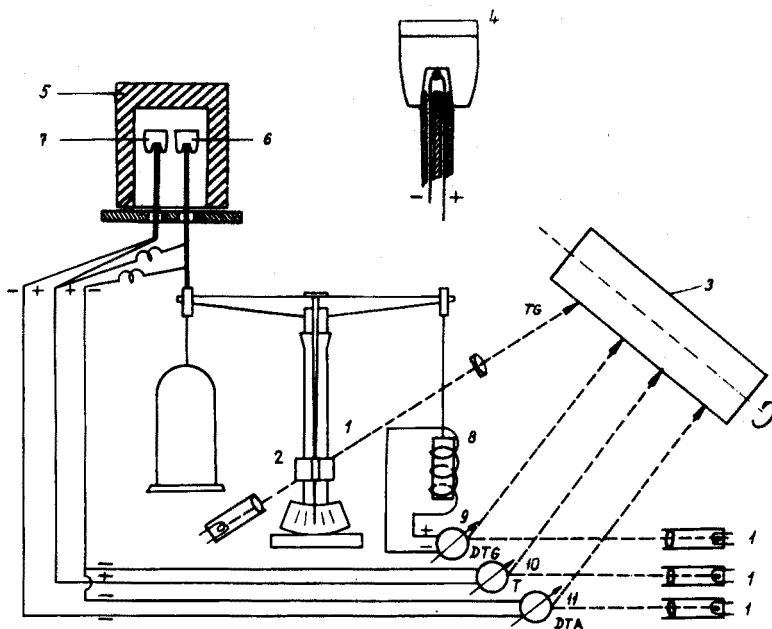


Fig. 1. Structural layout of the derivatograph.

contained pyrites, then at about 400–500°, maxima due to weight increase and heat liberation appeared on the differential thermogravimetric (DTG) and differential thermoanalytical (DTA) curves; the height of these maxima was proportional to the pyrites content. This phenomenon is utilised in the present method.

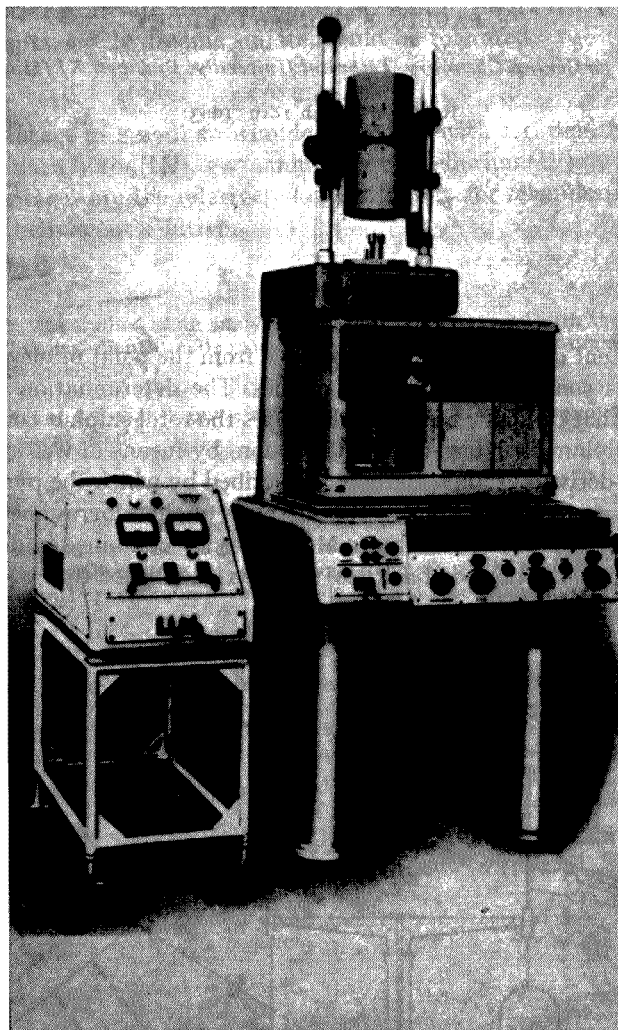


Fig. 2. Photo of the derivatograph.

EXPERIMENTAL

The derivatograph

An outline of the fully automatic device, called a derivatograph, is shown in Fig. 1^{4,5}.

The most important part of the derivatograph is an air-damped analytical balance,

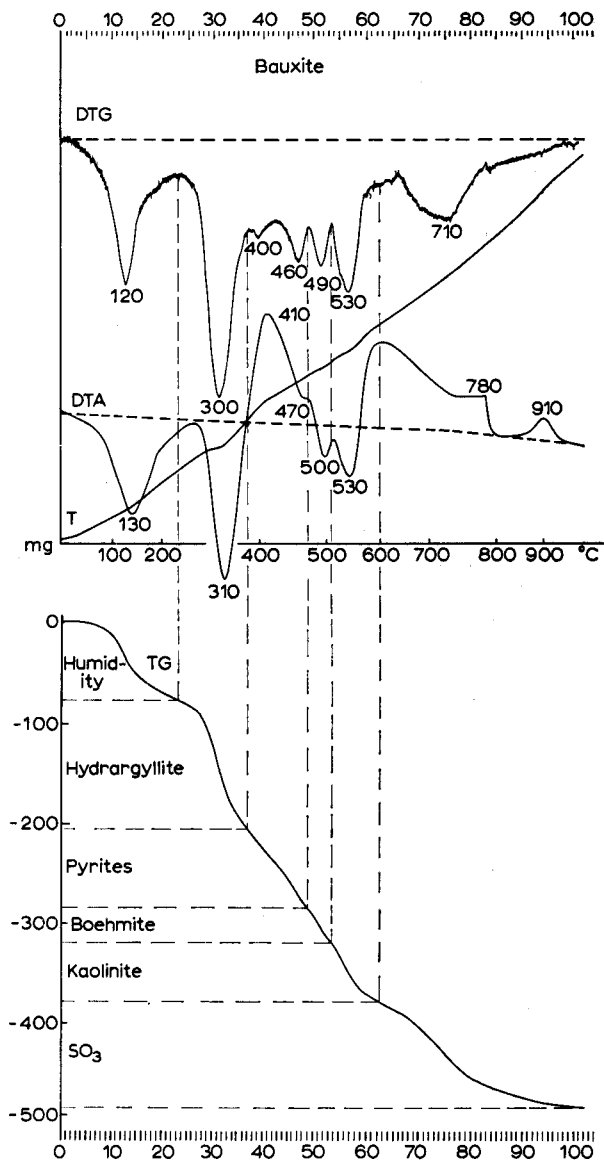


Fig. 3. An original derivatogram.

the sensitivity of which is decreased so that the full scale of the balance represents a 2-g change in weight. Through a slit (2) fastened on the column of the balance, a light beam falls on a drum (3) covered with photographic paper. The sample is placed in a platinum crucible (6), which loads the left arm of the balance. The bottom of the crucible (4) is formed into a hollow, into which the tip of a thermocouple is placed. Into another similarly shaped crucible (7), an inert substance (aluminium oxide) is placed, its temperature being measured by a second thermocouple. The two thermo-

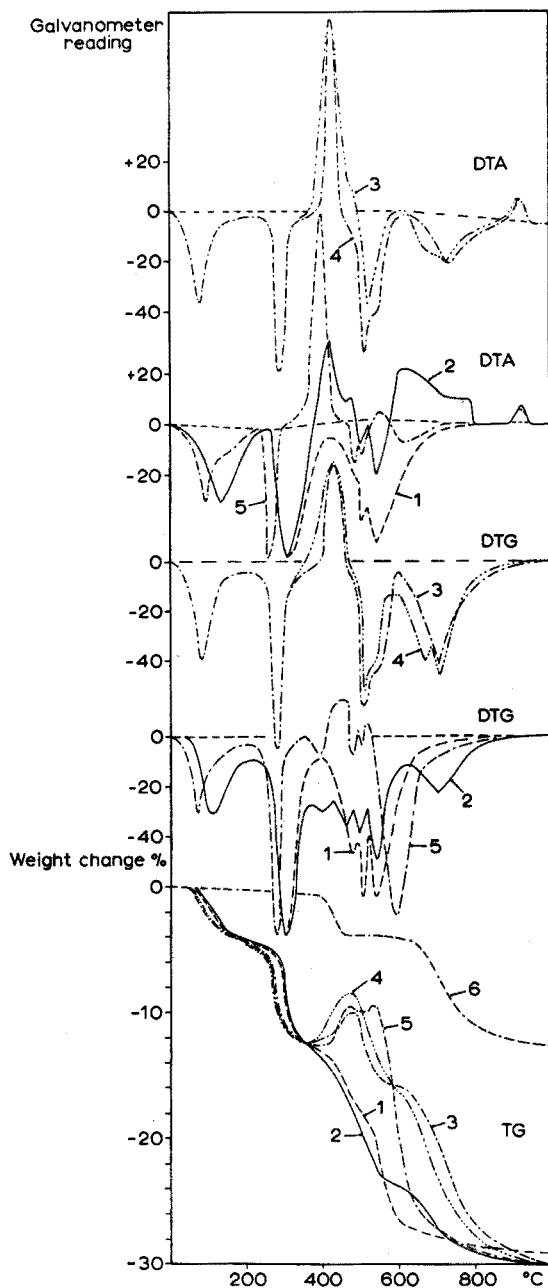


Fig. 4. Thermal decomposition of pyrites under various experimental conditions.

couples (6,7) are attached as shown in Fig. 1 with their free poles connected to a recording galvanometer (11). The light beam of the galvanometer draws the DTA curve on the photographic paper.

To the poles of the thermocouple (6) is attached a mirror millivoltmeter (10), the

TABLE I
RESULTS CORRESPONDING TO FIG. 4

No. of measurement or curve (of Fig. 4)	Amount of bauxite studied (mg)	Rate of heating ($^{\circ}$ /min)	Atmosphere	Humidity (%)	Hyd-rar-gyl-ite (%)	Boeh-mite (%)	Kao-li-nite (%)	Other material* (%)	Weight decrease ^b	Determined or calculated amount of Al_2O_3 (%)	Total ignition loss ^c (%)	
6	Chemical analysis } Absorption of SO_3 }								12.4	43.3	—	
1		10	N_2	—	—	—	—	—	12.8	—	—	
2		10	air	4.6	26.5	16.7	40.2	—	—	47.4	29.3	
7		10	air	4.8	27.1	9.3	27.2	2.1	—	36.4	30.6	
8		10	air	4.8	24.9	13.6	22.3	—	—	36.6	30.1	
3		5	air	5.4	23.9	18.0	18.6	—	—	38.4	30.6	
4		2.5	air	5.0	26.2	19.2	19.1	—	—	41.1	30.6	
5		10	air	4.8	24.3	23.3	14.3	—	—	13.6	41.3	30.3

* Within the range 600–1000°.

^b Within the range 600–1000° (2.1% SO_3).

^c Between 20 and 1000°.

light beam of which records the variation of temperature with time on the photographic paper fastened on the drum. The coils of the derivative magnet (8) are attached to another galvanometer (9); the light beam of this galvanometer records the DTG curve. If the furnace (5) is heated uniformly with time, a linear curve is obtained for the temperature–time function (T). The lamps (1) are used to illuminate the galvanometers.

Figure 2 shows a commercially available derivatograph (System: Paulik–Paulik–Erdey; Type: Orion–Gyem 676) of the type used in the present work. A platinum sample holder crucible, 17 mm high and 11 mm in diameter was used. Apart from two measurements the rate of heating of the furnace was $10^\circ/\text{min}$, and the weights of samples were 0.6 g. With one exception, all measurements were made in the presence of air.

RESULTS

The derivatograph outlined above measures simultaneously the temperature (T), change in weight (TG), rate of change in weight (DTG) and enthalpy changes caused by transformations (DTA) in the sample. The construction and use of the device has already been described^{4,5}.

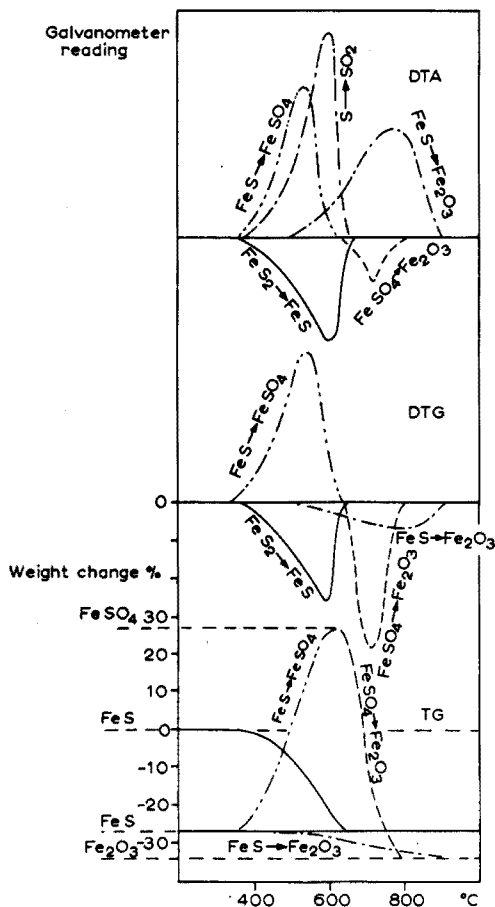


Fig. 5. Principal modes of decomposition of pyrites.

Figure 3 shows an original derivatogram of a bauxite of high pyrites content (from Iskaszentgyörgy, Hungary). The various curves marked 2 in Fig. 4 show the same lines redrawn as a function of temperature. These measurements were repeated several times, changing the weight of sample, rate of heating (curves 3), the atmosphere of the furnace (curves 1), and shape of the sample holder crucible (curves 5). In the new-type sample crucible the substance can be placed in a thin layer on a large surface,

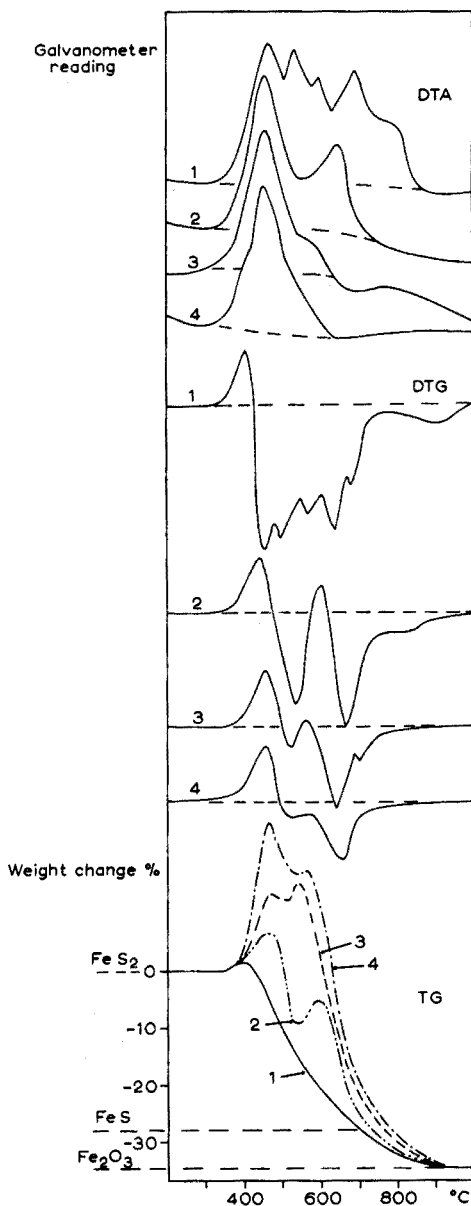


Fig. 6. Thermal decomposition of pyrites under different experimental conditions.

and thus the atmosphere in the neighbourhood of the sample can be easily changed. Experiments in connection with the use of the sample holder have been described elsewhere⁶. In one case the bauxite was diluted in a ratio of 1 : 3 with aluminium oxide (curves 4). The experimental conditions and results of the determinations, together with the results of standard chemical analyses, are collected in Table I. Derivatographic curves are shown in Fig. 4. In the Table the total aluminium oxide content, calculated from the amounts of hydrargyllite, boehmite and kaolinite, are also shown.

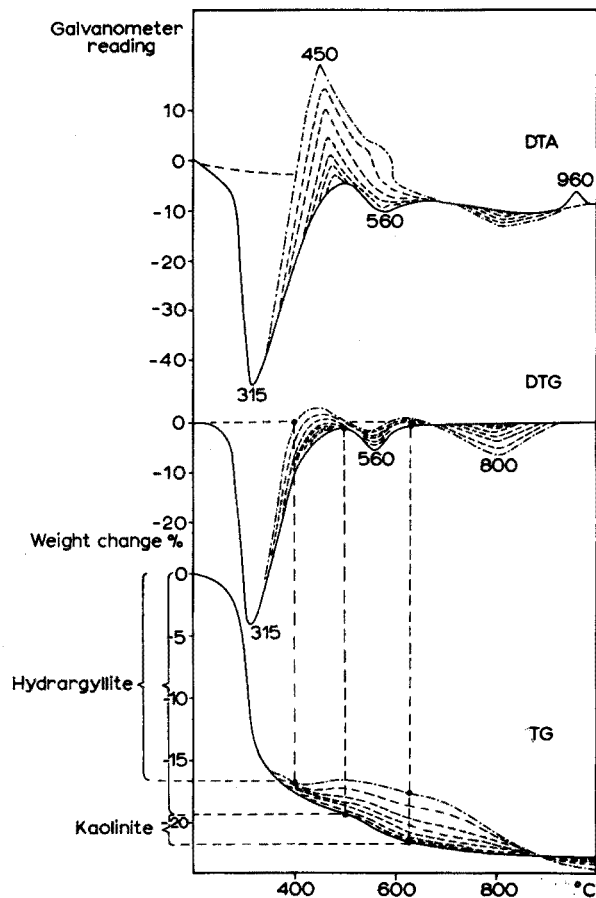


Fig. 7. Pure hydrargyllite-type bauxite with various amounts of pyrites.

The thermal decomposition of pyrites has been investigated⁵⁻⁷ with special reference to the effect of various experimental conditions on the dissociation and redox reactions taking place during the decomposition. Heat and weight effects, caused by some reactions, are shown schematically in Fig. 5.

We then investigated the shapes of the curves of pyrites, diluted with aluminium oxide, which had been ignited previously to 1500°, in the ratio 1 : 2 (curves 1, Fig. 6), as well as of mixtures (0.4, 1.6 and 6.4% FeS₂) whose pyrites content were similar to

those of bauxites (curves 2,3 and 4 respectively). For the drawing of the DTG and DTA curves, the ordinates were chosen so that the amplitude of the maxima at 400° would be the same in every case.

A series of experiments was carried out with bauxites of pure hydrargyllite base

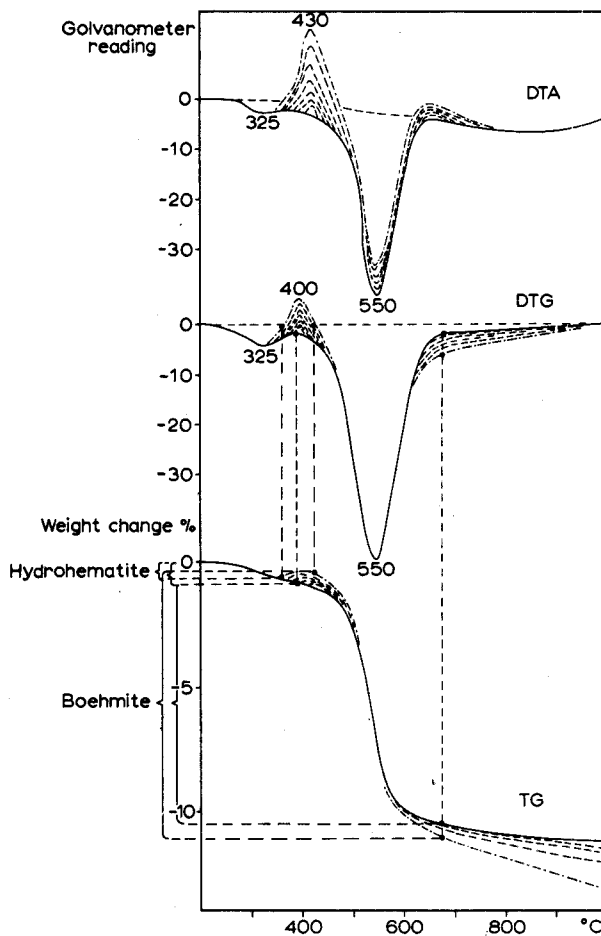


Fig. 8. Pure boehmite-type bauxite with various amounts of pyrites.

(Fig. 7), pure boehmite base (Fig. 8) and mixed hydrargyllite-boehmite base (Fig. 9) which had been mixed previously with 0.25, 0.5, 0.75, 1.5, 2.5, 5 and 10% pyrites. The curves for pure bauxites on Figs. 5, 6 and 7 are drawn with plain lines, and those for pyrites-containing bauxites with dotted lines, in the order of increasing pyrites content. The results of the derivatographic investigations are summarized in Table II.

An attempt was made to establish the dependence of the amounts of sulphur dioxide and sulphur trioxide which were formed on heating bauxites from Iszkaszentgyörgy (Hungary), on the increase in temperature. The bauxite sample was placed into the

TABLE II
PERCENTAGES OF ORES PRESENT

Pyrites (%)	Fig. 7		Fig. 8		Fig. 9	
	Hydrargyllite (%)	Kaolinite (%)	Hydrohematite (%)	Boehmite (%)	Hydrargyllite (%)	Boehmite (%)
—	58.5	4.3	9.4	60.9	18.8	48.6
0.25	58.3	3.6	8.5	60.6	18.3	47.3
0.50	58.0	3.0	8.8	61.6	18.4	46.7
0.75	57.8	2.0	8.8	62.0	18.7	46.4
1.0	58.5	0.8	8.8	61.3	18.1	45.9
2.5	56.9	—	8.8	60.0	17.9	42.7
5.0	56.3	—	8.8	62.6	18.0	41.0
10.0	54.8	—	7.8	64.6	17.4	38.1

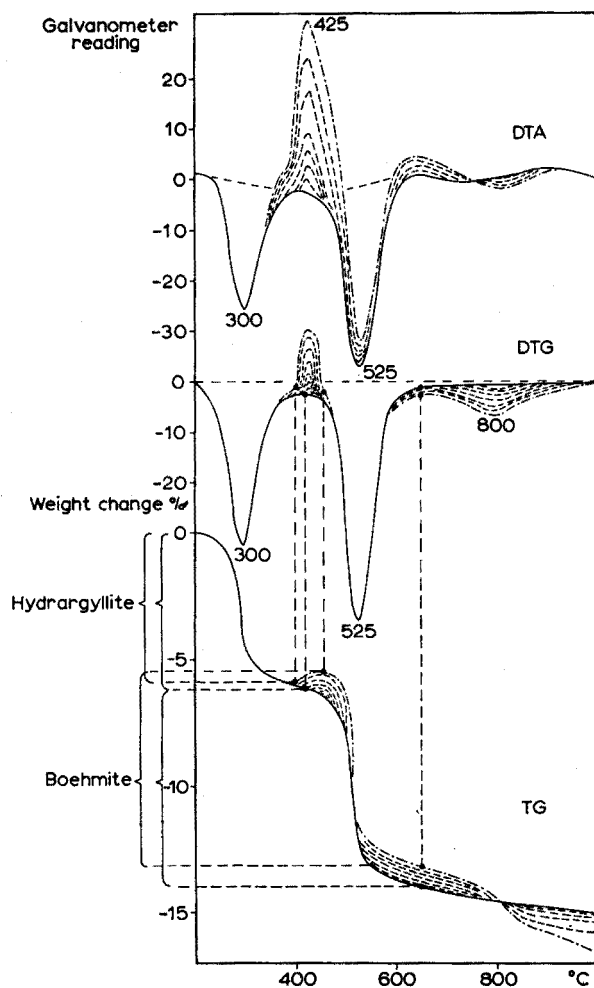
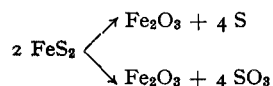


Fig. 9. Hydrargyllite-boehmite-type bauxite with various amounts of pyrites.

sample holder of the derivatograph, in a special device⁸, and heated at a rate of 2.5°/min. The liberated sulphur dioxide and sulphur trioxide was then absorbed in 3% hydrogen peroxide solution, and the sulphuric acid formed was continuously titrated with a standard 0.1 *N* sodium hydroxide solution to phenol red indicator. The variation in the amount of sulphur trioxide (Table I, experiment 6), expressed as a percentage of the sample weight, is shown in Fig. 4 (curve 6).

Attempts were also made to bind the sulphur dioxide or trioxide, formed during heating from the pyrites of the bauxite, quantitatively in the sample. Such an increase in weight would be much more favorable than the weight decrease otherwise obtained, and so the amount of pyrites could be determined with better accuracy:



Unfortunately, none of the reagents tested (magnesium oxide, sodium tetraborate, sodium tungstate, barium chromate) was able to bind the sulphur dioxide or trioxide quantitatively.

DISCUSSION

The thermal decomposition of pyrites is a complicated process^{5-7, 9-15}. The various single dissociation and oxidation processes overlap each other partly or completely, as indicated in Fig. 5. Pyrites decomposes in an equilibrium reaction to iron(II) sulphide and sulphur. Sulphur fumes are burned partly inside the sample and partly on its surface. The iron(II) sulphide may be oxidized in two ways: either directly to iron(III) oxide (at about 600–800°), or first to iron(II) or iron(III) sulphate (350–600°), which decomposes at higher temperatures (600–800°) again to form iron(III) oxide. The sequence of the single reactions is controlled by the partial equilibria which are maintained between the solid phases and gases formed inside the sample (O₂, S, SO₂, SO₃). It is obvious, therefore, that those experimental conditions which influence the rate of removal of the liberated gases or the counter-diffusion of oxygen (*e.g.* the shape of the sample holder, the rate of heating, etc.), have considerable effects on the course of the thermal decomposition of pyrites. The concentration of oxygen gas within the sample determines whether the transformation $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ proceeds directly or indirectly, and also whether the liberated sulphur is burned on the surface of the sample or inside it, when the temperature of the sample is increased considerably. From the point of view of derivatographic curves, considerable differences may be caused when the various reactions which are connected with various exothermal or endothermal changes as well as weight changes, are combined with each other or differ in importance (see Fig. 5). With simple thermal dissociation processes, it is common for changes in the experimental conditions to cause only a shift of the thermal decomposition curves towards lower or higher temperatures^{1, 4, 6, 16}; but in the case of pyrites the character of the curves is also changed.

With regard to the course of the transformation, the relative amount of pyrites has an important effect just within the crucial 5–0.25% range, which is the normal range for bauxites. The thermal decomposition curves of Fig. 6 show that for pyrites contents of 30%, the formation of iron(II) or iron(III) sulphate is negligible, whereas for contents of 6% it is considerable. With contents below 1%, the $\text{FeS} \rightarrow \text{FeSO}_4$ or

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ transformation is virtually the only one which occurs. In the present work, it was found that when the rate of heating, the layer width of the sample or the relative pyrites content was decreased, and so atmospheric oxygen was assisted to diffuse inside the sample, the transformation also occurred by the indirect route, for an Iszkaszentgyörgy bauxite (Table I, Fig. 4).

It was found that if the bauxite or clay mineral contains pyrites, then, apart from rare occasions (*e.g.* Fig. 3), the DTG curve always shows a weight increase, while the DTA curve shows a maximum owing to heat liberation in the neighbourhood of 400–450°; moreover, a well defined (but not linear) correlation exists between the size of these maxima and the relative amount of pyrites. Of course, the experimental conditions also influence the size of these maxima, but provided that the experimental conditions are standardized and are strictly maintained in all cases, then the test for pyrites based on these maxima becomes fairly sensitive, and the amount of pyrites can be determined with a good approximation. If a series of calibration curves is obtained with pyrites-free bauxite and various pyrites–bauxite mixtures, such as those illustrated in Figs. 5, 6 and 7, the amplitudes or the areas under the DTG or DTA maxima at 400–450° for an unknown sample can be compared to the series of curves, and on the basis of this comparison, the amount of pyrites can be determined with reasonable accuracy, even without a linear correlation.

Even in the first experiments, it became obvious that the amplitude of the characteristic maximum or the area under the curve increased, when water was also liberated during the thermal decomposition of one of the bauxite minerals. It can be assumed that various hydropyrolytic reactions occur in these cases, and that the water vapour also helps the formation of iron(II) or iron(III) sulphate. It follows, therefore, that the derivatogram of the bauxite to be analyzed can be compared only with that of a similar type of bauxite. However, no more than three samples, as in the case of Figs. 7–9 should be needed simultaneously for the calibration graph.

From Figs. 5 and 6 it is apparent that the presence of pyrites interferes to a special extent in the derivatographic determination of all bauxite minerals which decompose between 350 and 800°. The error is negligible if the pyrites content is 1% (Figs. 7–9, Table II); with higher pyrites contents, a correction can be applied if a suitable slow heating rate is used.

According to Figs. 7–9, the lowest limit of qualitative identification of pyrites is about 0.2%. The simultaneous occurrence of DTA and DTG maxima at 400–450° is characteristic of pyrites. If humic substances or bitumen-containing clay minerals are analyzed, similar exothermal maxima can be obtained but only on the DTA curve; the increase in weight, characteristic of pyrites, does not occur in this case.

As a practical example, the analysis of a bauxite from Iszkaszentgyörgy may serve. It must be mentioned that if the derivatogram is obtained under the commonest experimental conditions (1–2-g sample, 10°/min heating rate), and if the pyrites content is extremely high (10%), then the maximum on the DTG curve, indicating a weight increase, fails to occur (Fig. 3), and at the same time the shape of the DTA curve is clumsy; in general, the qualitative and quantitative evaluation of the derivatogram becomes difficult. A good evaluation can be made only after changes in the experimental conditions in such cases (Fig. 4, Table I).

The results obtained in this work indicate that the DTG maxima at 120, 300, 490 and 530° are due to loss of moisture, and to the decomposition of hydrargyllite,

boehmite and kaolinite, respectively. An exothermal maximum on the DTA curve at 910° proves the presence of kaolinite (formation of mullite). The maxima at 400 , 460 and 710° on the DTG curve are connected with the thermal decomposition of pyrites; the first two are due respectively to the dissociation and oxidation reactions of the pyrites, while the third corresponds to the decomposition of iron sulphate. From the shape of the curve it becomes apparent that under the given experimental conditions, the decomposition of pyrites proceeds slowly; the rate is determined by the diffusion rate of air into the sample; hence, when the decomposition occurs in an oxygen-deficient atmosphere, the formation of iron(II) and iron(III) sulphate is negligible. This is proved by those experiments in which the experimental conditions were changed so that the decomposition mechanism of pyrites was shifted from a simple dissociation (Fig. 4 and Table I, experiment 1) stepwise towards quantitative sulphate formation (experiment 5). According to these curves, the route of the transformation can be controlled to a great extent by variation in the layer width (experiments 2, 7, 5), in the rate of heating (experiments 7, 8, 3), in the dilution of the sample (experiments 7, 4) or in the shape of the sample crucible (experiment 5). From Table I, it is apparent that the overlapping of the decomposition of pyrites has least effect on the accuracy of the determination of boehmite and kaolinite when the rate of heating is decreased. The thermal decomposition of pyrites is then divided into two parts, the first preceding the decomposition of boehmite and kaolinite, with a weight increase between 350 and 470° , and the second following the decomposition, with a weight decrease at 600 – 800° ; thus the selectivity of the determination is improved. If a low sample holder is used, similar transformations occur, but these results are not suitable for the determinations, because under such experimental conditions the thermal decomposition of iron sulphate is shifted towards lower temperatures to such an extent that it overlaps the decompositions of kaolinite and boehmite. On the TG curve, only the sum of the three weight decreases can then be determined.

The DTA curve of Fig. 3, in the region 400 – 800° runs high above the base line, and shows a highly unusual course of thermal decomposition, delayed by the given experimental conditions which assisted the diffusion of air towards the inside of the sample. The heat liberated between 400 and 800° keeps the temperature of the sample slightly above that of the inert substance, hence the base line of the DTA curve is shifted together with the endothermal maxima of pyrites (470°), boehmite (500°) and kaolinite (530°) towards the exothermal region.

Derivatographic curves obtained in a nitrogen atmosphere showed that the samples contained no alunite, calcite or dolomite, for the DTG curve showed no characteristic changes between 630 and 1000° . The course of the derivatographic curves also excluded the presence of hydrohematite, goethite and diaspore.

SUMMARY

A derivatographic method has been developed for the identification and determination of the pyrites content of bauxites and clay minerals. If the sample contains at least 0.2% of pyrite, then at 400 – 450° a weight increase is indicated on the DTG curve, while a heat liberation is shown on the DTA curve. The amplitude of, or the area under, these maxima is proportional to the pyrites content of the sample, although the correlation is not linear. In addition, the effect of experimental conditions on the thermal decomposition of pyrites has been studied.

RÉSUMÉ

Une méthode dérivatographique a été mise au point pour l'identification et la détermination de la teneur en pyrites de bauxites et d'argiles. Si l'échantillon renferme plus de 0.2% de pyrites, les

courbes obtenues à 400–450° permettent d'en déterminer la teneur. Les auteurs ont également étudié l'influence de conditions expérimentales sur la décomposition thermique de pyrites.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine derivatographische Methode wurde zur Identifizierung und Bestimmung von Pyritgehalten in Bauxit und Tonmineralien entwickelt. Falls die Proben weniger als 0.2% Pyrit enthalten, wird ein Gewichtsanstieg bei 400–450° durch die DTG-Kurve, die frei gewordene Wärme dagegen durch die DTA-Kurve angezeigt. Es wurde der Einfluss der experimentellen Bedingungen auf die thermische Zersetzung des Pyrits untersucht.

REFERENCES

- ¹ L. ERDEY, F. PAULIK AND J. PAULIK, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 10 (1956) 61.
- ² L. ERDEY AND F. PAULIK, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 21 (1959) 205.
- ³ F. PAULIK AND L. ERDEY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 13 (1957) 117.
- ⁴ F. PAULIK, J. PAULIK AND L. ERDEY, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 214.
- ⁵ F. PAULIK, J. PAULIK AND L. ERDEY, *Bergakademie*, 413 (1960).
- ⁶ F. PAULIK, J. PAULIK AND L. ERDEY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 26 (1961) 143.
- ⁷ F. PAULIK, L. ERDEY AND S. GÁL, *Bergakademie*, 21 (1962).
- ⁸ F. PAULIK, L. ERDEY, E. BUZÁGH AND L. POLOS, *Talanta*, in the press.
- ⁹ J. ASENSIO AND G. SABATIER, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, 81 (1958) 12.
- ¹⁰ O. C. KOPP AND P. F. KERR, *Am. Mineralogist*, 42 (1957) 445; 43 (1958) 732.
- ¹¹ C. LEVY, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, 81 (1958) 29.
- ¹² J. ORRIT, *Compt. Rend.*, 246 (1958) 1431.
- ¹³ R. A. ROWLAND AND D. R. LEWIS, *Am. Mineralogist*, 36 (1951) 324.
- ¹⁴ E. R. SCHMIDT AND F. H. VERMAAS, *Am. Mineralogist*, 40 (1955) 422.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 381–394

BESTIMMUNG DES KUPFERS DURCH DIE BEI DER FE(III)-THIOSULFAT-
REAKTION AUSGEÜBTE KATALYTISCHE WIRKUNG MIT HILFE DER
SIMULTANKOMPARATIONS-METHODE UNTER ANWENDUNG NEUER
INDIKATOREN

JÁNOS BOGNÁR UND OLGA JELLINEK

Lehrstuhl für Chemie, Technische Hochschule für Schwerindustrie, Miskolc (Ungarn)

(Eingegangen den 31. November, 1962)

Einer der Verfasser arbeitete ein neues Verfahren zur quantitativen Auswertung katalytischer Reaktionen aus, mit dessen Hilfe es ihm gelang, die Nachteile und technischen Schwierigkeiten der bisher bekannten chronometrischen Methoden zu beseitigen^{1,2}. Die sogenannte "Simultankomparations-Methode" baut sich auf folgendem Grundsatz auf: In einer Mischung, deren Konzentration unbekannt ist, und in Mischungen, in denen der Katalysator in bekannten Konzentrationen enthalten ist, startet man unter gleichzeitiger Zugabe der einen Reaktionskomponente die Grundreaktion. Die Bestimmung wird so durchgeführt, dass man während des Verlaufes der Reaktion in den Proben von bekannter und unbekannter Konzentration die Veränderungen vergleicht, die in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösung (z.B. in den optischen Eigenschaften, dem Potential, usw.) eintreten. Im wesentlichen gründet sich daher die Bestimmung auf einem kontinuierlich durchführbaren Vergleich einer Eigenschaft, die zur Reaktionsgeschwindigkeit in einem gewissen funktionellen Zusammenhang steht.

Die Vorzüge der Simultankomparations-Methode gegenüber den chronometrischen Methoden lassen sich folgendermassen zusammenfassen. Die Reaktionszeit muss nicht definiert werden, dementsprechend erübrigt sich die Zeitmessung. Es ist von grundlegender Bedeutung, dass bei der neuen Methode Temperaturschwankungen keine Rolle spielen; es ist also nicht nötig, die Reagentien und die Reaktionsmischungen in einem Thermostaten zu halten. Die "Blindprobe" spielt hier auch keine Rolle. Da in einem Vorgang die Bestimmung von mehreren Unbekannten durchgeführt werden kann, kann die Bestimmungszeit nach Belieben verringert werden. Die Methode ermöglicht es, die Reaktionsbedingungen, in ersten Linie die Temperatur und die Konzentration der Reagentien, zu variieren und dadurch die Empfindlichkeit elastisch zu "regeln". Dies ist vom analytischen Standpunkt deswegen von Bedeutung, weil so die Bestimmung — indem die Bedingungen, unter denen der Versuch durchgeführt wird, einfach geändert werden — in verschiedenen messbereichen durchgeführt werden kann. Das Ergebnis wird unmittelbar ohne Berechnung erhalten. Die technische Durchführung ist sehr einfach und elegant. In der Simultankomparations-Methode besitzen wir ein Verfahren, das sich viel allgemeiner zur quantita-

tiven Auswertung katalytischer Reaktionen anwenden lässt als die chromometrischen Methoden.

Zum gleichzeitigen Starten der Probenreihe verwendet man die von BOGNÁR konstruierte Startpipette^{1,2}. Diese ist ein Gerät aus Glas, mit einem entsprechenden Hahnsystem, das es ermöglicht, mehrere (z.B. 12), in gleicher Entfernung von einander hängende, genau kalibrierte Pipetten von 1-ml Volumen einfach aufzufüllen und gleichzeitig zu entleeren. 10 Pipetten der aus 12 Pipetten bestehenden Startpipette benutzten wir z.B. zum Starten der Vergleichsproben, zwei hingegen zum Starten der unbekanntenen Proben.

Der aus Kunststoff gefertigte Probenhalter, der zur Startpipette gehört, dient gleichzeitig auch als Komparator. Der um eine horizontale Achse drehbaren Spiegel des Komparators reflektiert das aus einer entsprechenden Lichtquelle kommende Licht von unten nach oben durch die Lösungen. Der Komparator ermöglicht es, mit Hilfe eines Schiebersystems die Veränderungen zu vergleichen, die in den optischen Eigenschaften der Lösungen (in Form von Farbänderungen oder Trübungen) eintreten².

BESTIMMUNG VON KUPFER MIT HILFE DER Fe(III)-THIOSULFAT-REAKTION BEI ANWENDUNG DES RHODANID-INDIKATORS

Den ersten Versuch mit der Simultankomparations-Methode stellten wir bei der klassischen Reaktion von Kupfer — also bei der Fe(III)-Thiosulfat-Rhodanid-Reaktion — an.

Mit der Reaktion befassten sich sowohl vom analytischen, als auch vom kinetischen Gesichtspunkte aus schon viele Forscher³⁻⁷. OUDEMANS wies als Erster darauf hin, dass die Redox-Reaktion mittels Spuren von Kupfer(II)-Ionen stark beschleunigt werden kann⁸. Der Mechanismus des Katalysenvorganges wurde von FEIGL⁹ beschrieben. MIKA wandte die durch Kupfer(II)-Ionen katalysierte Fe(III)-Thiosulfat-Reaktion zur potentiometrischen Bestimmung des Eisens an¹⁰. Bei HAHN UND LEIMBACH finden sich die Beschreibungen von einfachen Bestimmungs- und Demonstrationsversuchen mittels einer primitiven Technik mit einer kolorimetrischen Komparationsmethode.¹¹ GOTÔ UND SUDO's Methode beruht auf der Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des violetten Fe(S₂O₃)₂-Komplexes¹². GOTÔ und seine Mitarbeiter wenden die katalysierte Fe(III)-Thiosulfat-Reaktion zur Mikrobestimmung von Kupfer in Eisen, Stahl und anderen Metallen an¹³⁻¹⁵. JACIMIRSKIJ führt die Bestimmung der Kupferkonzentration auf Grund von experimentell erhaltenen kinetischen Angaben durch¹⁶. CZARNECKI arbeitete ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Kupfer aus, bei dem er die Reaktionsgeschwindigkeit amperometrisch messend verfolgte¹⁷. Als Indikatoren für Fe(III)-Ionen wurden auch andere Komplexbildner — so z.B. Salizylsäure¹⁸ und Antipyrin¹⁹ vorgeschlagen.

Zu der Simultankomparations-Methode wurden folgende Reagentien benutzt:

(1) Eisen(III)-Rhodanid-Lösung: 1.50 g FeCl₃ · 6H₂O und 2 g KSCN in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung war etwa 0.05 N an Eisen(III)-Ionen.

(2) 0.1 N Na₂S₂O₃-Lösung.

(3) 1000 µg Cu²⁺ enthaltende Kupfersulfat-Stammlösung, die den Anforderungen entsprechend noch weiter verdünnt wurde.

Wir begannen damit, in trockenen, mit Caroscher Säure sorgfältig gereinigten Probierröhrchen, die Folge der zu vergleichenden Lösungen vorzubereiten. In die Ver-

suchsröhrchen gaben wir mit einer auf 0.01 ml eingeteilten 1-ml Pipette je 1 ml Fe(III)-Rhodanid-Lösung. Bei allen Lösungen füllten wir das Volumen mit destilliertem Wasser jedes Mal auf 4 ml auf.

Auf ähnliche Weise gingen wir bei der Zusammenstellung der "unbekannten" Probe(n) vor.

Nun schoben wir den Halter mit den Versuchsröhrchen (Komparator) unter die Startpipette und hoben diese gleichzeitig unter die parallele Pipettenreihe. Zu gleicher Zeit fügten wir mit der Startpipette der Reaktionsmischung je 1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu.

Nachdem der Halter mit den Versuchsröhrchen kräftig geschüttelt worden war, trat die Homogenisierung der Reaktionsmischungen rasch ein. Die unbekannt Proben kamen dann in den Schieber des Komparators. Vor einer freien Fläche des Fensters konnte — nach entsprechender Einstellung des Spiegels — die Farbe der unbekannt Probe mit der Farbe der Standard-Proben in der Aufsicht gut verglichen werden. Mit dem Vergleich der Farben konnte, sobald die Reaktion einmal in Gang gekommen war, sofort begonnen und während des Verlaufes der Reaktion fortlaufend durchgeführt werden.

Zur Orientierung bemerken wir, dass — wenn $1-5 \mu\text{g Cu}^{2+}$ eingemessen werden — die Verfärbung der zu vergleichenden Probenreihe innerhalb folgender Zeiten — bei 22° — eintritt.

$\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Minuten	5.5	4.7	3.8	3.5	3.3	2.7	2.6	2.4	2.3

Unter den erwähnten Bedingungen ist für die Bestimmung des Kupfers der beste Bereich für die Komparationsmethode $0.5-5 \mu\text{g}$. $0.5 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$ ist die Grenzkonzentration des Nachweises. Sind die Kupferkonzentrationen grösser als $5 \mu\text{g}/5 \text{ ml}$, so verläuft die Reaktion zu schnell.

Die Genauigkeit der Bestimmung geht aus den Daten der Tabelle I hervor. Diese Daten erhielten wir, indem wir die Analysen mit einer innerhalb engen Konzentrationsgrenzen (z.B. zwischen $1-2 \mu\text{g}$ auf je $0.1 \mu\text{g}$, usw.) vorbereiteten Reihe von Vergleichslösungen durchführten. Der relative Fehler der einzelnen Messungen war nur in einigen Fällen grösser als 10%.

Bei unseren weiteren Untersuchungen verfolgten wir das Ziel festzustellen, wie das enge Konzentrationsintervall der Bestimmung vorteilhaft ausgedehnt werden könnte. Es ist klar, dass dies durch Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen ist. Wir versuchten daher, die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion mit Hilfe von geschwindigkeitsvermindernden Kationen, z.B. durch Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} und As^{3+} , zu beeinflussen. Dieses Ziel erreichten wir leider nicht einmal bei grossen Fremd-Ionen Konzentrationen.

Der Messbereich lässt sich jedoch durch Ansäuern der Reaktionsmischung wesentlich erweitern. Wenn die Proben je 1 ml 5 N HCl, bzw. H_2SO_4 enthielten, erhielten wir bei 19.5° folgende Reaktionszeiten (min):

$\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
HCl	10.3	7.2	5.3	4.3	3.7	2.9	2.7	2.2	2.0	1.8
H_2SO_4	6.6	4.3	3.3	2.9	2.6	2.1	1.8	1.6	1.4	1.2

TABELLE I
DIE Fe(III)-THIOSULFAT-RHODANID REAKTION

Eingemessen ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)	Gefunden ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)	Relativer Fehler (%)
4.00	4.00	0.0
3.50	3.50	0.0
3.00	3.00	0.0
3.00	2.75	— 8.3
2.80	2.80	0.0
2.60	2.80	+ 7.7
2.40	2.60	+ 8.3
2.20	2.40	+ 9.1
2.20	2.20	0.0
2.00	2.25	+ 12.5
1.70	1.80	+ 5.9
1.60	1.60	0.0
1.50	1.25	— 16.7
1.50	1.60	+ 6.7
1.30	1.40	+ 7.7

Unter diesen Voraussetzungen gelang es uns jedoch nicht mehr, im 0.5 – 5 $\mu\text{g}/5 \text{ ml}$ — Bereiche mit dieser Methode genügend genaue Ergebnisse zu erzielen.

Es sei erwähnt, dass in saurem Medium die Ausscheidung von Schwefel, zu der es infolge des Zerfalles des Thiosulfats kommt, unmittelbar nach der Entfärbung der Proben eintritt. Dementsprechend lässt sich die in der Lösung auftretende Trübung ebenfalls zur Bestimmung der Konzentration des Kupfers (z.B. zur Kontrolle der mittels der Farbreaktion durchgeführten Bestimmung) benutzen, indem man die Trübung der unbekannt Probe und der Proben von bekannter Konzentration mit einander vergleicht. Bei solchen Untersuchungen leistet die schwarze Rückseite des Komparatorspiegels gute Dienste. Laut Angaben von HAHN UND LEIMBACH¹¹ wird die katalytische Wirkung des Kupfers durch Salzsäure, Aluminium, Zink, Nickel, besonders aber durch Arsen behindert.

BESTIMMUNG VON KUPFER DURCH DIE Fe(III)-THIOSULFAT-REAKTION MIT
HILFE DES SULFOSALIZYLSÄURE-INDIKATORS

Dadurch, dass wir zur Indikation des Fe(III)-Ions anstatt Rhodanid Sulfosalizylsäure benutzten, gelang es uns, den Messbereich von Kupfer wesentlich zu vergrößern. Sulfosalizylsäure gibt bekanntlich mit dem Fe(III)-Ion in saurem Medium eine rote Färbung, in basischem Medium hingegen reagiert sie sowohl mit dem Fe(III)-Ion, als auch mit dem Fe(II)-Ion mit gelber Färbung²⁰. Dieses Reagens eignet sich daher sowohl zur Bestimmung der Fe(III)-Ionen, als auch des Gesamteisens²¹.

Folgende Reagentien wurden benutzt:

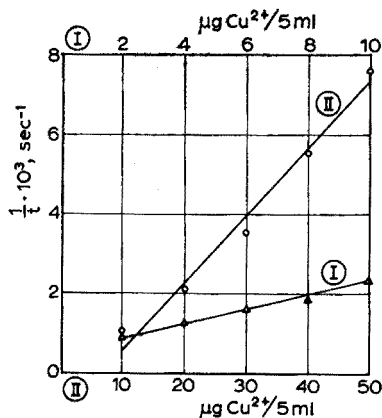
Fe(III)-Sulfosalizylsäure-Lösung: 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2.0 g Sulfosalizylsäure in 100 ml Wasser gelöst.

Die Thiosulfat- und die Kupfersulfat-Stammlösung sind dieselben wie bei der Fe(III)-Thiosulfat-Rhodanid-Reaktion.

TABELLE II
 DIE Fe(III)-THIOSULFAT-SULFOSALIZYLSÄURE-REAKTION

	$\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$									
	2	4	6	8	10	10	20	30	40	50
Zeit (Sek)	1082	750	648	510	418	962	460	274	183	132
	1190	772	610	512	407	945	471	277	185	134
	1087	790	605	502	422	924	461	292	183	132
	1066	765	607	507	424	943	463	271	176	133
	1080	770	620	517	427	932	465	283	182	131
Mittelwert	1081	769	618	510	420	943	464	279	182	132

Die Zeitangaben von Tabelle II erhielten wir, indem wir bei verschiedenen Kupferkonzentrationen nacheinander die Zeit massen, die vom Beginn der Reaktion an verging, bis ein gegebener Extinktionswert (1.00 E) erreicht wurde. Zur Messung benutzten wir einen Pulfrich-Photometer mit einem Farbfilter S 53. Die Reagensmischungen stellten wir so zusammen, dass sie in einem Gesamtvolumen von 10 ml, in einem Konzentrationsintervall von 1–10 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ 1 ml, in einem Konzentrationsintervall von 10–50 μg 2 ml Fe(III)-Sulfosalizylsäurelösung und 2 ml Thiosulfat enthielten. Die Thiosulfatlösung gaben wir nachträglich zur Reaktionsmischung, dann gossen wir die Lösung in eine 2-cm Küvette und bestimmten die Reaktionszeit. Figure 1 zeigt dass die reziproke Reaktionszeit fast direkt proportionell zur Kupferkonzentration ist.


 Fig. 1. Zusammenhang zwischen reziproker Reaktionszeit und Cu^{2+} -Konzentration bei der Fe(III)-Thiosulfat-Sulfosalizylsäure-Reaktion.

Die Durchführung einer Bestimmung nach der Simultankomparations-Methode geht sinngemäss genau so vor sich wie bei der Rhodanidreaktion. Im Verlaufe der Reaktion ändert sich die Farbe der Lösungen von violett nach farblos.

Auf Grund unserer Untersuchungen stellten wir die Empfindlichkeit der Fe(III)-Thiosulfat-Sulfosalizylsäure-Reaktion mit 0.1 $\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$ fest.

Der mit der Komparationsmethode messbare Bereich beträgt 1–50 $\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$. Wir benutzten im 1–10 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ -Bereich 0.5 ml, im 10–50 μg Bereich 1 ml Fe(III)-

Sulfosalizylsäure-Lösung. In diesen Bereichen ergeben sich folgende Werte für die bei 21° bis zur völligen Entfärbung gemessenen Reaktionszeiten:

$\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Minuten	32.2	27.0	20.5	16.8	15.7	14.0	13.2	12.7	11.0	9.3
$\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Minuten	35.0	23.5	14.8	11.8	9.9	8.6	7.8	7.2	6.2	5.3

Die bei der mit Kupfer katalysierten Fe(III)-Thiosulfat-Sulfosalizylsäure-Reaktion mit der Komparationsmethode erreichte Genauigkeit wird durch Tabelle III veranschaulicht.

TABELLE III
DIE Fe(III)-THIOSULFAT-SULFOSALIZYLSÄURE-REAKTION

Eingemessen ($\mu\text{g Cu}^{2+}$)	Gefunden ($\mu\text{g Cu}^{2+}$)	Relativer Fehler (%)
45	45	0.0
30	27.5	- 8.3
20	20	0.0
18	17	- 5.5
14	13.5	- 3.5
13	13	0.0
12	11.5	- 4.0
7	7	0.0
6	6.5	+ 8.3
5	4.5	-10.0
1.6	1.4	-12.4
1.2	1.2	0.0
1.4	1.2	-14.2

Wir konnten feststellen, dass Salzsäure bei der Fe(III)-Thiosulfat-Sulfosalizylsäure-Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit steigert und somit die entgegengesetzte Wirkung ausübt wie bei der Fe(III)-Thiosulfat-Rhodanid-Reaktion. Entsprechend verringert sich der Messbereich der Bestimmung. In einem Konzentrationsbereich von 1–10 $\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$ und in saurem Medium fanden wir folgende, bis zur gänzlichen Verfärbung gemessenen Reaktionszeiten:

$\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$	2	4	6	8	10
Minuten	2.7	1.7	1.3	1.1	0.8

Figur 2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit (der bis zur gänzlichen Entfärbung gemessenen Zeit) und der HCl-Konzentration. Die Reaktionen gingen wie üblich in einem Gesamtvolumen von 5 ml vor sich.

Im sauren Medium können wir die Kupferkonzentration auch dadurch feststellen, dass wir die Trübung simultan vergleichen, die nach dem Verschwinden der Farbe des Fe(III)-Sulfosalizylsäure-Komplexes eintritt.

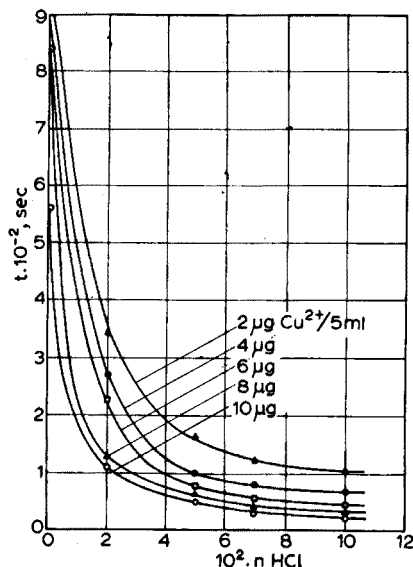


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und HCl-Konzentration bei der Fe(III)-Thiosulfat-Sulfosalizylsäure-Reaktion.

Wir untersuchten auch den Einfluss der wichtigsten Kationen auf die katalysierte Reaktion. Das Verhältnis der Katalysatorkonzentration zu der nicht störenden Konzentration des fremden Ions beträgt: K^+ 1 : 500; Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} 1 : 100; Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} 1 : 20; Mg^{2+} , Co^{2+} , W(VI) , Mo(VI) 1 : 10; As^{3+} 1 : 4; V(V) 1 : 1.

Durch unsere Untersuchungen konnten wir feststellen, dass die Sulfosalizylsäure sich wesentlich besser zur Bestimmung eignet, als die Aminosalizylsäure oder die Salizylsäure. Die Entfärbung der letztgenannten Säuren geht am Endpunkt der Reaktion langsamer vor sich.

BESTIMMUNG VON KUPFER MIT DER Fe(III)-THIOSULFAT-REAKTION MIT HILFE VON ERIOCHROMZYANIN R- UND CHROMAZUROL S- (ERIOCHROMAZUROL S-) INDIKATOREN

Im Laufe weiterer Untersuchungen fanden wir für die Indikation des Fe(III)-Ions bei der Fe(III)-Thiosulfat-Reaktion ausgezeichnete Reagentien im Eriochromcyanin R und Chromazurol S (Eriochromazurol S) Farbstoffen, die hinsichtlich der Empfindlichkeit den Rhodanid-Indikator übertreffen und eine deutlichere Farbänderung zeigen.

Eriochromcyanin R (Dimethyl-Hydroxyfuchson-Dikarbonsäure) ist als ein Reagens bekannt, das zur kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium geeignet ist. Der Farbstoff gibt in schwach saurer Lösung mit Aluminium einen violetten Lack; mit Eisen, Mangan, Magnesium und Beryllium entsteht eine ähnliche Färbung²².

Chromazurol S (Eriochromazurol S, 2,6-Dichlordimethyl-Sulfo-Hydroxyfuchson-

dikarbonsäure) gibt in saurer Lösung mit Aluminium, Eisen, Kupfer, und mit Zirkonium farbige Komplexe. Mit Aluminium entsteht in schwach saurer Lösung ein violetter mit dem Fe(III)-Ion ein blauer Lack.

Die beiden oben erwähnten Farbstoffe sind in Wasser ausgezeichnet löslich und geben in saurem Medium orangefarbene Lösungen.

Diese Farbstoffe von chemisch ähnlicher Zusammensetzung geben in schwach saurer Lösung mit dem Fe(III)-Ion eine lebhaft blaue Färbung, während es mit dem Fe(II)-Ion zu keiner Reaktion kommt. Mit dem Fortschreiten der Reaktion in dem Grade, wie das Thiosulfat das Fe(III)-Ion reduziert, zerfallen immer mehr blaue Komplexe, bzw. werden immer mehr Farbstoffe mit orangefarbener Grundfarbe frei. Die Farbstoffe spielen daher in der Reaktion die Rolle eines typischen Metall-Indikatoren. Die Farbänderung des katalysierten Vorganges geht daher von blau über violett nach orange über. Die beim Übergang erscheinende violette Farbe ist eine Mischung von blau und orange.

Die folgende Reagentien wurden benutzt:

(1) FeCl₃-Lösung: zu 1.5 g FeCl₃ · 6H₂O gaben wir 2 ml konzentrierte HCl und füllen auf 100 ml auf.

(2) 0.1 N Na₂S₂O₃-Lösung.

(3) 0.1%-ige wässrige Eriochromzyanin R-Lösung.

(4) 0.1%-ige wässrige Chromazurol S-Lösung. Die Chromazurol S-Lösung, aber auch die Reaktionsmischung, die Chromazurol enthält, schäumt stark. Dieser Umstand behindert den Vergleich der durchleuchteten Proben bei der Aufsicht. Um das Schäumen zu verhindern, fügten wir der Lösung von Chromazurol S einen Tropfen Silikon-Lack (Beckman'sche "Desicote") zu.

(5) Kupferstamm-Lösung wie bei der Rhodanid-Reaktion.

Zunächst bestimmten wir die Kupfermenge, die mit der Reaktion noch nachweisbar ist. Bei den Untersuchungen enthielten die Proben in einem Gesamtvolumen von 5 ml 1 ml FeCl₃-Lösung, 1 ml Indikatorlösung und 1 ml Thiosulfat-Lösung, die als letzte dazugegeben wurde. Das Volumen der Vergleichsproben betrug ebenfalls 5 ml und enthielt die gleichen Mengen von Reagentien.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen betrug bei Anwendung beider Indikatoren $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$, was in der Tropfenreaktion (1 Tropfen = 0.03 ml) $3 \cdot 10^{-4} \mu\text{g Cu}^{2+}$ entspricht. Die Reaktion ist daher mit den obigen Indikatoren empfindlicher als bei Rhodanid.

In Tabelle IV sind die Ergebnisse unserer chronometrischen Messungen zusammen-

TABELLE IV
CHRONOMETRISCHE MÄSSANGABEN

	<i>Fe(III)-Thiosulfat-Eriochromzyanin R</i> ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)					<i>Fe(III)-Thiosulfat-Chromazurol S</i> ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Zeit (Sek)	278	178	136	110	93	200	122	89	72	55
	269	175	138	114	92	195	122	87	68	58
	279	173	139	112	91	185	121	86	69	57
	285	174	135	115	94	197	126	88	69	58
	284	176	139	115	92	191	121	86	73	58
Mittelwert	279	179	137	113	92	194	122	87	70	57

gefasst. Zu diesen Messungen bereiteten wir die Reaktionsmischung in einem Gesamtvolumen von 10 ml vor. Die Konzentration der Reagentien hingegen war in den Proben dieselbe wie bei den Proben, mit denen wir die Empfindlichkeit feststellten. Die Messung führten wir mit dem Pulfrich-Photometer durch (mit einer Küvette von 1 cm und einem Farbfilter S 53). Als Reaktionszeit nahmen wir die Zeit an, die vom Beginn der Reaktion gerechnet vergeht, bis ein gegebener Extinktionswert erreicht ist. Bei Eriochromzyanin R ist der Wert 1.8 E, bei Chromazurol S 1.5 E.

Figur 3 zeigt den Zusammenhang zwischen $1/t$ und der Cu^{2+} -Konzentration.

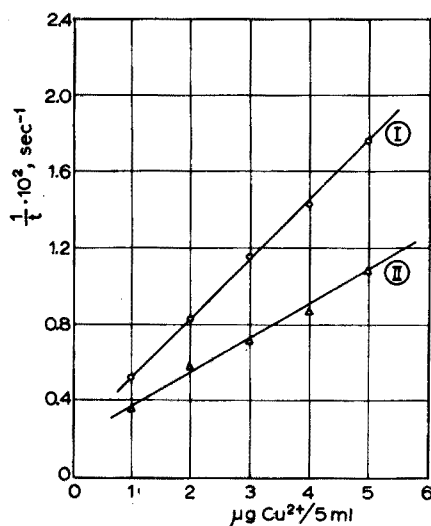


Fig. 3. Zusammenhang zwischen reziproker Reaktionszeit und Cu^{2+} Konzentration. (1) Fe(III)-Thiosulfat-Chromazurol S-Reaktion. (2) Fe(III)-Thiosulfat-Eriochromzyanin R-Reaktion.

Sodann untersuchten wir, mit welcher Genauigkeit die Bestimmung von Kupfer mit der Simultankomparations-Methode durchgeführt werden kann. Die Proben mit unbekannter und bekannter Konzentration an Kupfer enthielten die Reagentien in der Konzentration, die bei den Empfindlichkeitsuntersuchungen beschrieben wurde, *d.h.*, wir arbeiteten mit einem Gesamtvolumen von 5 ml und brachten die Reaktion mit Hilfe der Startpipette mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung von je 1 ml in Gang.

Der Konzentrationsbereich, der mit der Komparationsmethode erfasst werden kann, ist 0.5–5 $\mu\text{g Cu}^{2+}$. Bei 19° beträgt die Zeit (min) bis zur völligen Farbänderung von blau bis orange:

$\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Eriochromzyanin R	7.6	5.2	4.5	3.8	3.2	2.7	2.3	2.1	1.9	1.8
Chromazurol S	7.0	5.3	4.0	3.6	3.2	2.8	2.3	2.1	1.8	1.7

Tabelle V gibt Aufschluss über die mit der Simultankomparations-Methode erreichbaren Genauigkeit.

Die wichtigsten Kationen üben im folgenden Konzentrations-Verhältnis keinen

TABELLE V
 GENAUIGKEITS-ANGABEN

Reaktion mit Fe(III)-Thiosulfat-Eriochromcyanin R			Reaktion mit Fe(III)-Thiosulfat-Chromazurol S		
Eingemessen ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)	Gefunden ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)	Relativer Fehler (%)	Eingemessen ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)	Gefunden ($\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$)	Relativer Fehler (%)
4.60	4.60	0.0	4.50	4.75	+ 5.5
4.00	4.00	0.0	4.00	4.50	+ 12.5
4.00	4.25	+ 6.2	3.50	3.75	+ 7.1
3.50	3.00	-14.2	3.00	3.50	+ 16.6
3.50	3.50	0.0	2.90	2.90	0.0
2.60	2.40	- 7.6	2.60	2.45	- 5.8
2.50	2.25	-10.0	2.30	2.45	+ 6.5
2.50	2.50	0.0	1.40	1.30	- 7.1
2.20	2.20	0.0	1.30	1.30	0.0
1.40	1.30	- 7.1	1.20	1.25	+ 4.2
1.30	1.30	0.0	1.10	1.05	- 4.5
0.80	0.75	- 6.2	0.90	0.80	-11.1
0.70	0.70	0.0	0.80	0.65	-18.7
0.70	0.65	- 7.1	0.70	0.65	- 7.1
0.50	0.50	0.0	0.60	0.55	- 8.3

störenden Einfluss aus: K^+ 1:2500; Ca^{2+} , Ba^{2+} 1:500; Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 1:100; Mg^{2+} , W(VI) , Mo(VI) , V(V) 1:50; As^{3+} 1:20. Bei der Zusammenstellung der Reaktionsmischung in dem Falle des Aluminiums muss die Zugabe der Chemikalien unbedingt in der vorgeschriebenen Reihenfolge geschehen.

ANDERE INDIKATOREN FÜR DIE Fe(III)-THIOSULFAT-REAKTION

In Anwesenheit von Tiron und Brenzcatechin (die mit dem Fe(III)-Ion in saurer Lösung grüne Komplexe geben), aber auch in Anwesenheit von 8-Hydroxychinolin hört die katalytische Wirkung des Kupfers auf. Als Indikatoren können hier zwar Pyrogallol und Phloroglucin verwendet werden, aber wir ziehen die Sulfosalizylsäure vor, da sie eine stärkere Farbänderung ergibt. Vanillin ergibt mit dem Fe(III)-Ion nur eine schwache Färbung.

Im Konzentrationsintervall von 0.5–5 $\mu\text{g Cu}^{2+}/5 \text{ ml}$ fanden wir, dass auch das Nitroso R-Salz ein brauchbarer Indikator ist, der sowohl mit dem Fe(II)-Ion, als auch mit dem Fe(III)-Ion eine Färbung gibt. Die Farbänderung geht bei der katalysierten Fe(III)-Thiosulfat-Probe von bräunlichgelb nach grün. Wir untersuchten ebenfalls die Möglichkeit der Anwendung von Variamin-Blau qualitativ. Der Farbumschlag von violett nach gelb tritt in der kupferhaltigen Probe früher ein als in der Blindprobe. Für den erwähnten Zweck eignen sich 2-Pyridilazo-2-Naphtol, Alizarin-sulfosaures Natrium, Brazillin, Querzetin, Aurin-trikarbonsaures Natrium in geringerer Masse.

Wir haben mit folgenden Verbindungen ebenfalls Versuche angestellt um die Frage zu entscheiden, ob sie in der oben erwähnten Reaktion zur Indikation des Fe(III)-Ions geeignet sind: Chrom-Bordeaux B, PAR, Hämatoxylin, Kongo-Rot, Indigokarmin, Diphenylkarbazid, Diphenylkarbazon. Wir mussten feststellen, dass diese Verbindungen für diese Zwecke nicht geeignet sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser führten die Bestimmung von 1–5 μg Cu^{2+} mit Hilfe der Fe(III)-Thiosulfat-Rhodanid-Reaktion durch, wobei sie die Simultankomparations-Methode anwandten. Im allgemeinen blieb der relative Fehler bei der Bestimmung unter 10%. In Anwesenheit von Säuren (HCl , H_2SO_4) erweitert sich der Messbereich (5–50 μg) der Kupferbestimmung. Zur Bestimmung von Kupfer empfehlen die Verfasser für die katalysierte Reaktion zur Indikation des Fe(III)-Ions anstatt Rhodanid Sulfosalizylsäure, Eriochromzyanin R, Chromazurol S (Eriochromazurol S). Bei Anwendung von Sulfosalizylsäure erweitert sich der Messbereich der Bestimmung (1–50 μg), bei Anwendung von Eriochromzyanin R und Chromazurol S als Indikatoren gestaltet sich der Nachweis von Kupfer empfindlicher als bei der Reaktion mit Rhodanid. Unter entsprechend gewählten Voraussetzungen stört Aluminium die Fe(III)-Thiosulfat-Eriochromzyanin R-Reaktion nicht.

SUMMARY

Copper(II) (1–5 μg) can be determined by the iron (III)-thiosulfate-thiocyanate reaction by means of a special "simultaneous comparison" technique. The average error is usually within 10%. The technique has certain advantages over chronometric methods. In presence of acids (HCl , H_2SO_4) the range of the determination is increased. Sulfosalicylic acid, eriochromecyanine R and chromazurol S (eriochromazurol S) can replace thiocyanate. For sulfosalicylic acid the range for copper is increased to 1–50 μg ; eriochromecyanine R or chromazurol S are more sensitive indicators than thiocyanate. Under appropriate conditions aluminium does not interfere with the Fe(III)-thiosulfate-eriochromecyanine R reaction.

RÉSUMÉ

Le cuivre peut être dosé par la réaction fer(III)-thiosulfate-thiocyanate au moyen d'une technique spéciale de comparaison simultanée; l'erreur moyenne est d'environ 10%. Ce procédé présente certains avantages sur les méthodes chronométriques. L'acide sulfosalicylique, l'eriochromecyanine R et le chromazurol S (ériochromazurol S) peuvent remplacer le thiocyanate. Dans des conditions appropriées, l'aluminium ne gêne pas.

LITERATUR

- 1 J. BOGNÁR, *Mikrochim. Acta*, 2 (1963) 397.
- 2 J. BOGNÁR, *Mitt. Tech. Univ. Schwerind., Miskolc, Bergbau, Huetten., Maschinenbau*, im Druck.
- 3 BECKURTS, *Die Methoden der Massanalyse*, 8. Auflage S., 763.
- 4 K. JELINEK UND L. WINOGRADOFF, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 129 (1923) 15.
- 5 J. HOLLUTA UND A. MARTINI, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 140 (1924) 223, 141 (1924) 23, 144 (1925) 336.
- 6 J. T. HEWITT UND G. R. MANN, *J. Chem. Soc.*, 103 (1913) 324.
- 7 H. SCHMID, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 148 (1930) 321; *Z. Elektrochem.*, 36 (1930) 769.
- 8 A. C. OUDEMANS, *Z. Anal. Chem.*, 6 (1867) 129.
- 9 F. FEIGL, *Spot Tests*, Vol. I, Elsevier, Amsterdam, 1954, p. 76.
- 10 J. MIKA, *Z. Elektrochem.*, 34 (1928) 84.
- 11 F. L. HAHN UND G. LEIMBACH, *Ber.*, 55 (1922) 3070.
- 12 H. GOTÔ UND E. SUDO, *J. Chem. Soc. Japan*, 64 (1943) 509.
- 13 H. GOTÔ UND T. AKIZUKI, *J. Japan Inst. Metals (Sendai)*, 8 (1944) 664.
- 14 H. GOTÔ UND SH. SUZUKI, *Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals; Sci. Resp. Inst. Tohoku Univ.*, Ser. A, 4 (1952) 35.
- 15 H. GOTÔ, T. SHIOKAWA UND SH. WATANABE, *Nippon Kinzoku Gakkaiishi, B.* 14, 12 (1950) 44.
- 16 K. B. JACIMIRSKIJ, *Zh. Analit. Khim.*, 10 (1955) 344.
- 17 K. CZARNECKI, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 5 (1960) 377.
- 18 HASWELL, *Z. Angew. Chem.*, 15 (1902) 1265.
- 19 GINTL, *Z. Angew. Chem.*, 15 (1902) 398.
- 20 L. LORBER, *Z. Biochem.*, 181 (1927) 391.
- 21 Zusammenfassung: F. J. WELCHER, *Organic Analytical Reagents*, Vol. III, D. Van Nostrand, New York, 1947, p. 130.
- 22 E. EEGRIWE, *Z. Anal. Chem.*, 76 (1929) 438, 108 (1934) 268.

BESTIMMUNG VON JODID AUF GRUND SEINER KATALYTISCHEN WIRKUNG MITTELS DER JODAT-ARSENIT-REAKTION

JÁNOS BOGNÁR UND SZILVIA SÁROSI

Lehrstuhl für Chemie, Technische Universität für Schwerindustrie, Miskolc (Ungarn)

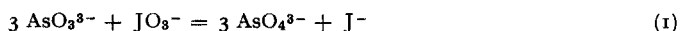
(Eingegangen den 21. Februar, 1963)

Das Jodid-Ion nimmt an jedem partiellen Vorgang des Mechanismus der Landolt-Reaktionen teil und somit kann man mit Recht voraussetzen, dass es die Geschwindigkeit der Brutto-Reaktion beeinflusst. Da das Jodid gleichzeitig auch das Reaktionsprodukt ist, dürfen wir die ganze Wirkung auch als Auto-Katalyse auffassen. Dieser Umstand brachte uns auf den Gedanken zu untersuchen, ob es nicht möglich ist, die Landolt-Reaktionen auf Grund der beschleunigenden Wirkung des Jodids zur Bestimmung der Jodid-Konzentration selbst zu verwerten. Zu diesem Zwecke untersuchten wir, inwieweit das Jodid die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen beeinflusst, und mit welcher Empfindlichkeit sich unter Benutzung dieser Wirkung das Jodid nachweisen lässt, bzw. unter welchen Bedingungen es sich durch die ausgewählten Reaktionen bestimmen lässt.

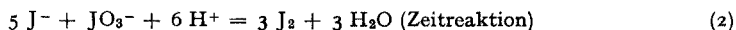
Wir stellten fest, dass Jodid in der Jodat-Arsenit-Reaktion eine starke katalytische Wirkung ausübt und dass sich diese Wirkung ausnützen lässt, um Jodid sowohl mit Hilfe der chronometrischen als auch der Simultankomparations-Methode¹⁻³ mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Endlich untersuchten wir auch die Möglichkeit, anstatt des Arsenit-Ions noch andere reduzierende Ionen anzuwenden.

DER MECHANISMUS DER JODAT-ARSENIT-REAKTION

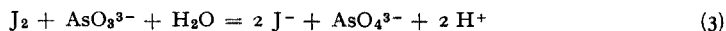
Bei der Jodat-Arsenit-Reaktion (Dushman A.-Reaktion) verläuft der primäre Vorgang⁴⁻⁶ folgendermassen:



Das so entstandene Jodid reagiert mit Jodat weiter:



Das Jod reagiert schnell weiter nach der Gleichung



Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich, je stärker die Konzentration von Jodid ist. Die Reaktion läuft dann nicht vollkommen ab, sondern führt zu einem Gleichgewichtszustand. Bevor das Reduktionsmittel vollständig aufgebraucht ist, tritt in dem Augenblick die Ausscheidung von Jod ein, wenn die Geschwindigkeiten der Vorgänge, die (2) und (3) entsprechen, gleich werden.

Die sogenannte Dushman-Reaktion ist eine Brutto-Reaktion und die Summe der aufeinanderfolgenden partiellen Reaktionen. Da sich mit der messbaren Reaktionszeit von $2 J^- + JO_3^- + 2 H^+ = 2 JOH + JO^-$ (Reaktion 2a) eine Fünfer-Kollision nicht vereinbaren lässt, musste man das Entstehen eines "kritischen Komplexes" von begrenzter Lebenszeit (wenigstens 10^{-9} Sek) voraussetzen⁷⁻¹². Die Zeit, die zum Entstehen des kritischen Komplexes nötig ist, ist daher der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang der 2a-Reaktion.

NACHWEIS UND CHRONOMETRISCHE BESTIMMUNG VON JODID MIT HILFE DER
JODAT-ARSENIT-REAKTION

Reagentien

(1) 1.0%-ige KJO_3 -Lösung (ungefähr 0.3 N).

(2) 0.5%-ige As_2O_3 -Lösung (ungefähr 0.1 N). Sie wird folgendermassen zubereitet: 5.0 g As_2O_3 werden in 100 ml 1 N NaOH aufgelöst, dann wird die Lösung nach Zugabe von 100 ml 1 N H_2SO_4 auf 1 Liter aufgefüllt. (Der pH-Wert der Lösung ist 7.5.)

(3) Als Grundlösungen zur Herstellung von Puffermischungen dienen: 0.1 N Natriumzitrat (21.008 g Zitronensäure-Monohydrat + 200 ml 1 N NaOH), und 0.1 N HCl.

Vor allem untersuchten wir die Reaktionsempfindlichkeit, *d.h.* wie gross die geringste Jodid-Konzentration war, durch die die Reaktionsgeschwindigkeit noch wahrnehmbar beeinflusst werden konnte.

In ein mit Caroscher Säure sorgfältig gereinigtes Prüfröhrchen wurde 1 ml J-Lösung, 1 ml As_2O_3 , 1 ml Puffer und 1 ml Wasser eingemessen. Die Blindprobe enthielt die gleichen Mengen der oben erwähnten Reagentien, und ihr mit Wasser aufgefülltes Volumen betrug ebenfalls 4 ml. Endlich starteten wir die Reaktion gleichzeitig, indem wir das Volumen der Reaktionsmischungen durch Zugabe von 1 ml JO_3^- -Lösung auf 5 ml ergänzten.

Der pH-Wert der auf diese Weise zusammengestellten Reaktionsmischung betrug 2.5.

Die Zusammensetzung des dazu verwendeten Puffers war folgende: 24.6 ml Natriumzitrat mit 0.1 N HCl auf 100 ml ergänzt.

Wir fanden, dass bei 23° in der Blindprobe der Landolt-Effekt nach 17'25" eintritt und dass 0.5 μg Jodid die Menge ist, die noch eine gut wahrnehmbare und reproduzierbare Geschwindigkeitssteigerung hervorruft. Demzufolge ist die Empfindlichkeit der Reaktionen 0.5 μg Jodid bei einer Grenzkonzentration von $1:10^7$.

Das Ziel unserer folgenden Untersuchungen war festzustellen, in wie weit der pH-Wert der Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Bei diesen Messungen stellten wir die Reaktionsmischungen wie oben beschrieben zusammen; bei gegebenen Jodid-Konzentrationen von 1, 10, 20 μg , wandten wir je 1 ml Puffermischung von Natriumzitrat-HCl von verschiedenen pH-Werten an und massen nun bei einem Gesamtvolumen von 5 ml die Reaktionszeiten bis zum Eintritt des Landolt-Effektes. Die Ergebnisse fassten wir graphisch in Fig. 1 zusammen. Auf dieser Grundlage wählten wir für die weiteren Untersuchungen einen pH-Wert von 2.5, da dieser anscheinend der günstigste war.

Tabelle I enthält die Ergebnisse unserer chronometrischen Messungen.

Nun wurden die Reaktionszeiten, *d.h.* die Zeiten, die bis zum Auftreten des Landolt-Effektes vergingen, bei verschiedenen Jodid-Konzentrationen und bei

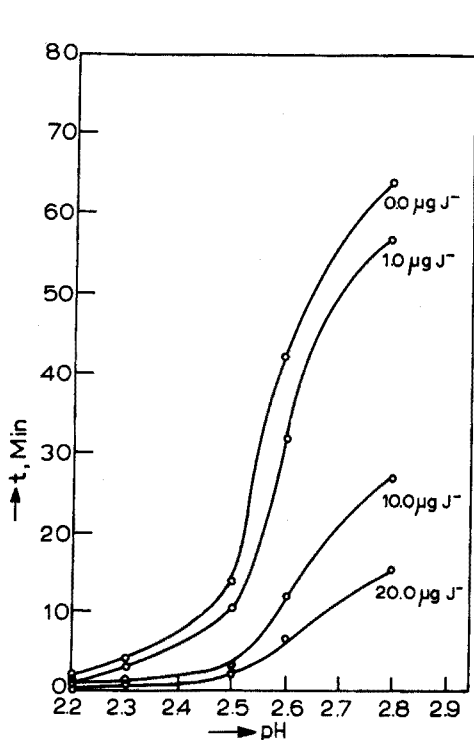


Fig. 1. pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der durch Jodid katalysierten Jodat-Arsenit-Reaktion.

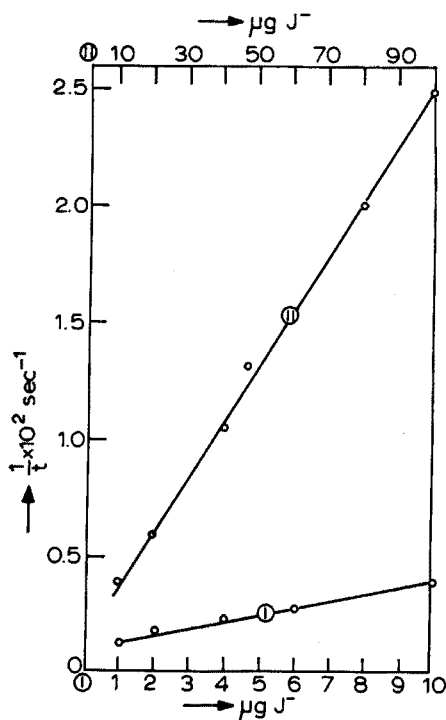


Fig. 2. Jodat-Arsenit-Reaktion: Zusammenhang zwischen der reziproken Reaktionszeit und der Jodid-Konzentration.

TABELLE I

BESTIMMUNG VON JODID MIT HILFE DER CHRONOMETRISCHEN METHODE

J^- ($\mu\text{g}/5 \text{ ml}$)	Reaktionszeit (t)			Mittelwert
	1. Probe	2. Probe	3. Probe	
1	12'51"	12'33"	13'19"	12'54"
2	8'50"	8'54"	9'40"	9'08"
4	6'46"	7'00"	7'19"	7'01"
6	5'45"	5'43"	6'11"	5'53"
10	4'04"	4'19"	4'26"	4'16"
20	2'37"	2.43"	2'56"	2'45"
30	1'57"	1'56"	2'04"	1'59"
40	1'31"	1'33"	1'38"	1'34"
50	1'14"	1'15"	1'17"	1'15"
80	0'50"	0'49"	0'51"	0'50"
100	0'40"	0'40"	0'40"	0'40"

einem pH-Wert von 2.5 gemessen. Bei der Zusammenstellung der Reaktionsmischungen gingen wir in der oben beschriebenen Weise vor. In jedem Fall betrug das Gesamtvolumen 5 ml. Die Temperatur war bei den Messungen $25 \pm 0.1^\circ$. Es lässt sich aus der

Tabelle leicht ersehen, dass die Messergebnisse gut reproduziert werden können. Nach Fig. 2 besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den reziproken Reaktionszeiten und der Jodid-konzentration.

BESTIMMUNG VON JODID MITTELS DER SIMULTANKOMPARATIONS-METHODE

Es ist ein Nachteil der chronometrischen Bestimmungen, dass man bei den ununterbrochen durchzuführenden Messungen, die nötig sind zur Aufnahme der Kalibrationskurven sorgfältig darauf achten muss, dass die Temperatur die gleiche bleibt. Figur 3 zeigt den Einfluss, den die Temperatur auf die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktionen ausübt. Zur Feststellung der Versuchsdaten bei Jodid-Konzentrationen von 1, 10 und 20 $\mu\text{g}/5$ ml massen wir bei verschiedenen Temperaturen die Zeit, die bis zum Eintritt des Landolt-Effektes verging. Der pH-Wert dieser Proben war 2.5.

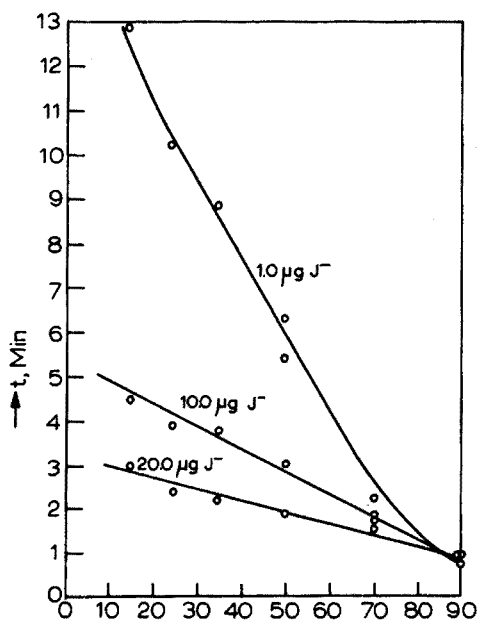


Fig. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der durch Jodid katalysierten Jodat-Arsenit-Reaktion von der Temperatur.

Um die Unannehmlichkeiten zu vermeiden, die sich bei einer Thermostatbenutzung ergeben, versuchten wir im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen, bei der Bestimmung der Jodid-Konzentration die Simultankomparations-Methode¹⁻³ anzuwenden. Dies taten wir, weil die erwähnte Landolt-Reaktion sich auch zu Demonstrationszwecken als sehr geeignet für die Simultankomparations-Methode erwiesen hatte. Letztere hatte sich bei der quantitativen Auswertung der katalytischen Reaktionen bereits gut bewährt. In den Fragen, die sich auf Einzelheiten der Simultankomparations-Methode beziehen, verweisen wir auf die Originalarbeiten¹⁻³ und beschränken uns im Folgenden nur auf das Notwendigste.

Die Simultankomparations-Methode beruht darauf, dass in einer Mischung

unbekannter Katalysator-Konzentration und in Mischungen, die den Katalysator in bekannter Konzentration enthalten, durch die gleichzeitige Zugabe einer der Reaktionskomponenten die Grundreaktion gleichzeitig gestartet wird. Die Bestimmung wird so durchgeführt, dass man die Veränderungen gewisser physikalischer oder chemischer Eigenschaften (z.B. optischer Eigenschaften oder Potential, usw.), die in den Proben von bekannter und unbekannter Konzentration im Laufe der Reaktion eintreten, miteinander vergleicht. Den Vergleich kann man vom Beginn der Reaktion in jeder beliebigen Phase der Reaktion durchführen.

Die Vorteile der Komparationsmethode gegenüber den chronometrischen Methoden liegen auf der Hand. So spielen z.B. Temperaturschwankungen, die während der Bestimmung auftreten können, keine Rolle, weil der Einfluss der Temperatur auf die Proben von gleicher Wärmekapazität, die gleichzeitig gestartet wurden, vollkommen identisch ist. Ein weiterer grosser Vorteil ist, dass bei der Simultankomparations-Methode die "Leer"-Probe, d.h. die Probe ohne Katalysator, keine Rolle spielt. Da man mit der Komparationsmethode wesentlich schneller arbeitet, als mit den chronometrischen Methoden, ergeben sich hinsichtlich der Einfachheit der Ausführung weitere Vorteile. Auch lässt sich die Simultankomparations-Methode allgemeiner anwenden als die chronometrische. Die Genauigkeit ist bei beiden grundsätzlich gleich.

Die Reaktionen werden gleichzeitig mit Hilfe der "Startpipette" in Gang gesetzt. Die Startpipette ist ein mit einer entsprechenden Hahnreihe versehenes Glasgerät, das es ermöglicht mehreu (z.B. 12) in gleichen Abständen von einander hängende, genau kalibrierte 1-ml Pipetten auf einfache Weise zu füllen und gleichzeitig zu entleeren.

Zur Startpipette gehört ausserdem ein Gestell aus Kunststoff, das in den gleichen Abständen wie bei den einzelnen Pipetten der Startpipette Probenröhrchen enthält, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann. Dieses Gestell für Probenröhrchen dient gleichzeitig als Komparator, dessen unter den Prüfröhrchen angebrachter, um eine horizontale Achse beweglicher Spiegel das aus einer entsprechend gewählten Lichtquelle einfallende (z.B. natürliche) Licht von unten nach oben durch die Lösungen reflektiert. Das Schiebersystem des Komparators ermöglicht den Vergleich der Lösungen auf Farbe und Trübung. Das Jodid wird durch die Jodat-Arsenit-Reaktion mit Hilfe der Simultankomparations-Methode folgendermassen bestimmt.

10 von den 12 Startpipetten verwenden wir zum Starten der Vergleichsproben, 2 hingegen zum Starten der unbekannt Proben. Zuerst stellen wir die Vergleichsproben zusammen und zwar in einer Reihe mit steigender Konzentration.

Aus einer in 0.01 ml eingeteilten 1-ml Pipette messen wir in der Reihenfolge steigender Konzentration Jodid ein und geben dann aus einer Bürette soviel Wasser zu, dass in allen Proberöhrchen das Flüssigkeitsvolumen 2 ml sei. Nun giessen wir in die Proberöhrchen je 1 ml Arsenit-Lösung und je 1 ml Pufferlösung zu. Auf gleiche Weise bereiten wir die unbekannt Proben vor. Dann starten wir die Reaktion mittels der Startpipette gleichzeitig, indem wir je 1 ml Jodat-Lösung dazugeben. Dann schütteln wir das Prüfröhrchengestell (Komparator), wodurch die Mischung der Lösung beschleunigt wird. Der pH-Wert der so zusammengestellten Proben beträgt 2.5.

Nach dem Start übertragen wir die Proberöhrchen, die die unbekannt Proben enthalten, in den Schieber des Komparators und vergleichen bzw. identifizieren

während des Verlaufes der Reaktion die unbekanntes Proben mit den Vergleichsproben durch den Landolt-Effekt. Bis in den Vergleichsproben, die 5–50 μg Jodid enthalten, der Landolt-Effekt bei 25° eintritt, vergehen folgende Zeiten:

$\mu\text{g J}^-$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Minuten	6'12"	4'12"	2'55"	2'38"	2'11"	1'57"	1'45"	1'30"	1'25"	1'17"

Tabelle II gibt Aufschluss über die Genauigkeit, die bei den mit Hilfe der Simultan-komparations-Methode erreichten Ergebnissen erzielt wurde. Aus dieser Tabelle ersieht man, dass bei den einzelnen Messungen der relative Fehler in Prozenten, im Konzentrationsintervall von 1–10 $\mu\text{g J}^-/5$ ml innerhalb von $\pm 10\%$, im Konzentrationsintervall von 10 und 50 $\mu\text{g}/5$ ml dagegen innerhalb $\pm 5\%$ liegt.

Die durch Jodid katalysierte Jodat-Arsenit-Reaktion liefert gut reproduzierbare Ergebnisse. In diesem Zusammenhang soll auf eine Erscheinung hingewiesen werden, die manchmal bei der Bestimmung beobachtet werden kann, und die — wird sie nicht richtig behandelt — sich auf die Reproduzierbarkeit auswirkt. Es kommt

TABELLE II

BESTIMMUNG VON JODID MIT HILFE DER SIMULTANKOMPARATIONS-METHODE

Eingemessenes J^- ($\mu\text{g}/5$ ml)	Gefundenes J^- ($\mu\text{g}/5$ ml)	Abweichung (%)	Eingemessenes J^- ($\mu\text{g}/5$ ml)	Gefundenes J^- ($\mu\text{g}/5$ ml)	Abweichung (%)
1.40	1.51	+ 7.9	7.50	7.50	0.0
	1.44	+ 2.9		8.00	+ 6.7
	1.43	+ 2.1		8.0	+ 6.7
1.60	1.55	— 3.1	8.50	8.67	+ 2.0
	1.52	— 5.0		8.57	+ 0.8
	1.76	+ 10.0		9.50	+ 11.8
1.80	1.68	— 6.7	12.00	12.36	+ 3.0
	1.80	0.0		12.14	+ 1.2
	1.95	+ 8.3		12.07	+ 0.6
2.40	2.36	— 1.7	17.00	17.66	+ 3.9
	2.53	+ 5.4		17.20	+ 1.2
	2.51	+ 4.6		17.00	0.0
3.60	3.66	+ 1.7	26.00	27.11	+ 4.2
	3.66	+ 1.7		26.00	0.0
	3.60	0.0		24.75	— 4.8
4.80	4.72	— 1.7	36.00	36.00	0.0
	4.61	— 4.0		36.00	0.0
	4.61	— 4.0		34.75	— 3.5
5.50	5.47	— 0.5	44.00	44.00	0.0
	5.37	— 2.4		44.00	0.0
	5.33	— 3.1		42.86	— 2.6
6.50	6.51	+ 0.2			
	6.80	+ 4.6			
	5.90	— 9.2			

nämlich vor — in erster Linie dann, wenn die Reaktion länger dauert — dass sich an der Oberfläche der einen oder anderen Probe, vielleicht an der Wand des Proberöhrchens lokal Jod ausscheidet und diese Ausscheidung langsam gegen das Innere der Flüssigkeit vor schreitet. Mischt man nun die Lösung durch Schütteln, verschwindet zwar das Jod, aber wenn man so verfährt, beobachtet man oft kleinere, schwankende Reaktionszeiten. Wenn man hingegen die Probe ruhig sich selbst überlässt, tritt der Landolt-Effekt stets in der Zeit ein, in der es nach der Theorie zu erwarten ist.

Aus Tabelle III ist der Einfluss fremder Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ersichtlich. Die Proben, deren Zusammensetzung bereits erörtert wurde, enthielten in jedem Falle 10 μg Jodid und die in der Tabelle angeführte Menge des fremden Ions in μg . Das simultane Starten der Reaktionsreihe 1–8. geschah mit Hilfe der Startpipette. Auf diese Weise war es möglich die Wirkung der fremden, in verschiedener Konzentration anwesenden Ionen mittels Zeitmessung einfach festzustellen, bzw. zahlenmässig zu charakterisieren.

Die Silber und Quecksilber(II) Ionen wirken auf die durch Jodid katalysierte Reaktion empfindlich inhibierend. Bromid katalysiert die Grundreaktion, jedoch ist seine Wirkung wesentlich geringer als die des Jodids.

Cl^- , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} und Fe^{3+} stören nicht in Konzentrationen von 1000 $\mu\text{g}/5$ ml. Alle untersuchten Ionen stören nicht in Konzentrationen unter 0.01 $\mu\text{g}/5$ ml.

TABELLE III

DER EINFLUSS FREMDER IONEN AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER DURCH
JODID KATALYSIERTEN REAKTION

(Die Konzentration des Jodid ist 10 $\mu\text{g}/5$ ml)

Fremdes Ion	$\mu\text{g}/5$ ml							Leer- probe	Bemerkung
	1000	500	100	50	10	1	0.1		
Co^{2+}	4'30"	4'20"	3'59"	3'54"	3'57"	3'56"	3'57"	3'59"	Behindert
Ag^+	—	—	—	—	18'16"	4'28"	3'53"	4'03"	Behindert
Br^-	0'47"	1'17"	2'27"	3'09"	3'36"	3'59"	4'03"	4'08"	Beschleunigt
Hg^{2+}	—	40'50"	34'07"	28'37"	23'05"	5'17"	4'06"	4'08"	Behindert
Cd^{2+}	6'07"	5'04"	4'02"	4'05"	3'58"	4'00"	4'02"	4'03"	Behindert
Mn^{2+}	5'30"	5'07"	4'30"	4'04"	4'05"	4'10"	4'12"	3'58"	Behindert
Mg^{2+}	6'47"	6'02"	4'32"	4'010"	4'02"	4'05"	4'04"	4'12"	Behindert
Zn^{2+}	5'22"	4'46"	4'30"	4'14"	4'10"	4'05"	4'07"	4'12"	Behindert
WO_4^{2-}	5'45"	4'55"	4'10"	4'08"	4'05"	4'06"	4'07"	4'07"	Behindert
VO_3^-	5'40"	4'10"	4'06"	4'05"	4'00"	4'15"	4'10"	4'08"	Behindert
MoO_4^{2-}	3'06"	3'36"	4'09"	4'08"	4'10"	4'12"	4'10"	4'10"	Beschleunigt

UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN WIRKUNG VON JODID IN ANDEREN
LANDOLT REAKTIONEN

Ausser in den Jodat Arsenit Reaktionen untersuchten wir die katalytische Wirkung des Jodids noch in anderen Landolt Reaktionen. Bei diesen Reaktionen benutzten wir ebenfalls 1 ml 0.1 N Reduktionsmittellösung in einem Gesamtvolumen von 5 ml.

Sonst blieb sowohl die Durchführung der Reaktion als auch die Konzentration des Jodats wie bei den früheren Versuchen gleich.

(1) *Die Jodat Sulfit Reaktion*

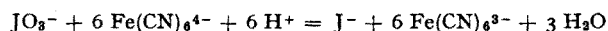
Jodid übt auf die Landolt-Reaktion keine analytisch auswertbare katalytische Wirkung aus.

(2) *Die Jodat-Thiosulfat-Reaktion*

Jodat oxydiert Thiosulfat je nach den sich ändernden Versuchsbedingungen zu Tetrathionat bzw. zu Sulfat. Eine katalytische Wirkung konnte nicht beobachtet werden.

(3) *Die Jodat-Ferrosyanid-Reaktion*

Die primäre Reaktion ist:



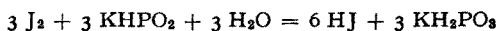
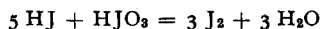
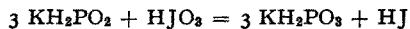
Jodid katalysiert die Reaktion: das Ausscheiden von Jod kann mit Hilfe des Stärke-Indikators gut beobachtet werden.

(4) *Die Jodat-Zinn(II)-Reaktion*

Zinn(II)-chlorid bewirkt in einer sauren Jodat- Lösung eine Ausscheidung von Jod, aber erst nach einer kurzen Induktionsperiode.

(5) *Die Jodat-KH₂PO₂-Reaktion*

Hypophosphit wird nicht nur durch Jodat, sondern auch durch das in sekundärer Reaktion entstandene J₂ oxydiert.



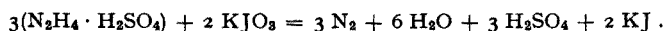
In dieser Reaktion tritt eine gewisse Induktionsperiode auf^{13,14}, die sich bei steigender Jodid-Konzentration schnell verringert und verschwindet. Wird jedoch die Jodid-Konzentration weiter gesteigert, nimmt die Induktionsperiode wieder langsam zu.

(6) *Die Jodat-Ascorbinsäure-Reaktion*

Ascorbinsäure reduziert Jodat in zwei Stufen. Ein Landolt-Effekt wurde nicht beobachtet.

(7) *Die Jodat Hydrazinsulfat-Reaktion*

Die Hydrazinsalze reagieren auf Jodat in saurer Lösung nach folgender Reaktion:



Das so gebildete Jodid reagiert mit dem überschüssigen Jodat unter Ausscheidung

von Jod. Bei dieser Reaktion konnte weder ein Landolt Effekt noch eine Inkubationsperiode beobachtet werden.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Jodat-Arsenit-Reaktion wird durch Jodid katalysiert. Auf Grund dieser Wirkung lässt sich 0.5 μg Jodid bei einer Grenzverdünnung von 1 : 10⁷ noch nachweisen. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Reaktionszeit und der Jodid-Konzentration. Dieser Zusammenhang könnte als Grundlage für die chronometrische Messung von Jodid dienen. Vorteilhafter ist jedoch die Simultankomparations-Methode, die die Bestimmung von Temperatur-schwankungen unabhängig macht. Dieses Verfahren beruht darauf, dass die Probe unbekannter Konzentration — nachdem die Reaktion simultan gestartet wurde — mit Proben bekannter Konzentration verglichen wird, während die Identifizierung auf Grund des Landolt-Effektes durchgeführt wird. Der relative Fehler der einzelnen Messungen liegt im Bereiche von 1–10 μg J/5 ml innerhalb von $\pm 10\%$, und im Bereiche von 10–50 μg /5 ml innerhalb von $\pm 5\%$. Die Ag⁺ und Hg²⁺ Ionen stören die Bestimmung.

SUMMARY

The catalytic action of iodide on the iodate-arsenite reaction can be used to detect 0.5 μg of iodide at a dilution limit of 1 : 10⁷. The reaction time is inversely proportional to the iodide concentration so that a chronometric estimation of iodide is possible; the "simultaneous comparison" method is advantageous, being independent of temperature variations. The relative errors are $\pm 10\%$ in the range 1–10 μg I⁻, and $\pm 5\%$ in the range 10–50 μg I⁻. Silver and mercury ions interfere.

RÉSUMÉ

L'action catalytique des iodures sur la réaction iodate-arsénite permet de déceler 0.5 μg d'iode avec une limite de dilution de 1 : 10⁷. La vitesse de réaction étant proportionnelle à la concentration en iode, une estimation chronométrique de la teneur en iode est donc possible. La méthode de comparaison simultanée est avantageuse. Les erreurs relatives sont: $\pm 10\%$ pour 1 à 10 μg I⁻ et $\pm 5\%$ pour 10–50 μg I⁻. L'argent et le mercure gênent.

LITERATUR

- ¹ J. BOGNÁR, *Mikrochim. Acta*, 2 (1963) 397.
- ² J. BOGNÁR UND O. JELLINEK, *Anal. Chim. Acta*, 29 (1963) 395.
- ³ J. BOGNÁR UND L. SIPOS, *Mikrochim. Acta*, 3 (1963) 442.
- ⁴ J. EGGERT UND B. SCHARNOW, *Z. Elektrochem.*, 27 (1921) 457.
- ⁵ H. KUBINA, *Monatsh. Chem.*, 43 (1922) 442.
- ⁶ R. P. SANYAL UND N. R. DHAR, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 139 (1924) 169.
- ⁷ W. ROMAN-LEWINSON, *Z. Elektrochem.*, 34 (1928) 345.
- ⁸ S. DUSHMAN, *J. Physik. Chem.*, 8 (1904) 481.
- ⁹ E. ABEL UND F. STADLER, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 122 (1926) 67; E. ABEL UND K. HILFERDING, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 136 (1928) 186, 193; E. ABEL, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 154 (1931) 173.
- ¹⁰ E. BRUNNER, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 56 (1906) 347.
- ¹¹ F. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.*, 23 (1917) 137.
- ¹² A. THIEL UND E. MEYER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 137 (1924) 126.
- ¹³ D. VITALI, *Bull. Chim. Farm.*, 38 (1899) 207.
- ¹⁴ K. HOVORKA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 2 (1930) 559.

DETERMINATION OF SEMIMICRO AMOUNTS OF TELLURIUM BY
ELECTRODEPOSITION

JOHN G. LANESE* AND BRUNO JASELSKIS**

Department of Chemistry, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan (U.S.A.)

(Received January 14th, 1963)

Several gravimetric methods for the determination of tellurium have been reported but each of the methods has some limitations. The well-established procedure for the precipitation of elemental tellurium using sulfur dioxide and hydrazine as reducing reagents does not give complete recovery of the metal. The deviation becomes critical with small amounts of tellurium as has been reported by AAREMAE AND ASSARSSON¹. Precipitation of tellurium dioxide from neutral solutions as reported by CHENG² produces somewhat low results.

Electroreduction of tellurium produces colloidal or poor quality deposit and in general is not quantitative. Semiquantitative or quantitative deposition of tellurium is reported by MATHEWS AND TURNER³ from hydrofluoric-sulfuric acid baths. LUCAS AND JILEK⁴ describe quantitative tellurium deposition onto a platinum dish cathode from sulfuric, tartaric and succinic acid baths. In addition, simultaneous deposition of selenium and tellurium as copper selenide and copper telluride is described by NORWITZ⁵. This method is limited to small amounts of each.

The use of a platinum dish as the cathode is undesirable. Thus a development of an electrodeposition method of tellurium in the micro and semimicro range onto gauze electrodes has been investigated.

EXPERIMENTAL

Reagents and apparatus

A Fisher "powerhouse" direct current power supply was used for the electrolyses. Copper gauze cathodes were constructed from fine wire screen by crimping a cylinder of the screen to a short piece of eighteen gauge copper wire. Each electrode was 2 cm in height. Copper electrodes were cleaned in dilute nitric acid. Nickel, platinum, steel and silver electrodes were prepared in a similar manner as the copper. Platinum wire was used as the anode. All potential measurements were made against the saturated mercury-mercurous sulfate reference electrode with a student type potentiometer. Current was measured with a Weston Model 45 milliammeter. Sargent Model XXI recording polarograph was used for determination of decomposition potentials.

* Taken from thesis. Present address: Union College, Schenectady, N.Y.

** Present address: Department of Chemistry, Loyola University, Chicago, Ill.

High purity tellurium metal and tellurium acids were obtained from the Amend Drug Company. Tellurium(IV) oxide was purified by several precipitations of tellurium dioxide from nitric acid solutions. Other chemicals used were reagent grade.

Procedure

The best tellurium plate is obtained on a copper cathode from 2 *M* sulfuric acid containing 5 g of ammonium sulfate, 2 g of sodium tartrate and about 0.5 g of sodium nitrate per 100 ml of solution. The initial current of approximately 100 mA is applied. Electrodeposition is complete when there is no current change observed. Prolonged electrolysis beyond this point should be avoided. The applied potential is not turned off until the electrodes have been washed with distilled water and removed from the bath. Cathodes are rinsed with distilled water and acetone, and finally dried in air for 20 min and weighed.

RESULTS AND DISCUSSION

Reproducibility and accuracy of the electrodeposition as a quantitative method for determination of tellurium were checked against known samples. The stock solutions were analyzed by sulfur dioxide-hydrazine gravimetric and dichromate titrimetric methods. Results for determination of tellurium by various methods are summarized in Table I.

TABLE I
QUANTITATIVE ELECTRODEPOSITION OF TELLURIUM ONTO COPPER CATHODES

<i>Weight of tellurium taken as determined</i>		<i>Weight of tellurium found by electrodeposition^c</i> (mg)
<i>Gravimetrically^a</i> (mg)	<i>Volumetrically^b</i> (mg)	
9.92	10.01	10.00 ± 0.05
15.23	15.64	15.59 ± 0.09
30.46	30.98	30.71 ± 0.15
39.96	—	40.22 ± 0.18
—	51.72	51.63 ± 0.18
103.21	103.44	103.43 ± 0.24

^a As determined by gravimetric precipitation of tellurium with sulfur dioxide and hydrazine.

^b Values determined adding an excess of dichromate and back-titrating with ferrous ammonium sulfate.

^c Average values determined on ten determinations.

The amount of tellurium found by electrodeposition on the whole is somewhat lower than that obtained by the titrimetric method, but is definitely higher than determined by sulfur dioxide-hydrazine reduction. The higher values obtained by the titrimetric procedure are expected as compared to the gravimetric methods. The results obtained by electrodeposition can be reproduced to within 0.6% at the confidence level of 90%.

During electrolysis two precautions should be taken: (1) the initial current should not exceed much over 100 mA, and (2) the deposition should be terminated shortly after the potential and current reach the minimum value as shown in Fig. 1. If the initial current is too high, the tellurium deposit becomes flaky and dark and may be lost upon rubbing. If the deposition is continued much beyond the minimum current value,

the deposit becomes dark and pitted. In both cases low results are obtained. Addition of small amounts of nitrate to the electrodeposition bath prevents hydrogen deposition on the cathode and preserves the metallic nature of the tellurium deposit for longer electrolysis time than without nitrate.

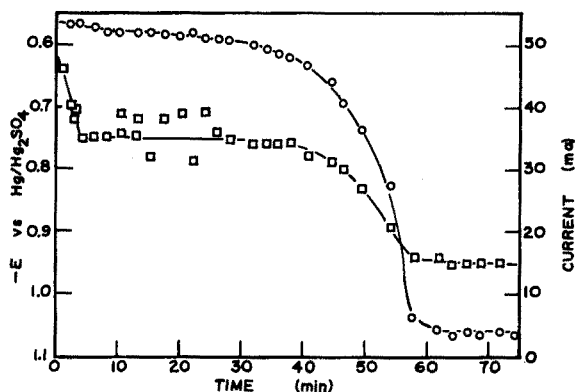


Fig. 1. Polarization curve. Current and cathode potential as a function of time for deposition of tellurium onto a copper gauze electrode from tellurium(IV) solution with sulfuric acid, sodium tartrate, ammonium sulfate supporting electrolyte. Potential \circ — \circ ; current \square — \square .

The nature of the cathode is very important in determining the metal on metal polarization potential and the bonding of tellurium on the particular cathode. Copper or copper-plated platinum cathodes are quite satisfactory compared to platinum, silver, nickel or steel.

Separation of tellurium from bismuth, selenium, antimony and copper is unsatisfactory because of the relatively small deposition potential differences, which were determined by the method of LINGANE AND JONES⁶. Addition of chelating agents such as ethylenediaminetetraacetic or tartaric acid and changing the pH does not alter the situation appreciably. In the presence of interfering elements, tellurium must be separated before the electrodeposition.

SUMMARY

Electrodeposition of tellurium in micro or semimicro amounts can be achieved using copper or copper-plated platinum cathodes. Best results are obtained from electrolytic baths of approximately 2 M sulfuric acid, 0.4 M ammonium sulfate, 0.1 M sodium tartrate and 0.06 M sodium nitrate. Electrodeposition of tellurium can be carried out with an accuracy better than 1% at the 90% confidence level.

RÉSUMÉ

L'électrodeposition de micro- et semimicroquantités de tellure peut être effectuée en utilisant des cathodes de cuivre ou de platine cuivré. Les résultats les meilleurs sont obtenus avec des bains renfermant: acide sulfurique 2 M, sulfate d'ammonium 0.4 M, tartrate de sodium 0.1 M et nitrate de sodium 0.06 M.

ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrochemische Abscheidung von Mikro- oder Halbmikromengen Tellur lässt sich mit Hilfe von Kupfer- oder kupferplattierten Platin Kathoden durchführen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Elektrolyten aus 2 M Schwefelsäure, 0.4 M Ammoniumsulfat, 0.1 M Natriumtartrat und 0.06 M Natriumnitrat erzielt. Die Genauigkeit, mit der die elektrochemische Abscheidung von Tellur ausgeführt werden kann, ist besser als 1 Prozent.

REFERENCES

- ¹ A. AAREMAE AND G. O. ASSARSSON, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1155.
- ² K. L. CHENG, *Anal. Chem.*, 33 (1962) 761.
- ³ F. C. MATHEWS AND H. C. TURNER, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 54 (1928) 293.
- ⁴ J. LUCAS AND A. JILEK, *Chem. Listy*, 20 (1926) 396.
- ⁵ G. NORWITZ, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 109.
- ⁶ J. J. LINGANE AND S. L. JONES, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1798.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 415-418

THE COMPOSITION OF THE COMPLEX FORMED IN CONCENTRATED SULFURIC ACID BETWEEN BORIC ACID AND 1,1'-DIANTHRIMIDE

F. J. LANGMYHR AND R. T. ARNESEN

University of Oslo, Chemical Institute A, Blindern (Norway)

(Received April 8th, 1963)

The colorimetric reagents for boron may be divided into two groups: those that react only in concentrated sulfuric acid, and those that react in aqueous or alcoholic medium. Very little information is available on the complex formation taking place with the various reagents of the former group.

One of the reactions which has been studied in more detail is that with 1,1'-dianthrimide. The literature on this complex formation comprises determinations of the mole ratio between the reactants^{1,2} (this ratio being 1 : 1), of the stability constant and rate of formation¹, and of the effect of temperature and concentration of sulfuric acid on the rate of formation³. All data have been extracted from photometric measurements of sulfuric acid solutions of the complex.

The object of the present investigation was to attempt to isolate and determine the composition of the solid boric acid-1,1'-dianthrimide complex.

EXPERIMENTAL

Instruments

Absorption curves in the visual range were plotted with a Beckman DB recording spectrophotometer. The molecular weight was determined with a Rieber apparatus by the macro ebullioscopic method of Landsberger.

Reagents

All chemicals were of reagent-grade quality. The 1,1'-dianthrimide was obtained from Fluka. The strength of sulfuric acid (95-97%) was determined volumetrically and found to be 96.0%.

Preparations

In an Erlenmeyer flask (capacity 500 ml) with a ground-glass stopper, 4.0 g of 1,1'-dianthrimide were dissolved in 200 ml of 96.0% sulfuric acid; 5.77 g of boric acid were added and dissolved. The flask was stoppered and heated in a drying oven for 16 h at 70°. It was then cooled to room temperature.

Portions of 50 ml were then transferred dropwise to an 800-ml beaker containing 50 ml of chloroform and a quantity of crushed ice. The complex precipitated in ice water, but as it was found to decompose in contact with water, it was extracted into

chloroform immediately after precipitation. 1,1'-Dianthrimide itself is only slightly soluble in chloroform. Ice should be present during the precipitation. To avoid local overheating the content of the beaker was mixed energetically. For this purpose a glass rod was found to be more efficient than a magnetic stirrer.

After the 50 ml of sulfuric acid solution had been added the content of the beaker was transferred to a separating funnel containing some ice, and the organic phase was separated. The chloroform solution was dried by means of anhydrous calcium chloride, the drying agent was removed by filtering and the chloroform was distilled off on the water bath. The solid complex was purified by dissolving the pulverized product in a small volume of chloroform and filtering off undissolved 1,1'-dianthrimide. The organic solvent was finally removed by distillation. The preparation, which could be stored in contact with air, was a violet crystalline powder. The yield was about 50%.

Analyses

Qualitative tests showed the presence of nitrogen and sulfur. The test for halogen was negative. Quantitative elemental analyses gave the following results: C, 68.31; H, 2.98; N, 2.58; S, 3.42 (calculated for $C_{56}H_{28}N_2O_{13}B_2S$: C, 67.90; H, 2.85; N, 2.83; S, 3.24). Sulfur was determined gravimetrically on a portion fused with a potassium nitrate-sodium carbonate mixture. The sulfate was weighed finally as barium sulfate. The calculated data mentioned are based on the composition of the boric acid-1,1'-dianthrimide complex proposed below.

Table I shows the experimental data and results from three separate determinations of molecular weight. An average molecular weight of 1074 was found. The molecular weight calculated on the basis of the structure proposed below is 990.5.

TABLE I
DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT OF THE BORIC ACID-1,1'-DIANTHRIMIDE COMPLEX

Complex taken	Weight (g) of		Δt (°)	Molecular weight
	Complex taken	Chloroform taken		
1.407	11.53	0.41	1100	
1.098	19.06	0.21	1016	
1.279	25.12	0.17	1107	

Investigations by spectrophotometry

A solution of the complex was prepared by dissolving 0.050 g in 100 ml of 96.0% sulfuric acid. One ml of this solution was diluted with 20 ml of 96.0% sulfuric acid, and the absorption curve in the visual range was recorded against a blank of 96.0% sulfuric acid.

Another solution was prepared by dissolving (in a 50-ml bottle with a ground-glass stopper) 0.050 g of 1,1'-dianthrimide and 0.072 g of boric acid in 100 ml of 96.0% sulfuric acid. After 16 h heating at 70°, 1 ml of the solution was diluted with 20 ml of 96.0% sulfuric acid, and the absorption curve was recorded against a blank of 96.0% sulfuric acid.

The two absorption curves are reproduced in Fig. 1. As seen from this figure, the form of the two curves is practically identical.

An absorption curve in the infrared range confirmed the presence of a group of sulfur and two double-bonded oxygen atoms. In the spectrum nothing was found that contradicted the structure shown in Fig. 2.

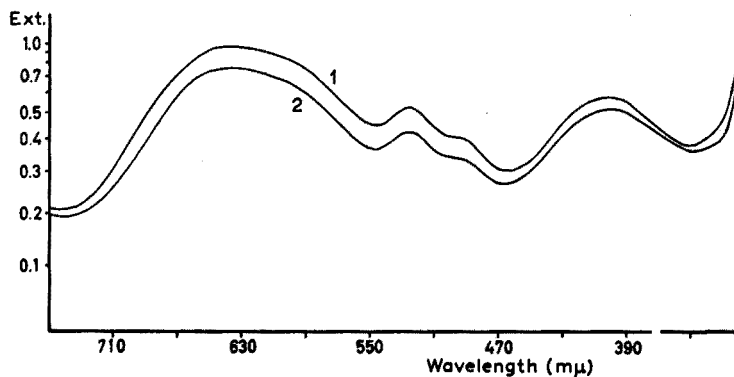


Fig. 1. Curve 1: Absorption curve of a solution prepared by dissolving the reactants (mole ratio of boric acid to 1,1'-dianthrimide 10 : 1) in 96.0% sulfuric acid and heating the solution for 16 h at 70°. Curve 2: Absorption curve of a solution of the solid complex in 96.0% sulfuric acid. Both solutions were measured against a blank of 96.0% sulfuric acid.

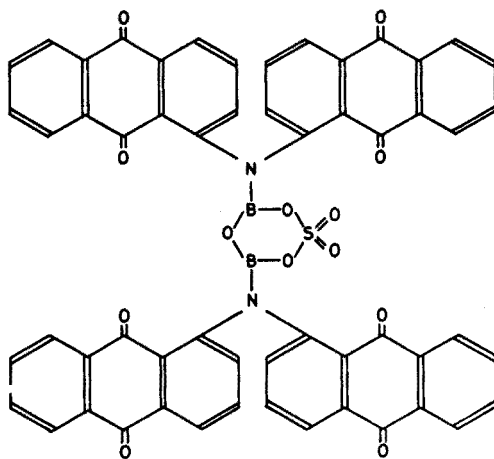


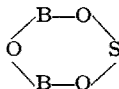
Fig. 2. Probable structure of the solid boric acid-1,1'-dianthrimide complex.

RESULTS AND DISCUSSION

Extensive investigations of solutions of boric acid in sulfuric acid have been carried out by FLOWERS, GILLESPIE, OUBRIDGE AND ROBINSON^{4,5}. The cryoscopic and conductimetric measurements made by these authors were interpreted in terms of the formation of tetra(hydrogensulfato)boric acid, $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$.

In a paper published recently by GILLESPIE AND ROBINSON⁶, the preparation of salts of tetra(hydrogensulfato)boric acid was described. From the composition of

these salts, and from the results of cryoscopic and conductimetric measurements on their solutions in sulfuric acid, it was concluded that they were best formulated as polysulfatoborates containing as basic unit the six-membered ring:



The latter authors also showed that previously described sulfato compounds of boron could be explained by presuming the presence of this six-membered ring.

The experimental results from the present investigation were explained by assuming complex formation between a six-membered ring unit and 1,1'-dianthrimide. As seen by the structure suggested in Fig. 2, one 1,1'-dianthrimide molecule is attached to each of the two boron atoms of the ring. The molecular formula of this complex is $C_{56}H_{28}N_2O_{13}B_2S$. This composition is in accordance with previous data^{1,2} on the mole ratio.

Complexes of the type shown in Fig. 2 do not seem to have been reported before.

There is reason to believe that other reagents reacting with boric acid in sulfuric acid medium form complexes of a similar type.

SUMMARY

The complex formed in concentrated sulfuric acid between boric acid and 1,1'-dianthrimide was isolated in the solid state. It was found to consist of one six-membered boron-containing ring of the type reported by GILLESPIE AND ROBINSON and two 1,1'-dianthrimide molecules, the molecular formula being $C_{56}H_{28}N_2O_{13}B_2S$. It is suggested that other reagents reacting with boric acid in concentrated sulfuric acid form complexes of the same type.

RÉSUMÉ

Le complexe formé entre l'acide borique et la 1,1'-dianthrimide, en milieu acide sulfurique concentré, a été isolé à l'état solide; on a pu établir la formule suivante: $C_{56}H_{28}N_2O_{13}B_2S$. On peut supposer que d'autres réactifs réagissant avec l'acide borique, en milieu sulfurique, formeront des complexes du même type.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Komplex, der sich in konzentrierter Schwefelsäure aus Borsäure und 1,1'-Dianthrimid bildet, wurde in fester Form isoliert. Er bestand aus einem borhaltigen Sechsering und zwei 1,1'-Dianthrimid-Molekülen. Die Molekularformel lautet: $C_{56}H_{28}N_2O_{13}B_2S$. Es wird vermutet, dass andere Reagenzien, die mit Borsäure in konzentrierter Schwefelsäure reagieren, Komplexe des gleichen Typs bilden.

REFERENCES

- 1 F. J. LANGMYHR AND O. B. SKAAR, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 2107.
- 2 L. DANIELSSON, *Talanta*, 3 (1959-60) 138.
- 3 O. B. SKAAR AND F. J. LANGMYHR, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 550.
- 4 R. H. FLOWERS, R. J. GILLESPIE AND J. V. OUBRIDGE, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1925.
- 5 R. H. FLOWERS, R. J. GILLESPIE AND E. A. ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1363.
- 6 R. J. GILLESPIE AND E. A. ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 1009.

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER TERNÄREN
SYSTEME RUTHENIUM(III) - ZITRAT - NITROSONAPHTHOL

CTIRAD KONEČNÝ

*Institut für Kernforschung, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Řež bei Prag
(Tschechoslowakei)*

(Eingangen den 26. Januar, 1963)

Die ersten Erwähnungen über die Reaktionen der Nitrosonaphthole mit Ruthenium-(III) Ionen finden wir bei OGBURN¹, der das qualitative Verhalten von Ruthenium mit verschiedenen Phenol- und Naphtholderivaten verfolgte. TANAKA UND KODA² untersuchten die Extraktionen der Komplexe von Ruthenium mit Nitrosonaphtholen mittels verschiedener organischer Lösungsmittel aus einem schwach sauren Milieu (pH kleiner als 6). Eine Übersicht über die Empfindlichkeit der Reaktionen von Ruthenium mit Nitrosonaphtholen und die Extrahierbarkeit der Komplexe mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln ist in der Arbeit³ angeführt. MANNING UND MENIS⁴ haben eine photometrische Bestimmung von Ruthenium mit 2-Nitroso-1-Naphthol in einem Milieu von 1-4 N HCl vorgeschlagen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das ternäre System Ruthenium(III)-Zitrat-Nitrosonaphthol spektrophotometrisch untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich mehrere farbige Komplexe bilden, deren relative Konzentrationen vom pH Wert der Lösung und von den Molverhältnissen der komplexbildenden Komponenten abhängen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien und Apparatur

Die Aquopentachlororuthenium(III)-säure wurde aus der Hexachlororuthenium(IV)-säure durch Reduktion mit Äthanol in salzsaurer Lösung hergestellt⁵⁻⁷. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann zur Trockene abgedampft und mit 2 M HCl aufgenommen. Die Rutheniumkonzentration war 0.488 mg Ru/ml.

Die Lösung des Ruthenium(III)-Zitratkomplexes wurde durch mehrfaches Abdampfen der Aquopentachlororuthenium(III)-säure mit einer wässrigen Lösung von Zitronensäure auf dem Wasserbad hergestellt. Aus der smaragdgrünen Lösung des Zitratkomplexes wurde dann durch wiederholtes Umkristallisieren die überschüssige Zitronensäure teilweise beseitigt. Die wässrige Lösung des Endpräparates enthielt 0.24 mg Ru/ml, die Konzentration der Zitronensäure wurde auf 0.5 M eingestellt.

Der Rutheniumgehalt in allen Präparaten wurde gravimetrisch als Metall bestimmt.

0.012 M-Lösungen der Nitrosonaphthole in 96%-igem Äthanol wurden durch genaues Eiwägen der Präparate, die aus Äthanol umkristallisiert wurden, zubereitet.

Der Britton-Welfordsche Zitratpuffer^{8,9} für pH 2.1-6.8 wurde durch Mischen von

0.1 *N* Zitronensäure und 0.2 *N* Natronlauge in den entsprechenden Verhältnissen dargestellt.

Die Ionenstärke der einzelnen Lösungen wurde durch Natriumchlorid, gegebenenfalls durch Natriumperchlorat, eingestellt.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Quarzspektralphotometer SF-4 sowjetischer Herkunft in 1.0 und 2.0 cm Küvetten durchgeführt. Die pH-Werte der Lösungen wurden mit einer Glaselektrode (Schott, Jena) und einem pH-Meter, Marke Acidimetr AK (Kovodružba, Praha), gemessen.

Arbeitsvorgang

Die Proben in 30%-igem Äthanol (Gesamtmenge 25 ml) wurden durch Mischen der einzelnen Reaktionskomponenten in nachstehender Reihenfolge hergestellt: Puffer, gegebenenfalls Säure, Reagenz, Äthanol, Lösung des Ruthenium(III)-salzes. Zur Erzielung einer maximalen Verfärbung wurden sie zwei Stunden lang bei 80° im Wasserbad erwärmt. In Anwesenheit von 10^{-2} *M* Mineralsäuren entsteht bei Zimmertemperatur nach einigen Minuten eine Verfärbung, aber erst nach kürzerem Erwärmen wird sie vollkommen hervorgerufen. Das Verhalten des zwei- und vierwertigen Rutheniums in Gegenwart von Nitrosonaphtholen wurde im Milieu von 0.1 *M* HCl untersucht. Ruthenium(II)-chlorid wurde durch Reduktion der Aquopentachlororuthenium(III)-säure oder der Hexachlororuthenium(IV)-säure mit granuliertem Zink in 2 *M* HCl dargestellt, wobei die Lösung eine für die Chlorokomplexe des zweiwertigen Rutheniums charakteristische sattblaue Farbe annahm. Für die Reaktion mit vierwertigem Ruthenium wurde Hexachlororuthenium(IV)-säure verwendet. Da Ruthenium(II) durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert wird, wurde zu den reduzierten Rutheniumlösungen ein Gemisch aus Puffer und Reagenz beigegeben, das mit Stickstoff durchperlt wurde. Die Proben wurden in Stickstoffatmosphäre erwärmt.

DIE SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER KOMPLEXE DES RUTHENIUMS MIT NITROSONAPHTHOLEN

Die Nitrosonaphtholatkomplexe des Rutheniums sind meistens in Wasser schlecht löslich, dagegen gut löslich in einer Reihe organischer Lösungsmittel; darum wurden zur Messung der Absorptionsspektren Lösungen in 30%-igem Äthanol genommen. Der Verlauf der Spektren ist deutlich von den pH-Werten abhängig und deutet einen gegenseitigen Übergang zweier gefärbten Komponenten an. Im Bereich von pH 1.5–6.7 haben die Absorptionskurven zwei deutliche Maxima ($\lambda_{\max} = 528$ und 618 *mμ* für 1-Nitroso-2-Naphthol und 535 und 625 *mμ* für 2-Nitroso-1-Naphthol; Figs. 1 und 2). Das Vergleichsspektrum des Ruthenium-Zitratkomplexes wird in Fig. 3 gezeigt. Bei Anwesenheit von 0.2 *N* Zitrationen ändert sich der Verlauf der Absorptionskurven der oben erwähnten Spektren dadurch, dass das zweite Maximum im Wellenbereich 600–630 *mμ* wesentlich unterdrückt wird, *d.h.* dass ein ternärer Ruthenium-Zitrat-Nitrosonaphtholkomplex im gegebenen System überwiegt. Einen ähnlichen Verlauf haben auch die Absorptionskurven der Komplexe, die durch die Reaktion von Aquopentachlororuthenium(III)-säure mit 1-Nitroso-2-Naphthol in Anwesenheit der Zitrationen von höherer Konzentration als 0.2 *N* entstanden sind. Durch Hilfsmessungen wurde festgestellt, dass eine Steigerung der Zitrationenkonzentration zur Unterdrückung der Bildung der Nitrosonaphtholatkomplexe führt, vor allem bei dem höheren Komplex. Im salzsauren Milieu (0.1 *M* HCl) ist bei Molverhältnissen Ru : R

(R = 1-Nitroso-2-Naphthol) kleiner als 1 : 2 in den Spektren ein deutliches Maximum bei $522 \text{ m}\mu$ und nur eine Andeutung des weiteren Maximums im Wellenlängenbereich $580\text{--}630 \text{ m}\mu$ zu beobachten, das mit zunehmendem Überschuss des organischen Reagenzes immer deutlicher wird. Ähnlich haben die Absorptionsspektren der Komplexe

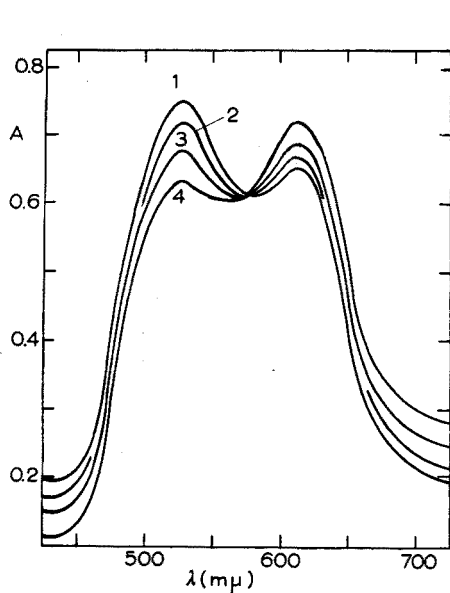


Fig. 1. Absorptionskurven der Komplexe mit 1-Nitroso-2-Naphthol (Lösung in 30%-igem Äthanol); $c_{\text{Ru}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{R}} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{cit}^{3-}} = 0.1 \text{ N}$; Kurve 1 = pH 1.5; 2 = pH 2.1; 3 = pH 3.2; 4 = pH 4.5.

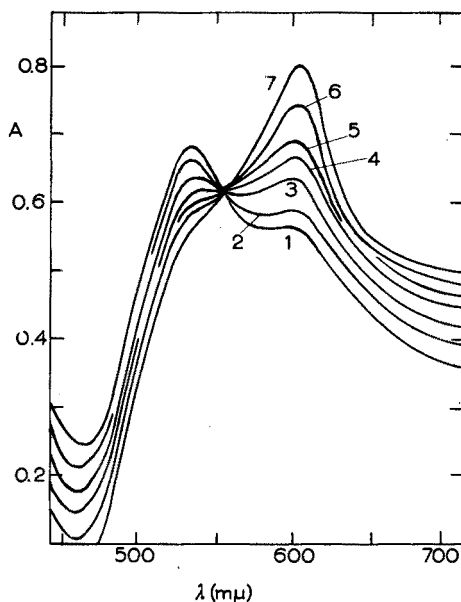


Fig. 2. Absorptionskurve der Komplexe mit 2-Nitroso-1-Naphthol (Lösung in 30%-igem Äthanol); $c_{\text{Ru}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{R}} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{cit}^{3-}} = 0.1 \text{ N}$; Kurve 1 = pH 1.5; 2 = pH 1.8; 3 = pH 2.1; 4 = pH 3.2; 5 = pH 3.6; 6 = pH 4.1; 7 = pH 4.5.

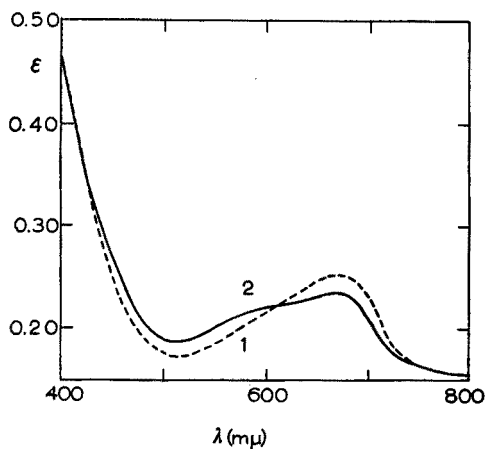


Fig. 3. Absorptionskurve des Ruthenium(III)-zitrats. $c_{\text{Ru}} = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $c_{\text{cit}^{3-}} = 0.5 \text{ M}$; Kurve 1 = Ruthenium(III)-zitat in 0.5 *M*-Zitronensäure; 2 = Ruthenium(III)-chlorid mit 0.5 *M*-Zitronensäure, 2 Std. lang erwärmt.

mit 2-Nitroso-1-Naphthol bei kleinen Molverhältnissen Ru : R ein ausgeprägtes (bei 535 m μ) und ein weiteres, langgezogenes Maximum ($\lambda_{\max} = 585$ m μ), das mit zunehmender Nitrosonaphtholkonzentration immer deutlicher wird und sich zu längeren Wellenlängen verschiebt.

Bei der Untersuchung der Bildung von Nitrosonaphtholatkomplexen mit Ruthenium in verschiedenen Wertigkeitsstufen (Ru(II), Ru(III) und Ru(IV)) in einem Milieu von 0.1 M HCl hat sich gezeigt, dass die oben beschriebenen Komplexe am leichtesten mit dreiwertigem Ruthenium entstehen. Zweiwertiges Ruthenium gab keine ähnliche Färbung, vierwertiges Ruthenium reagierte deutlich langsamer. Wir nehmen an, dass es zuerst entweder durch das Reagenz oder durch das anwesende Äthanol zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe reduziert wurde.

STUDIUM DER KOMPLEXEN GLEICHGEWICHTE MITTELS SPEKTROPHOTOMETRISCHER METHODEN

(a) Die Methode nach YAFFE UND VOIGT¹⁰

Die Zusammensetzung der Komplexe von Ruthenium mit Nitrosonaphtholen wurde in einer Serie von Lösungen mit konstanter Metallkonzentration ($c_{\text{Ru}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ M) und einer veränderlichen Konzentration des Reagenzes bei pH-Werten 1.8, 2.2, 3.6 und 6.7 für 1-Nitroso-2-Naphthol bei den Wellenlängen 528, 570 und 618 m μ und für 2-Nitroso-1-Naphthol bei $\lambda = 535$ und 625 m μ festgestellt. Es wurden nachstehende modifizierte Beziehungen verwendet

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 + \beta_{n,n+p} \cdot c_{\text{R}}^p \cdot (\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) \quad (1)$$

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_{\text{M}} + \beta_n \{c_{\text{R}}^n (\epsilon_1 - \bar{\epsilon}) + \beta_{n,n+p} \cdot c_{\text{R}}^{n+p} (\epsilon_2 - \bar{\epsilon})\} \quad (2)$$

unter der Voraussetzung, dass der Extinktionskoeffizient des Liganden ϵ_{R} bei den gegebenen Wellenlängen gleich Null ist. In den Gleichungen sind: $\bar{\epsilon} = A/c_{\text{M}}$; A die Gesamtextinktion der Lösungen; ϵ_{M} , ϵ_1 , ϵ_2 die molaren Extinktionskoeffizienten des Metallions und der Komplexe MR_n und MR_{n+p} ; c_{M} und c_{R} die Gesamtkonzentrationen des Metalls und des Liganden; $[\text{MR}_n] = c_1$, $[\text{MR}_{n+p}] = c_2$ die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Komplexe;

$\beta_{n,n+p} = \beta_{n+p}/\beta_n = c_2/c_1$; $[\text{R}]^p$ die scheinbare teilweise Stabilitätskonstante; $\beta_n = c_1/[\text{M}]c_{\text{R}}^n$ und $\beta_{n+p} = c_2/[\text{M}]c_{\text{R}}^{n+p}$ sind die entsprechenden scheinbaren Gesamtkonstanten der Stabilität. Der richtige Wert p wurde aus der linearen Abhängigkeit $\bar{\epsilon} = f\{c_{\text{R}}^p(\epsilon_2 - \bar{\epsilon})\}$ ermittelt, die bei einer geeigneten Wahl der Zahl p aus der Gleichung (1) hervorgeht. Aus der linearen Abhängigkeit $\bar{\epsilon} = \varphi(\{ \})$, die sich bei entsprechend gewähltem Wert n aus der Gleichung (2) ergibt, erhielten wir eine Zahl, die die Zusammensetzung des Komplexes MR_n angibt. Bei kleineren Ligandüberschüssen, bei denen $[\text{R}]$ ungleich c_{R} ist, wurde die Gleichgewichtskonzentration $[\text{R}]$ mittels der Bjerrum'schen Methode der korrespondierenden Lösungen¹¹⁻¹³ aus den Abhängigkeiten $\bar{\epsilon} = f(c_{\text{R}})$ für $c_{\text{Ru}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ und $3.25 \cdot 10^{-4}$ M und bei den entsprechenden pH-Werten ermittelt. Die Werte der Grösse ϵ_2 , die zur graphisch-numerischen Lösung der Gleichungen (1) und (2) notwendig sind, wurden nach der Methode von JACIMIRSKIJ¹⁴ bestimmt. Die linearen Formen wurden für $p = 2$ und $n = 1$ erhalten, was einer Mischung der Komplexe mit einem Verhältnis der Komponenten Ru : HR = 1 : 1 und 1 : 3 entspricht. Die Werte der Konstanten $\beta_{n,n+p}$ und β_n können aus den Gleichungen (1) und (2) ermittelt und durch eine graphische Annäherungs-

methode verbessert werden. Dabei kann man von der in nachstehender Form geschriebenen Beziehung (2) ausgehen:

$$\bar{\epsilon} + (\bar{\epsilon} - \epsilon_M) / \beta_n \cdot c_R^n = \epsilon_1 + (\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) \cdot c_R^n \cdot \beta_{n,n+p} \quad (3a)$$

$$\bar{\epsilon} + (\bar{\epsilon} - \epsilon_M) / \beta_{n+p} \cdot c_R^{n+p} = \epsilon_2 + (\epsilon_1 - \bar{\epsilon}) / \beta_{n,n+p} \cdot c_R^p \quad (3b)$$

Nach Einsetzen der Werte β_n bzw. β_{n+p} kann man graphisch aus den linearen Formen der Abhängigkeiten

$$\bar{\epsilon} + (\bar{\epsilon} - \epsilon_M) / \beta_n \cdot c_R^n = f_1 \{ (\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) c_R^p \} \quad (4a)$$

und

$$\bar{\epsilon} + (\bar{\epsilon} - \epsilon_M) / \beta_{n+p} \cdot c_R^{n+p} = f_2 \{ (\epsilon_1 - \bar{\epsilon}) / c_R^p \} \quad (4b)$$

die genaueren Werte der anderen Konstanten ermitteln.

(b) *Die Methode nach ÅGREN*^{15,16}

Die Zusammensetzung der Komplexe wurde aus einer Reihe der Lösungen mit konstanter Ruthenium-konzentration ($c_{Ru} = 1.6 \cdot 10^{-4} M$) und veränderlicher Konzentration der Nitrosonaphthole für pH 2.2 und 6.7 und unter Anwesenheit eines zehnfachen und zwanzigfachen (konstanten) molaren Überschusses des Reagenzes für verschiedene pH-Werte berechnet. Die notwendigen Werte der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_1 und ϵ_2 wurden nach JACIMIRSKIJ und nach YAFFE UND VOIGT bestimmt. Auch in diesen Fällen entsprechen die angeführten Beziehungen am besten der geradlinigen Form für $p = 2$, was dafür spricht, dass in den gegebenen Systemen Komplexe mit den Verhältnissen der Komponenten Ru : R = 1 : 3 und 1 : 1 vorhanden sind. Mittels dieser Methode wurden auch die Werte der Gleichgewichtskonstanten κ_n , $\kappa_{n,n+p}$ und κ_{n+p} ermittelt, wobei

$$\begin{aligned} \kappa_i &= \frac{[MR_i]}{[M]} \left(\frac{[H]}{[HR]} \right)^i \\ \kappa_{n,n+p} &= \frac{[MR_{n+p}]}{[MR_n]} \left(\frac{[H]}{[HR]} \right)^p \quad (i = n, n+p) \end{aligned} \quad (5)$$

(c) *Die graphische Lösung nach JACIMIRSKIJ*^{14,17,18}

Für die Approximation der nach der angeführten Methode berechneten Werte der Grössen ϵ_i und β_i wurde nachstehende Gleichung abgeleitet

$$\Delta \bar{\epsilon} = c_R (\beta_1 \cdot \Delta \bar{\epsilon} - a_1) + c_R^2 \{ \beta_2 \Delta \bar{\epsilon} - (a_2 + a_1 \beta_1) \} + \dots \quad (6)$$

worin $\epsilon_R = 0$; $\Delta \bar{\epsilon} = \bar{\epsilon} - \epsilon_M$; $a_i = f_1(\epsilon_i, \beta_i)$; $b_i = f_2(\epsilon_i, \beta_i)$ die Grenzwerte der in den angeführten Arbeiten abgeleiteten Hilfsfunktionen sind. Die Gleichung (6) geht aus der Kombination der Beziehung $\Delta \bar{\epsilon} - (A/c_M) - \epsilon_M = 0$ mit den Grössen a_i und b_i hervor.

(d) *Die Methode nach NEWMAN UND HUME*¹⁹

Mittels dieser Methode wurden die Werte der Grössen β_n , $\beta_{n,n+p}$ und ϵ_1 bestimmt. Aus der Beziehung

$$\beta_n = (A - \epsilon_M \cdot c_M) \cdot c_R^{-n} \cdot \{ c_M (\epsilon_1 + \epsilon_2 \cdot \beta_{n,n+p} \cdot c_R^p) - A (1 + \beta_{n,n+p} \cdot c_R^p) \}^{-1} \quad (7)$$

die man durch Kombination der Gleichungen

$$A = \varepsilon_M [M] + c_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \cdot \beta_{n,n+p} \cdot c_R^p), \text{ falls } \varepsilon_R = 0 \text{ ist,} \quad (8)$$

und

$$[M] = c_M - c_1(1 + \beta_{n,n+p} \cdot c_R^p) \quad (9)$$

mit $\beta_n = c_n/[M]$ $[R]^n$ erhalten kann, geht hervor, dass die unbekannte Grösse β_n aus der geradlinigen Form der Abhängigkeit

$$A = \beta_n \cdot c_R^n \cdot \{ \quad \} + \varepsilon_M \cdot c_M \text{ (siehe Gleichung (7))} \quad (10)$$

festgestellt werden kann. Durch Wahl einer solchen Wellenlänge, bei der ε_M gleich Null ist, kann aus der Gleichung (10) die Beziehung

$$(A - \varepsilon_1 c_M) c_R^n \cdot \beta_n = c_R^{n+p} \cdot \beta_{n+p} (c_M \varepsilon_2 - A) - A \quad (11)$$

abgeleitet werden, in der $\beta_{n+p} = \beta_n \cdot \beta_{n,n+p}$ ist, und die wir zur genaueren Berechnung der Konstante β_{n+p} verwenden können. Wenn wir die linke Seite der Gleichung (11) als Funktion des Ausdruckes $c_R^{n+p} (c_M \varepsilon_2 - A)$ ausdrücken, erhalten wir bei geeigneter Wahl von n und p eine geradlinige Abhängigkeit, bei der der Richtungskoeffizient den Wert von β_{n+p} angibt. Da die angeführte Beziehung nur bei richtigen Werten n und p die lineare Form annimmt, kann so auch die Richtigkeit der berechneten Zusammensetzung der Komplexe im gegebenen System überprüft werden.

Da die Komplexkonstanten im Milieu von 30%-igem Äthanol ermittelt wurden, wurden die Korrekturen für die gemessenen pH Werte eingeführt, und zwar nach der Gleichung $\text{pH} = \text{pB} + \log U_{\text{H}'}$ wo pB der negative Logarithmus der gemessenen Wasserstoffionenkonzentration bei Anwesenheit von Äthanol ist^{20,21}. Zur Umrechnung von pB auf pH wurde der Wert des $\log U_{\text{H}} = -0.26$ verwendet, der für 30%-iges Äthanol und für Ionenstärke $\mu = 0.2$ nach einem in den Arbeiten^{16,21,22} beschriebenen Verfahren festgestellt wurde.

(e) *Photometrische Titrationsen der Ruthenium(III)-ionen mit Nitrosnaphtholen (Methode der Molverhältnisse)*

Die Titrationskurven, die der Abhängigkeit $A = f(a)$ entsprechen, ($a = c_R/c_{R_u}$, für konstante Rutheniumkonzentration ($c_{R_u} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ mgat per ml) im Zitratpuffermilieu ($c_{\text{cit}} = 0.2 N$)) haben deutliche Knickungen, deren Lage sich mit zunehmenden pH-Werten zu höheren Molverhältnissen a deutlich verschiebt (Fig. 4). Der Verlauf dieser Kurven zeigt, dass im gegebenen Bereich der Molverhältnisse a alles Ruthenium in den Nitrosnaphtholatkomplexen noch nicht gebunden wird, besonders bei niedrigeren pH-Werten. Mit Rücksicht darauf, dass mehrere Komponenten im gegebenen System vorhanden sind, kann man aus der Lage der Knickungen einzelner Kurven nicht auf die Zusammensetzung der Komplexe schliessen. Die logarithmische Analyse der ansteigenden Äste der pH-Kurven im Bereich pH 2.6–3.8 wurde mit nachstehender Beziehung durchgeführt

$$\log c_2 - \log c_1 = \log \{ (A - \varepsilon_1 c_M) / (\varepsilon_2 c_M - A) \} = p \cdot \log [HR] + p \cdot \text{pH} + \log \kappa_{n,n+p} \quad (12)$$

wobei

$$\varepsilon_R = 0, c_1 = \frac{\varepsilon_2 c_M - A}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, c_2 = \frac{A - \varepsilon_1 c_M}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (13)$$

Der durch logarithmische Analyse ermittelte Wert p beträgt 1.8, liegt also nahe dem theoretischen Wert $p = 2$, was mit den Ergebnissen der vorhergehenden Bestimmungen der Komplexzusammensetzungen im Einklang steht. Wenn der molare Extinktionskoeffizient eines Komplexes bekannt ist, kann man aus zwei Punkten der pH-

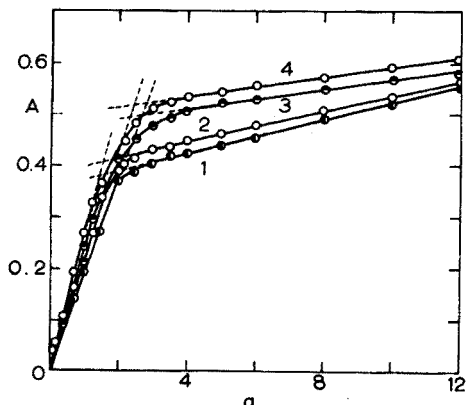


Fig. 4. Photometrische Titration von Ruthenium mit 1-Nitroso-2-Naphthol (Zitratpuffer). $c_{Ru} = 3.2 \cdot 10^{-4}$, $c_{cit^{3-}} = 0.2 N$, 30%-iges Äthanol, $\lambda = 610 m\mu$. Kurve 1 = pH 2.1; 2 = pH 2.9; 3 = pH 4.4; 4 = pH 5.0.

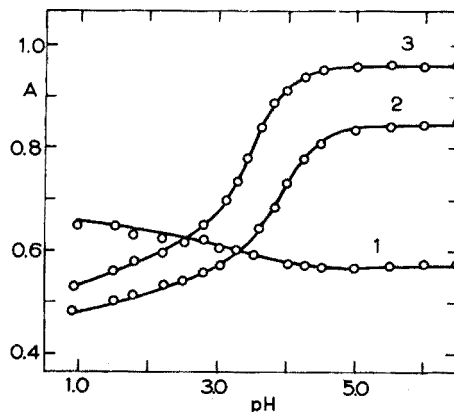


Fig. 5. Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert (1-Nitroso-2-Naphthol, Zitratpuffer). $c_{Ru} = 1.12 \cdot 10^{-4} M$, $c_{Ru} : c_R = 1 : 30$, $c_{cit^{3-}} = 0.05 N$, 30%-iges Äthanol; Kurve 1 = 528 $m\mu$, 2 = 575 $m\mu$; 3 = 620 $m\mu$.

Kurve den Extinktionskoeffizienten der zweiten Komponente nach den Gleichungen (15) und (16) bestimmen. Diese Gleichungen erhalten wir durch Kombination des Ausdruckes

$$\kappa_{n,n+p} = \frac{A - \varepsilon_n \cdot c_M}{c_M \cdot \varepsilon_{n+p} - A} \left(\frac{[H]}{c_R} \right)^p \quad (14)$$

für zwei Gruppen der Größen A_1 , $[H]_1$, c_{R1} und A_2 , $[H]_2$, c_{R2} , die immer zwei Punkten der pH-Kurve zugeordnet sind. Dann ist

$$\varepsilon_n = \{ \varepsilon_{n+p} \cdot c_M (A_2 [H]_2^p \cdot c_{R1}^p - A_1 [H]_1^p \cdot c_{R2}^p) - A_1 A_2 ([H]_2^p \cdot c_{R1}^p - [H]_1^p \cdot c_{R2}^p) \} \cdot \{ c_M (A_2 [H]_1^p \cdot c_{R2}^p - A_1 [H]_2^p \cdot c_{R1}^p) - \varepsilon_{n+p} \cdot c_M^2 ([H]_2^p \cdot c_{R1}^p - [H]_1^p \cdot c_{R2}^p) \}^{-1} \quad (15)$$

für den bekannten Wert ε_{n+p} und

$$\varepsilon_{n+p} = \{ A_1 A_2 ([H]_1^p \cdot c_{R2}^p - [H]_2^p \cdot c_{R1}^p) + \varepsilon_1 c_M (A_1 [H]_2^p \cdot c_{R1}^p - A_2 [H]_1^p \cdot c_{R2}^p) \} \cdot \{ c_M (A_1 [H]_1^p \cdot c_{R2}^p - A_2 [H]_2^p \cdot c_{R1}^p) + \varepsilon_1 c_M^2 ([H]_2^p \cdot c_{R1}^p - [H]_1^p \cdot c_{R2}^p) \}^{-1} \quad (16)$$

falls wir den Wert ε_n kennen. Diese Gleichungen sind eine gewisse Verallgemeinerung der in der Arbeit von SOMMER UND LOSMANOV¹⁶ unter Nummer (II) a (12) angeführten Gleichungen. Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten, die nach dieser Methode berechnet wurden, sind in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I

DURCHSCHNITTWERTE DER MOLAREN EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) DER NITROSONAPHTHOLATKOMPLEXE

Komplex	Wellenlänge (m μ)			
1-Nitroso-2-Naphthol	528	575	585	618
RuRCit ⁻	5.69 ^{b,d,f}	4.61 ^{b,e}		1.60 ^{b,c,g}
RuR ₃	5.12 ^{a,b,e}	7.60 ^{a,b,d}	8.25 ^d	8.75 ^{a,d,f}
2-Nitroso-1-Naphthol	535		585	605
RuRCit ⁻	4.72 ^{b,c,e}			2.69 ^{b,c,e}
RuR ₃	5.27 ^{a,b,c}		8.62 ^{a,d}	9.20 ^{a,d,f}

Bestimmungsmethoden: ^a Aus den waagrechten Ästen der pH-Kurven; ^b Aus der Gleichung für ϵ_n und aus der Gleichung für ϵ_{n+p} ; ^c Nach JACIMIRSKIJ numerisch; ^d Graphisch; ^e Nach YAFFE UND VOIGT; ^f Nach ÅGREN; ^g Nach NEWMAN UND HUME.

DIE ASSOZIATIONS- UND BILDUNGSKONSTANTEN DER KOMPLEXE VON RUTHENIUM MIT NITROSONAPHTHOLEN

Zur Berechnung der Assoziationskonstanten, gegebenenfalls der molaren Extinktionskoeffizienten, der einzelnen Komplexe wurden für Systeme mit mehr Komplexen abgeleitete Methoden verwendet.

Chelat mit dem Verhältnis Ru : R = 1 : 1

Für die scheinbaren Assoziationskonstanten β_1 der Chelate RuRCit⁻ im Milieu von 30%-igem Äthanol bei der Ionenstärke $\mu = 0.2$ (siehe Tabelle II) wurden folgende

TABELLE II
ASSOZIATIONSKONSTANTEN DER KOMPLEXE RuRCit⁻

pH	log β_{RuRCit^-}	
	1-Nitroso-2-Naphthol	2-Nitroso-1-Naphthol
1.8	4.22 ^a	
	4.41 ^b	
2.2	4.47 ^a	4.47 ^a
	4.45 ^b	4.52 ^b
	4.55 ^c	
3.6	4.37 ^a	4.68 ^a
	4.51 ^b	4.68 ^b
	4.34 ^c	4.75 ^c

Bestimmungsmethoden: ^aNach JACIMIRSKIJ; ^bNach YAFFE UND VOIGT; ^cNach NEWMAN UND HUME.

Mittelwerte festgestellt: für 1-Nitroso-2-Naphthol ist $\beta_1 = [\text{RuRCit}^-]/[\text{Ru}]_0 \cdot [\text{R}]_0 = 10^{4.41}$, für 2-Nitroso-1-Naphthol ist $\beta_1 = 10^{4.68}$; dabei ist $[\text{Ru}]_0 = c_{\text{Ru}} - \sum_{i=1}^2 i[\text{RuR}_i]$, $[\text{R}]_0 = c_{\text{R}} - \sum_{i=1}^2 i[\text{RuR}_i]$. Unter Voraussetzung, dass bei Anwesenheit des Zitratpuffers sämtliches Ruthenium im Zitratkomplex gebunden ist, ist $[\text{Ru}]_0 = [\text{Ru}^{3+}] + [\text{RuCit}_2^{3-}] = [\text{Ru}^{3+}] (1 + \beta_{\text{RuCit}^-} \cdot [\text{Cit}^{3-}]^2)$ (nach polarographischen Messungen²³ ist $\beta_{\text{RuCit}^-} = 10^{9.51}$). Ähnlich $[\text{R}]_0 = [\text{R}^-] + [\text{HR}] = [\text{R}^-] (1 + K_b \cdot \text{H})$, wo K_b die Basizitätskonstante des Reagenzes ist. Zur Berechnung der Bil-

dungskonstanten der Komplexe (bezogen auf Temperatur von 20°) wurden aus den Angaben von DYRSSEN *et al.*²⁰ abgeleitete Basizitätskonstanten der Nitrosonaphthole im Milieu von 50%-igem Äthanol verwendet: $\log K_{b(1,2)} = 8.1$ für Nitroso-2-Naphthol, $\log K_{b(2,1)} = 7.7$ für 2-Nitroso-1-Naphthol. Für die Bildungskonstanten k_1 des Chelats $RuCit^-$ mit 1-Nitroso-2-Naphthol erhalten wird bei pH 1.8–3.6 $\log k_1 = 10.2$, für das Chelat mit 2-Nitroso-1-Naphthol $\log k_2 = 10.0$. Für die Gleichgewichtskonstante $\kappa_1 = [RuRCit][H]/[Ru] \cdot [HR]$ für 1-Nitroso-2-Naphthol errechneten wir den Durchschnittswert $\log \kappa_1 = 2.21$, für 2-Nitroso-1-Naphthol $\log \kappa_1 = 2.68$.

Chelat mit dem Verhältnis $Ru : R = 1 : 3$

Für die scheinbaren Assoziationskonstanten β_3 im Milieu von 30%-igem Äthanol bei der Ionenstärke $\mu = 0.2$ (siehe Tabelle III) wurden nachstehende Durchschnittswerte

TABELLE III
ASSOZIATIONSKONSTANTEN DER KOMPLEXE RuR_3

pH	$\log \beta_{RuR_3}$	
	1-Nitroso-2-Naphthol	2-Nitroso-1-Naphthol
3.6	10.24 ^a	10.59 ^a
	10.10 ^b	10.54 ^b
	10.19 ^c	10.24 ^c
	10.14 ^d	10.31 ^d
	10.08 ^a	10.45 ^a
6.7	10.15 ^b	10.60 ^b
	10.20 ^c	10.55 ^c

Bestimmungsmethoden: ^aNach JACIMIRSKIJ; ^bNach YAFFE UND VOIGT; ^cNach NEWMAN UND HUME; ^dNach ÅGREN ($\beta_1 = 10^{4.41}$ für 1-Nitroso-2-Naphthol, $\beta_1 = 10^{4.68}$ für 2-Nitroso-1-Naphthol).

gewonnen: ($\beta_3 = [RuR_3]/[Ru]_0 \cdot [R]_0^3$) für 1-Nitroso-2-Naphthol $\beta_3 = 10^{10.15}$, für 2-Nitroso-1-Naphthol $\beta_3 = 10^{10.46}$. Die Durchschnittswerte der Bildungskonstanten der Chelate RuR_3 sind $\log k_3 = 24.1$ (mit 1-Nitroso-2-Naphthol) und $\log k_3 = 23.2$ (mit 2-Nitroso-1-Naphthol).

Die Stabilitätskonstanten, die aus der Gleichgewichtskonstanten κ_n und $\kappa_{n,n+p}$ und den Basizitätskonstanten der Nitrosonaphthole nach den Beziehungen

$$k_n = \kappa_n \cdot K_b^p \text{ und } k_{n,n+p} = \kappa_{n,n+p} \cdot K_b^p \quad (17)$$

berechnet wurden, hatten die Werte: für 1-Nitroso-2-Naphthol: $\log k_1 = 10.5$; $\log k_{1,2} = 14.7$; für 2-Nitroso-1-Naphthol: $\log k_1 = 10.4$; $\log k_{1,2} = 14.0$.

Die Werte der Komplexitäts- und Gleichgewichtskonstanten der Nitrosonaphtholchelate des Rutheniums sind in Tabelle IV zusammengefasst

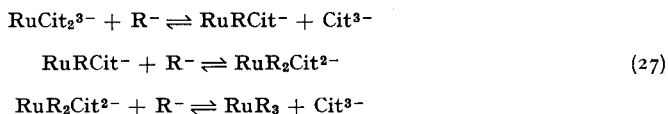
Die Ergebnisse der Untersuchung von gegebenen Komplexsystemen zeigen, dass Gemische von Verbindungen mit Molverhältnissen $Ru : R = 1 : 1$ und $1 : 3$ vorhanden sind. Die Bedingungen, unter denen die erwähnten Chelate quantitativ entstehen würden, wurden aber nicht ermittelt. Die Bildung von Komplexen RuR_3 ist vor allem durch einen Überschuss an organischem Reagenz und Steigerung der pH-Werte bedingt. Im Zitratpuffermilieu entspricht das Verhältnis der Komponenten $Ru : R = 1 : 1$ wahrscheinlich dem ternären Mischungskomplex $RuRCit^-$, der mit zunehmender

TABELLE IV

GLEICHGEWICHTS- UND BILDUNGSKONSTANTEN DER KOMPLEXE DES RUTHENIUMS MIT NITROSONAPHTHOLEN

$\beta_i(\kappa_i)$	$\log \beta_i (\log \kappa_i)$	
	<i>1-Nitroso-2-Naphthol</i>	<i>2-Nitroso-1-Naphthol</i>
$[\text{RuRCit}^-][\text{H}]/[\text{Ru}][\text{HR}]$	2.41	2.68
$[\text{RuR}_3][\text{H}]^2/[\text{RuRCit}^-][\text{HR}]^2$	-1.48	-1.41
$[\text{RuRCit}^-]/[\text{Ru}][\text{R}]$	10.2	10.0
$[\text{RuR}_3]/[\text{RuRCit}^-][\text{R}]^2$	14.0	14.0
$[\text{RuR}_3]/[\text{Ru}][\text{R}]^3$	24.2	24.0

Konzentration des komplexbildenden Reagenzes (des Nitrosopahthols) und mit der Steigerung der pH-Werte unter gleichzeitiger Verdrängung des Zitratons in den Komplex RuR_3 übergeht. Das Auftreten einer Verbindung mit dem Verhältnis $\text{Ru}:\text{R} = 1:2$, der wahrscheinlich der nach folgenden Schemen



entstehende ternäre Komplex $\text{RuR}_2\text{Cit}^{2-}$ entsprechen würde, konnte nicht zuverlässig nachgewiesen werden. In dem gegebenen Fall könnte das Zitraton höchstens zwei übrigbleibende Koordinationsstellen des Ruthenium(III)-ions (mit der Koordinationszahl 6) besetzen. Diese Bindung des Zitratons ist wahrscheinlich ziemlich labil, zum Unterschied von der Bindung im Komplex RuRCit^- , so dass in der Verbindung $\text{RuR}_2\text{Cit}^{2-}$ verhältnismässig leicht eine weitere Substitution durch ein drittes Nitrosopahtholation auftreten kann.

NACHWEIS VON RUTHENIUM

Zu einer schwach sauren Lösung im Proberöhrchen, am besten in *ca.* 0.1 *N* Mineralsäure, geben wir einen Tropfen einer 0.2%-igen Lösung des Reagenzes in Äthanol zu und erwärmen 30 Min im kochenden Wasserbad. Es entsteht eine feiner, dunkel gefärbter Niederschlag, der mit Benzol, Chloroform, Tetrachlormethan, Äther, Ketonen und höheren Alkoholen ausgeschüttelt werden kann; Empfindlichkeit $pD = 5.0-5.1$. Die organische Phase ist satt blauviolett bis blau gefärbt, bei einem Überschuss des Reagenzes blaugrün. Bei Tüpfelreaktionen auf Filterpapier hatten wir mit nachstehendem Verfahren die besten Erfolge: Zu einem Tropfen des Reagenzes geben wir einen Tropfen der untersuchten Lösung in 0.1 *N* Mineralsäure zu. Nach 3 bis 5 Min erscheint ein blauvioletter oder blauer Fleck. Die Reaktion auf Filterpapier ist weniger empfindlich, $pD = 4$. Die angeführten Reaktionen verlaufen bei dreiwertigem und vierwertigem Ruthenium verlässlich.

Die Reaktionen sind empfindlich. Störend wirken andere Kationen, die mit den Nitrosopahtholen unter der Entstehung dunkel gefärbter Komplexe reagieren.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der spektrophotometrischen Untersuchung der Komplexe des dreiwertigen Rutheniums mit Nitrosopahtholen wurde gezeigt, dass in einem schwach sauren Zitratmilieu Gemische von Kom-

plexen entstehen, deren relative Konzentrationen einerseits vom pH-Wert der Lösungen, andererseits von den Molverhältnissen der reagierenden Komponenten abhängen. Es wurden Komplexe mit Verhältnissen Ru : R = 1 : 1 und 1 : 3 festgestellt. Weiter wurde ermittelt, dass die Reaktion des Rutheniums mit den Nitrosonaphtholen im Milieu verdünnter Mineralsäuren zum Beweis des Rutheniums verwendet werden kann.

RÉSUMÉ

L'auteur a examiné les réactions du ruthénium(III) avec les nitrosonaphthols, en milieu légèrement acide (tampon citrique), au moyen de diverses méthodes spectrophotométriques. On obtient généralement des mélanges de complexes, variant suivant le milieu. Ces réactions peuvent être utilisées pour l'identification du ruthénium(III).

SUMMARY

Reactions of ruthenium(III) with nitrosonaphthols were studied in weakly acidic media using various spectrophotometric methods. Mixtures of complexes are usually obtained; in citrate-buffered medium the complexes 1 : 1 and 1 : 3 are formed. Both nitrosonaphthols can be applied for detection of ruthenium(III) in weakly acidic media.

LITERATUR

- 1 S. C. OGBURN, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2493.
- 2 K. TANAKA UND Y. KODA, *Rept. Govt. Ind. Res. Inst., Nagoya*, 8 (1959) 428.
- 3 C. KONEČNÝ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 28 (1962) 2596.
- 4 D. L. MANNING UND O. MENIS, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 94.
- 5 R. CHARONNAT, *Compt. Rend.*, 181 (1925) 867.
- 6 R. CHARONNAT, *Ann. Chim. (Rome)*, 16 (1931) 72.
- 7 I. E. STARIK UND JU. A. BARBANEL, *Zh. Neorgan. Khim.*, 6 (1961) 222.
- 8 K. SCHWABE, *Moderní Způsoby Měření pH*, Státní Nakladatelství Technické Literatury, Praha, 1959, S. 235.
- 9 V. SÝKORA UND V. ZÁTKA, *Přiruční Tabulky pro Chemiky*, Státní Nakladatelství Technické Literatury, Praha, 1956, S. 62.
- 10 R. P. YAFFE UND A. F. VOIGT, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2503, 3163.
- 11 J. BJERRUM, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd.*, 21 (1944) 4, zit. aus¹³.
- 12 L. SOMMER UND TSIN-JAO JIN, *Chem. Listy*, 55 (1961) 574.
- 13 F. WOLDBYE, *Acta Chem. Scand.*, 9 (1955) 299.
- 14 K. B. JACIMIRSKIJ, *Zh. Neorgan. Khim.*, 1 (1956) 2306.
- 15 A. ÅGREN, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 266, 1059.
- 16 L. SOMMER UND A. LOSMANOVÁ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 2781.
- 17 K. B. JACIMIRSKIJ UND T. I. FEDOROVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 1 (1956) 2310.
- 18 K. B. JACIMIRSKIJ UND V. P. VASILJEV, *Konstanty Nestojkosti Kompleksnych Sojedinenij*, Moskva, 1959, S. 47.
- 19 L. NEWMAN UND D. N. HUME, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4576.
- 20 D. DYRSSEN, M. DYRSSEN UND E. JOHANSSON, *Acta Chem. Scand.*, 10 (1956) 106.
- 21 L. G. VAN UITERT UND CH. G. HAAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 451.
- 22 M. L. JANSEN, *Rec. Trav. Chim.*, 75 (1956) 1397.
- 23 Š. MESARIĆ UND M. BRANICA, *A|conf|15|P|483, Genf*, 1958.

THE NUCLEATION OF SPARINGLY SOLUBLE SALTS FROM SOLUTION

ALAN G. WALTON

Department of Chemistry, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio (U.S.A.)

(Received March 18th, 1963)

In a recent publication NIELSEN¹ has identified the onset of homogeneous nucleation for barium sulphate in aqueous solutions. The critical supersaturation is not the same as the more generally accepted value obtained by the method of precipitation from homogeneous solution and the new concept offers considerable possibilities for furthering the advancement of nucleation studies in solution. If the interpretation is correct then many of the older concepts of "metastable limits", heterogeneous and homogeneous nucleation and crystal development may need some revision. Since other workers have obtained data comparable with those of NIELSEN and have interpreted their data in a different manner, these interpretations will first be considered. The background and implications of the nucleation approach will then be examined in more detail.

VON WEIMARN² was among the first to show that characteristically the size of particles recovered from precipitates was dependent upon the concentration of reactants and furthermore that a maximum crystal size was often recovered from relatively dilute solutions. Although VON WEIMARN used only equivalent solutions of reactants the trends which were observed were general enough to be formulated later into the well-known precipitation laws. These laws were naturally only qualitative and hence of little practical value to the chemist; there was, however, at least an indication that VON WEIMARN recognized the importance of the surface energy and its effect upon the size and development of precipitate particles. The deduction of this relationship was a result of the correlation between the melting temperature of the suspended phase and the particle size produced³.

VON WEIMARN and co-workers examined the precipitates of many different salts and the dependence of the particle size upon the concentration of reactants, but one favourite among these compounds was barium sulphate⁴. There seems to have been a continuing interest in barium sulphate from that time (late nineteenth and early twentieth century) to the present day, and it is not surprising therefore that there is a great deal of accumulated data for suspensions of this particular material. It has previously been pointed out⁵ that the supersaturation which produces the maximum crystal size is identical with that which NIELSEN attributes to the onset of homogeneous nucleation, and the explanation of this phenomenon is then of specific interest. The data for the crystal size recovered from solutions of various initial barium and sulphate ions are presented in Table I and are compared with the results of TAKIYAMA *et al.*^{6,7} which were obtained much more recently by use of electron microscopy. Both sets of

data are clearly comparable and the development of the maximum grain size is in fact readily reproducible.

TABLE I

THE RELATION OF THE PARTICLE SIZE TO THE TOTAL REACTANT CONCENTRATION (FOR BARIUM SULPHATE)

Total concentration (M)	Particle size (m μ)	Observations of VON WEIMARN ^a
> 1.0		Particles sub-microscopic
1.0	13	Approximate size 30 m μ
0.5	25	
0.25	51	100 m μ (smallest)
0.10	251	
0.05	470	400 m μ (smallest)
0.01	1650	500 m μ (smallest)
0.001	2030	150 m μ
0.003	850	Submicroscopic
0.001	110	Submicroscopic

^a The displacement of the crystallization maximum to higher concentrations in VON WEIMARN'S results is caused by an aging effect².

VON WEIMARN accounted for this maximum in terms of changes of solubility of the dispersed phase. There is often a change of solubility associated with the addition of electrolytes to suspensions and quite frequently a minimum in solubility occurs at a concentration similar to that which produces the maximum crystal size. There can be no doubt that the size of the precipitate particles is very largely dependent upon the solubility of the material in solution and consequently VON WEIMARN (and subsequently other workers) concluded that the "crystallization maximum" was associated with the elementary solubility of the material in the solution⁸. It should, however, be pointed out that larger crystals are usually produced when the solubility is fairly high and this trend is contrary to the proposed explanation of the crystallization maximum.

When the precipitates are formed there is naturally electrolyte present in the solution which is not directly involved in the precipitation process. Its presence does nevertheless affect the surface charge and stability of the precipitating phase. It seems feasible therefore that this counter-ion effect causes coagulation and hence would account for the crystallization maximum. TEŽAK⁹ proposed this explanation and it was immediately evident that one result of this theory is that the larger particles produced in precipitation reactions should be agglomerates rather than discrete units. Although it is difficult to disprove this theory, there are now two lines of reasoning which suggest that it is incorrect. Firstly, the crystalline size of precipitates is much larger in the very dilute stable region than it is in the very concentrated region, although it is the latter case which might be expected to cause strong coagulation. In addition the theory does not account for the continuing decrease in particle size at increasing reactant concentrations. Secondly, the later results of TEŽAK showed that in non-equivalent solutions the crystallization maximum does not occur at a consistent ionic concentration but is dependent more on the ion product¹⁰. These results are shown in Table II.

There seemed therefore two possible explanations for the dependence of coarseness

of precipitates upon precipitant concentration until the recent development of the nucleation theory.

TABLE II*

PREVIOUSLY DETERMINED VALUES OF THE CRITICAL CONCENTRATION FOR SILVER CHLORIDE

$AgNO_3 (N)$	$BaCl_2 (N)$	Critical ion product
$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$ – $6.4 \cdot 10^{-5}$	$30 \cdot 10^{-10}$
$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$ – $5.3 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-10}$
$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$ – $6.8 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-10}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – $1.8 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$ – $7.8 \cdot 10^{-4}$	$40 \cdot 10^{-10}$

* Results of TEŽAK¹⁰, for the critical ion product at the crystallization maximum.

NUCLEATION

Rather than reproduce any considerable part of the voluminous literature pertaining to the theories of nucleation, it is better to refer the reader to an excellent review of the subject by LAMER¹¹. It is however necessary to refer to a simplified representation of the Volmer-Becker-Döring theory of nucleation. The most generally applied equation representing the steady state rate of nucleation at constant temperature is:

$$J = Ba_0 \exp - \left(\frac{A\bar{\gamma}^3 v^2}{(\ln a/a_0)^2} \right) \quad (1)$$

where A is a known constant, $\bar{\gamma}$ is the interfacial tension, v is the molecular volume, a/a_0 is the supersaturation, and B is a known constant.

Whilst eqn. (1) was originally developed for vapour condensation¹², it has been applied with success to many different systems and despite some apparently unjustified assumptions the equation has proved useful on numerous occasions. One area where little success has been achieved is that of the nucleation of sparingly soluble salts from solution. Values for $\bar{\gamma}$ of a few erg/cm² (which are apparently much too low) are usually obtained and in general the correlation of theory and experiment is poor. Even allowing that the rigidity, edges, corners and defects of crystals modify the surface energy, eqn. (1) predicts that there will be a sharp increase in nucleation rate at a specific supersaturation $(a/a_0)_{crit}$.

This specific or critical supersaturation was originally identified with the metastable limit below which spontaneous precipitation did not occur. For example, the well-known method of precipitation from homogeneous solution has been used to determine this metastable limit for sulphur¹³, barium sulphate^{14,15}, silver chloride¹⁶, lead chromate¹⁷, and others. It has, however, become gradually apparent over recent years that the metastable limit is very much dependent upon the purification and preparation of reactants and solutions. There seems now to be little doubt that the metastable or limiting supersaturation developed in precipitation from homogeneous solution is only representative of the onset of perceptible overgrowth of the precipitant upon impurity particles. If for instance precipitation is effected by direct mixing, there is no sudden change in particle numbers produced at a concentration corresponding to the "limiting" supersaturation, substantiating the fact that in many practical cases nucleation is almost entirely heterogeneous. The postulate put forward by NIELSEN¹

is that at some higher concentration of reactants, spontaneous nucleation will accompany the previously described heterogeneous process. This onset of homogeneous nucleation occurs at the true critical supersaturation. Below this critical supersaturation the total number of precipitate particles is approximately limited to the number of heterogeneous impurities¹⁸ (excepting the relatively unlikely occurrence of nucleation in localized solution inhomogeneities) whereas above this concentration a vast number of particles is generated. Figure 1 demonstrates (schematically) the occurrence of the critical supersaturation.

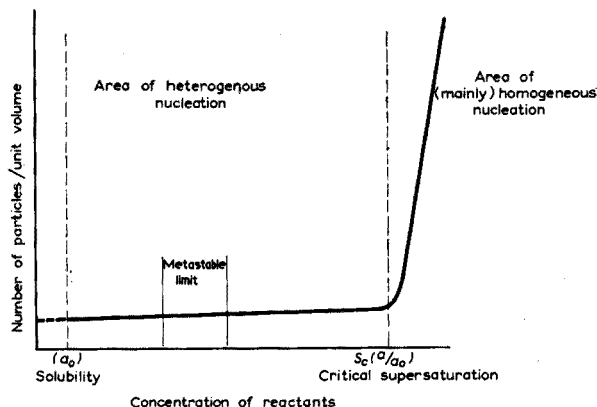


Fig. 1. A schematic diagram relating the total number of precipitate particles produced from various initial concentrations of reactants and the type of nucleation process.

At a concentration just less than critical (henceforward identified with the critical concentration) the maximum amount of solute is delivered to the minimum number of growth centres and hence the precipitate particles are of maximum size and the critical concentration is identical with the crystallization maximum. The advantages of this explanation are that it fits the known facts for many systems, yields values for the interfacial tension* of salts in fairly good agreement with expectation (50–200 erg/cm²), and for the first time provides some theoretical basis for the coarseness of precipitates.

Although the picture is apparently simple, it is in fact complicated by the factor of stability of the dispersed phase. No system will support an infinite number of small particles since the agglomeration rate increases rapidly with the particle number density. In addition, the variable solubility of the precipitating material is also important. However, these problems may usually be resolved and some of the methods useful for examining nucleation effects and determining the required parameters will now be presented.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE CRYSTALLIZATION MAXIMUM

The direct determination of crystal size by microscopic observation is useful when the precipitated salt is only moderately insoluble (say $> 5 \cdot 10^{-4}$ moles/l) or has a large critical supersaturation.** Otherwise the particles may be of submicroscopic size. In

* For the method of calculation see ref. 5.

** See for example I. M. KOLTHOFF AND B. VAN 'T RIET, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 817; 64 (1960) 1045.

Table III values of parameters appearing in eqn. (1) have been calculated from the data of VON WEIMARN for silver sulphate and silver acetate using this technique (and assuming normal solubility).

TABLE III^a

VALUES FOR THE CRYSTALLIZATION MAXIMUM AND INTERFACIAL TENSION FOR MICROSCOPIC OBSERVATION

<i>Solute</i>	<i>Solvent</i>	<i>Critical supersaturation^b</i>	$\bar{\gamma}$ (erg/cm ²)
Ag ₂ SO ₄	Water	19	65
	30 vol. % ethanol in water	22	67
	60 vol. % ethanol in water	36	74
CH ₃ COOAg	Water	50	47
	50 vol. % ethanol	57	50

^a Calculated from the results of VON WEIMARN².

^b The critical supersaturations in Tables III-V have not been corrected for ionic activities.

The technique developed by TEŽAK is suitable for determination of crystallization maxima and has been used in this laboratory for such a purpose⁵. The main disadvantage is that it is sometimes extremely difficult to resolve the concentration maxima (coagulation) from the crystallization maximum. There is also of course the problem of complicated solubility relationships. Fortunately the interfacial tension is not sensitive to the accurate determination of the exact critical supersaturation and the technique is usable.

A slight modification of the above technique has so far proved most useful¹⁹. If equivalent concentrations of reactants are mixed in the presence of a stabilizing additive (gelatine) and a series of reactant concentrations is then diluted to a common mass density, the crystallization maximum may easily be identified by spectrophotometric intensity measurements. Table IV shows values for calcium oxalate obtained by the two preceding methods.

TABLE IV

VALUES FOR THE CRYSTALLIZATION MAXIMUM AND INTERFACIAL TENSION FROM SPECTROPHOTOMETRIC EXTINCTION MEASUREMENTS

<i>Solute</i>	<i>Solvent</i>	<i>Critical supersaturation</i>	$\bar{\gamma}$ (erg/cm ²)
Ca(C ₂ O ₄)	Water	32	66
	(excess oxalate) Water	18	59
	40 % (weight) dioxan in water	18	59

Of the other methods which are available, particle counting and electron microscopy are both suitable, particularly if the counting device is automatic. TAKIYAMA^{6,7} found that it was not necessary to peptize the precipitate with surfactants for electron

microscopy, but for counting procedures it is imperative that agglomeration is kept to a minimum¹.

FURTHER DISCUSSION

Many intriguing possibilities arise from extensions of the nucleation theory. Although the interfacial tension is not necessarily to be identified with that of the bulk phase, its value for various salts in different solvent and solution environments may provide a basis for new studies of the interfacial region. For example, it is usually assumed that nucleation involves a stepwise build-up of ions of opposite charge until the maximum Gibbs free energy is attained and then irreversible growth sets in. What, however, is the nature of the environment of the nucleus at its critical stage of development? Can there exist an electrical double layer at or near the surface? These questions cannot be answered with any certainty at present, but there are certain experimental data which might be indicative of such charge effects. It was pointed out by KNAPP²⁰ and others that an electrical charge on a particle surface acts to lower the interfacial tension. We might therefore expect that the neutral species would possess the highest interfacial tension. If the data in Table II are used to calculate $\bar{\gamma}$ and if it is assumed that there is no consistent change of solubility of silver chloride in excesses of its ions, then the values given in Table V are obtained. The results are reminiscent of the electrocapillary effect and $\bar{\gamma}$ reaches a minimum at about the concentration of maximum (negative) surface charge and reaches higher values near the isoelectric point and the counter-ion coagulation region. It is evidently too early to say with any confidence whether or not this is a genuine effect, but at least these calculations are in accord with the formation of nuclei in a charged environment.

TABLE V
EFFECT OF IONIC ENVIRONMENT UPON THE INTERFACIAL TENSION OF SILVER CHLORIDE

$AgNO_3(N)$	Critical supersaturation	$\bar{\gamma}$ (erg/cm ²)
$5 \cdot 10^{-5}$	4.1	68
$3 \cdot 10^{-5}$	3.2	61
$2 \cdot 10^{-5}$	2.6	45
$1 \cdot 10^{-5}$	3.4	64
$5 \cdot 10^{-6}$	4.8	73

The fact that the maximum particle size is represented by the crystallization maximum has already been mentioned. It would evidently be very useful if the crystallization maximum could be estimated theoretically in some way. Unfortunately this is not possible at present since the critical supersaturation is greatly dependent upon other parameters (particularly $\bar{\gamma}$) which cannot be determined with any great accuracy. There are, however, several general trends which may be observed when both $\bar{\gamma}$ and a/a_0 are examined. The first is that values for the critical supersaturation frequently lie in the range 10–100. It is to be expected therefore that the molecular volume of the precipitant will be relatively important. Thus a material with small molecular volume will generally have a small critical supersaturation and will consequently yield small crystals, *e.g.*, silver chloride. We see also that $\bar{\gamma}$ is related to the melting point of the material. Hence we are able to return to the postulate of VON WEIMARN some fifty years ago and reiterate that the melting point and the size of the dispersed phase are

indeed related. Although the rate of nucleation is related to the operating temperature the increased rate of coagulation of suspended particles at elevated temperatures often causes severe complications. The advantages of crystallization at high temperatures are generally related to the increase in solubility of the crystallizing material.

Two main methods are available for improving the coarseness of precipitates which, although well-known to analytical chemists, are also apparent from the form of the nucleation equation. An increase in solubility (a_0) of the precipitating species allows a much greater concentration of solute to be delivered to a relatively small number of heterogeneous nuclei and hence causes a much coarser product. Secondly, $\bar{\gamma}$ can in some cases be changed by the addition of surface-active agents. These surfactants do however distort the crystal lattice in many cases and in practice the method is not particularly convenient. If compact and well-formed crystals are required then the effect of suspension stabilizing factors must be taken into account. The stability factors are outside the scope of this article but are perhaps less significant than the outlined concept of nucleation and its practical applications.

CONCLUSION

An examination of some of the latest ideas in the nucleation of salts from solution shows that many of the older precipitation data may be interpreted in a similar manner. Former difficulties which resulted from the interplay of heterogeneous and homogeneous nucleation processes have been resolved and the implications in the optimization of grain size in precipitates examined. Some of the possible future developments relating the interfacial tension to the environment of the nucleus are outlined and calculated values for some of the required parameters obtained both from previously published and unpublished data are presented.

SUMMARY

The relationship between heterogeneous and homogeneous nucleation of salts from solution has been examined. These concepts enable both new and older published data to be interpreted in terms of the Volmer-Becker-Döring theory. The results and some of their implications in surface chemistry and crystallization processes are discussed.

RÉSUMÉ

L'auteur a examiné la relation entre une cristallisation (nucléation) hétérogène et homogène de sels à partir d'une solution, permettant d'interpréter les données publiées nouvelles ou anciennes selon la théorie de Volmer-Becker-Döring.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Beziehungen zwischen der heterogenen und homogenen Keimbildung von Salzen aus Lösungen wurden untersucht. Diese Begriffe ermöglichen eine Deutung sowohl neuerer als auch älterer Daten mit der Volmer-Becker-Döring-Theorie. Die Ergebnisse und einige ihrer Folgerungen für die Oberflächenchemie und für Kristallisationsprozesse werden diskutiert.

REFERENCES

- ¹ A. E. NIELSEN, *Acta Chem. Scand.*, 5 (1961) 441.
- ² P. P. VON WEIMARN, review of previous work in *Chem. Rev.*, 2 (1925) 217.
- ³ P. P. VON WEIMARN, *Grundzüge der Dispersoidchemie*, Steinkopff, Dresden, 1911, p. 14.
- ⁴ P. P. VON WEIMARN, *Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes*, Band 1, Steinkopff, Dresden and Leipzig, 1925, pp. 144-163.
- ⁵ A. G. WALTON, *Mikrochim. Acta*, 29 (1963) 422.
- ⁶ K. E. SUIITO AND K. TAKIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27 (1954) 121; 28 (1955) 305.
- ⁷ K. TAKIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 950.

- ⁸ P. P. VON WEIMARN, *Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes*, Band 1, Steinkopff, Dresden and Leipzig, 1925, p. 108.
- ⁹ B. TEŽAK, *Arhiv Kem.*, 19 (1947) 9; *C.A.* 42 (1948) 7602c.
- ¹⁰ B. TEŽAK, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 192 (1943) 101.
- ¹¹ V. K. LAMER, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 1270.
- ¹² H. REISS, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 1284.
- ¹³ V. K. LAMER AND R. H. DINEGAR, *Ind. Eng. Chem.*, 5 (1949) 103.
- ¹⁴ V. K. LAMER AND R. H. DINEGAR, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847; 73 (1951) 380.
- ¹⁵ F. C. COLLINS AND J. P. LEINWEBER, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 384.
- ¹⁶ L. GORDON, D. H. KLEIN AND T. H. WALNUT, *Talanta*, 3 (1959) 177.
- ¹⁷ N. HABERMAN, *Ph. D. Thesis*, Case Institute of Technology, 1962.
- ¹⁸ A. G. WALTON AND T. HLABSE, *Talanta*, 10 (1963) 601.
- ¹⁹ A. G. WALTON AND R. T. LEWIS, awaiting publication.
- ²⁰ L. F. KNAPP, *Trans. Faraday Soc.*, 17 (1921) 457.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 434-441

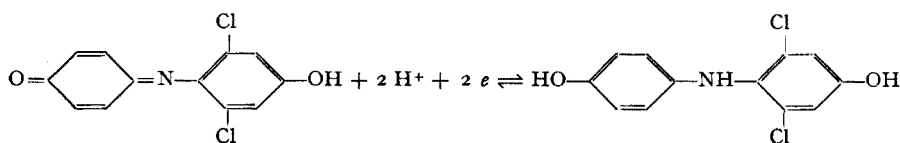
THE USE OF 2,6-DICHLOROPHENOL-INDOPHENOL AS INDICATOR IN IODOMETRIC TITRATIONS WITH ASCORBIC ACID

G. SVEHLA, L. KOLTAI AND L. ERDEY

Institute for General Chemistry, Technical University, Budapest (Hungary)

(Received May 8th, 1963)

2,6-Dichlorophenol-indophenol is widely used as a titrant for ascorbic acid. It can also be used as an oxidation-reduction indicator for a number of titrations with ascorbic acid, based on the reaction of hexacyanoferrate(III) with ascorbic acid^{1,2}. Its oxidation-reduction properties have already been described earlier^{3,4}. When reduced, the originally blue dye is decolorized, because of the disappearance of the quinoidal structure:



2,6-Dichlorophenol-indophenol,
oxidized form
(blue)

2,6-Dichlorophenol-dyhydroindophenol,
reduced form (colourless)

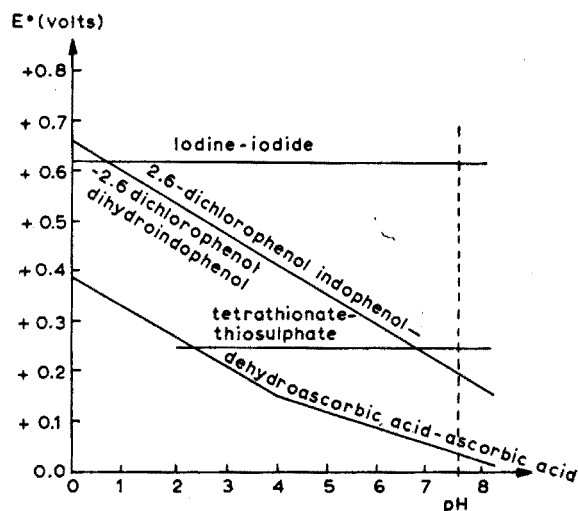


Fig. 1.

The oxidation-reduction potential of the dye depends on pH. In Fig. 1 the variation of the formal standard redox potential with pH is presented, together with similar data for other systems used in iodometry. It can be seen that especially at higher pH values, iodine oxidizes the dye because of the large difference between the oxidation potentials. At low pH values, the reaction takes place in the opposite direction⁵⁻⁸.

All these features make 2,6-dichlorophenol-indophenol suitable for use as an indicator in iodometric methods. Sodium thiosulphate cannot be used as a titrant, because its formal redox potential is less than that of the indicator at pH 7-8, where the titrations are made. However, ascorbic acid reduces 2,6-dichlorophenol-indophenol, and therefore is very satisfactory for the titrations. The use of ascorbic acid as an iodometric titrant has been described already⁹.

It should be noted that 2,6-dichlorophenol-indophenol has a colour change at pH 5.7, below which pH it shows a red colour. (This phenomenon allows 2,6-dichlorophenol-indophenol to be utilized as an acid-base indicator¹⁰). Thus, the present iodometric titrations cannot be made below pH 5.7, and it is possible to carry out only those titrations in which, after the liberation of iodine, the solution can be buffered without the danger of reversed oxidation, such as happens in titrations of arsenic(V). The required pH can be adjusted most easily with potassium hydrogen carbonate, when the pH of the solution reaches a value of about 7-7.6.

EXPERIMENTAL

Reagents

0.1 N Ascorbic acid standard solution. Dissolve 8.9 g of pure ascorbic acid in 1 l of glass-distilled water. Standardize against 0.1 N potassium iodate solution¹¹. The solution can be stored as described previously¹¹, or standardized regularly.

2,6-Dichlorophenol-indophenol indicator. Prepare a ground mixture with pure sodium chloride in a 1:500 (w/w) ratio. Use about 0.5 g of the solid mixture for each titration.

The following 0.1 N standard solutions were used: iodine, sodium hypochlorite, chloramine T, potassium bromate, potassium iodate, potassium permanganate, potassium dichromate, copper(II) sulphate, hydrogen peroxide, potassium peroxydisulphate, sodium thiosulphate, sodium sulphite, sodium sulphide, formaldehyde and hydrazine sulphate. These solutions were prepared from analytically pure substances and were standardized by the usual iodometric methods.

Aqueous chlorine and bromine solutions were freshly prepared. The saturated solutions obtained were diluted in a 1:3 volume ratio and standardized by iodometric methods.

All other reagents used were of analytically pure grade.

Procedures

On the basis of preliminary experiments the following procedures were worked out for the determinations.

Determination of iodine. Titrate the solution containing 150-500 mg of iodine, with 0.1 N ascorbic acid, until the colour becomes pale yellow. Add 1 g of potassium hydrogen carbonate, or more if the solution is acidic (until foaming ceases), and 0.5 g of indicator mixture. The solution becomes bluish-green. Titrate further until the colour is bleached; 1 ml of 0.1 N ascorbic acid is equivalent to 12.69 mg of iodine.

Determination of chlorine and bromine. Dissolve 1 g of potassium iodide in a stopper-

ed flask in a few ml of water. Add to this the solution to be determined, containing 2–50 mg of chlorine or 12–200 mg of bromine. Titrate the liberated iodine with ascorbic acid as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 3.546 mg of chlorine or 7.992 mg of bromine.

Determination of hypochlorite. To the solution containing 15–100 mg of hypochlorite, add 1 g of potassium iodide and acidify with 10 ml of 10% hydrochloric acid. Titrate the liberated iodine as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 2.573 mg of hypochlorite.

Determination of chloramine T. To the solution containing 80–500 mg of Chloramine T, add 1 g of potassium iodide and acidify with 10 ml of 10% hydrochloric acid. Titrate the liberated iodine as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 14.08 mg $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\cdot\text{NCINa}$.

Determination of bromate. To the solution containing 10–100 mg of bromate, add 1 g of potassium iodate, dilute with water to 80 ml and acidify with 4 ml of 10% hydrochloric acid. Wait for 10 min, then titrate with ascorbic acid as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 2.131 mg of bromate.

Determination of iodate. To a solution containing 20–100 mg of iodate, add 1 ml of 10% hydrochloric acid, 1 g of potassium iodide and titrate the liberated iodine with ascorbic acid as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 2.915 mg of iodate.

Determination of permanganate. To a neutral solution containing 10–100 mg of permanganate, add 5 ml of *M* sulphuric acid solution, 1 g of potassium iodide and titrate the liberated iodine as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 2.379 mg of permanganate.

Determination of dichromate. To the solution containing 5–200 mg of dichromate, add 1 g of potassium iodide, then 4 ml of 10% hydrochloric acid, dilute with water to 80 ml, wait for 10 min and titrate with ascorbic acid as described above. The titrated solution has a pale green colour. 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 3.600 mg of dichromate.

Determination of copper. To a solution containing 30–150 mg of copper(II), add 1 g of potassium iodide and 5 ml of *M* sulphuric acid, and titrate the precipitate-containing mixture as described above. The precipitate must be white at the end-point. 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 6.357 mg of copper(II).

Determination of hydrogen peroxide. To a solution containing 5–30 mg of hydrogen peroxide, add 5 ml of *M* sulphuric acid, 1 g of potassium iodide and 2 drops of *M* ammonium paramolybdate. Wait for 20 min, and titrate the liberated iodine with ascorbic acid as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 1.7008 mg of hydrogen peroxide.

Determination of peroxydisulphate. To a solution of 50–200 mg $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, add 5 ml of *M* sulphuric acid and 1 g of potassium iodide. Wait for 30 min, and titrate the liberated iodine with ascorbic acid as described above; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 9.607 mg $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Determination of thiosulphate. Measure 30.00 ml of 0.1 *N* iodine solution, and add to this the sample solution containing 50–200 mg of thiosulphate. Back-titrate the excess of iodine as described above, and deduct the result from 30.00 ml; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 11.21 mg of thiosulphate.

Determination of sulphite. To 30.00 ml of 0.1 *N* iodine solution, add the sample solu-

tion containing 20–80 mg of sulphite, acidity with 5 ml of *M* sulphuric acid and titrate the excess of iodine with ascorbic acid as described above. Deduct the result from 30.00 ml; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 4.003 mg of sulphite.

Determination of sulphide. To 30.00 ml of 0.1 *N* iodine solution, add 5 ml of *M* sulphuric acid, then add the sample solution containing 8–30 mg of sulphide, and back-titrate the excess of iodine with ascorbic acid as described above. Subtract the result from 30.00 ml; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 1.6003 mg of sulphide.

Determination of hydrazine. To 30.00 ml of 0.1 *N* iodine solution add 5 ml of *M* sulphuric acid, then add the sample solution containing 4–16 mg of hydrazine, and back-titrate the excess of iodine with ascorbic acid. Subtract the result from 30.00 ml; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 0.8012 mg of N_2H_4 .

Determination of formaldehyde. To 30.00 ml of 0.1 *N* iodine add the solution containing 7–30 mg of formaldehyde. Make the solution alkaline with *M* sodium hydroxide until decolorization occurs. Wait for 2 min, and then acidify with 1–2 ml of 10% hydrochloric acid. Titrate the excess of iodine with ascorbic acid as described above. Subtract the result from 30.00 ml; 1 ml of 0.1 *N* ascorbic acid is equivalent to 1.5013 mg of HCHO.

Results for these determinations are shown in Table I.

TABLE I
RESULTS OF TITRATIONS

Substance	Number of measurements	Amount present (mg)	Amount found (mg) (mean)	Difference (%)	Standard deviation (%)
I_2	3	63.45	63.20	-0.4	
	3	126.90	126.39	-0.4	
	12	253.67	253.54	-0.05	± 0.3
Cl_2	3	10.18	10.32	+1.4	
	3	20.35	20.42	+0.4	
	12	40.74	41.13	+0.9	± 0.3
Br_2	3	11.91	12.14	+2.0	
	3	23.89	23.89	0	
	12	47.31	47.79	+1.0	± 0.24
OCl^-	3	12.02	12.22	+1.6	
	3	24.03	24.23	+0.8	
	12	48.06	48.34	+0.5	± 0.34
Chloramine T	3	65.19	65.33	+0.2	
	3	130.38	130.66	+0.2	
	12	260.62	260.48	-0.05	± 0.1
BrO_3^-	3	10.22	10.44	+2.0	
	3	20.46	20.61	+0.7	
	12	40.92	41.02	+0.25	± 0.15
IO_3^-	3	10.87	10.84	-0.2	
	3	21.86	21.73	-0.6	
	12	43.75	43.79	+0.1	± 0.11
MnO_4^-	3	11.39	11.47	+0.6	
	3	22.81	22.91	+0.4	
	12	45.65	45.84	+0.4	± 0.2

TABLE I (Continued)

Substance	Number of measurements	Amount present (mg)	Amount found (mg) (mean)	Difference (%)	Standard deviation (%)
Cr ₂ O ₇ ²⁻	3	17.64	18.00	+ 2.0	
	3	35.28	35.35	+ 0.2	
	12	70.56	71.28	- 1.0	± 0.2
Cu ²⁺	3	28.86	28.54	- 1.0	
	3	57.72	57.84	+ 0.2	
	12	116.97	115.38	- 1.3	± 0.1
H ₂ O ₂	3	7.82	7.84	+ 0.2	
	3	15.65	15.68	+ 0.2	
	12	31.28	31.35	- 0.2	± 0.2
S ₂ O ₈ ²⁻	3	53.79	54.18	+ 0.8	
	3	107.60	107.89	+ 0.3	
	12	215.39	215.10	- 0.15	± 0.01
S ₂ O ₃ ²⁻	3	55.82	54.93	- 2.2	
	3	110.19	110.41	+ 0.2	
	12	220.50	220.38	- 0.05	± 0.1
SO ₃ ²⁻	3	10.49	10.24	- 2.2	
	3	21.02	19.97	- 5.0	
	12	42.07	41.71	- 0.9	± 0.4
S ₂ ⁻	3	3.53	3.22	- 3.8	
	3	7.05	6.93	- 0.8	
	12	14.12	14.47	+ 1.1	± 0.4
N ₂ H ₄	3	3.69	3.43	- 6.0	
	3	7.39	7.21	- 2.5	
	12	14.78	15.07	+ 2.0	± 0.4
HCHO	3	7.24	7.09	- 2.0	
	3	14.49	14.51	+ 0.2	
	12	28.78	28.97	+ 0.7	± 1.05

The authors wish to thank Miss M. SÁRIK and Mr. I. VARGA for their help in the experimental work.

SUMMARY

2,6-Dichlorophenol-indophenol can be used as an indicator in iodometric methods, provided that near the end-point the solutions can be buffered with potassium hydrogen carbonate, so that ascorbic acid can be used as the titrant. Procedures for the determination of iodine, chlorine, bromine, hypochlorite, Chloramine T, bromate, iodate, permanganate, dichromate, copper(II), hydrogen peroxide, peroxydisulphate, thiosulphate, sulphite, sulphide, hydrazine and formaldehyde are described.

RÉSUMÉ

Le dichloro-2,6-phénol-indophénol peut être utilisé comme indicateur en iodométrie, à condition que la solution à analyser soit tamponnée au moyen de bicarbonate de potassium et titrée par l'acide ascorbique. Des méthodes sont décrites pour le dosage de l'iode, du chlorure, du brome, de l'hypochlorite, de la chloramine T, du bromate, de l'iodate du permanganate, du dichromate, du cuivre(II), du peroxyde d'hydrogène, du persulfate, du thiosulfate, du sulfite, du sulfure, de l'hydrazine et du formaldéhyde.

ZUSAMMENFASSUNG

2,6-Dichlorophenol-indophenol eignet sich als Indikator in der Jodometrie, wenn nahe dem Endpunkt die Lösung mit Kaliumhydrogankarbonat gepuffert werden kann, so dass man mit Ascorbinsäure titrieren kann. Es werden Methoden beschrieben zur Bestimmung von Jod, Chlor, Brom, Hypochlorit, Chloramin T, Bromat, Jodat, Permanganat, Dichromat, Kupfer(II), Wasserstoffperoxid, Peroxydisulfat, Thiosulfat, Sulfit, Sulfid, Hydrazin und Formaldehyd.

REFERENCES

- ¹ L. ERDEY AND G. SVEHLA, *Z. Anal. Chem.*, 150 (1956) 407. 163 (1958) 6; 167 (1959) 164.
- ² L. ERDEY, G. SVEHLA AND L. KOLTAI, *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 164; 363, 498; 28 (1963) 398.
- ³ W. M. CLARK, H. D. GIBBS AND W. L. HALL, *Studies on Oxidation Reduction. III*, Treas. Dept. U.S. Public Health Service, Washington, 1928.
- ⁴ H. D. GIBBS, B. COHEN AND R. K. CANNAN, *Studies on Oxidation Reduction. VII*, Washington, 1928.
- ⁵ H. DICK, *Dissertation*, Frankfurt, 1933.
- ⁶ M. H. MENACHER AND N. B. GUERRANT, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 25.
- ⁷ R. E. BUCK AND W. S. RITCHIE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938) 26.
- ⁸ S. M. PROKOSHEV, *Lab. Prakt. USSR*, 16 (1941) 15.
- ⁹ L. ERDEY, E. BODOR AND M. PÁPAY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 5 (1955) 235.
- ¹⁰ L. ERDEY, G. SVEHLA AND K. ERÖSS, *Anal. Chim. Acta*, in the press.
- ¹¹ L. ERDEY AND E. BODOR, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 418.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 442-447

THE SAMPLING OF HYDROGEN FLUORIDE IN AIR WITH IMPREGNATED FILTER PAPER

C. HUYGEN

Rijks Instituut voor de Volksgezondheid, Utrecht (The Netherlands)

(Received January 1st, 1963)

In a previous paper¹ a method was described for the sampling of sulfur dioxide in air by drawing the air through impregnated filter paper. The filter paper was used to replace impingers or in combination with automatic filter tape air samplers. The impregnating liquids used were solutions of potassium hydroxide mixed with glycerol or triethanolamine. It is shown in the present paper that the same impregnated filters can be used for the collection of hydrogen fluoride in air.

Impregnated filter paper methods have been used previously for the estimation of fluoride in air. For instance, MILLER *et al.*² estimated fluoride in air by exposing limed filter paper to the air. An advantage of this method over the proposed method is its simplicity; a disadvantage is that a relatively long exposure time is necessary and that it is not easy to relate the sampled quantity of fluoride to the actual concentration in the air³.

KIELCZEWSKI⁴ used the coloration by fluoride of filter paper impregnated with uranyl-iron(III) cyanide and THOMAS *et al.*⁵ utilized the quenching of the fluorescence of magnesium oxinate on filter paper. These methods have the advantage that direct registration is possible, although this necessitates the use of a complicated measuring and recording instrument for each sampler; moreover, extensive calibration is necessary. Each of the methods mentioned will have its own field of application, that of the proposed method being principally its use in sequential samplers. The possibility of collection on an impregnated tape will simplify the construction of automatic samplers and analysers, and it can also be used with advantage instead of the impinger method in field work.

EXPERIMENTAL

(1) Filters (Whatman no. 1, diam. 5.5 cm) were prepared by bathing them in the impregnating liquid, pressing off the excess, and drying them at 110°. As impregnating liquids were used solutions of 20% potassium hydroxide and 10% glycerol or triethanolamine in water. Some filters were exposed for a fortnight to air with a relative humidity of about 50% to imitate the condition of the filters after a long sampling time. After this treatment, the hydroxide in the impregnating solutions had changed about 50% into bicarbonate and 50% into carbonate, which seems to be nearly the equilibrium composition.

(2) The sampling procedure was as follows: the air containing hydrogen fluoride was drawn through the filters usually at a rate of $1 \text{ m}^3/\text{h}$, the filters being clamped between plastic rings in a holder. The rings restricted the effective diameter of the filters to 4 cm, or in some experiments with high linear air velocity, to 1.5 cm. The experiments were generally conducted at room temperature.

(3) The collection efficiencies of the filters were determined from the quantities of hydrogen fluoride found respectively in the filters and in impingers containing 0.1 N sodium hydroxide placed in series. The collection efficiency of the impingers was found by the two-impinger method to be about 97%, which was nearly independent of the humidity or the air velocity.

(4) The air flows were measured by rotameters.

(5) Air streams of known relative humidity were obtained by mixing laboratory air of known humidity and air dried with silica gel.

(6) Air streams with different hydrogen fluoride concentrations were obtained by allowing the air to pass over different surface areas of 40% hydrofluoric acid. The concentrations were nearly constant with time and were calculated from the chemical analysis of the filters and impingers. Hydrogen fluoride in the gas phase may associate and it is uncertain which form was obtained by the method described; however, as will be seen below, the actual form in the gas phase is probably of little consequence.

(7) The hydrogen fluoride in the washings of the filters and in the impingers was determined after careful neutralization by the cerium-alizarin complexan method of BELCHER AND WEST⁶. This method is useful in the study of air pollution because it is little affected by sulfate.

RESULTS

As in the case of sulfur dioxide, collection efficiencies were high at high humidities. The hydrogen fluoride was collected even more efficiently than sulfur dioxide. From Fig. 1 it is apparent that in the case of hydrogen fluoride the efficiency was practically 100% for freshly prepared filters at humidities above 25%. In this Fig. as well as in

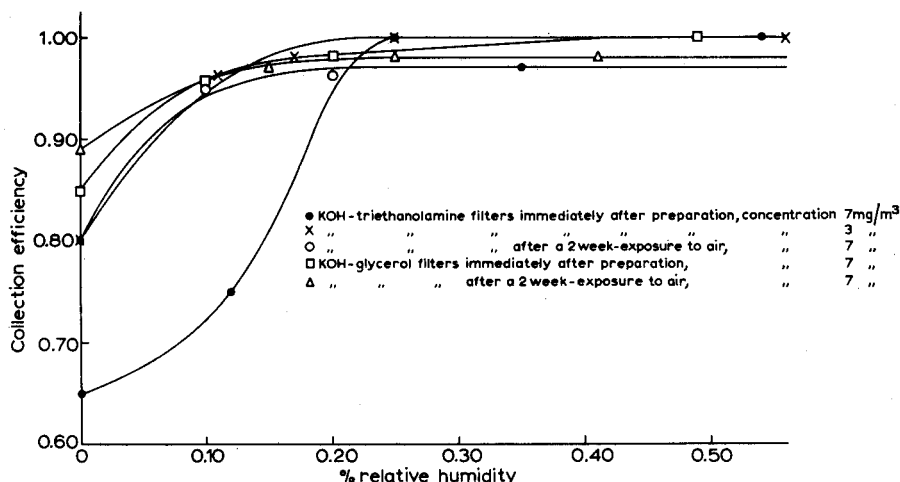
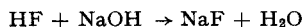


Fig. 1. Collection efficiency of different filters vs. the humidity at a linear air-velocity of 22 cm/sec and a sampling time of 10 min.

the others, each point represents the mean of two determinations. The previously exposed filters were somewhat better only at low concentrations and low humidities. The glycerol filters were slightly better than the triethanolamine filters at low humidities. It is rather remarkable that at 0% humidity, the collection efficiency could increase with increasing hydrogen fluoride concentration. For instance, at a concentration of 50 mg/m³, a collection efficiency of 87% was obtained with triethanolamine filters. This effect may be due to the formation of a better absorbing liquid with the water formed in the reaction



Here, as well as in the case of sulfur dioxide, the collection efficiency depended not only on the concentration and the humidity but also on the linear air velocity and the sampling time. This dependence is shown in Figs. 2 and 3.

In Fig. 2 the abscissa was chosen to represent not the linear air velocity, but the

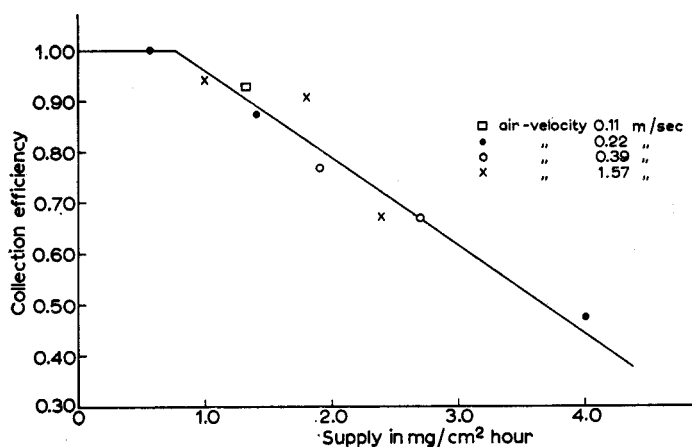


Fig. 2. Collection efficiency vs. the rate of supply of HF at different linear air velocities, a sampling time of 10 min and a humidity of 25%.

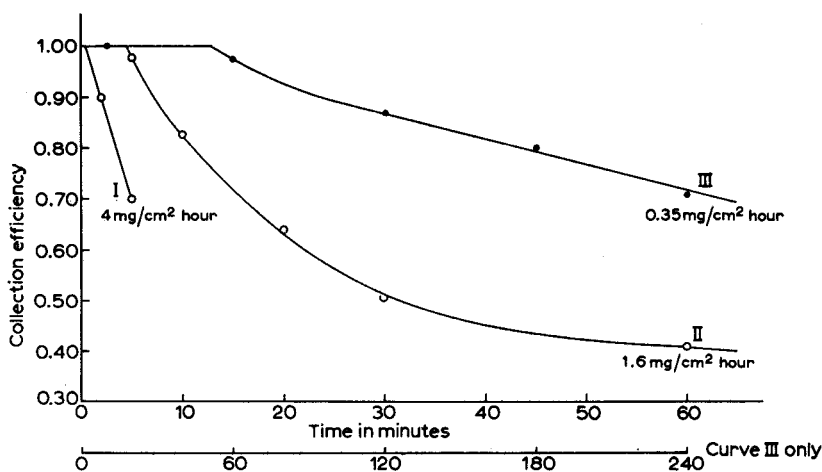


Fig. 3. Collection efficiency vs. the sampling time at different rates of supply at a relative humidity of 25%.

product of this variable and the concentration; this product may be called the rate of supply. This new parameter was introduced because the points in Fig. 2 then lay more or less on the same line. Thus it is apparent that the collection efficiency does not depend on the linear air velocity or on the concentration alone, but on their product — the rate of supply — which is the quantity of hydrogen fluoride arriving per unit time per unit filter area.

Figure 3 shows the dependence of the collection efficiency on the sampling time. As expected, there was a certain time of breakthrough dependent on the rate of supply. After the breakthrough point the efficiency dropped rapidly at high rates of supply and slowly at low rates of supply.

The results of some practical measurements of hydrogen fluoride in air near a superphosphate plant are given in Table I. No detectable amounts of fluoride were found in the impingers after the filters ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). The agreement between impinger and filter method was satisfactory.

TABLE I
COMPARISON BETWEEN IMPINGER METHOD AND FILTER METHOD

$\mu\text{g HF}/\text{m}^3$ found by	
<i>Impinger method</i>	<i>Filter method</i>
0	0
19	18
14	12
39	39
42	44

DISCUSSION

In practical air pollution measurements, the concentration of hydrogen fluoride will generally be so low and the humidity so high (at least in Western Europe) that one can use the impregnated filter paper method without considering its limitations. This is true for long sampling times as well as for short sampling times; for it was found that filters which had been exposed to air for some time so that the sampling medium changed from the original potassium hydroxide to a mixture of carbonate and bicarbonate, were also quite efficient at low rates of supply.

It may be, however, that measurements of "high" concentrations are required, in which case the concept of the time of breakthrough may be useful; this is best illustrated by an example.

Suppose filters are used with an effective diameter of 4 cm and a sampling time of 1 h. The highest expected concentration is $10 \text{ mg}/\text{m}^3$, and the lowest expected humidity 25%. Now the time of breakthrough must not exceed 1 h, and from Fig. 3 it can be estimated that this corresponds to a maximal rate of supply of $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$. This gives for the maximal sampling rate

$$\frac{\pi \cdot 4 \cdot 0.3 \text{ mg}/\text{h}}{10 \text{ mg}/\text{m}^3} = 0.38 \text{ m}^3/\text{h}$$

It is clear that the time of breakthrough depends not only on the rate of supply and the humidity, but also on the temperature and the presence of other (acidic) air pollu-

tants. It should be possible to predict this influence if sufficient knowledge about the mechanism of the absorption by filters were available. An indication is found about this mechanism in the observation that the collection efficiency does not depend strongly on the linear air velocity. This may be explained by assuming that the diffusion in the gas phase is so fast that the influence of variations in velocity can be neglected.

It would be worthwhile to do the (extensive) experimental and theoretical work necessary to gain a more complete insight.

SUMMARY

A method is proposed for the quantitative collection of hydrogen fluoride in air by drawing a known quantity of the air through filter paper impregnated with solutions of potassium hydroxide and glycerol or triethanolamine. Some possibilities and limitations of the method are discussed.

RÉSUMÉ

L' auteur propose une méthode de prélèvement de l'acide fluorhydrique dans l'atmosphère, par aspiration de l'air à travers un papier filtre imprégné. On utilise comme liquide d'imprégnation des solutions d'hydroxyde de potassium avec glycérol ou triéthanolamine. Les possibilités et les limites de la méthode sont discutées.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Fluorwasserstoffes in Luft vorgeschlagen. Die Luft wird dabei durch ein Filter gesogen, das mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid und Glycerin oder Triäthanolamin imprägniert ist. Die Möglichkeiten und Grenzen der Methode werden diskutiert.

REFERENCES

- ¹ C. HUYGEN, *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 349.
- ² V. L. MILLER, D. F. ALLMENDINGER, F. JOHNSON AND D. POLLEY, *Agriculture Food Chem.*, 1 (1953) 7.
- ³ D. F. ADAMS, *Intern. J. Air Water Pollution*, 4 (1961) 247.
- ⁴ W. KIELCZEWSKI, *Roczniki Chem.*, 30 (1956) 953.
- ⁵ M. D. THOMAS, G. A. ST JOHN AND S. W. CHAIKIN, *ASTM Special Technical Publication*, 250 (1959) 49.
- ⁶ R. BELCHER AND T. S. WEST, *Talanta*, 2 (1959) 92; 8 (1961) 853.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 448-452

ÜBER DIE ANWENDBARKEIT DER MIKROTORSIONSWAAGE 1700 ZUR MIKROGRAMMANALYSE

G. GORBACH

*Institut für biochemische Technologie, Lebensmittelchemie und Mikrochemie, Technische Hochschule,
Graz (Österreich)*

(Eingegangen den 12. März, 1963)

Mit der stetigen Verfeinerung mikrochemischer Analysenmethoden besteht das Bedürfnis, für diese entsprechend feine Analysenwaagen zu besitzen¹. Die für chemische Operationen erforderliche Tara ist meist weit schwerer als die zu bearbeitende Substanz, was schon EMICH dazu geführt hat, für mikrochemische Zwecke kleine und kleinste und damit entsprechend leichte Taren zu verwenden², wodurch manche schon lange bekannte Waagen, die sich durch eine hohe absolute, aber geringe relative Wägegenauigkeit auszeichnen, verfügbar werden. EMICH hat noch selbst sich des elektromagnetischen Prinzips als der Erdschwere entgegengesetzte Kraft bedient und dabei mit einer Waage nach dem STRÖMBERG Prinzip³ eine Wägegenauigkeit bis etwa 10^{-8} erreicht. Eine ähnliche Genauigkeit wiesen die Vakuum-Waagen auf, ein Prinzip, das nach Vorschlägen von STEELE UND GRANT⁴ und von PETERSSON⁵ bis zu einer Genauigkeit von 10^{-9} verfeinert wurde. Heute gibt es im Handel Waagen, die hinsichtlich der absoluten Wägegenauigkeit bis zum obgenannten Bereich brauchbar sind, bei denen die Belastbarkeit meist in den Zehntelgrammen und weniger liegt. Bei der Ausarbeitung eines mikrochemischen Instrumentariums⁶ haben wir uns auch mit dem Waagenproblem beschäftigt und dabei nach vielen Versuchen auf diesem Gebiet, vor allem anderen dem Prinzip der Torsion als dem Gewicht entgegengesetzte Federkraft wegen der Einfachheit und Leistungsfähigkeit den Vorzug gegeben. Frühzeitig verwendeten wir vornehmlich zur Einwaage die damals bereits bekannte Torsionswaage von Hartmann und Braun⁷, die mit verschiedenen Belastungsbereichen in den Handel kam und deren Wägegenauigkeit von der Belastung in dem Sinne abhängig war, als mit abnehmender Belastungsmöglichkeit der Gewichtswert eines Skalenteiles zunahm, sodass bei einer Belastung von allerdings nur 5 mg noch Mikrogramme ablesbar waren. Diese unangenehme Eigenschaft der Federwaagen hängt zunächst unüberbrückbar mit der Stahlfeder, die an beiden Seiten der Mittelachse des Waagebalkens angreift, in dem Sinne zusammen, als nur feine, *d.h.* dünne und schmale Spiralfedern auch die Messung kleinster Kräfte zulassen. Wesentlich günstiger hinsichtlich der Belastbarkeit war die von LOEBE UND KÜHN der Fa. BARTSCH, QUILITZ & Co seinerzeit vorgeschlagene Torsionswaage⁸, bei welcher die Mittelachse eine Spiralfeder darstellte, die so vorgespannt war, dass erst bei einer Vorbelastung von 40 mg der Zeiger auf die Nullmarke der Skala einstellbar ist. Die Genauigkeit war für die üblichen mikroche-

mischen Arbeiten mit dem Wert eines Skalenteiles von 20 μg zumindest für mikrochemische Einwaagen hinreichend. Die geringe Belastbarkeit auch solcher Waagen konnten wir mit sogenannten Einwägebehelfen wie Ösen aus Platin oder Glas überwinden, die nicht nur leicht, sondern durch die Grösse der Ösendurchmessers auch gleichzeitig die Probenmenge bei Flüssigkeiten durch einfaches Eintauchen leicht vorbestimmen lassen. Für feste pulverisierte Stoffe können in ähnlicher Weise Becherchen aus dünner Aluminiumfolie dienen, die ebenfalls durch Vollfüllen und Abstreichen mittels eines Pinsels die Probengrösse vorzubestimmen gestatten. Umständlich war lediglich das Austarieren bis 40 mg, aber doch eine für Einwaagen der verschiedensten Art brauchbare und durch ihre Gewichtskonstanz zuverlässige Waage.

Als wesentlicher Vorteil der Torsionswaagen der letzten Art erschien uns die als Feder ausgebildete Mittelachse, wodurch sie sich von den HARTMANN UND BRAUN-Waagen durch das Fehlen der feinen und dadurch entsprechend empfindlichen Mittelachse vorteilhaft unterschied. Es war eine einfache Überlegung, eine Waage zu bauen, bei der die Mittelachse durch eine Stahldraht ersetzt ist, der wie üblich drehfest mit den von ausserhalb des Gehäuses bedienbaren Hebeln verbunden wird, womit der durch die aufgelegte Last aus der Nulllage gedrehte Balken zu dieser Lage zurückgeführt werden kann. Solche „echte Torsionswaagen“ waren schon zur Zeit unserer nunmehr etwa 20 Jahre zurückliegenden Entwicklungsarbeit nicht neu⁹. Auch eine Glühdrähte erzeugende Firma in Holland hatte vor uns unter Verwendung von ganz dünnen Wolframdrähten als Mittelachse dieses Prinzip zur Abwägung der für Lichtwendel erforderlichen Drahtlängen und damit des Widerstandes zunutze gemacht. Dem Zweck entsprechend sind auch bei diesen Waagen nur ganz geringe Belastungen möglich und die Waage selbst wegen der hier nicht zu erörternden Schwierigkeiten, (ausserordentlich dünne, den Waagebalken tragende Wolframdrähte) sehr zerbrechlich. Wir verwendeten für unsere Versuchsmodelle nach verschiedensten Versuchen mit anderen Materialien wärmeunempfindliche Stahldrähte von entsprechender Dicke und erzielten die erforderliche Messgenauigkeit im Mikromassstab durch die Verwendung eines am Stahldraht drehfest angebrachten Übersetzungsgetriebes. Der grosse Vorteil dieser mechanischen, auch optisch erreichbaren Vergrösserungen der in mikroskopischen Ausmassen sich vollziehenden Verdrehung liegt eben in der Benützung dickerer und dadurch stärker belastbarer Drähte. Bei der Beschäftigung mit diesem neuen Wägeprinzip hat sich ein weiterer Vorteil ergeben. Da der Balken mit dem Draht fix verbunden ist, wirkt die vordere unabhängig von der hinteren Drahthälfte. Man kann somit die vordere Drahthälfte zur Gewichtsmessung, die hintere zum Gewichtsausgleich der Taren verwenden. Dies ist besonders dann wertvoll, wenn man nach einem schon von EMICH geübten Wägeverfahren zum Ausgleich der Tara auf der Gewichtseite keine Gewichte, sondern ein gleiches Gefäss als Tara verwendet. Dadurch vermeidet man nicht nur die oft sehr beträchtlichen Auftriebsunterschiede, sondern kann durch gleiche Behandlung von Arbeits- und Taragefäss auch die erforderliche Temperaturkonstanz und Konstanz der Gefässoberflächen leichter erreichen.

Fussend auf der von uns geleisteten Entwicklungsarbeit hat dann die Fa. SARTORIUS, Göttingen, unter dem Firmennamen 1700 das in der Fig. 1 dargestellte Instrument in den Handel gebracht. Es stellt eine Meisterleistung dieser Firma dar. Bei einer Belastbarkeit von 2 g kann man an einer 2500-teiligen Skala den Gesamtwert von 50 mg ablesen, d.h. die Waage ist in diesem Gewichtsbereich, der meist in der Mikrochemie

ausreicht, ohne zusätzliche Gewichte anwendbar. An der fixen als Nullmarke wirkenden Linie, in der Mitte einer in einem Lichtschacht liegenden Mattscheibe, wandert die Skala bei Betätigung des linken, mit Grob- und Feintrieb versehenen Drehknopfes vorbei, während ein Lichtpfeil auf der Mattscheibe auftritt. Wenn der Lichtpfeil genau in der Mittellinie eingestellt ist, ist die Wägung beendet und der Gewichtswert

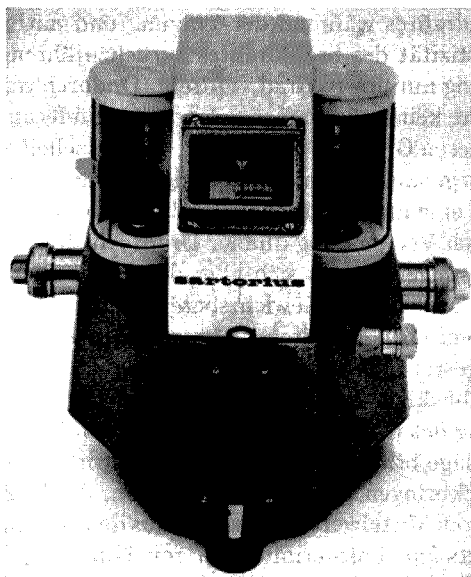


Fig. 1

ablesbar. Bei Beginn der Wägung können durch Drehung des linken, mit dem hinteren Drahtstück verbundenen Drehknopfes Differenzen im Gewichtswert von 50 mg in den beiderseits auf die Wägeschälchen aufgelegten Taren ausgeglichen, *d.h.* der Lichtzeiger mit der Strichmarke und Nullpunkt der Skala in Einklang gebracht werden. Da es sich hier, wie bei den gleicharmigen Schneidenwaagen um eine Proportionalwägung handelt, wobei der Nullpunkt sich während der Wägung nicht ändern darf, ist es besonders vorteilhaft, dass der Nullpunkt vor und nach der Wägung eingestellt, *bzw.* kontrolliert werden kann, wodurch man durch diesen „fluktuierenden Nullpunkt“ einen hohen Grad an Zuverlässigkeit der Wägung erreicht.

Der gleicharmige Balken ist aus dem weitgehend wärmeunempfindlichen Duraluminium gefertigt und besitzt die von FELGENTRÄGER angegebene statisch besonders günstige Form des langgestreckten Rhomboides, wodurch die Durchbiegung des Balkens unter dem Einfluss der Last weitgehend vermieden ist¹⁰.

Eine magnetische Dämpfung beruhigt den unter dem Einfluss der Last nur wenige Millimeter aus seiner Ruhelage gebrachten, 13 cm langen Balken nach seiner Rückführung zum Nullpunkt, wodurch eine Wägung nur wenige Sekunden erfordert.

Durch ein Ganzmetallgehäuse ist die erforderliche Temperaturkonstanz der Waage gewährleistet. Sie ermöglicht, diese Waage unbekümmert am Arbeitsplatz aufzustellen und zu wägen. Der Wert eines Skalenteiles ist relativ gering, er beträgt $\pm 20 \mu\text{g}$. Wie

weit durch Schätzung von Bruchteilen dieses Skalenteiles die Wägegenauigkeit erhöht werden kann, soll im Folgenden gezeigt werden. Wir waren an sich in den vielen Jahren des täglichen Gebrauches solcher Waagen mit dieser Wägegenauigkeit, die durch einfaches Schätzen von halben Skalenteilen ohne weiteres auf $\pm 10 \mu\text{g}$ erhöht werden kann, zufrieden. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass die Genauigkeit nunmehr seit vielen Jahren konstant blieb. In erster Linie ist diese Konstanz, die den Schneidenwaagen wegen der Abnutzung der Schneiden kaum zukommt, auf die geringe Verdrehung des Stahldrahtes während der Wägung und mithin auf die geringe Beanspruchung der Elastizität des Stahldrahtes zurückzuführen. Er wird für den Gewichtsbereich von 50 mg nur um 16 Grad verdreht. Dadurch treten etwa durch innere Reibung im Stahldraht keine wie immer geartete Veränderungen auf.

Es war schon aus diesen Gründen interessant, zu versuchen, ob die von den Erzeugern angegebene Wägegenauigkeit nicht zu steigern wäre, wofür besonders für die Einwaage, wie bereits eingangs erwähnt, besonderes Interesse vorhanden ist. Naturgemäß kann man durch Verwendung dünner Drähte auch bei diesem Waagenmodell die Wägegenauigkeit steigern, muss sich aber dann mit einer geringeren Belastung und einem wesentlich reduzierten Gewichtsbereich zufrieden geben, was wieder für die anderen mikrochemischen Arbeiten nicht gerne in Kauf genommen wird. Wir haben wiederholt festgestellt, dass durch die gute magnetische Dämpfung der Waagebalken sich fast augenblicklich auf die Ruhelage einstellt. Man kann durch Verdrehung der Feineinstellung des rechten Gewichtsknopfes den Waagebalken in Sekundenschnelle aus der Ruhelage bringen, dadurch leicht schwingen lassen und dann wieder in die Ruhelage zurückbringen, mit anderen Worten, die Wägung ausserordentlich rasch wiederholen. Durch Mittelwertbildung der aus den einzelnen nach Verschiebung des Balkens nach rechts *bzw.* links ermittelten, mit Hilfe einer Lupe möglichst genau geschätzten Gewichtswerten, müsste sich, soferne der Torsionsdraht absolut drehfest mit dem an ihm wirkenden Hebel verbunden ist und das an ihm wirkende Getriebe keinen wesentlichen „Totgang“ aufweist, eine höhere Wägegenauigkeit erzielen lassen. Dabei werden sich kleine Unsicherheiten des mechanischen Teiles und auch die des verdrehten Drahtes in ihrer Gesamtheit umso weniger auswirken, je grösser die Zahl der Wägungen wird. Die Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die positiven und negativen Streuwerte gleich häufig vorkommen und ungefähr den gleichen Wert besitzen. Diese „statistische Wägemethode“ hat sich, wie gezeigt werden soll, sehr bewährt. Sie ist an sich nicht neu, sie wurde schon von PREGL zur Erzielung einer Wägegenauigkeit von einem oder wenigen Mikrogrammen mit der „Goldwaage“ der Scheideanstalten, der späteren mikrochemischen Waage, benützt, indem er bei einem Ausschlag von 10 Teilstrichen rechts und links der Nullmarke der Waagenskala Bruchteile von Skalenteilen schätzt und damit ebenfalls durch Mittelwertbildung eine um etwa eine Zehnerpotenz höhere Wägegenauigkeit als sie dem Instrument normal zukommt, erreicht¹¹.

Ausführung der Versuche mit G. GALLOB-HAUSMANN

Zur Überprüfung der Wägegenauigkeit musste man absolute Gewichte hoher Präzision besitzen. Nachdem diese nicht erhältlich sind, mussten wir uns mit Gewichten behelfen, die wir uns selbst hergestellt und auf der für die Versuche bereitgestellten Torsionswaage 1700 gewogen haben. Dabei benützten wir bereits die beschriebene statistische Wägemethode. Die Tabelle I gibt das Ergebnis dieser Eichung

TABELLE I

ERMITTLUNG DES DURCHSCHNITTSGEWICHES DURCH 10-MALIGE WÄGUNG BEI VERSCHIEDENER BELASTUNG

Belastung (mg)	DURCHSCHNITTSGEWICHES DURCH 10-MALIGE WÄGUNG BEI VERSCHIEDENER BELASTUNG										Durchschnitt	
	0	500	1000	1500	0	500	1000	1500	0	500		1000
0	Ruhelage	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Wägung (mg)	1.062	1.063	1.063	1.062	1.062	1.062	1.063	1.062	1.063	1.063	1.062 ₆
	o-Punkt-Versch. (µg)	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	-1	0
	± Abweichung vom Durchschn. Gew. (µg)	+1	+2	+2	+1	+1	+2	+1	+2	+1	+2	+2
500	Ruhelage	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Wägung (mg)	1.060	1.060	1.060	1.060	1.061	1.060	1.060	1.062	1.060	1.060	1.060 ₄
	o-Punkt-Versch. (µg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	± Abweichung vom Durchschn. Gew. (µg)	-1	-1	-1	-1	0	-1	+1	+1	-1	-1	0
1000	Ruhelage	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Wägung (mg)	1.060	1.060	1.062	1.061	1.063	1.062	1.063	1.062	1.060	1.061	1.061 ₄
	o-Punkt-Versch. (µg)	0	0	0	0	+1	0	0	0	0	0	0
	± Abweichung vom Durchschn. Gew. (µg)	-1	-1	+1	0	+2	+1	+2	+1	-1	-1	0
1500	Ruhelage	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Wägung (mg)	1.061	1.061	1.060	1.061	1.060	1.060	1.061	1.062	1.060	1.061	1.060 ₆
	o-Punkt-Versch. (µg)	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	± Abweichung vom Durchschn. Gew. (µg)	0	0	-1	0	-1	-1	0	+1	-1	-1	0

TABELLE II

DURCHSCHNITTLICHE ABWEICHUNG IN µg BEI GEWICHTSAUFLAGEN VON 1-10 mg UND VERSCHIEDENER BELASTUNG

Belastung (mg)	DURCHSCHNITTLICHE ABWEICHUNG IN µg BEI GEWICHTSAUFLAGEN VON 1-10 mg UND VERSCHIEDENER BELASTUNG									
	1 mg (1.061)	2 mg (2.021)	3 mg (3.140)	4 mg (4.071)	5 mg (4.960)	6 mg (5.999)	7 mg (7.044)	8 mg (8.081)	9 mg (9.080)	10 mg (10.040)
0	+1.66	-0.40	+1.40	-0.11	+0.20	+0.11	-0.22	+0.30	-0.60	+0.90
500	-0.60	0	+0.40	-0.20	+1.00	+1.33	0	-0.60	-0.55	+0.10
1000	+0.40	-0.10	0	0	0	+0.22	+0.20	+0.11	+0.40	+0.80
1500	-0.40	+1.77	+0.20	+0.44	+0.11	+0.90	+1.80	+0.11	+1.22	+1.22

für 1 mg Gewicht, das wir uns aus Aluminiumdraht hergestellt und bei verschiedenen Belastungen der Waage mit 0, 500, 1000 und 1500 mg gewogen haben. Der Nullpunkt wurde dabei vor der Wägung eingestellt und nach der Wägung „statistisch“ überprüft. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liegen die Schwankungen unabhängig von der Belastung der Waage im Mittel von 10 Wägungen um $1 \mu\text{g}$, meist jedoch darunter. Als Gewichtswert ergibt sich für das Eichgewicht aus 40 Wägungen wiederum unabhängig von der Belastung 1.061 mg. Die Schwankungen liegen auch hier um ein Mikrogramm. In gleicher Weise wurden Gewichte von 2–10 mg mit jeweils 40 Wägungen geprüft und ihr Gewichtswert geeicht (Tabelle II obere Spalte in Klammer). Die Überprüfung dieser Gewichte wiederum bei verschiedenen Belastungen (Tabelle II) ergab die weitgehende Reproduzierbarkeit der Wägung mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$. Wir haben auch andere im Institut befindliche Waagen auf die gleiche Art überprüft und im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erhalten. Allerdings erfordert die sonst wenig temperatur- und erschütterungsunabhängige Waage für diese „Feinwägung“ eine möglichst erschütterungsfreie und temperaturschutzte Aufstellung. In Fig. 2 zeigen wir zum Beweis der hohen Präzision der 1700 noch die ausgezeichnete Proportionalität der Gewichte im gesamten Wägebereich der in 2500 Teilstriche geteilten Skala. Zu diesem Behufe wurde ein Draht bestimmter Länge mit einem Gewicht von 47.881 mg in 4 Teile geteilt und verschiedentlich gewogen. Die angeführten Werte zeigen auch hier im ganzen Gewichtsbereich nach der statistischen Wägemethode Schwankungen um ein Mikrogramm.

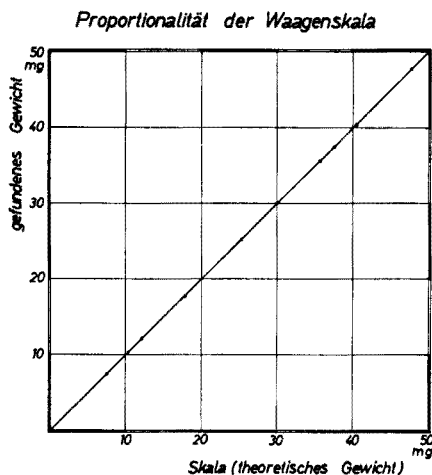


Fig. 2

Um dem Thema dieser Arbeit gerecht zu werden, müssten wir noch versuchen, mit 0.1 mg Gewicht Wägungen durchzuführen. Solche Gewichte sind jedoch schwer zu handhaben. Hier ist der Weg über die Analyse und den praktischen Gebrauch daher vorzuziehen. Wir konnten wiederholt feststellen, dass solche Mikrogrammanalysen ohne Einbusse an Genauigkeit von der Waage her durchführbar sind. Die Schwankungen liegen auch hier um $1 \mu\text{g}$.

SUMMARY

The high precision of the Sartorius micro-balance 1700 with its load capacity of 2 g permits a weighing precision of $\pm 10 \mu\text{g}$, which is the value of a half scale-division; by means of the classical "statistical weighing method", an increased precision of $\pm 1 \mu\text{g}$ is attainable. This accuracy is, in the investigated range, independent of the load up to 1.5 g.

RÉSUMÉ

La haute précision de la microbalance de torsion Sartorius 1700 avec sa capacité de charge de 2 g permet une précision de pesée de $\pm 10 \mu\text{g}$, correspondant à une demi-division de l'échelle. Grâce à la méthode classique de "pesée statistique", la précision peut atteindre $\pm 1 \mu\text{g}$. Celle-ci, dans ces conditions, est indépendante de la charge jusqu'à 1.5 g.

ZUSAMMENFASSUNG

Die hohe Präzision der Torsions-Mikrowaage 1700 mit der Belastbarkeit von 2 g auf jeder Waagen-seite lässt nicht nur eine Wägegenauigkeit von $\pm 10 \mu\text{g}$, den Wert eines halben Skalenteiles zu, sondern bei Anwendung einer "statistischen Wägemethodik", wie sie bei den periodischen Mikro-waagen seit langem üblich ist, eine Steigerung der Wägegenauigkeit bis auf $\pm 1 \mu\text{g}$. Diese Genauigkeit ist im untersuchten Bereich unabhängig von der Belastung bis zu 1.5 g.

LITERATUR

- ¹ G. GORBACH, Über eine Mikro-Torsionswaage höherer Belastbarkeit, *Mikrochim. Acta*, (1954) 352-360.
- ² F. EMICH, *Mikrochemisches Praktikum*, J. F. Bergmann, München, 1931.
- ³ R. STRÖMBERG, *Ann. Physik. Ser. 4*, 47 (1915) 939.
- ⁴ B. D. STEELE, UND K. GRANT, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A., 82 (1909) 580.
- ⁵ H. PETERSSON, A New Micro-balance and its Use, *These*, Göteborg, 1913.
- ⁶ G. GORBACH, *Mikrochemisches Praktikum*, Springer Verlag, Berlin, 1956.
- ⁷ F. VOLLER, *Z. Angew. Chem.*, 28/1 (1915) 54.
- ⁸ W. W. LOEBE UND R. KÜHN, *Z. Instrumentk.*, 53 (1933) 21.
- ⁹ W. RITCHIE, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, (1830) 402.
- ¹⁰ W. FELGENTRÄGER, *Feine Waagen, Wägungen und Gewichte*, Springer Verlag, Berlin, 1932.
- ¹¹ ABDERHALDEN, *Handbuch biochem. Arbeitsmethoden*, 5 (1912) 1307.

THE SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd AND Dy IN SODIUM RARE EARTH SULPHATES

R. A. EDGE*

Department of Geochemistry, University of Cape Town, Rondebosch, Cape (South Africa)

(Received May 13th, 1963)

The precipitation of the light rare earths (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) as double sodium sulphates is used for isolating these elements from the sulphate leach solutions derived from monazites¹⁻³. The determination of these light rare earths in sodium rare earth sulphates by conventional chemical methods^{3,4}, is a lengthy procedure involving several separate determinative steps. Furthermore, these procedures are not applicable to all the rare earth elements of interest (*e.g.* La). Since spectrographic methods⁵ are rapid and allow the determination of several elements in one operation, it was decided to investigate the possibility of developing a suitable spectrochemical procedure for determining the light rare earths in sodium rare earth sulphates**. As the sodium rare earth sulphates used contained small amounts of the heavy rare earth dysprosium, this element was also included in the present investigations.

EXPERIMENTAL

Standards

Since the amount of each rare earth did not vary appreciably from sample to sample, only one or two standards were required. As no sodium rare earth sulphate standards were available commercially, two representative sodium rare earth sulphate samples were standardised by the following procedure. The total rare earth oxide contents of the samples were determined by oxalate precipitation. The La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy contents of the rare earth oxide mixtures obtained were determined spectrochemically. Details are as follows.

A sample (1 g) of sodium rare earth sulphate which had previously been dried at 110° for 1 h was weighed into a 250-ml beaker. The sulphate was boiled with 50 ml of distilled water and concentrated nitric acid (s.g. 1.42) was added dropwise until dissolution was complete; 2-3 ml of acid was required. After the resultant solution had been evaporated to *ca.* 15 ml, rare earths were precipitated as oxalates*** under the conditions recommended by BROADHEAD AND HEADY⁶ for minimising rare earth oxalate losses. The rare earth oxalates were ignited in a platinum crucible at 900° for

* Present address: Department of Chemistry, The University, Southampton (Great Britain).

** The sodium rare earth sulphates used contained on average 20% CeO₂, 9% La₂O₃, 9% Nd₂O₃, 2.5% Pr₆O₁₁, 1% Sm₂O₃, 1% Gd₂O₃ and 0.3% Dy₂O₃.

*** Precipitation was quantitative. Trivalent cerium-144 and europium-152 + 154 tracers were used to establish the recoveries of light rare earths from sodium rare earth sulphates.

1 h. After cooling to room temperature in a desiccator containing a desiccant and a CO₂ absorbent, the crucible (covered) and contents were quickly weighed.*

The La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy contents of the rare earth oxide mixtures were determined spectrochemically by the method described by BUTLER⁸. It was not possible to estimate europium since no suitable analysis line could be found. Precision, expressed as relative deviation, was 3.5% for CeO₂, 5.3% for La₂O₃, Pr₆O₁₁ and Dy₂O₃, 4.4% for Nd₂O₃ and Gd₂O₃, and 6.4% for Sm₂O₃. Table I shows a comparison of spectrochemical and chemical results for CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃ and Sm₂O₃ in a rare earth oxide sample isolated from a sodium rare earth sulphate. In the chemical method cerium was determined volumetrically⁹ and praseodymium, neodymium and samarium were determined spectrophotometrically⁹.

TABLE I

COMPARISON OF SPECTROCHEMICAL AND CHEMICAL RESULTS FOR SOME RARE EARTHS IN A RARE EARTH OXIDE MIXTURE ISOLATED FROM A SODIUM RARE EARTH SULPHATE

Oxide	Spectrochemical (%)	Chemical (%)
CeO ₂	48.1	47.7
Pr ₆ O ₁₁	4.9	5.1
Nd ₂ O ₃	21.5	20.0
Sm ₂ O ₃	2.9	3.9

TABLE II

RARE EARTH OXIDE CONTENTS OF SODIUM RARE EARTH SULPHATE STANDARDS (%)

Oxide	1	2
CeO ₂	21.2	20.0
La ₂ O ₃	9.6	8.5
Pr ₆ O ₁₁	2.2	2.3
Nd ₂ O ₃	9.5	9.4
Sm ₂ O ₃	1.3	1.3
Gd ₂ O ₃	0.7	1.0
Dy ₂ O ₃	0.1	0.4

The rare earth oxide contents of the sodium rare earth sulphate standards are given in Table II.

Spectrochemical methods

The DC-arc spectrochemical procedure developed for the direct determination of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy in sodium rare earth sulphates was based on the method used by BUTLER⁸ for estimating these elements in rare earth oxides.

The following conditions were common to all the methods described in the following sections.

Spectrograph: Jaco-Ebert 3.4 m plane grating. External optics: 10 cm focal length spherical quartz lens focussed on slit; step sector (1.585 : 1 ratio). Excitation: anode excitation was used exclusively. Electrodes: anodes were cut from National Carbon Co. special grade 3/16" diam. graphite rods; Champion Ship 0.5 cm diam. carbon rods were used as cathodes. Plates: Kodak 103-0. Photographic processing: 4.5 min at

* All the rare earth oxides except ceria absorb moisture and carbon dioxide from the air⁷.

20° in Kodak D-19b. Densitometry: Hilger non-recording microphotometer. All determinations were made in triplicate.

Determination of La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd

A highly sensitive method was not required since La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd were to be determined in samples rich in these elements. Since yttrium was normally absent in the sodium rare earth sulphates investigated, added Y_2O_3 was used as a fixed concentration internal standard for determining La, Ce, Nd, Sm and Gd. Cerium had to be used as a variable internal standard for estimating praseodymium since no suitable yttrium line was found for this determination.

A series of experiments was carried out, the parameters of electrode size, arc current, slit width and charge composition being varied. The most reproducible results were obtained when the conditions outlined below were employed. Moving plate studies showed that La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Y had similar volatilities under these optimum excitation conditions. The use of graphite "buffer" suppressed any possible variation in volatility from differences in physical characteristics and chemical composition of Y_2O_3 and sodium rare earth sulphate.

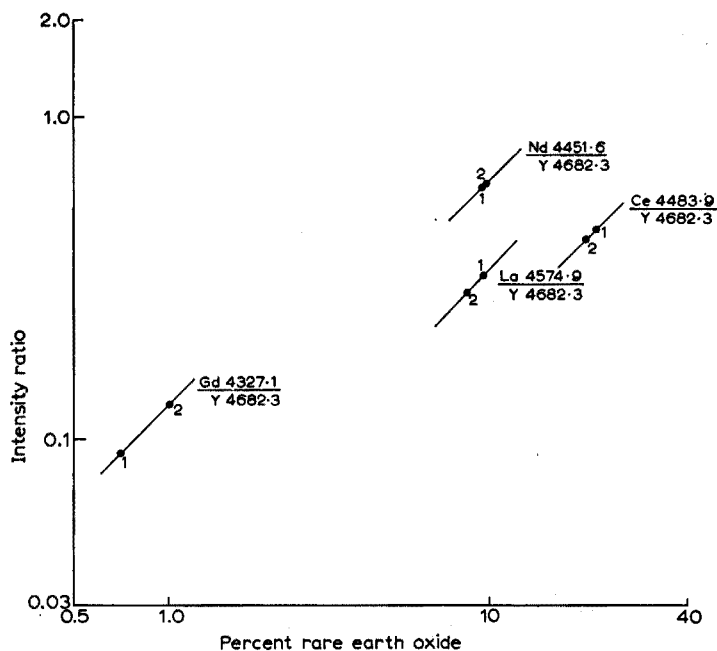


Fig. 1. Working curves for the determination of La, Ce, Nd and Gd in sodium rare earth sulphates.

Samples were mixed with 1 part by weight of specpure Y_2O_3 and 2 parts by weight of National Carbon Co. S.P.-2 graphite powder in a Wig-L-Bug (Spex Industries, Inc.) for 5 min. The mixture was loaded into a 2.5 mm (depth) \times 2.4 mm (internal diameter) anode and arced to completion (usually about 1.5 min) at 8 A in the wavelength

range 3500–4700 Å (second order). Electrodes were drawn apart 5 sec after striking the arc. Slit length, 13 mm. Slit width, 5 μ .

<i>Analysis lines (Å)</i>	<i>Internal standard lines (Å)</i>
La 4574.87	} Y 4682.3
Ce 4483.89	
Nd 4451.56	
Sm 4434.32	
Gd 4327.10	
Pr 3965.26	Ce 3952.54

Background corrections were made on Gd 4327.1 Å, Pr 3965.3 Å and Ce 3952.5 Å.

Values for standards are given in Table II.

Two-point working curves were constructed for La, Ce, Nd (virtually a one-point working curve) and Gd, and one-point working curves for Sm and Pr. Serious error should not be introduced by using one-point working curves provided that the spreads of concentration of the analysis elements are small, as in the present investigation. Figure. 1 shows some of the working curves.

Determination of dysprosium

Dysprosium could not be detected by the above procedure. A separate, more sensitive procedure, in which the sodium rare earth sulphate was diluted in graphite, was employed. Cerium was used as a variable internal standard. Moving plate studies showed that Ce and Dy had similar volatilities when the optimum excitation conditions outlined below were employed.

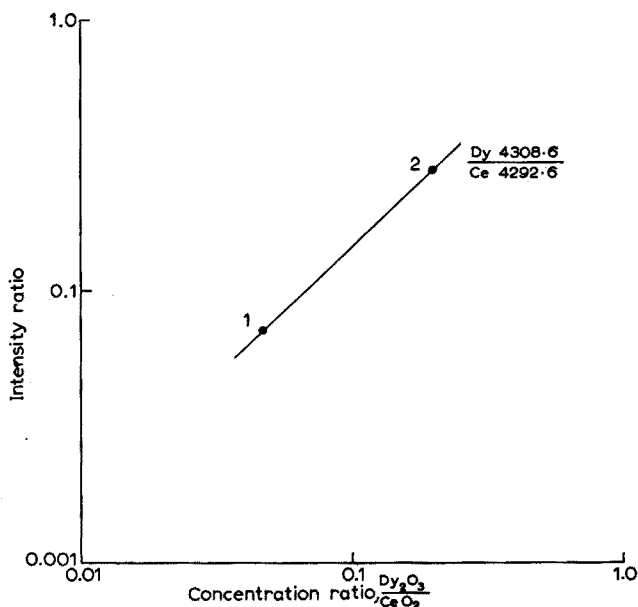


Fig. 2. Working curve for the determination of Dy in sodium rare earth sulphates.

Samples were mixed with 1 part by weight of National Carbon Co. S.P.-2 graphite powder in a Wig-L-Bug for 5 min. The resultant mixture was loaded into a 2.4 mm (internal diameter) \times 5 mm (depth) anode; excitation was begun at 3 A and continued for 10 sec after which the current was increased to 8 A and the sample was arced to completion (usually about 40 sec). The wavelength range 4,100–4,700 Å (second order) was recorded. Slit width, 8 μ . Slit length, 13 mm.

Spectral lines: Dy 4308.62 Å and Ce 4292.58 Å (internal standard).

Background corrections were made on the above two lines. Values for standards are given in Table II. A two-point working curve (Fig. 2) was constructed for dysprosium.

RESULTS AND DISCUSSION

The precision and accuracy of the method was tested by analysing a sodium rare earth sulphate of known rare earth composition. The results obtained are given in Table III.

TABLE III
PRECISION AND ACCURACY OF THE METHOD

	<i>CeO₂</i>	<i>La₂O₃</i>	<i>Pr₆O₁₁</i>	<i>Nd₂O₃</i>	<i>Sm₂O₃</i>	<i>Gd₂O₃</i>	<i>Dy₂O₃</i>
Rare earth oxide present (%)	19.3	8.5	2.2	8.8	1.1	0.83	0.26
No. of determinations	6	6	6	6	6	6	6
Average rare earth oxide found (%)	20.0	8.6	2.1	9.0	1.2	0.76	0.22
Precision, expressed as relative deviation (%)	4.3	4.5	5.6	3.7	6.5	5.2	7.7

It can be seen from Table III that the proposed method gives good precision and accuracy. Once standards have been prepared and the working curves drawn, the method is rapid. It should be possible for a single operator to analyse 6 sodium rare earth sulphates for the rare earths listed in a normal working day.

The author wishes to thank the South African Atomic Energy Board for the award of a Senior Bursary, Mr. E. A. Chan-Henry for assistance with the spectrochemical determinations and the Central Metallurgical Laboratory, Anglo-American Corporation of South Africa, Ltd., for sodium rare earth sulphate samples.

SUMMARY

A DC-arc spectrochemical procedure is described for the analysis of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy in sodium rare earth sulphates derived from monazites.

RÉSUMÉ

Une méthode spectrochimique est proposée pour le dosage des éléments suivants: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd et Dy dans des sulfates de sodium et terres rares, provenant de monazites.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine spektralanalytische Methode zur Analyse von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd und Dy in ihren Natriumdoppelsulfaten beschrieben. Die Sulfate waren aus Monazit gewonnen worden.

REFERENCES

- ¹ E. S. PILKINGTON AND A. W. WYLIE, *J. Soc. Chem. Ind.*, 66 (1947) 387.
- ² R. C. VICKERY, *Chemistry of the Lanthanons*, Butterworths, London, 1953.
- ³ A. W. WYLIE, *Australian J. Appl. Sci.*, 1 (1950) 164.
- ⁴ O. HILAL, F. SALEH AND A. KIWAN, *Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1958*, Vol. 3, p. 575.
- ⁵ L. H. AHRENS AND S. R. TAYLOR, *Spectrochemical Analysis*, 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading, Mass., 1961.
- ⁶ K. G. BROADHEAD AND H. H. HEADY, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1603.
- ⁷ W. R. SCHOELLER AND A. R. POWELL, *The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements*, 3rd Ed., Griffin, London, 1955.
- ⁸ J. R. BUTLER, *Spectrochim. Acta*, 9 (1957) 332.
- ⁹ R. C. VICKERY, *Analytical Chemistry of the Rare Earths*, Pergamon, Oxford, 1961.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 460-465

THE REACTIONS OF DIPHENYLCARBAZIDE AND DIPHENYLCARBAZONE
WITH CATIONS

PART IV*. CATIONS OF Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn AND Pb

S. BALT AND E. VAN DALEN

Department of Analytical Chemistry, Free University, Amsterdam (The Netherlands)

(Received June 13th, 1963)

In the preceding articles of the present series mention was made¹⁻³ of the uncertainty in the literature about the products formed in the reactions of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone with cations. The most important problem in the reactions studied proved to be the question whether both carbazone and carbazide⁴ or only carbazone⁵ form metal complexes.

For copper(II) some interesting observations about this problem have been reported. TURKINGTON AND TRACY⁶, using JOB's method⁷, found that two molecules of carbazide react with one copper(II) ion; from transference measurements they concluded that an uncharged complex was formed, which they believed to be derived from carbazide. THAKUR AND HALDAR⁸, from the analysis of the precipitated complexes in the reactions of copper(II) acetate and sulphate, concluded that the following products were formed (H_2D = diphenylcarbazone; H_2Di = diphenylcarbazide; HOAc = acetic acid):

copper sulphate + carbazide: $Cu(HDi)_2$

copper sulphate + carbazone: $Cu(HD)_2$

copper acetate + carbazide: $Cu_3(OAc)_2Di$

copper acetate + carbazone: $Cu_3(OAc)_2D$

In the last two reactions the complexes seem to contain copper(I) as well as copper(II).

In this article the nature and composition of the products formed with the cations mentioned in the title, are described. In a following article the determination of the equilibrium constants will be described.

EXPERIMENTAL

A detailed description of reagents, solvents and apparatus used can be found in the preceding articles^{2,3}. The following salts were used: manganese(II) nitrate, iron(II) sulphate, iron(III) chloride and nitrate, cobalt(II) perchlorate, nickel(II) perchlorate, copper(II) chloride and bromide, copper(II) perchlorate and sulphate, zinc perchlorate, cadmium perchlorate, tin(II) chloride and nitrate, tin(IV) chloride and nitrate,

* Part III. *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 416.

lead(II) nitrate and lead(IV) nitrate. The copper(II) and cadmium perchlorates were prepared by dissolving the oxides in a perchloric acid solution; the lead and tin nitrates by dissolving the "hydroxides" in dilute nitric acid. The other salts were available in p.a. quality.

Experiments involving the ions Cu(I), Sn(II), Fe(II) and Co(II), which were readily oxidizable under the experimental conditions, were performed under nitrogen.

RESULTS

Preliminary experiments

Reactions with diphenylcarbazone. Solutions of the salts mentioned above, in an alcohol-water mixture (20 : 80, v/v) react immediately with solutions of carbazone in the same solvent to form coloured complexes; only tin(IV) and lead(IV) do not react. The concentrations of both reagent and salts were $10^{-3}M$; for each cation the pH had to be chosen at a special value, in every case lying between 2 and 7.

The complexes form colloidal solutions as is obvious from the Tyndall effect and from the flocculation on heating or on addition of an indifferent electrolyte.

Just as we observed³ in the case of mercury, we found that the copper(I) and (II) complexes are bleached on irradiation of the solutions with ultraviolet and visible light. The decomposition also takes place in the dark, but the rate is slower; in this case the reaction proved to be a first order one (from a plot of log extinction vs. time). In the decomposition of both the copper(I) and copper(II) complexes in the dark and in the light, metallic copper and diphenylcarbodiazone are formed finally; furthermore, a number of non-identified intermediates were observed. With the complexes of the other cations neither bleaching nor decomposition on irradiation or in the dark was observed.

Reactions with diphenylcarbazide. None of the non-oxidizing ions of the salts mentioned in the experimental part, reacts with freshly recrystallized diphenylcarbazide, provided that the solutions of metal salts and carbazide are made oxygen-free by bubbling nitrogen through the solutions. In these experiments the solvent was an alcohol-water mixture (20 : 80, v/v), the concentration of the carbazide was $5 \cdot 10^{-3} M$, and that of the cations $10^{-2} M$; the pH was varied between 1 and 8 for each cation.

The oxidizing cations of mercury(I) and (II) do react with carbazide³; Pb(IV) and Sn(IV) do not react under the circumstances described for the non-oxidizing ions.

Concerning the cations of copper(II) and iron(III) the following observations were made.

Copper: Because of their sensitivity to light the copper complexes were handled in the dark.

With carbazide, copper(II) reacts more slowly than with carbazone. A series of experiments was performed, in which 50–150 ml of a solution of copper(II) perchlorate in water (10^{-3} – $10^{-4} M$) was added to the same volume of an equimolar solution of carbazide in alcohol. After mixing, the pH was adjusted to 4.0 to complete the reaction. After about 30 min to await complete flocculation, the precipitate was filtered and washed with water. With this precipitate the following experiments were performed:

(1) The precipitate was decomposed on the filter with 25 ml of 5 *N* hydrochloric acid; diphenylcarbazone and metallic copper, which were identified as such, remained on the filter. In the filtrate, the following tests gave the results indicated. *p*-Dime-

thylaminobenzylidenerhodanine showed a positive test for copper(I). Rubenic acid gave a weakly positive test for copper(II) (probably formed by the oxidation of copper(I)). A test for diphenylcarbazide with chromate was negative; in testing for carbazone, on the addition of sodium hydroxide, the red anion was formed.

(2) The total copper content of the precipitate was determined by dissolving it, after drying, in a mixture of 2 ml of concentrated sulphuric and 1 ml of perchloric acid, followed by a copper(II) titration with 0.01 *M* EDTA⁹. The results were 29.8% and 30.0% Cu.

(3) In a solution obtained by dissolving the filtered precipitate in 25 ml of 5 *N* hydrochloric acid, copper(I) was determined after the carbazone formed had been extracted with toluene: iron(III) chloride was added to the copper solution in excess and the iron(II) formed was titrated with 0.01 *N* ceric sulphate, using ferroin as an indicator. A comparison of the original quantity of copper(II) and diphenylcarbazide with the copper(I) formed showed that $1.5 \cdot 10^{-1}$ mmole $\text{Cu}^{2+} + 1.5 \cdot 10^{-1}$ mmole carbazide yielded $0.8 \cdot 10^{-1}$ mmole Cu(I) complex.

Job curves for the system copper(II)–diphenylcarbazide in an alcohol–water mixture (50 : 50, v/v) at pH 4.0 and a total concentration of $9.7 \cdot 10^{-4}$ *M*, show a maximum (Fig. 1) at a Cu^{2+} : carbazide ratio of 3 : 2. Job curves of the system copper(II)–diphenyl-

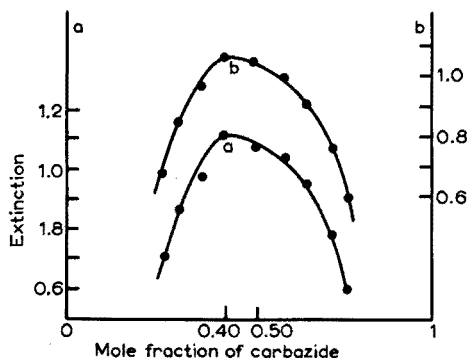
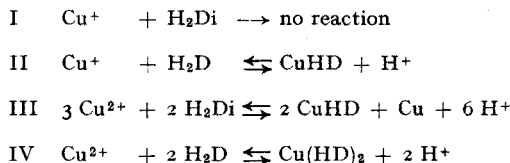


Fig. 1. Job curves for the system copper(II)–diphenylcarbazide. (a) $\lambda = 540 \text{ m}\mu$; (b) $\lambda = 520 \text{ m}\mu$.

carbazone and copper(I)–diphenylcarbazone in the two-phase system water–toluene have maxima (see below) at the ratios Cu^{2+} : carbazone = 1 : 2 and Cu^+ : carbazone = 1 : 1.

The observations described above allow the reactions for the copper systems to be formulated as follows:



Reaction III would involve a value of 28.5% for the total copper content of the precipitate mentioned in (2), and a value of 10^{-1} mmole for the yield of copper(I)

mentioned in (3). In view of the losses of copper(I) caused by oxidation and by the various manipulations involved, the agreement with the experimental values is fairly good.

Our results do not agree with the conclusions drawn by TURKINGTON AND TRACY⁶. Their experiments, however, were performed at pH 9.0, where hydrolysis of the copper (I) and (II) and oxidation of the carbazide by atmospheric oxygen before complex formation are likely to cause changes in the Job curves. Because the compound formed in reaction III is a copper(I) complex, the impossibility of obtaining a reaction between Cu(II) and carbazone at pH 9.0, as these authors report, does not prove that the compound formed is a carbazide complex.

Iron: Iron(III) reacts with diphenylcarbazine, but more slowly than with carbazone. The formation of a complex is obvious from a change in the absorption spectrum; a shoulder on the extinction curve appears at 500 $m\mu$, characteristic of the carbazone complexes.

The colloidal complex was flocculated, filtered, washed with water and alcohol and then decomposed on the filter with a 4 *N* perchloric acid solution, which left diphenylcarbazonone on the filter. In the perchloric acid solution the followings tests were made. Testing with hexacyanoferrate(III) gave a positive result for iron(II); a positive test for iron(III) was obtained with thiocyanate. In the test for diphenylcarbazonone, the red anion was formed with sodium hydroxide; a negative result was obtained on testing for the carbazide with chromate.

The slow reaction and the oxidation by iron(III) of the complex formed made it impossible to obtain quantitative results. However, it is evident that in the reaction of iron(III) with diphenylcarbazine a carbazonone complex is formed.

Composition of the complexes

Job curves for the systems M^{n+} -carbazonone in the two-phase system, water-toluene, were measured for the metals that react with this reagent. Toluene was chosen as the

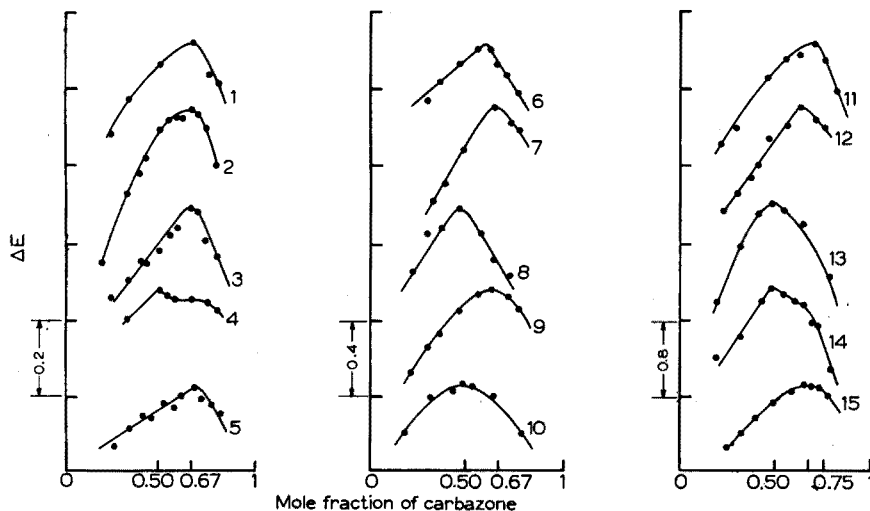


Fig. 2. Job curves for the systems M^{n+} -diphenylcarbazonone in the two-phase system, water-toluene. Experimental conditions are summarized in Table I.

solvent for the extraction because the more widely used chloroform and carbon tetrachloride often showed adsorption of the complexes on the interface between water and the organic solvent. The shaking time was 2–3 min. The extinction of the toluene layer was measured at three wavelengths with intervals of 10–25 $m\mu$. As the shape of the curves for the three wavelengths did not differ appreciably, only one curve was plotted in Fig. 2 for each system; the Job curves for mercury(I) and (II)³ are also given for comparison purposes.

For the divalent cations the ratio of metal to carbazone at the maximum appeared to be 1:2; for copper(I) it was 1:1, for iron(III) it was 1:3.

The experimental conditions are summarized in Table I; with many systems the presence of a buffer was necessary: ASMUS¹⁰ has shown that in this case the maximum is not shifted.

TABLE I
EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR THE JOB CURVES

Curve	System	$\lambda(m\mu)$	Total concentration (M)	pH	Medium
1	Mn ²⁺ -H ₂ D	520	3.32 · 10 ⁻³	7.45	Buffer A*
2	Ni ²⁺ -H ₂ D	500	7.0 · 10 ⁻⁴	7.43	Buffer B**
3	Zn ²⁺ -H ₂ D	530	8.0 · 10 ⁻⁴	6.00	Buffer A
4	Hg ₂ ²⁺ -H ₂ D	560	3.4 · 10 ⁻⁵	2.0	1 M KNO ₃
5	Pb ²⁺ -H ₂ D	540	5.0 · 10 ⁻⁴	6.50	Buffer A
6	Fe ²⁺ -H ₂ D	510	5.4 · 10 ⁻⁴	6.00	Buffer A
7	Co ²⁺ -H ₂ D	550	2.67 · 10 ⁻³	5.30	Buffer A
8	Cu ⁺ -H ₂ D	550	2.9 · 10 ⁻⁴	3.75	1 M NaCl
9	Cu ²⁺ -H ₂ D	550	7.8 · 10 ⁻⁵	4.00	0.1 M NaClO ₄
10	Hg ₂ ²⁺ -H ₂ D	560	1.7 · 10 ⁻⁵	3.00	1 M KNO ₃
11	Fe ³⁺ -H ₂ D	510	2.41 · 10 ⁻³	1.9	0.1 M NaClO ₄
12	Cd ²⁺ -H ₂ D	480	8.0 · 10 ⁻⁴	7.50	Buffer A
13	Hg ²⁺ -H ₂ D	550	3.0 · 10 ⁻⁴	3.00	Buffer B
14	Hg ²⁺ -H ₂ D	550	3.7 · 10 ⁻⁴	0.9	HClO ₄
15	Sn ²⁺ -H ₂ D	530	1.8 · 10 ⁻⁴	3.00	0.1 M NaNO ₃

* Buffer A = acetic acid + sodium acetate; 0.2 M.

** Buffer B = citric acid + Na₂HPO₄; 0.2 M.

To check the possible formation of more than one complex for the systems of Fig. 2, solutions of the lowest complex were prepared by completely converting the diphenyl-carbazone in 10⁻⁵ M toluene solution into the complex by equilibrating the solution with an aqueous phase containing Mⁿ⁺ in excess at a pH which was selected high enough to guarantee the completeness of the reaction. The completeness of the conversion was checked by measurement of the extinction. In the toluene solutions of the complexes obtained in that way, carbazone was dissolved in excess up to concentrations of 10⁻³ M. After a correction for the extinction of the free carbazone, the extinction of the solutions proved to be constant for all metal complexes with the exception of mercury(I) and (II)³. This means that with the exception mentioned, every cation forms only one complex, the composition of which is given by the Job curves of Fig. 2.

CONCLUSION

The experiments described show that the metal ions which react with diphenylcarbazone can react with the carbazide only after a preceding oxidation of this reagent, and that diphenylcarbazide itself does not form any metal complexes. The conclusion must be drawn that the carbazide complexes described in the literature really are formed after oxidation of the carbazide, for instance by atmospheric oxygen, which generally has not been excluded by suitable precautions.

In a following publication we intend to describe the determination of the extraction dissociation constants of the carbazone complexes in the system water-toluene.

A detailed description together with possible structures has been published elsewhere¹¹.

SUMMARY

Of the cations mentioned in the title, only Pb(IV) and Sn(IV) do not react with diphenylcarbazone. The compositions of the carbazone complexes were determined by Job's method; the formula proved to be $M(HD)_n$ according to the valence of the cation. Diphenylcarbazide forms metal complexes only after its oxidation to diphenylcarbazone. Oxidation of carbazide by the metal ion itself occurs with copper(II) and iron(III).

RÉSUMÉ

De tous les cations mentionnés dans le titre, seuls Pb(IV) et Sn(IV) ne réagissent pas avec la diphenylcarbazone. La composition des complexes formés a été déterminée par la méthode de Job; on arrive à la formule $M(HD)_n$, suivant la valence du cation. La diphenylcarbazide ne peut former des complexes métalliques qu'après oxydation en diphenylcarbazone. L'oxydation de la carbazide par le métal lui-même se produit avec le cuivre(II) et le fer(III).

ZUSAMMENFASSUNG

Von den im Titel erwähnten Kationen reagieren Blei(IV) und Zinn(IV) nicht mit Diphenylcarbazon. Für die Zusammensetzung der Diphenylcarbazon-Komplexe wurde nach der Jobschen Methode die Formel $M(HD)_n$ gefunden. Metallkomplexe werden nur gebildet, nachdem das Diphenylcarbazid zum Diphenylcarbazon oxidiert worden ist. Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ionen vermögen Diphenylcarbazid zu oxidieren.

REFERENCES

- ¹ E. VAN DALEN AND S. BALT, *Anal. Chim. Acta*, 25 (1961) 507.
- ² S. BALT AND E. VAN DALEN, *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 188.
- ³ S. BALT AND E. VAN DALEN, *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 416.
- ⁴ F. FEIGL AND A. F. LEDERER, *Monatsh. Chem.*, 45 (1924) 63, 115.
- ⁵ M. P. CAZENEUVE, *Compt. Rend.*, 131 (1900) 346, 1478.
- ⁶ R. W. TURKINGTON AND F. TRACY, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1699.
- ⁷ P. JOB, *Ann. Chim. (Paris)*, 109 (1928) 113.
- ⁸ S. P. THAKUR AND B. C. HALDAR, *Sci. Cult. (Calcutta)*, 27 (1961) 89.
- ⁹ G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1957.
- ¹⁰ E. ASMUS, *Z. Anal. Chem.*, 183 (1961) 401.
- ¹¹ S. BALT, *Dissertation*, Amsterdam, 1962.

THEORY OF TITRATION CURVES

PART I, THE LOCATIONS OF INFLECTION POINTS ON ACID-BASE AND RELATED TITRATION CURVES

LOUIS MEITES AND JAMES A. GOLDMAN

Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N.Y. (U.S.A.)

(Received March 7th, 1963)

The locations of the inflection points on acid-base titration curves were investigated mathematically by ROLLER¹, whose conclusions have been summarized in the following words²: "... an inflection point occurs at all concentrations for "symmetrical" acid-base titrations, such as titrations of a strong acid with a strong base or *vice versa*... (and) coincides theoretically with the equivalence point. On the other hand, for an "unsymmetrical" titration, such as the titration of a monobasic weak acid with a strong base..., the inflection point theoretically precedes the equivalence point. For very weak acids at extreme dilution, no inflection at all appears, unless the quantity CK_a is greater than $27 K_w$. The theoretical percentage errors are, for example, -0.3% when $CK_a = 10^{-11}$ and -3.0% when $CK_a = 10^{-12}$ ". Very similar conclusions have since been stated by many other authors, of whom BUTLER³ is the most recent.

It is shown here, however, that an inflection point does not occur at all concentrations in strong acid-strong base titrations, and does not coincide with the equivalence point when it does occur. ROLLER's qualitative conclusions regarding the inflection point of a weak acid-strong base titration curve are confirmed, but it is shown that the difference between the inflection and equivalence points is much larger than his calculations indicate and that his criterion for the existence of an inflection point is incorrect. Information is also presented on the location of the first inflection point on a weak acid-strong base titration curve, and is discussed in the light of the familiar concept of "maximum buffer capacity", which is shown to be meaningless without further qualification.

STRONG ACID-STRONG BASE TITRATIONS

We shall consider the titration of V_a^0 ml of a $C_a^0 F$ solution of a completely dissociated monobasic acid with a $C_b F$ solution of a completely dissociated monoacidic base. Let f be defined by the equation

$$f = \frac{V_b C_b}{V_a^0 C_a^0} \quad (1)$$

so that the equivalence point is the point where $f = 1$. The exact equation for the titration curve is^{4,5}

$$[H^+] = C_a^0 (1 - f) \frac{V_a^0}{V_a^0 + V_b} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (2)$$

or, more conveniently,

$$[\text{H}^+] = (1 - f) \frac{C_2^0 C_b}{C_b + f C_2^0} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

It is immaterial whether the titration curve is considered to be a plot of pCH ($= -\log_{10}[\text{H}^+]$) or of $\text{p}\alpha\text{H}$ ($= -\log_{10}\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$) vs. f . Over the very narrow range of ionic strengths prevailing in the immediate vicinity of the inflection point*, γ_{H^+} will be essentially constant, and so will the liquid-junction potential that is also included in the pH number obtained by an electrometric measurement. Hence neither the activity coefficient nor the liquid-junction potential can affect the value of f at the point of maximum slope, so that it is convenient and sufficient to examine the inflection point of a plot of pCH vs. f . The slope of such a plot may be found by differentiating eqn. (3), and is given by

$$\frac{d(\text{pCH})}{df} = \frac{-0.434}{\sqrt{\alpha^2 + 4K_w}} \left(\frac{d\alpha}{df} \right) \quad (4)$$

where

$$\alpha = \frac{C_2^0 C_b (1 - f)}{C_b + f C_2^0} \quad (5)$$

Differentiating eqn. (4), equating the resulting expression for $d^2(\text{pCH})/df^2$ to zero, and simplifying yields the following description of the inflection point:

$$\frac{\alpha}{\alpha^2 + 4K_w} \left(\frac{d\alpha}{df} \right)^2 - \left(\frac{d^2\alpha}{df^2} \right) = 0 \quad (6)$$

If the inflection point coincides with the equivalence point, as ROLLER asserted, then eqn. (6) must be valid at $f = 1$. This is readily seen (since the coefficient of $(d\alpha/df)^2$ vanishes at $f = 1$, where $\alpha = 0$, while $(d\alpha/df)$ itself remains finite) to be equivalent to

$$\frac{d^2\alpha}{df^2} = \frac{2C_b(C_2^0)^2}{(C_b + C_2^0)^2} = 0 \quad (7)$$

in which the central term is obtained by straightforward differentiation of eqn. (5) and imposing the condition $f = 1$ on the result. This is impossible. Consequently the inflection point can never coincide with the equivalence point in the titration of a strong acid with a strong base.

Differentiating eqn. (4), letting $\alpha = 0$ in the result, and simplifying yields the following expression for the second derivative at the equivalence point:

$$\frac{d^2(\text{pCH})}{df^2} = -\frac{0.434}{K_w^{1/2}} \frac{C_b(C_2^0)^2}{(C_b + C_2^0)^2} \quad (8)$$

* If $C_2^0 = C_b$, the ionic strength decreases from C_2^0 at the start of the titration to $C_2^0/2$ at the equivalence point, and then increases again as excess base is added, so that the variation of ionic strength around the equivalence point is not only small but approximately symmetrical. In the titration of a weak acid with a strong base, the ionic strength increases monotonically with increasing f , but its variation could be made negligible by the addition of a swamping concentration of indifferent electrolyte.

which is equivalent to eqns. (6) and (7) but contains a numerical constant cancelled from the former. It is apparent from eqn. (8) that the second derivative is always negative at the equivalence point, and therefore that the inflection point must always precede the equivalence point in the titration of a strong acid with a strong base. An entirely analogous treatment, which need not be given in detail, shows that the inflection point also precedes the equivalence point in the titration of a strong base with a strong acid.

It is the neglect of dilution in the treatments of ROLLER, BUTLER, and others that is responsible for the erroneous conclusion that the inflection and equivalence points coincide. The volume of the mixture is not independent of V_b around the equivalence point, and assuming that it is has the effect of forcing onto the curve a symmetry that it does not possess.

The difference between the inflection and equivalence points is readily evaluated with the aid of eqn. (6). As an example we shall consider the special case in which $C_b = C_a^0 = C$; then

$$\alpha = \frac{1-f}{1+f} C \quad (9)$$

Some values of α , f , and the relative error $(f-1)$ at the inflection point are given in Table I for various values of C . The relative error increases rapidly at small values of C ; in fact, as is shown below, the inflection point vanishes for $C < \sqrt{32 K_w}$. But it is clear that in any practical case the relative error incurred by titrating to the inflection point is negligible, as has long been presumed.

ROLLER asserted that an inflection point exists at all concentrations. To inquire into the conditions under which an inflection point does exist, it is convenient to substitute eqn. (5), together with the general expressions for $(d\alpha/df)$ and $(d^2\alpha/df^2)$ obtained by

TABLE I
LOCATIONS OF THE INFLECTION POINTS IN STRONG ACID-STRONG BASE TITRATIONS*

C	α	f	$f-1$
1	$8 \cdot 10^{-14}$	—	$-1.6 \cdot 10^{-13}$
0.1	$8 \cdot 10^{-13}$	—	$-1.6 \cdot 10^{-11}$
0.01	$8 \cdot 10^{-12}$	—	$-1.6 \cdot 10^{-9}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-11}$	—	$-1.6 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-10}$	0.999984	$-1.6 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-9}$	0.9984	$-1.6 \cdot 10^{-3}$
$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0.990	-0.010
$1.62 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$	0.940	-0.060
$9.00 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	0.800	-0.200
$6.00 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0.500	-0.500
$5.70 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	0.390	-0.610
$5.657 \cdot 10^{-7}$	$2.828 \cdot 10^{-7}$	0.333	-0.667
$< 5.657 \cdot 10^{-7}$		No inflection	

* The values in this Table pertain to the titration of $C F$ strong acid with $C F$ strong base, where the value of C is given in the first column. The second column gives the value of α (defined by eqns. (5) and (9)); the third gives the value of f (defined by eqn. (1)); and the fourth gives the relative error $(f-1)$, all at the inflection point of a plot of pCH vs. f . The value of K_w is taken as $1.00 \cdot 10^{-14}$.

differentiating eqn. (5), into eqn. (6), which defines the inflection point. In doing this it is convenient to introduce a new variable, r , which is defined by the equation

$$r = \frac{C_a^0}{C_b} \quad (10)$$

(so that the values in Table I pertain to $r = 1$). The result is

$$f = \frac{(3r - 1)C_b^2 - 16K_w \pm (r + 1)C_b\sqrt{C_b^2 - 32K_w}}{r(16K_w + 4C_b^2)} \quad (11)$$

in which it can be shown that the root of interest is the one obtained by taking the positive sign before the last term in the numerator. An inflection point that occurs at an imaginary value of f is meaningless; hence one condition that must be satisfied is

$$C_b^2 \geq 32K_w \quad (12)$$

That is, there is no physically meaningful inflection point unless, at 25° (where $K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}$), C_b equals or exceeds $5.657 \cdot 10^{-7}$.

The condition expressed by eqn. (12) is necessary but insufficient; a negative value of f at the inflection point would also be devoid of physical significance. Requiring, therefore, that f be at least equal to zero at the inflection point yields a second condition:

$$(3r - 1)C_b^2 - 16K_w + (r + 1)C_b\sqrt{C_b^2 - 32K_w} \geq 0 \quad (13)$$

That is, for every value of C_b there is a value of r (and therefore of C_a^0) below which the titration curve has no physically meaningful inflection point (provided, however, that eqn. (12) is satisfied, for if it is not, there will be no physically meaningful inflection point regardless of the value of r or C_a^0). This value of r and the corresponding value of C_a^0 have been computed for each of a number of values of C_b , and the results are given in Table II. If C_a^0 just equals the value given in the last column, there is an inflection point at $f = 0$, and the slope of the curve will decrease continuously from the very start of the titration; if C_a^0 exceeds the value given in the last column, there will be an inflection point at a positive value of f , which can be evaluated in any particular case with the aid of eqn. (11).

As an equation identical in form with eqn. (2) can also be used to describe the titration curve for a precipitation process in which isovalent ions react*, it is evident that the inflection and equivalence points on such a titration curve will also differ in a manner generally similar to that described above. However, the values given in Table II would apply only if the solution were saturated with the precipitate before the titration was begun, for otherwise the solubility product could not be satisfied until some finite value of f had been attained. The occurrence of preferential adsorption and (especially at very low concentrations of the ions involved) supersaturation in such titrations may lead to such large displacements of the inflection points that a comprehensive explicit treatment of this case does not seem worth while.

* Such a titration is often said to be "symmetrical" (most recently by BUTLER³ and CHRISTOPHERSON⁶), but in fact the titration curve is not symmetrical for the same reason that a strong acid-strong base titration curve is not symmetrical. It is suggested that this use of the term "symmetrical" be dropped.

TABLE II

MINIMUM CONCENTRATIONS OF STRONG ACID YIELDING PHYSICALLY MEANINGFUL INFLECTION POINTS ON TITRATION WITH STRONG BASE*

C_b	r	C_a^0	C_b	r	C_a^0
$5.657 \cdot 10^{-7}$	0.500	$2.828 \cdot 10^{-7}$	20	0.0202	0.404
5.745	0.414	2.27	25	0.0127	0.318
6	0.333	2.00	30	0.00895	0.268
6.403	0.266	1.70	35	0.00655	0.229
7	0.206	1.44	40	0.00501	0.200
7.550	0.169	1.28	50	0.00321	0.160
8.25	0.139	1.15	70	0.00163	0.114
9	0.111	1.00	100	0.00080	0.080
10	0.0875	0.875	1000	$8.0 \cdot 10^{-6}$	0.008
12	0.0593	0.711			
14	0.0434	0.620			
16.97	0.0287	0.484			

* The values in this Table pertain to the titration of $C_a^0 F$ strong acid with $C_b (= C_a^0/r) F$ strong base, where the value of C_b is given in the first column. The second column gives the smallest value of r , and the third gives the smallest value of C_a^0 , at which an inflection point having physical significance occurs on the titration curve. The value of K_w is taken as $1.00 \cdot 10^{-14}$; if K_w differs from this value, both C_b and C_a^0 should be multiplied by $10^7 K_w^{1/2}$.

WEAK ACID-STRONG BASE TITRATIONS

For the titration of V_a ml of a $C_a^0 F$ solution of a weak monobasic acid with a $C_b F$ solution of a completely dissociated monoacidic base, one has⁵

$$[H^+] = \frac{(1-f)\varrho C_a^0 - [H^+] + [OH^-]}{f\varrho C_a^0 + [H^+] - [OH^-]} K_a \quad (14)$$

where

$$\varrho = \frac{V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b}{C_b + fC_a^0} \quad (15)$$

Near the equivalence point of the titration of any but a quite strong acid, the hydrogen-ion concentration is negligible in both the numerator and denominator of eqn. (14). Ignoring it, solving the resulting quadratic, transforming the solution into an equation explicit in pCH , and differentiating twice, one obtains

$$\begin{aligned} \frac{d^2(pCH)}{df^2} = & 0.434 \left\{ \frac{1}{D} \left(\frac{d^2 D}{df^2} \right) - \frac{1}{D^2} \left(\frac{dD}{df} \right)^2 - \frac{1}{\sqrt{G^2 + 4D}} \left(\frac{d^2 G}{df^2} \right) \right. \\ & + \frac{1}{(G^2 + 4D)^{3/2}} \left(\frac{dG}{df} \right) \left[G \left(\frac{dG}{df} \right) + 2 \left(\frac{dD}{df} \right) \right] - \frac{2}{\sqrt{G^2 + 4D}} \frac{1}{(G + \sqrt{G^2 + 4D})} \left(\frac{d^2 D}{df^2} \right) \\ & \left. + \frac{4}{(G^2 + 4D)(G + \sqrt{G^2 + 4D})^2} \left(\frac{dD}{df} \right) \left[\left(G + \frac{G^2 + 2D}{\sqrt{G^2 + 4D}} \right) \left(\frac{dG}{df} \right) + \left(2 + \frac{G}{\sqrt{G^2 + 4D}} \right) \left(\frac{dD}{df} \right) \right] \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

where

$$D = f\varrho K_w K_a \quad (17)$$

and

$$G = K_w + (1 - f)\varrho K_w K_a \quad (18)$$

There are, of course, two values of f at which the right-hand side of eqn. (16) vanishes. One corresponds to the point where the slope of the curve is a minimum, and is generally but incorrectly said to occur at $f = 1/2$ exactly; the other corresponds to the point where the slope of the curve is a maximum. We have evaluated f at each of these points for $C_a^0 = C_b = 0.1$ and various values of K_a , and the results are given in Table III.

TABLE III
LOCATIONS OF THE INFLECTION POINTS IN WEAK ACID-STRONG BASE TITRATIONS^a

K_a	Value of f at	
	First inflection point	Second inflection point
0.1	No inflection	—
0.02	0.065	—
0.01	0.111	—
0.003	0.360	—
0.001	0.463	—
$1 \cdot 10^{-4}$	0.496	—
$1 \cdot 10^{-5}$	0.499	—
$1 \cdot 10^{-7}$	0.5000	—
$1 \cdot 10^{-8}$	—	0.9999
$1 \cdot 10^{-9}$	0.5005	0.999
$1 \cdot 10^{-10}$	0.506	0.990
$1 \cdot 10^{-11}$	0.573	0.876
$5 \cdot 10^{-12}$	No inflection	No inflection

^a The values in this Table pertain to the titration of 0.1 F monobasic weak acid with 0.1 F monoacidic strong base. The first column gives the value of K_a for the acid; the second gives the value of f at the first inflection point, where the slope of the titration curve is a minimum; and the third gives the value of f at the second inflection point, where the slope is a maximum. The value of K_w is taken as $1.00 \cdot 10^{-14}$.

The difference between the second inflection point and the equivalence point is negligible at these concentrations for $K_a \geq 1 \cdot 10^{-9}$, but increases rapidly as K_a decreases below this value. So, of course, does the experimental error of locating the inflection point. As in the titration of a strong acid with a strong base or *vice versa*, the difference between the inflection and equivalence points increases with increasing dilution: for $K_a = 1 \cdot 10^{-9}$ the value of f at the inflection point is 0.999 (-0.1% relative error) when 0.1 F acid is titrated with 0.1 F base, but 0.990 (-1.0% relative error) when 0.01 F acid is titrated with 0.01 F base. ROLLER's values of the relative error at the inflection point are considerably smaller than those given in Table III; in addition, as the last line of the Table shows, it is not true that an inflection is obtained whenever CK_a exceeds $27 K_w$.

Of perhaps equal theoretical, and probably greater practical, interest are the values of f at the points of minimum slope, which are shown in the second column of Table

III. For the acids with $K_a \geq 10^{-5}$, these values were computed by using, instead of eqn. (16), a similar equation derived by neglecting $[\text{OH}^-]$ rather than $[\text{H}^+]$ in the numerator and denominator of eqn. (14). The value of f at the point of minimum slope is exactly equal to $1/2$ only if $K_a = \sqrt{K_w}$, and is then unaffected by dilution. Otherwise it differs from $1/2$, and the magnitude of the difference increases as the concentrations of the reagents decrease. Consequently it is untrue, except in the special case just mentioned, that the buffer capacity is greatest at $f = 1/2$ —that is, in a solution containing equal *formal* concentrations of the weak acid and its conjugate base. Moreover, when the point of minimum slope occurs at a value of f different from $1/2$ it does *not* correspond to the point at which the *equilibrium* concentrations of the weak acid and its conjugate base are the same, and at which $\text{pH} = \text{p}K_a$. For example, when $C = 0.1$ and $K_a = 0.01$, the point of minimum slope occurs at a hydrogen-ion concentration of $0.0200 M$, so that the concentration of the weak acid is twice that of the conjugate base.

One consequence of these facts is that, in principle, the location of the point of maximum buffer capacity—the ratio of the concentrations of a weak acid HX^n and its conjugate base X^{n-1} in a buffer solution whose pH will be altered less by the addition of a given amount of acid or base than that of any other mixture of the same substances at the same total concentration—cannot be meaningfully stated without specifying the concentration of the acid or base that is to be added. That is, given a solution in which the sum $[\text{HX}^n] + [\text{X}^{n-1}]$ is fixed, there is no unique value of the ratio $[\text{HX}^n]/[\text{X}^{n-1}]$ that will minimize the change of pH caused by the addition of a given amount of acid or base: the smaller the concentration of the latter, the more this ratio must depart from unity. The same effect is produced by a deviation of $\text{p}K_a$ for the buffer system from $\text{p}K_w/2$. For a practical example, consider a buffer system in which $[\text{HX}^n] + [\text{X}^{n-1}] = 0.09$ and $K_a = 0.01$: to minimize the change of pH caused by the addition of a trace of, say, solid sodium hydroxide, one should have very nearly $[\text{HX}^n] = [\text{X}^{n-1}]$, whereas to minimize the change of pH caused by the addition of the same amount of sodium hydroxide in the form of an $0.1 F$ solution, one needs $[\text{HX}^n] = 2[\text{X}^{n-1}]$. The former solution is exactly defined by specifying maximum buffer capacity toward solid sodium hydroxide, and the latter is exactly defined by specifying maximum buffer capacity toward $0.1 F$ monoacidic strong base; but strictly speaking the term “maximum buffer capacity” is meaningless unless it is accompanied by information about the concentration of the reagent toward which the buffer capacity is a maximum.

The titration error attributable to the asymmetry of the dilution process is small in any practical titration. But it is evident from this discussion that it cannot justifiably be ignored in any attempt to give an accurate theoretical description of the titration curve.

SUMMARY

Consideration of the effect of dilution on the locations of the inflection points of potentiometric titration curves for titrations of monobasic acids or bases and for precipitation titrations in which the ions of the precipitate have numerically equal valences shows that:

(1) In a strong acid–strong base or isovalent precipitation titration, the inflection point always precedes the equivalence point. No physically meaningful inflection point exists, regardless of the concentration of the substance titrated, if the concentration of the reagent is smaller than a certain value or if, when the concentration of reagent exceeds this limit, the concentration of the substance titrated is smaller than another limiting value.

(2) In a weak acid–strong base or weak base–strong acid titration, the inflection point at which the slope is greatest also precedes the equivalence point, and vanishes under certain conditions. Earlier calculations are shown to have given incorrect information regarding the location and existence of this inflection point. The location of the inflection point at which the slope is smallest—the “point of maximum buffer capacity”—is shown to depend on the concentrations of the reagents employed.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont examiné l'effet de la dilution sur la position des points d'inflexion de courbes de titrages potentiométriques pour des acides ou bases monobasiques et pour des titrages par précipitation d'ions isovalents:

(1) Cas d'un titrage acide fort–base forte ou de précipitation isovalente: le point d'inflexion précède toujours le point équivalent.

(2) Cas d'un titrage acide faible–base forte ou base faible–acide fort: le point d'inflexion où la pente est la plus forte précède aussi le point équivalent et disparaît dans certaines conditions. La position du point d'inflexion où la pente est la plus faible (point de capacité tampon maximum) dépend de la concentration des réactifs utilisés.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Einfluss untersucht, den bei potentiometrischen Titrationen eine Verdünnung auf die Lage des Wendepunktes der Titrationskurven ausübt, und zwar bei Titrationen mit einwertigen Säuren oder Basen und bei Fällungstitrationen mit gleichwertigen Ionen des Niederschlages.

Es ergab sich:

(1) Bei Titrationen starker Säuren mit starken Basen und den genannten Fällungsreaktionen liegt der Wendepunkt immer vor dem Äquivalenzpunkt.

(2) Bei Titrationen schwacher Säuren mit starken Basen und starker Säuren mit schwachen Basen liegt der Wendepunkt, bei dem die Steigung am grössten ist, ebenfalls vor dem Äquivalenzpunkt und verschwindet unter bestimmten Bedingungen. Die Lage des Wendepunktes, bei dem die Steigung am kleinsten ist, ist abhängig von den Konzentrationen der zugegebenen Reagenzien.

REFERENCES

- ¹ P. S. ROLLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 1; 54 (1932) 3485; 57 (1935) 98.
- ² H. A. LAITINEN, *Chemical Analysis*, McGraw-Hill, New York, 1960, p. 39–40.
- ³ J. N. BUTLER, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 66.
- ⁴ J. J. LINGANE, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience, New York, 1953, p. 75.
- ⁵ C. A. STREULI WITH L. MEITES, Titration Curves and Precision in Aqueous Acid–Base Titrations, in L. MEITES (Ed.), *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1963, p. 3–38ff.
- ⁶ H. L. CHRISTOPHERSON, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 63.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 472–479

Short Communications

The polarographic determination of gallium

Although the polarographic behavior of gallium has received considerable attention, the nature of its cathodic wave makes quantitative measurements in aqueous solution difficult. In neutral solution the shape of the wave is distorted by hydrolysis of the ion itself; in acid the wave is obscured by reduction of H_3O^+ ; in strongly alkaline media gallate is not reduced whereas in ammonia the wave is too faint for quantitative measurement¹⁻³. After surveying his own results and those of others, ZITTEL⁴ concluded that the probable range of gallium concentrations which could be determined polarographically was $3 \cdot 10^{-6}$ to $3 \cdot 10^{-5}$ M.

The procedure described here, which permits measurements of gallium concentrations up to 10^{-4} M, is based on the reduction of a gallium di-*o*-hydroxylazo complex at a pH of 4.6 ± 0.1 — a phenomenon already described for the corresponding aluminum complex by WILLARD AND DEAN⁵.

Apparatus

A Leeds and Northrup Electrochemograph was used to record all polarograms. The capillary had an *m* value of 1.225 mg/sec (open current in distilled water), and a *t* value of 4.6 sec/drop. Measurements were made in a standard H-type cell maintained at 25.0 ± 0.1 °. The nitrogen used to purge the cell was conditioned by passage through distilled water. A pH meter was used to establish all pH values.

Reagents

A standard gallium solution was prepared by dissolving 0.5 g of spectroscopically pure metal in 8 ml of 72% perchloric acid and diluting to 500 ml. The solution was standardized by precipitation of the hydroxide and the cupferrate both of which were ignited to the oxide. Observation of this solution and comparison of polarographic curves obtained on diluted portions of this standard over a period of six weeks showed no apparent hydrolysis. The necessary working solutions were prepared by appropriate dilution.

A buffer solution was prepared by dissolving 41 g of sodium acetate and 21 ml of glacial acetic acid in approximately 500 ml of water and adjusting to the desired pH by addition of either acetic acid or sodium hydroxide.

The dye solution, Eriochrome Violet, was prepared by dissolving 0.2 g of the solid in 200 ml of water.

All other materials used were reagent grade.

Results and discussion

Eriochrome Violet (Pontachrome Violet SW, C.I. 169), the sodium salt of 5-sulfo-2-hydroxy- α -benzene-azo-2-naphthol, is itself reducible giving a well-defined one-elec-

tron cathodic wave. Addition of certain metals, such as Al, Ga, Ti(IV) and V(V), to a solution of the dye does not decrease the total diffusion current, but the original wave is broken into two steps, the second wave appearing about 0.2 V more negative than the first. The height of this second wave is proportional to the concentration of gallium or aluminum.

The effect of conditions on the cathodic wave. Studies of pH, temperature and reaction time show that the conditions which permit complete development of the gallium complex are exactly the same as those described previously for the aluminum complex⁵: at a pH of 4.6 ± 0.1 , the gallium complex is fully formed after heating in a water-bath ($55-70^\circ$) for 5 min.

Although the shapes of the reduction waves for the gallium and aluminum complexes appear to be the same, the magnitude of the gallium-dye diffusion current constant varies with pH in a manner different from that of the aluminum complex. Its maximum value (10.1) is almost twice that of the aluminum (5.09) (see Fig. 1). Since the coordinating dye molecule is large compared with the size of either of the metal ions, the diffusion constants should be similar; therefore n for the Ga complex appears to be

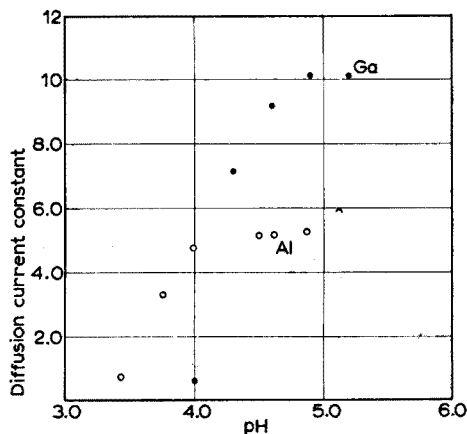


Fig. 1. The effect of pH on the diffusion current of the metal-dye complex.

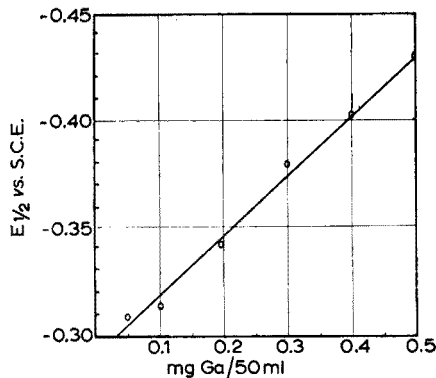


Fig. 2. The effect of Ga concentration on the $E_{1/2}$ of the Ga-dye complex.

twice that of the Al. The electrode reaction must be more complex than the simple one-electron reduction associated with the reduction of the dye itself.

The irreversibility of the reduction is shown by the dependence of $E_{\frac{1}{2}}$ on the concentration of gallium (Fig. 2).

Determination of gallium in the presence of aluminum

A series of synthetic standards containing 0.1 to 0.5 mg of gallium and 0.5 g Al was prepared and the gallium was separated from aluminum by extraction from 7 *M* hydrochloric acid using isopropyl ether. The Ga-containing ether extract was taken to dryness and the residue taken up in 10 ml of water. The solution was transferred to a 50-ml volumetric flask, and 15 ml of buffer and a measured amount of the dye (10 ml for less than 0.3 mg Ga and 20 ml for more were added). The solution was diluted to volume and heated for 5 min at *ca.* 60°. The resulting polarograms were badly distorted. Attempts to destroy any residual ether by wet-ashing with perchloric and nitric acids before evaporating the samples to dryness were also unsatisfactory: no gallium wave of any sort appeared. However, when diethyl ether was substituted for the isopropyl ether, the polarograms and the recoveries were entirely satisfactory (Table I).

TABLE I
RECOVERY OF Ga FROM Ga-Al STANDARDS

Gallium		Relative standard deviation
Added	Found	
0.50 mg	0.50 mg*	0.4
0.30 mg	0.30 mg*	1
0.10 mg	0.10 mg*	2
0.060 w%	0.062 w%**	
0.020 w%	0.019 w%**	

* All sample contained 500 mg Al.

** Contained 5 w% Cu and 5 w% Fe (basis Al content).

Since no independent standards were available, another series of standard solutions was prepared. These standards contained, in addition to Ga and Al, enough Fe and Cu to be equal to 5% each of the Al present. The copper was removed by precipitation as sulfide and the iron held as iron(II) by addition of 2% hydroxylamine hydrochloride; gallium was then separated from aluminum by extraction with diethyl ether and the ether extract treated as described above. These results are also shown in Table I.

Although WILLARD AND DEAN found that chloride ion interferes, no abnormalities appeared in these polarograms, and the recoveries were considered satisfactory.

Physics Laboratory,
Directorate of Materials and Processes,
Air Force Systems Command,
W.P.A.F.B.,
Ohio (U.S.A.)

G. W. LATIMER, JR.*

* Present address: Pittsburgh Plate Glass Chemical Division, Corpus Christi, Texas (U.S.A.).

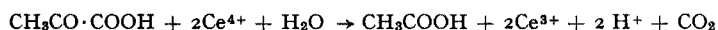
- ¹ S. ZELTER, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 4 (1932) 319.
² I. M. KOLTHOFF AND J. J. LINGANE, *Polarography*, Vol. II, 2nd Ed., 1952, p. 518-519.
³ G. CHALLENGER, *Ph. D. Thesis*, Harvard University, 1945.
⁴ H. E. ZITTEL, *Ph. D. Thesis*, Vanderbilt University, 1954.
⁵ H. H. WILLARD AND J. A. DEAN, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1264.

(Received March 31st, 1963)

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 480-483

Determination of pyruvic acid by oxidation with cerium(IV) perchlorate

The oxidation of various organic acids with cerium(IV) solutions was studied in 1930 by WILLARD AND YOUNG¹. Later, FROMAGEOT AND DESNUELLE² determined pyruvic acid by adding it to a solution of cerium(IV) sulphate in *N* sulphuric acid and back-titrating after 5 min with a solution of Mohr's salt. The reaction was reported to be:



SHARMA AND MEHROTRA³ re-examined the conditions of oxidation of hydroxy acids and found that these could be oxidized completely to carbon dioxide by refluxing with an excess of cerium(IV) in presence of concentrated sulphuric acid, the excess being back-titrated. Pyruvic acid was not examined. In the present paper, a direct titration of pyruvic acid with cerium(IV) perchlorate using ferroin as indicator and molybdate as catalyst is suggested.

Experimental

Pyruvic acid (B.D.H., L.R. quality) was purified by distillation under reduced pressure (b.p. 60-62° at 10 mm Hg)⁴. The concentrations of the pyruvic acid solutions were determined by titration with standard alkali.

Cerium(IV) perchlorate was prepared by the electrolytic oxidation of cerium(III) perchlorate by the method of SMITH⁵, ceric ammonium nitrate (B.D.H., AnalaR grade) being used as the starting material. In preliminary tests, pyruvic acid solution was diluted to about 50 ml with water, warmed to 50-60° and titrated with standard cerium(IV) perchlorate solution using ferroin as an indicator. Titration was continued with occasional swirling until a permanent green coloration was attained; this required about 30 min and the results agreed with those obtained by acidimetry within $\pm 0.5\%$. However, the titration was slow and tedious and premature end-points were often obtained, hence various catalysts were tried. Manganese(II), chromium(III) and silver(I) showed no catalytic action but ammonium molybdate proved to be a good catalyst. The determinations of lactic, tartaric, malic, glycollic and mandelic acids, using the method described below, were tested but the end-points were not sharp and the results were variable, hence the method is not applicable in these cases.

Anal. Chim. Acta 29 (1963) 483-484

The results of some determinations of pyruvic acid by the recommended method are given in Table I.

TABLE I
DIRECT TITRATION OF PYRUVIC ACID WITH CERIUM(IV) SOLUTION

Millimoles pyruvate found		Error (%)
by acidimetry	by cerimetry	
0.2500	0.2500	0.00
0.3000	0.2987	-0.40
0.3500	0.3507	+0.20
0.4000	0.3987	-0.30
0.4500	0.4510	+0.20
0.5000	0.4987	-0.25

Recommended procedure. Transfer the pyruvic acid solution (or in the case of pyruvate a known volume of the pyruvate solution with an equal volume of 0.1 *M* perchloric acid) to a conical flask and add two drops of a 2% solution of ammonium molybdate. Heat the solution to about 50° and then titrate with standard 0.05 *M* cerium(IV) perchlorate solution in 1 *M* perchloric acid using ferroin as indicator. Standardize the cerium(IV) solution against sodium oxalate using the same indicator.

The authors wish to thank Prof. B. N. GHOSH, D.Sc., F.N.I., Palit Professor of Chemistry for his interest in the work.

Department of Applied Chemistry,
University Colleges of Science and Technology,
Calcutta-9 (India)

K. K. SENGUPTA
S. ADITYA

¹ H. H. WILLARD AND P. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 132.

² C. FROMAGEOT AND P. DESNUELLE, *Biochem. Z.*, 279 (1935) 174.

³ N. N. SHARMA AND R. C. MEHROTRA, *Anal. Chim. Acta*, 11 (1954) 417, 507.

⁴ E. G. BALL, *Biochemical Preparations*, Wiley, New York, 1952, p. 22.

⁵ G. F. SMITH, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1144.

(Received June 9th, 1963)

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 483-484

Some theoretical considerations in analytical chemistry

Part VIII. Rigorous calculation of the hydrogen-ion concentration of acids and bases: a correction

A recent note by one of us¹ gave an erroneous derivation of an equation for the hydrogen-ion concentration of a $c_a F$ solution of an acid HA. The correct result appeared at

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 484-485

the same time², but without derivation. To preserve the integrity of the record the correct derivation is now offered. It is given in full for convenience.

As before, we have

$$\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-; \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-; \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] = h_a + h_w = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{A}^-] \quad (4)$$

Equations (3) and (4) may be rewritten

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (5)$$

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

One may then write either

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} K_a = \frac{c_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} K_a \quad (7a)$$

or, substituting the values of $[\text{A}^-]$ from eqn. (1) and $[\text{OH}^-]$ from eqn. (2) in eqn. (3),

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} K_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{c_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} K_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (7b)$$

These had been carelessly hybridised in the earlier derivation, so that the correction for the ionisation of the solvent appeared twice in eqn. (7) as given there, resulting in a quartic instead of the expected cubic. On rearranging either (7a) or (7b) above, the correct result is obtained:

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (c_a K_a + K_w)[\text{H}^+] - K_w K_a = 0 \quad (8)$$

Linear equations in c_a or K_a , which permit the use of the inversion device, may be obtained by rearranging eqn. (8) as before.

A completely analogous argument for a $c_b F$ solution of a base of dissociation constant K_b gives the following equation, as stated elsewhere³:

$$[\text{OH}^-]^3 + K_b[\text{OH}^-]^2 - (c_b K_b + K_w)[\text{OH}^-] - K_w K_b = 0 \quad (9)$$

and conversion to $[\text{H}^+]$ gives the correct version of eqn. (12) in the earlier note:

$$K_b[\text{H}^+]^3 + (c_b K_b + K_w)[\text{H}^+]^2 - K_w K_b[\text{H}^+] - K_w^2 = 0 \quad (10)$$

*Department of Chemistry,
Polytechnic Institute of Brooklyn,
Brooklyn, N.Y. (U.S.A.)*

LOUIS MEITES

*Washington Singer Laboratories,
The University, Exeter, Devon (Great Britain)*

EDMUND BISHOP

¹ E. BISHOP, *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 299.

² C. A. STREULI WITH L. MEITES, in L. MEITES (Ed.), *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1963, p. 3-39 (eqns. 3-9).

³ Ref. 2, p. 3-41.

(Received April 20th, 1963)

Book Reviews

Statistik in der quantitativen chemischen Analyse. Bewertung von Verfahren. Beurteilung von Ergebnissen, von GÜNTHER GOTTSCHALK, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (79th monograph of the series: *Die chemische Analyse*), 1962, xi + 220 S., Geheftet DM 59.—. Ganzleinen DM 63.—.

This new book on statistics in analytical chemistry is probably the first monograph published in German covering this field. Its great advantage over other similar books, is that it was written by a practising analytical chemist, and not by mathematicians who have little or no understanding of chemical analysis.

The first part of the book describes the theoretical bases. But even in this chapter there are paragraphs dealing with practical problems such as costing, time, apparatus, etc. needed for analysis. Then the evaluation of methods based on model analyses and by calibration methods is discussed. The basis of the judgement is the standard deviation, the reliability of the latter being calculated by means of the t-distribution (student) function. In connection with calibration the correlation calculus (both linear and non-linear) is also presented, and various practical problems, especially on photometry, polarography and flame photometry are treated. The basis of evaluation of results is discussed briefly.

In the second part of the book examples are given for the evaluation of analytical methods. Five different topics (gravimetric, titrimetric, photometric, polarographic and flame photometric methods) are treated in detail, valuable help being given to those who deal with analytical practice and research. The third part deals with examples of evaluation of analytical results (chosen mainly from the author's original work), while the very valuable fourth part presents the statistical treatment of special methods, such as differential methods, standard addition and iteration. In the appendix, determinant-calculus, tables of statistical functions and a resumé of the most important correlations used in statistical error calculation are given.

The whole arrangement of the text shows the large experience of a practical analytical chemist. Its printing is good; and some small printing errors (e.g. on page 20, α is printed instead of λ) do not affect the value of the book. Specialists would criticise some parts; for example, in the description of flame photometric interferences (p. 67), no reference is given to the effect of anions, which, especially in the case of the discussed alkaline earth metals, may cause very complicated errors, which cannot be eliminated by the presented calculation. The book would have been better if the rapidly growing literature of the use of statistics in analytical chemistry had been critically reviewed with appropriate corresponding references.

The book can be recommended both for routine and research analysts, who will appreciate the text even without special mathematical-statistical knowledge.

GYULA SVEHLA (Budapest)

Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, G. KORTÜM, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962, VIII + 464 S., 224 Abb. Gln DM 48.—

Dieses Buch gehört seit langem zu den Standardwerken über dieses Gebiet. Die Anlage und der Aufbau der nunmehr vorliegenden 4. Auflage, die Art und Klarheit der Darstellung sowie die drucktechnisch einwandfreie Ausführung und Ausstattung des Buches entsprechen der früheren Auflage.

Es wird eine praktisch vollständige Darstellung des gesamten durch den Titel des Werkes umschriebenen Gebietes gegeben soweit es um die theoretischen Grundlagen, um Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit von Konstruktionsprinzipien, Bauteilen und Hilfsmitteln und die allgemeinen Belange des praktischen Arbeitens geht. Nur schwer dürfte sich hier eine Frage von einiger Bedeutung finden lassen, auf die nicht eingegangen worden ist. Zur weitergehenden Orientierung auch über spezielle Einzelheiten sind in grosser Zahl Zeitschriften aufsätze, Bücher und Firmenschriften zitiert worden. Die Literatur dürfte bis zum Jahre 1961 hin ziemlich vollständig berücksichtigt sein.

Um dem Umfang des Buches nicht zu sehr anschwellen zu lassen, ist in der hier vorliegenden Auflage darauf verzichtet worden, Beispiele für die Anwendung der verschiedenen Verfahren zu geben; ferner sind, der schwindenden Bedeutung visueller und photographischer Verfahren Rechnung tragend, die diesen Methoden gewidmeten Kapitel gegenüber früheren Auflagen stark gekürzt worden. Dagegen sind die Kapitel „Hilfsmittel für optische Untersuchungen“, entsprechend den neueren Ergebnissen besonders auf dem Gebiete der Strahlungsempfänger und -quellen, „lichtelektrische Methoden im Sichtbaren und UV“ und „licht- und thermoelektrische Verfahren im IR“ entsprechend ihrer immer mehr zunehmenden Bedeutung und Verbreitung unter Berücksichtigung der neueren Entwicklungen nicht unbeträchtlich erweitert worden.

Man darf erwarten, dass die neue Auflage dem Buche neue Freunde zu den alten hinzugewinnen wird. Wer auch immer sich mit den hier beschriebenen Verfahren befasst, wird dieses Buch nicht missen wollen, sofern ihm an einem Verständnis für das Funktionieren seiner Geräte, ihre Grenzen, Fehler und Möglichkeiten und an einer Hilfe bei der kritischen Betrachtung der eigenen praktischen Arbeit gelegen ist.

H. BODE (Hannover)

Ionenaustauscher — Eigenschaften und Anwendungen, K. DORFNER, Walter de Gruyter und Co., Berlin, 1963, VIII + 163 S., 58 Abb., Geb. DM 28.—

Um einen Überblick über das Gebiet des Ionenaustausches zu erhalten, kann man sich kaum eine bessere Einführung als dieses Büchlein wünschen, denn trotz des relativ geringen Umfanges sind alle wesentlichen Gesichtspunkte berücksichtigt und bei aller Kürze in solcher Ausführlichkeit behandelt worden, dass der Leser wirklich zu einem Verständnis der Dinge geführt wird.

Es wird zunächst eine kurz gefasste Einführung in Geschichte, Grundbegriffe und Arbeitsverfahren der Ionenaustauscher-Methoden gegeben; dieser folgen die speziellen Kapitel über Ionenaustauschertypen, Eigenschaften von Austauschern, Ionenaustauscher als präparative Hilfsmittel, Ionenaustauscher in der Pharmazie und Medizin,

Ionenaustauscher in der analytischen Chemie und Ionenaustauscher in der Technik. Ein Namen- und Sachverzeichnis schliessen sich an.

Die Gliederung des Stoffes ist übersichtlich und konsequent durchgeführt. Dies macht dem Leser das Eindringen in den Stoff leicht und lässt ihn rasch das finden, was er sucht. Hierzu trägt auch der klare und technisch saubere Drucksatz bei. Die Darstellungsweise ist präzise und dabei leicht verständlich, die Abbildungen sind instruktiv und lassen das wesentliche sofort erkennen. Die Anwendungsbeispiele, welche zu den einzelnen Abschnitten gebracht werden, sind geschickt ausgewählt, sie lassen das prinzipielle klar werden, ohne durch zu viele Details oder zu grosse Anzahl die Übersicht zu nehmen.

Bei dem umfangreichen Material, das über Ionenaustausch vorliegt, wird man bei einem Büchlein dieses Umfanges keine vollständige Literatursammlung erwarten können; es werden aber wichtige Originalarbeiten, Zusammenfassungen und Monographien so weit zitiert, dass man den Eingang in die spezielle Literatur finden kann.

Jedem, der eine knappe aber fundierte Übersicht über dieses Gebiet zu gewinnen wünscht, kann das Buch nachdrücklich empfohlen werden.

H. BODE (Hannover)

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 487-488

Preliminary Announcement of 1964 Pittsburgh Conference

The Fifteenth Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy will be held at the *Penn-Sheraton Hotel in Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A., March 2-6, 1964*. Approximately 200 papers on all phases of analytical chemistry and spectroscopy will be presented. Symposia on the following subjects are proposed for the 1964 Conference:

1. Coblenz Society Symposium;
2. Excitation Techniques;
3. Electron Probe;
4. Analysis of Polymers;
5. Analysis of Gases in Metal including Activation Methods;
6. Far Infrared;
7. Adsorb Molecules.

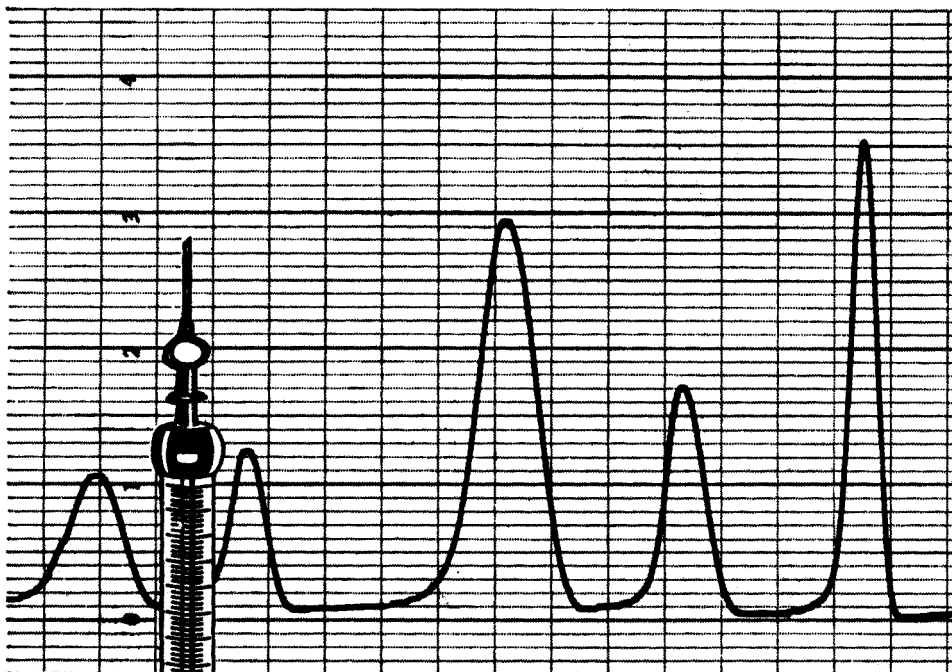
Original papers on all phases of analytical chemistry and spectroscopy are invited. A brief abstract (150 words) of each paper will be printed in the program. Three copies of this abstract, with a letter listing the names of the authors, the laboratory in which the work was done, and the current addresses of the authors, should be addressed to:

MR. RUDOLPH B. FRICIONI, Program Chairman,
The Fifteenth Pittsburgh Conference,
Allegheny Ludlum Steel Corporation,
Corporate Quality Control Laboratory,
Research Center,
Brackenridge, Pennsylvania, U.S.A.

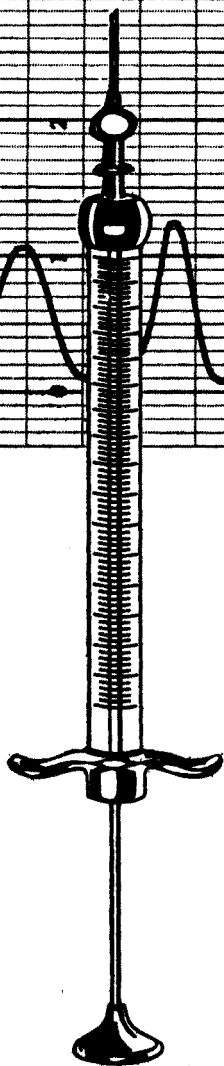
The final date for receipt of abstracts is October 15, 1963.

In addition to the program of technical papers, there will be an exhibition of the newest analytical instrumentation. More than 125 companies will display instruments, chemicals, and equipment. A complete program of activities for wives and lady attendees at the Conference is also being planned for the 1964 Pittsburgh Conference. Finally, the fifth OCEANS (Omnibus Conference on Experimental Aspects of NMR Spectroscopy) will be held at *Mellon Institute, Pittsburgh, from Thursday, February 27, thru Saturday, February 29*, the week preceding this Conference. The first day will be devoted primarily to broad-line work, the second to experimental developments of general interest and the third to high resolution techniques. For the convenience of those wishing to attend both meetings, the NMR sessions of the Pittsburgh Conference will be scheduled for Monday, March 2.

Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 488



105/1/E



Preparations *Merck* for Gas Chromatography

Solid adsorbents for gas adsorption chromatography:
Charcoal active, molecular sieve 5 Å

Inert solid carriers for gas partition chromatography:
Kieselguhr in various particle sizes.

Pure stationary phases:
Dimethylsulfoxide, dionylphthalate, diphenylformamide,
sodium carpronate, cyanoethylether of polyvalent alcohols,
polyglycols, Reoplex® 400, sebacic-bis-(2-ethylhexylester) acid,
silicone grease, silicone oil 550, squalane, tricresyl phosphate a. o.

Reference standards:
Aliphatic and alicyclic hydrocarbons from C₅, benzene,
cyclohexanol, cyclohexanone, ethyl methyl ketone, camphor a. o.

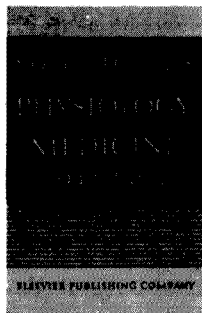
Furthermore we are supplying preparations for Column
Chromatography, Paper Chromatography and Thin Layer
Chromatography.

Please ask for special pamphlets.

E. MERCK AG



DARMSTADT



Elsevier and the Nobel Foundation

jointly announce the publication of the

NOBEL PRIZE LECTURES

CHEMISTRY · PHYSICS · PHYSIOLOGY OR MEDICINE

Each category to be contained in three volumes:
1901-1921 / 1922-1941 / 1942-1962

In the world of science, the history of research and progress in the last sixty years is largely a history of the accomplishments of the Nobel Prize winners. Annually these achievements are placed in perspective at the Nobel Prize ceremonies held each December in Stockholm.

Published for the Nobel Foundation, the collected Nobel Lectures will be issued for the first time in English, by Elsevier. The lectures will be arranged in chronological order according to subject, beginning in 1901 and continuing through 1962. Each Lecture will be preceded by the presentation address to the prizewinner and followed by his or her biography. Initially, the Nobel Prize Lectures in Chemistry, in Physics, and in Physiology or Medicine will be issued, each in three volumes, to be completed in about two years.

- ▶ **The first volumes are scheduled to appear in December 1963**
- ▶ **Special subscription terms**
- ▶ **A large descriptive brochure available upon request**



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

AMSTERDAM

LONDON

NEW YORK

New methods of analysis...

now possible with the Southern Analytical
Davis Differential Cathode Ray Polarograph

THE TECHNICAL FACTS

Current Sensitivity 10^{-9} amps f.s.
Noise level $< 2 \times 10^{-10}$ amps.
Drift $> 5 \times 10^{-9}$ amps (after 15 mins.)
Limit of Detection 5×10^{-8} M (2 elec. red.)
Voltage range 0 - 2.5v forward and reverse.

Twin Cell Facilities provide for:

- (1) Comparative Polarography.
Increased precision. Coeff. of
varn. 0.1% in many cases.
- (2) Subtractive Polarography.
Improved limits of detection,
e.g. Ni 0.012 p.p.m.
Zn 0.005 p.p.m.
- (3) Second Deriv. Polarography.
Resolution 20 mV.

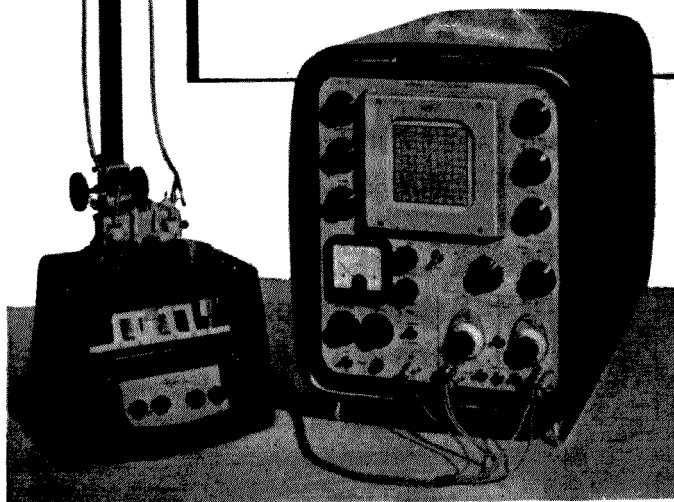
One of the latest methods made possible
by the Davis Differential C.R.P.

TRACES OF SELENIUM

Recent work in the laboratories of Southern Analytical Limited has shown that the Se^{IV} may be determined in 5N HCl at -0.25v . A limit of detection of 0.01 p.p.m. is possible, and subtractive polarography enables the blanks due to Cu etc. in the electrolyte to be cancelled.

Southern Analytical have an expanding range of instruments for the Analytical and Control Chemist, and demonstrations may be arranged at Camberley.

Please write or telephone for an appointment.



SOUTHERN ANALYTICAL LIMITED
FRIMLEY ROAD CAMBERLEY SURREY ENGLAND Tel. Camberley 3401

New Elsevier books for

SPECTROSCOPISTS

Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure

An outline of the principles

edited by MANSEL DAVIES

x + 458 pages + index 70 tables 175 illustrations 800 refs. July 1963 75s.

Physical Aids to the Organic Chemist

by M. St. C. FLETT

xii + 388 pages 38 tables 109 illustrations 430 refs. 1962 45s.

Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-red

by M. St. C. FLETT

viii + 94 pages 15 tables 181 refs. September 1963 25s.

Line Interference in Emission Spectrographic Analysis

A general emission spectrographic method, including sensitivities of analytical lines and interfering lines

by J. KROONEN and D. VADER

viii + 213 pages 1963 60s.

As a companion volume to Beynon's very successful

MASS SPECTROMETRY AND ITS APPLICATIONS TO ORGANIC CHEMISTRY

we have just published . . .

Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry

by J. H. BEYNON and A. E. WILLIAMS

with an introduction in English, German, French and Russian

xxii + 570 pages June 1963 80s.



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM LONDON NEW YORK

BORON TRIFLUORIDE METHANOL COMPLEX—for preparing methyl esters of fatty acids

For the routine analysis of fatty acids by gas chromatography their methyl esters may be prepared by boiling the sample with the complex for 2 minutes followed by a simple purification. The whole procedure requires only about 10 minutes for each sample¹. The complex is also used catalytically in determining alcoholic hydroxyl groups and aliphatic carboxylic acids².

1. Metcalfe, L. D. and Schmitz, A. A., *Anal. Chem.*, 1961, 33, 363-4.
2. Mitchell, J., Jnr., Smith, D. M. and Bryant, M. W. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 4-6.

TOLUENE-*p*-SULPHON-HYDRAZIDE—a versatile reagent for carbonyl groups

The reagent can be used for characterising, separating and determining certain sugars, which usually yield crystalline, sparingly soluble hydrazones^{1, 2}. Toluene-*p*-sulphon-hydrazones of aromatic aldehydes and ketones react with sodium in ethane-diol to yield aryl diazo-methanes, while aliphatic carbonyl compounds usually give olefins³.

1. Hough, L. and Jones, J. K. N., *J. Chem. Soc.*, 1951, 1122-6.
2. Easterby, D. G., Hough, L. and Jones, J. K. N., *J. Chem. Soc.*, 1951, 3425-8.
3. Bamford, W. R. and Stevens, T. S., *J. Chem. Soc.*, 1952, 4735-40.

NEW CAESIUM SALTS

Three more items, caesium bromate, chlorate and iodate, have been added to the list of B.D.H. caesium salts. B.D.H. have for years produced caesium salts on a large scale and welcome enquiries for laboratory or bulk quantities of both

WHAT'S NEW FROM B.D.H.?

listed and unlisted caesium compounds. A list of those available from stock may be obtained on request.

'FLASH POINTS'

A new B.D.H. publication to assist those concerned with the handling and storage of liquid chemicals gives flash points for nearly a thousand liquids, listed alphabetically and generously cross-referenced. The information available from chemical literature, where however it is widely scattered, has been supplemented by a large number of determinations carried out in the B.D.H. Laboratories at Poole on standard grade materials.

NICKEL PEROXIDE—a powerful oxidising agent

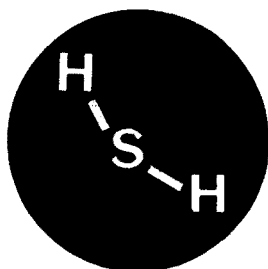
The black higher oxides of nickel, conveniently termed 'nickel peroxide', have a large surface area for a given weight. The available oxygen can be used effectively for oxidising alcohols to the corresponding carboxylic acids; in organic solvents aromatic alcohols are oxidised to the aldehydes in good yield¹. These oxidations are reported to proceed more quickly and with a smaller excess of oxidising agent than is the case when manganese dioxide is employed.

1. Nagakawa, K., Konaka, R. and Nakata, T., *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 1597-1601.



THE BRITISH DRUG HOUSES LTD.
B.D.H. LABORATORY CHEMICALS DIVISION · POOLE · ENGLAND

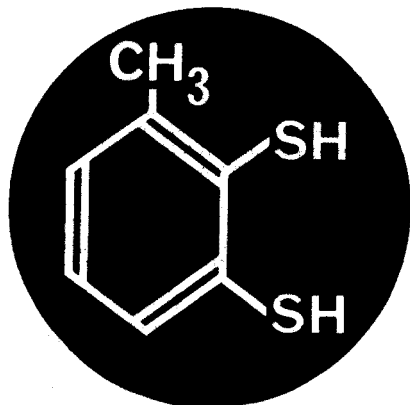
G.7



HYDROGEN SULPHIDE

is a useful reagent of wide application but inconvenient to prepare and unpleasant in use.

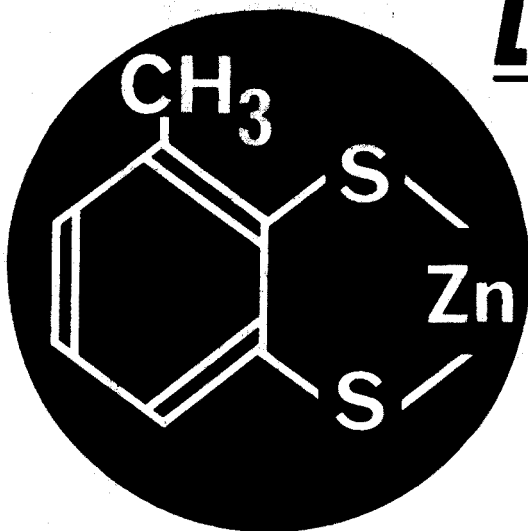
and



TOLUENE-3,4-DITHIOL

is a low-melting solid reagent of similar application giving a wide range of coloured products with metals but has a limited shelf-life

but



ZINC DITHIOL

is a stable and more pleasant solid reagent that produces toluene-3,4-dithiol *in situ* merely by the addition of acid or alkali.

Code no. 9135.3, price 1g 8/9.

H & W Monograph no. 43 "Stable Dithiol Derivatives" free on request describes methods for distinguishing *30 metals* by the formation of coloured products.



CHEMICALS

*for research,
analysis and industry*

HOPKIN & WILLIAMS LIMITED, CHADWELL HEATH, ESSEX, ENGLAND

Telephone: GOOdmayes 2436 or 0981 Branches: London, Manchester, Glasgow Agents throughout U.K. and all over the world

TAS/hw.25

CONTENTS

An investigation of the applicability of 2,2'-dianthrimide in spectrophotometry. The determination of selenium(IV) by F. J. LANGMYHR AND I. DAHL (Blindern, Norway)	377
Determination of the pyrites content of bauxites by thermal methods by F. PAULIK, S. GÁL AND L. ERDEY (Budapest, Hungary)	381
Bestimmung des Kupfers durch die bei der Fe(III)-Thiosulfatreaktion ausgeübte katalytische Wirkung mit Hilfe der Simultankomparations-Methode unter Anwendung neuer Indikatoren von J. BOGNÁR UND O. JELLINEK (Miskolc, Ungarn)	395
Bestimmung von Jodid auf Grund seiner katalytischen Wirkung mittels der Jodat-Arsenit-Reaktion von J. BOGNÁR UND S. SÁROSI (Miskolc, Ungarn)	406
Determination of semimicro amounts of tellurium by electrodeposition by J. G. LANESE AND B. JASELSKIS (Ann Arbor, Michigan, U.S.A.)	415
The composition of the complex formed in concentrated sulfuric acid between boric acid and 1,1'-dianthrimide by F. J. LANGMYHR AND R. T. ARNESEN (Blindern, Norway)	419
Spektrophotometrische Untersuchung der ternären Systeme Ruthenium(III)-Zitrat-Nitrosonaphthol von C. KONEČHÝ (Řež bei Prag, Tschechoslowakei)	423
The nucleation of sparingly soluble salts from solution by A. G. WALTON (Cleveland, Ohio, U.S.A.)	434
The use of 2,6-dichlorophenol-indophenol as indicator in iodometric titrations with ascorbic acid by G. SVEHLA, L. KOLTAI AND L. ERDEY (Budapest, Hungary)	442
The sampling of hydrogen fluoride in air with impregnated filter paper by C. HUYGEN (Utrecht, The Netherlands)	448
Über die Anwendbarkeit der Mikrotorsionswaage 1700 zur Mikrogrammanalyse von G. GORBACH (Graz, Österreich)	453
The spectrochemical determination of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy in sodium rare earth sulphates by R. A. EDGE (Rondebosch, Cape, South Africa)	460
The reactions of diphenylcarbazine and diphenylcarbazone with cations. Part IV by S. BALT AND E. VAN DALEN (Amsterdam, The Netherlands)	466
Theory of titration curves. Part I by L. MEITES AND J. A. GOLDMAN (Brooklyn, N.Y., U.S.A.)	472
<i>Short communications</i>	
The polarographic determination of gallium by G. W. LATIMER, JR. (Corpus Christi, Texas, U.S.A.)	482
Determination of pyruvic acid by oxidation with cerium(IV) perchlorate by K. K. SENGUPTA AND S. ADITYA (Calcutta, India)	483
Some theoretical considerations in analytical chemistry. Part VIII. A correction by L. MEITES AND E. BISHOP (Brooklyn, N.Y., U.S.A. and Exeter, Devon, Great Britain)	484
Book reviews	486
Announcement	488

All rights reserved

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM
Printed in The Netherlands by
NEDERLANDSE BOEKDRUK INRICHTING N.V., 'S-HERTOGENBOSCH

THE ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

- while realising that the number of journals in the field of chemistry is considerable,
- and that creation of a new one should therefore be preceded by extremely careful consideration as to its usefulness,
- while feeling that creation of a journal specially devoted to Organometallic Chemistry might be a justified service to this branch of science developing across the boundaries of the old established disciplines of organic and inorganic chemistry,
- after having solicited the opinion of a large number of leading scientists in this field which is still lacking a publication medium of its own,
- and having obtained an overwhelming majority of favourable comments towards establishing the planned journal,
- have therefore decided to publish, starting in October 1963, this new periodical under the name of

JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

This journal will publish

original papers, review articles, short communications and preliminary notes dealing with

theoretical aspects, structural chemistry, synthesis, physical and chemical properties including reaction mechanisms, and practical applications

of organo-element compounds in a sense corresponding essentially to Section 39 ("Organometallic and Organometalloidal Compounds") of Chemical Abstracts.

Editorial Board

K. A. ANDRIANOV (Moscow)
R. A. BENKESER (Lafayette, Ind.)
H. C. BROWN (Lafayette, Ind.)
T. L. BROWN (Urbana, Ill.)
L. F. DAHL (Madison, Wis.)
C. EABORN (Brighton)
H. J. EMELEUS (Cambridge)
E. O. FISCHER (Munich)
H. GILMAN (Ames, Iowa)
M. L. H. GREEN (Cambridge)

N. HAGIHARA (Osaka)
R. N. HASZELDINE (Manchester)
W. HÜBEL (Brussels)
F. JELLINEK (Groningen)
M. F. LAPPERT (Manchester)
M. LESBRE (Toulouse)
R. MARTIN (Brussels)
G. NATTA (Milan)
C. D. NENITZESCU (Bucharest)
H. NORMANT (Paris)

R. OKAWARA (Osaka)
L. ORGEL (Cambridge)
P. L. PAUSON (Glasgow)
E. G. ROCHOW (Cambridge, Mass.)
M. SCHMIDT (Marburg)
D. SEYFERTH (Cambridge, Mass.)
G. J. M. VAN DER KERK (Utrecht)
G. WITTIG (Heidelberg)
H. H. ZEISS (Zürich)

Regional Editors, to whom manuscripts should preferably be submitted

Prof. K. A. ANDRIANOV, U.S.S.R. Academy of Sciences, Institute of Elemento-Organic Compounds, 1e Akademicheskij Prospekt 14, Moscou B-17 GSP

Prof. C. EABORN, Department of Chemistry, University of Sussex, Brighton, England

Prof. Dr. E. O. FISCHER, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstrasse 1, München, Deutschland

Prof. H. NORMANT, Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse Organique, 1 Rue Victor-Cousin, Paris Ve, France

Prof. D. SEYFERTH, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Mass., U.S.A.

Publication: six issues per volume of approx. 500 pages

Subscriptions: £ 5.7.6. or \$15.00 or Dfl. 54.00 per volume (post free)

Subscription-orders and requests for further details should be addressed to Elsevier Publishing Company, P.O. Box 211, Amsterdam-C, The Netherlands



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

AMSTERDAM

LONDON

NEW YORK