

An International Journal of Analytical Chemistry

Ταλαντα

talanta



**PERGAMON PRESS**

OXFORD • LONDON • NEW YORK • PARIS

1970

VOLUME 17, NO. 11

NOVEMBER

# Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry

**Editors**

J. J. Katz *Argonne National Laboratory Illinois USA*  
 A. G. Maddock *University Chemical Laboratory Cambridge England*  
 C. B. Amphlett *Atomic Energy Research Establishment Didcot England*  
 J. H. van Santen *Philips Research Laboratories Eindhoven The Netherlands*

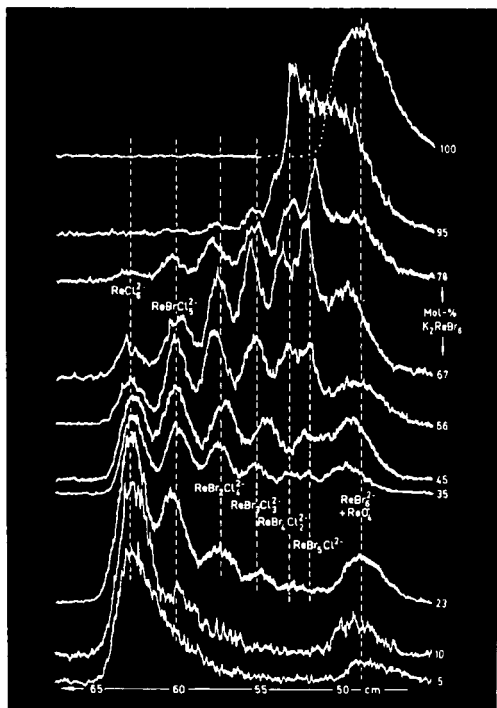
**Published Monthly**

The Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry provides an international medium for communication in the broad areas of inorganic and nuclear chemistry, including synthetic and structural inorganic chemistry, co-ordination chemistry, kinetics and mechanisms of inorganic reactions, nuclear properties and reactions.

This monthly journal publishes original research papers, both experimental and theoretical in the inorganic field. Emphasis is primarily on such topics as new compounds and reactions, structures, solution complexes, reaction mechanisms, preparation and application of stable and radioactive isotopes, including the fission products and the actinide elements.

**A selection of papers from Volume 31 Issue 8**

- A. C. RUTENBERG and J. S. DRURY Chemical fractionation of uranium isotopes
  - V. V. SAVANT and C. C. PATEL Diphenyl sulphoxide complexes of some oxocations
  - E. E. FLAGG and D. L. SCHMIDT Some fluoroalanes and related intermediates
  - JUDITH KITCHENS and J. L. BEAR A study of some rhodium (II) acetate adducts
  - K. H. KHOO and J. D. MURRAY Saturated salt solutions—II. Ion pair formation between thallium (I) and nitrate in the presence of bromate and alkali metal ions
- Please write for free inspection copies of these two journals together with a cumulative index



Manuscripts are accepted in English, French or German. Short communications are published on the basis of originality, interest and timeliness. All papers should be directed to a chemical audience, and chemical aspects and principles should be emphasised.

A companion to this journal is *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, with Joseph J. Katz as the editor-in-chief. This journal provides a medium for the very prompt communication of papers in the same areas of inorganic and nuclear chemistry.



**Pergamon Press**

OXFORD · NEW YORK · LONDON · PARIS · SYDNEY



# chemistry

The list of all Pergamon journals relating to this subject is available from

Department ED  
Pergamon Press Limited  
Headington Hill Hall  
Oxford OX3 0BW  
England

## International Symposium on Analytical Chemistry

International Union of Pure and  
Applied Chemistry

Contents: Analytical Methods for the study of Air Pollutions. Analytical Applications of Stripping Processes in Voltammetry. The Analytical Chemistry of Mixed Ligand Complexes. The Present Status of Organic Elemental Microanalysis. Forensic Science and the Analyst.

0 408 70099 8 100 pages illustrated 1970  
50s(£2.50)

Available from leading booksellers or



**The Butterworth Group**  
88 Kingsway London WC2B 6AB

### University of Salford DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND APPLIED CHEMISTRY

A symposium on "Inorganic Aspects of Chromatography" is to be held at the University of Salford on 29 and 30 March 1971.

Plenary lectures are to be given by

Dr C S G Phillips (University of Oxford)  
Dr G Nickless (University of Bristol)  
Dr R Paterson (University of Glasgow)  
Dr R Stock (Nottingham Regional College of  
Technology)  
and Mr A Iveson (UKAEA Capenhurst)

Short original papers are invited for presentation at the above meeting. Titles and short abstracts of proposed contributions should be forwarded before 15 January 1971 to the Symposium Secretaries, Mr W E Sharples and Mr J A Noble, Department of Chemistry and Applied Chemistry, University of Salford, Salford M5 4WT, Lancashire.

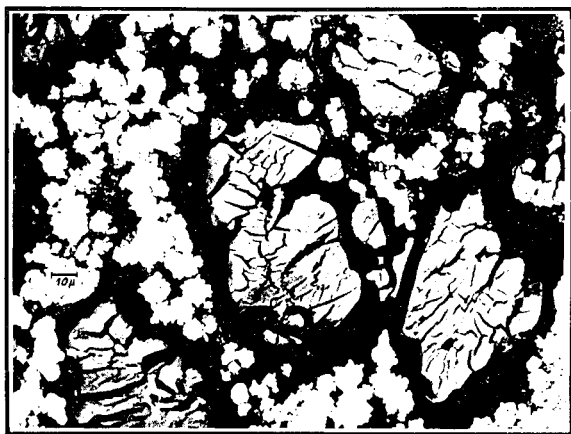
Other information can be obtained from the Administrative Assistant (Short Courses), Room 111 The University of Salford, Salford M5 4WT.  
Please quote reference E/5.

หนังสือพิมพ์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

# ELECTROCHIMICA *Acta*

Editor-in-Chief: DR T P HOAR, Cambridge

Electrochimica Acta is published by Pergamon Press Ltd under the auspices of the International Committee for Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (CITCE).



Microphotograph of a DSK working layer.

This is an international journal of pure and applied electrochemistry, publishing papers on every aspect of this subject. More than two hundred papers are presented each year, either in the form of original reports or as serious, critical reviews. Electrochimica Acta thus provides a comprehensive up-to-date coverage of current activity throughout the rapidly expanding field of electrochemistry.

**The following papers appear in Volume 14 Number 10 of Electrochimica Acta:**

H B URBACH and R J BOWEN:

Behaviour of the oxygen-peroxide couple on platinum

I FRIED and E SHAMIR:

A unified mathematical treatment of diffusion-controlled voltammetric processes

A WINSEL:

Flow rate and pressure drop of gas mixtures and electrolyte in gas-diffusion electrodes

C WAGNER:

Current yield during electrolysis of metal salt solutions with cations in different valency states

R D COWLING and A C RIDDIFORD:

The anodic behaviour of cobalt in alkaline solutions

T IWASITA and M C GIORDANO:

Kinetics of the bromine-tribromide-bromide redox processes on platinum electrodes in acetonitrile solutions

**Published monthly**

**Please write now for full details of subscription rates, a free inspection copy and information on other related Pergamon publications.**



## Pergamon Press

OXFORD · NEW YORK · LONDON · PARIS · SYDNEY



# Talanta

An International Journal of Analytical Chemistry



The illustration of a Greek balance from one of the Hope Vases is reproduced here by kind permission of Cambridge University Press

---

## Editor-in-Chief

DR. R. A. CHALMERS, Department of Chemistry, University of Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland

## Assistant Editors

DR. D. BETTERIDGE, University College, Swansea, Wales

DR. J. R. MAJER, University of Birmingham, England

DR. I. L. MARR, University of Aberdeen, Scotland

## Regional Editors

PROFESSOR I. P. ALIMARIN, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, U.S.S.R. Academy of Sciences, Vorobievskoe Shosse 47a, Moscow V-334, U.S.S.R.

PROFESSOR E. BLASIUS, Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken 15, Bundesrepublik Deutschland

MR. H. J. FRANCIS, JR., Pennwalt Corporation, 900 First Avenue, King of Prussia, Pennsylvania 19406, U.S.A.

PROFESSOR J. S. FRITZ, Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa 50010, U.S.A.

DR. M. PESEZ, Roussel-Uclaf, 102 et 111 route de Noisy, Romainville (Seine), France

DR. R. PŘIBIL, Laboratory of Analytical Chemistry, Polarographic Institute of J. Heyrovský, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 1, Jiřská 16, Czechoslovakia

## Consulting Editors

DR. M. WILLIAMS, Oxford, England

PROFESSOR C. L. WILSON, Belfast, N. Ireland

## Editorial Board

*Chairman:* PROFESSOR R. BELCHER, *representing Advisory Board*

DR. R. A. CHALMERS, *Editor-in-Chief*

DR. M. WILLIAMS, *Consulting Editor*

PROFESSOR C. L. WILSON, *Consulting Editor*

DR. D. BETTERIDGE, *Assistant Editor*

DR. J. R. MAJER, *Assistant Editor*

MR. H. J. FRANCIS, JR., *representing Regional Editors*

MR. G. F. RICHARDS, *Director, Pergamon Press Ltd.*

---

## Annual Subscription Rates (including postage)

Published monthly—1 volume per annum

\$10 (£3.10).—For *bona fide* students, who place their orders with the publisher together with a note from their professor or tutor certifying their status

Private individuals whose departmental libraries subscribe, may obtain this Journal for their personal use at the reduced rate of \$15 (£5.5.) per annum

\$90 (£36).—For libraries, government laboratories, research establishments, manufacturing houses and other multiple-reader institutions

Payments must be made in advance

Back numbers are available—write for Back Issues Price List

## Publishing Offices

*American Continent:* Pergamon Press Inc., Maxwell House, Fairview Park, Elmsford, New York 10523, U.S.A.

*Rest of the World:* Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England

## Advisory Board

*Chairman:* PROFESSOR R.BELCHER, University of Birmingham, England  
PROFESSOR G.ACKERMANN, School of Mines, Freiberg, German Democratic Republic  
DR.D.M.W.ANDERSON, University of Edinburgh, Scotland  
PROFESSOR F.E.BEAMISH, University of Toronto, Ontario, Canada  
PROFESSOR E.CERRAI, C.I.S.E., Milan, Italy  
MR.M.L.DIMBAT, Shell Development Company, Emeryville, U.S.A.  
PROFESSOR FRITZ FEIGL, Ministry of Agriculture, Rio de Janeiro, Brazil  
PROFESSOR H.FLASCHKA, Georgia Institute of Technology, Atlanta, U.S.A.  
MR.J.K.FOREMAN, Laboratory of the Government Chemist, London, England  
PROFESSOR H.FREISER, University of Arizona, Tucson, U.S.A.  
PROFESSOR T.FUJINAGA, University of Kyoto, Japan  
PROFESSOR G.GOTTSCHALK, Technical University, Berlin, German Federal Republic  
MR.S.GREENFIELD, Albright & Wilson (Mfg.) Ltd., Birmingham, England  
DR.T.P.HADJHOANNOU, University of Athens, Greece  
PROFESSOR K.J.KARRMAN, University of Lund, Sweden  
DR.D.H.KLEIN, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California, U.S.A.  
DR.R.LEVY, C.N.R.S., Paris, France  
PROFESSOR H.MALISSA, Technical University, Vienna, Austria  
PROFESSOR L.MEITES, Clarkson College of Technology, Potsdam, New York, U.S.A.  
DR.L.C.PASZTOR, Jones & Laughlin Steel Corporation, Pittsburg, Pennsylvania, U.S.A.  
PROFESSOR W.F.PICKERING, University of Newcastle, New South Wales, Australia  
PROFESSOR G.A.RECHNITZ, State University of New York, Buffalo, U.S.A.  
DR.JAMES E.REIN, Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico, U.S.A.  
DR.E.SAWICKI, Taft Sanitary Engineering Centre, Cincinnati, U.S.A.  
DR.R.E.SIEVERS, Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, Ohio, U.S.A.  
PROFESSOR W.SIMON, Eidg. Technische Hochschule, Zürich, Switzerland  
DR.A.A.SMALES, A.E.R.E., Harwell, England  
PROFESSOR G.FREDERICK SMITH, University of Illinois, Urbana, U.S.A.  
PROFESSOR E.STAHL, University of Saarland, Saarbrücken, German Federal Republic  
DR. G.SVEHLA, Queen's University, Belfast, Northern Ireland  
DR.G.TÖLG, Max Planck Institute, Stuttgart, Germany  
DR.E.WÄNNINEN, Åbo Academy, Finland  
PROFESSOR T.S.WEST, Imperial College, University of London, England  
DR.YU.A.ZOLOTOV, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, U.S.S.R.

---

## Aims and Scope

Established as a medium for the rapid publication of papers dealing with all aspects of analytical chemistry, *Talanta* is the natural vehicle for the international communication of progress in this field. As an international journal, its papers are expected to be of a very high standard and to make definite contributions to the subject: they must be new publications. Papers may be written in English, French, or German; all papers have abstracts in these three languages and also in Russian. Special importance is attached to work dealing with the principles of analytical chemistry in which experimental material is critically evaluated, and to similar fundamental studies. Reviews in rapidly expanding fields or of hitherto widely scattered material are considered for publication, but should be critical. Original papers, short communications and reviews are refereed in the normal manner. Preliminary communications are refereed urgently and accorded priority in publication. Correspondence of interest to analytical chemistry is welcomed by the Editor-in-Chief, at whose discretion it is published. A new feature is Annotations, which are critical commentaries on some aspect of analytical chemistry and deal with topics such as sources of error, or the scope and limitations of methods and techniques; these commentaries are refereed.

---

## Allied Journals

Other Pergamon Journals which are of interest to readers of *Talanta*:

<i>Annals of Occupational Hygiene</i>	<i>Petroleum Chemistry</i>
<i>Applied Radiation and Isotopes</i>	<i>Photochemistry and Photobiology</i>
<i>Atmospheric Environment</i>	<i>Physics and Chemistry of Solids</i>
<i>Carbon</i>	<i>Phytochemistry</i>
<i>Chemical Engineering Science</i>	<i>Polymer Science USSR</i>
<i>Corrosion Science</i>	<i>Society of Cosmetic Chemists Journal</i>
<i>Electrochimica Acta</i>	<i>Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy</i>
<i>European Polymer Journal</i>	<i>Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy</i>
<i>Food and Cosmetics Toxicology</i>	<i>Tetrahedron</i>
<i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>	<i>Tetrahedron Letters</i>
<i>Inorganic and Nuclear Chemistry</i>	<i>Water Research</i>
<i>Inorganic and Nuclear Chemistry Letters</i>	
<i>Materials Research Bulletin</i>	

Each journal has an individual Information and Index Leaflet giving full details. Write now for any of these leaflets which interest you.

## PRESENT-DAY THEORY AND PRACTICE OF THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF NON-AQUEOUS SOLUTIONS\*

A. P. KRESHKOV

D.I. Mendeleev Moscow Institute of Chemical Technology, U.S.S.R.

(Received 2 October 1969. Accepted 22 December 1969)

**Summary**—The important factors which affect the use of non-aqueous solvents in analysis are critically discussed and guiding principles are established.

AT THE present time, the analytical chemistry of non-aqueous solutions is gaining more significance because of the rapid development of the petrochemical industries. There is an ever-growing number of papers and monographs published in various countries on the problems of the theory and practice of the analytical and physical chemistry of non-aqueous solutions.<sup>1-16</sup>

The successful applications of the methods of titration made possible by the development of the theory of the analytical chemistry of non-aqueous solutions can result in the successful differential titration of multi-component mixtures (Fig. 1). The theory today is developed to such an extent that it is possible with a reasonable degree of certainty to predict the behaviour of a substance dissolved in a given solvent, to explain theoretically the processes involved in the titration of different solutes, to predetermine the choice of solvent and titrant for a specific titration, and to make corresponding quantitative calculations, *etc.*

### *Influence of the nature of the solvent on the process of acid-base titration*

The nature of the solvent has a considerable effect on the process of titration of acids and bases dissolved in it.

Two different competitive neutralization reactions are involved in the titration of weak base, B, with an acid that is strong in the solvent medium used. The initial (side) reaction is the interaction between the strong acid ( $H^+An^-$ ) and the solvent molecules, MH:

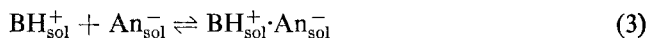


where the subscript sol means that the species is solvated.

The subsequent (principal) reaction is the neutralization of the base being determined:



The formation of ion-pairs is observed in solvents with low dielectric constant:



The relative importance of reactions (1) and (2) depends upon the basicity of the solvent and the strength of the base titrated.

\* Plenary lecture at Romanian Conference on Analytical Chemistry, Mamaia, September, 1969.

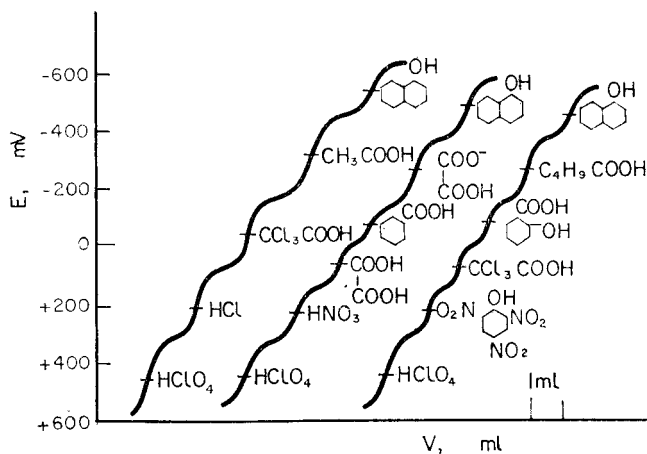


FIG. 1.—Potentiometric titration curves of multi-component mixtures of acids (0.1*N*) in ethyl methyl ketone medium with benzene–methanol solution of  $(C_2H_5)_4NOH$ .

The weaker the base titrated (determined) and the more the given solvent displays its basic (protophilic) character with respect to a standard acid solution, the lower is the extent of the principal reaction (2) of neutralization of the weak base because of the influence of the competitive reaction (1).

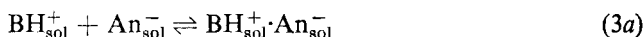
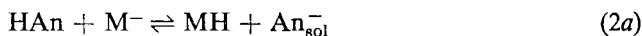
In other words, if the solvent is not properly chosen, the principal reaction is not quantitative. For example, aromatic amines displaying weak basic properties cannot be titrated quantitatively with strong acid in aqueous solution, liquid ammonia, ethylenediamine and other solvents of protophilic character.

In solvents which are distinguished by having weaker basic properties than water, for example aprotic (chloroform), protogenic (acetic acid) or amphiprotic (ethyl methyl ketone) solvents, or mixtures of aprotic with protogenic or amphiprotic solvents, the principal reaction (2) will be quantitative, and the side-reaction (1) negligible.

Similarly, two competitive neutralization reactions take place during the titration of weak acid ( $HAn$ ) with strong base,  $B$ , in the given solvent  $MH$ . The initial (side) reaction is the action of the base and the solvent



and the subsequent (principal) reaction is the neutralization of the acid titrated,  $HAn$ :



The weaker the acid titrated (determined) and the more the given solvent displays its acidic (protogenic) character with respect to a standard base solution, the lower is the extent of the principal reaction (2a) of neutralization of the weak acid, because of the influence of the competitive reaction (1a).

Again, if the solvent is not selected properly, the principal reaction is not a quantitative one. For example, those weak acids with  $pK \geq 10$  in aqueous medium cannot be titrated quantitatively in aqueous solution, acetic acid, liquid hydrogen fluoride and other protogenic solvents. If the solvents are weaker acids than water, for example



aprotic (benzene), or protophilic (ethylenediamine) solvents, or mixtures of aprotic with protophilic or amphiprotic solvents are used, than the principal reaction (2a) will be quantitative, and the side-reaction (1a) will be negligible. Because of this, many weak acids or bases, which cannot be titrated in aqueous media, may be successfully titrated in a corresponding non-aqueous solution or in a mixture of solvents.

An important conclusion is that aprotic solvents, characterized by high values of  $pK_s$ , have a rather useful effect in the titration of weak bases and weak acids, which cannot be titrated in aqueous media.  $K_s$  is the ionic product for the solvent.

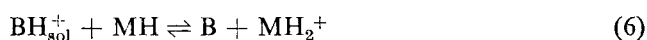
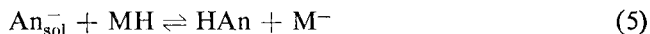
The addition of aprotic solvents to a protolytic solvent results in a change in the dielectric constant of the medium, and in the weakening of the acidic (or basic) properties of the protolytic solvent, with consequently a marked effect on the conditions of the acid-base equilibrium process as well as reduction of the ionic product for the medium.

These conclusions as to the influence of the solvent on the properties of the solute and the effect on the titration processes are the most important ones for the selection of solvent for each specific titration of individual acids, bases and other substances displaying acid-base properties in the solvent medium chosen.

Another factor which limits the usefulness of a solvent is solvolysis, caused by interaction between the ions of the solvent and the neutralization products. It is accompanied by a sharp change of pH of the medium, which is characteristic for the neutralization point of the given system:

$$pH_{\text{neutr}} = -\log \sqrt{K_s} \quad (4)$$

Solvolysis reactions are:



where  $BH_{\text{sol}}^+$  is the neutralization product of the base determined, in protonated and solvated condition (for example, salt cation) and  $An_{\text{sol}}^-$  is the neutralization product of the acid determined, in deprotonated and solvated condition (for example, salt anion).

Therefore the choice of solvent for the titration of individual compounds and especially of multicomponent mixtures, must take into account, as far as possible, solvolysis as well as the side-reactions.

In other words, each solvent, including water, is acceptable for the titration of only those electrolytes which are distinguished by having  $pK_a$  or  $pK_b$  within the limits of the scale of acidity defined by the autoprotolysis value (the ionic product) of the solvent,  $pK_s$ .

#### *Differentiating effect of the solvent*

We have earlier considered the theoretical basis of non-aqueous titration and have shown that the properties of the solute depend markedly on the properties of the solvent, which influence the strength of acids, bases and salts and which have a differentiating effect on them, accounted for by complex interaction of the electrolytes with the solvent molecules and ions.<sup>14</sup>

This shows the inadequacy of the Brönsted-Lowry-Bjerrum theory of acid-base interaction which by admitting only proton-donor and proton-acceptor interaction of

acids and bases does not explain the differentiating effect of solvents on acids and bases.

The following equation may characterize the variations of the properties of dissolved electrolytes under the influences of the solvent:

$$K_{\text{overall}} = K_d \exp \left\{ \frac{\sum A_x - A_{\text{mol}}}{RT} \right\} \quad (7)$$

where  $K_{\text{overall}}$  is the dissociation constant, determined by the usual methods which express the ratio of the activity product of the free ions to the total activity of non-dissociated electrolyte,  $K_d$  is the intrinsic acidity constant of the acid,  $K_a$ , or intrinsic basicity of the base,  $K_b$ , determined by the affinity of the ions of the dissociated substance in a vacuum (*i.e.*, of anion for proton),  $A_x$  and  $A_{\text{mol}}$  respectively are the total solution energies of the ions and molecules present.

Therefore it would not be an exaggeration to state that one of the most important elements of the theory of the analytical chemistry of non-aqueous solutions is the problem of the differentiating effect of the solvent.

According to Walden,<sup>17-20</sup> who has studied the phenomenon of anomalous conductivity of solutions of electrolytes, noted by Kablukov, the levelling solvents are those in which the salts are almost completely dissociated into ions or at any rate approximately to the same degree. The differentiating solvents are those in which salts differ sharply in their conductivity coefficient  $\lambda/\lambda_0 = \alpha$ , determined by the dielectric penetrability as well as by the nature of the solvent. The concepts of levelling and differentiating solvents have more recently undergone some changes. For instance Walden's classification of solvents has also been applied to their effect on acids and bases.

However, it should be noted that until recently the concepts of levelling and differentiating solvents were not clear.

According to Hantzsch,<sup>21</sup> all solvents distinguished by their basic character and in which a complete conversion of acids into onium salts (*e.g.*,  $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ ) takes place as a result of chemical interaction, are referred to as levelling solvents.

The stronger the basic properties of the solvent, the greater the number of acids it affects as a levelling solvent. The differentiating solvents are those which are characterized by weak basicity, and have no strong effect on the individual properties of the acids.

According to Izmailov<sup>1</sup> the group of levelling solvents includes those in which acids and bases of different nature do not change their strength as compared with water. The differentiating solvents include those in which acids and bases of different nature change their strength.

Parker<sup>22</sup> adopted the capability of solvents to solvate anions as the basis for the distinction between levelling and differentiating solvents.

The concepts of differentiating and levelling solvents, as they affect the relative strength of the electrolyte, besides being insufficiently clear and sometimes even contradictory, are often confused with the classification of solvents according to their proton-donor and proton-acceptor properties.

This is done, for example, by some authors<sup>5</sup> who confuse these notions and divide all the solvents used in non-aqueous titrations into the following groups: aprotic.

inert, differentiating, protogenic, protophylic and solvent mixtures. Concepts of this sort confuse the issue.

A considerable contribution to the theory of non-aqueous solutions, and in particular the concept of differentiating properties of solvents, has been made by the Soviet scientists Izmailov,<sup>1</sup> Shkodin,<sup>23-25</sup> Aleksandrov<sup>26</sup> and others.

Many experimental studies have established that each solvent possesses to a certain extent differentiating properties, with the difference being one of degree rather than of kind.

Therefore the subdivision of solvents into the two groups of solvents—levelling and differentiating—is in principle incorrect. In our opinion such a subdivision is purely conditional and relative, since the same solvent may have a levelling or a differentiating effect on certain groups of electrolytes, depending on a number of factors.

Even water, which in the opinion of many scientists is a levelling solvent, has a differentiating effect on acids which differ in  $pK$  by 4 units or more. We may define a titration constant  $K_T^a$  equal to the ratio of the dissociation constants of a pair of acids (or bases) in a given solvent. If  $K_T^a$  is  $\gg 1$  there is a differentiating effect

$$K_T^a = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}; K_T^b = \frac{K_{b_1}}{K_{b_2}}. \quad (8)$$

That is why we consider it more reasonable and correct to speak about the differentiating or levelling effect of the solvents on specific electrolytes, without attempting to subdivide them into two groups.

Then the levelling and the differentiating effects of solvents should be seen as two sides of the same phenomenon. In the light of these concepts the levelling solvents may be characterized as possessing minor, or minimal, differentiating effect on certain electrolytes, which display various degrees of acid-base character in these media.

The levelling effect of the solvents expresses the fact that the substances dissolved in them are dissociated into ions to the same extent and thus display practically the same acid-base properties under the influence of the solvent.

The differentiating effect is shown by the electrolytes being dissociated to varying degrees in the solvent, as determined by their own acidity and basicity. Therefore they act under the influence of the solvent as acids and bases of different strength, which results in an increase of  $K_T^a$ , permitting the successive titration of members of mixtures of electrolytes of this type. The differentiating effect depends on a number of factors, among which are the following:

1. The value of the autoprotolysis constant (ionic product) of the solvent ( $K_s$ ).
2. The length and position of the absolute range of acidity of the solvent, which are defined by the value of the autoprotolysis constant ( $pK_s$ ) and the corresponding acid-base properties of the solvent.
3. The length and position of the relative scale of acidity of the solvent, which, with a certain (non-absolute) degree of accuracy and precision define the differentiating properties of the solvent.
4. Solvation capability of the solvent.
5. Possibility of formation of hydrogen bonds, and their stability.
6. Capability of the molecules and ions of the solvent and the solute to form ion-association or other complexes.
7. Dielectric constant of the solvent.

## 8. Dipole moment of the solvent.

All these factors are interrelated and interdependent.

*Characterization of the differentiating effect of the solvent by the half-neutralization potentials*

The value of the potential at half-neutralization is defined by  $pK_a$  of the acid titrated because the ratio of the concentrations of free acid and of the salt is unity, and

$$[H_{sol}^+] = K_a \cdot \frac{C_{HAn}}{C_{An}} \approx K_a \quad (9)$$

A similar consideration applies to a weak base.

That is why the determination of relative acidity or basicity by means of the half-neutralization potential may serve practically as a criterion of the influence of the given solvent on the strength of acids or bases. This method has been applied by many scientists, *e.g.*, Fritz, Hall, Streuli, Chatten, Miron, Crabb, Jasinski, Pietrzyk, Georgievski.<sup>27-36</sup> An important contribution has been made by van der Heijde and Dahmen,<sup>37,37a</sup> who published a series of tables of the solvent-titrant systems recommended by them as suitable for the titration of various acids and bases. Measurements of the relative scale of acidity of many non-aqueous solvents which are used as media for the differentiation of acid or base mixtures have also been made in our laboratory.

The relative scale of acidity,  $E_s$ , of the specific solvent is expressed as a number of millivolts, calculated by subtraction of the half-neutralization potential,  $E_{\frac{1}{2}KtOH}$ , of a strong base (*e.g.*, tetraethylammonium hydroxide), from the half-neutralization potential,  $E_{\frac{1}{2}HAn}$ , of a strong acid (*e.g.*, perchloric acid):

$$E_s = E_{\frac{1}{2}HAn} - E_{\frac{1}{2}KtOH} \quad (10)$$

Analytical chemists are able to judge the acid-base functions of electrolytes by the length and position of the relative scale of acidity (Fig. 2). They are also able to choose the solvent or mixture of solvents to be used for titration of multicomponent mixtures electrolytes displaying acidic or basic character (Fig. 3).

For example, for many of the solvents studied, the quantity  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  characterizes the relative value of the half-neutralization potential of the electrolyte examined and is calculated as the difference between the half-neutralization potentials of this electrolyte,  $E_{\frac{1}{2}x}$ , and of a standard electrolyte,  $E_{\frac{1}{2}st}$ ,

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = E_{\frac{1}{2}x} - E_{\frac{1}{2}st} \quad (11)$$

and is usually linearly related to  $pK_a$  or  $pK_b$  for the electrolyte in aqueous medium (Fig. 4). The differentiating effect of the non-aqueous solution may be judged from the slope of the curve; the greater the slope, the greater the effect.

For instance, plots of  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  vs.  $pK_b(H_2O)$  for amines in isopropanol, acetic acid and acetonitrile give slopes of 42, 59 and 100 mV/pK respectively, showing that acetonitrile differentiates amines better than the other two non-aqueous solvents do, as is found in practice. Successive titration of butylamine and pyridine in mixtures is possible in acetonitrile, but not in isopropanol or glacial acetic acid.

It should be noted, however, that since the half-neutralization potentials are approximate and may vary within wide limits depending on the titration conditions, their use for judgement of the differentiating effect of solvents is also of somewhat approximate character. This is due to several causes.

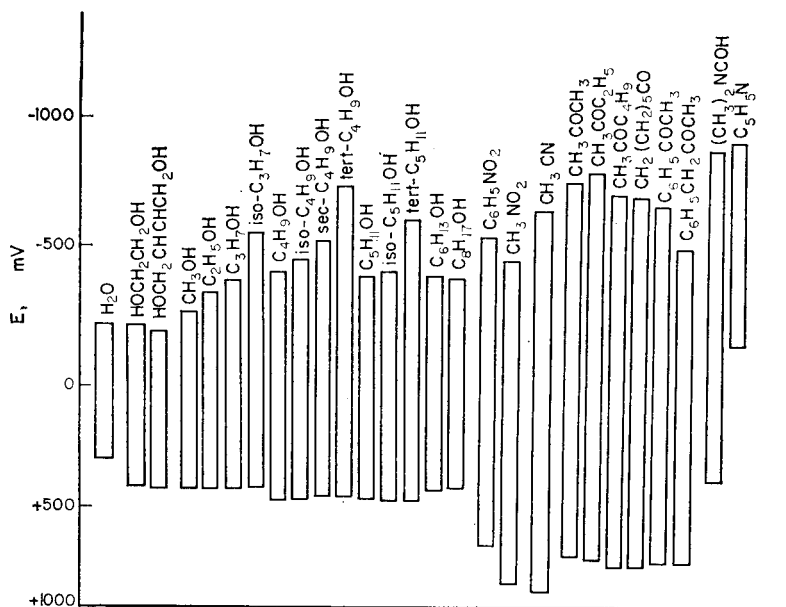


FIG. 2.—Relative scale of acidity of some non-aqueous solvents.

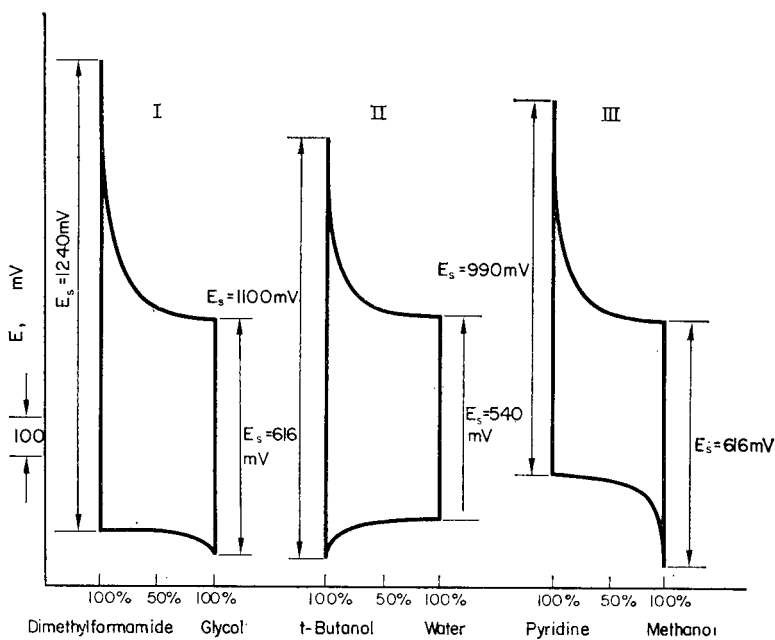


FIG. 3.—The change of relative acidity scale of mixed solvents.

- I—Dimethylformamide + glycol
- II—t-Butanol + water
- III—Pyridine + methanol

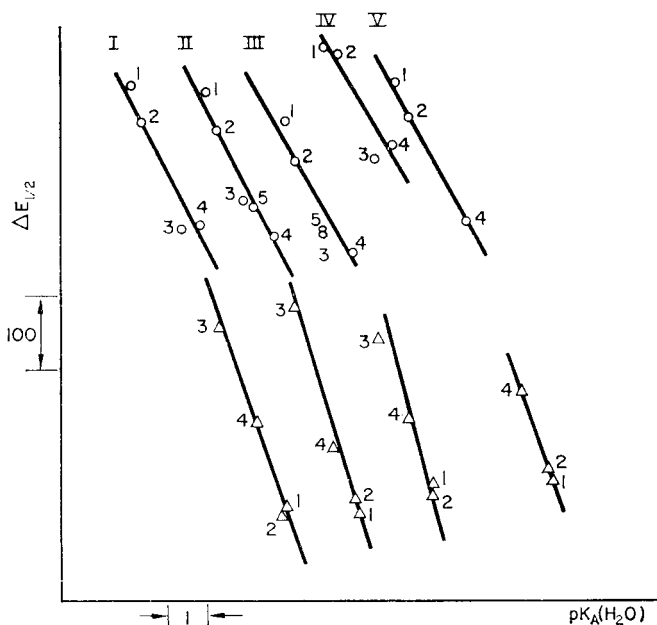


FIG. 4.—The dependence of  $E_{1/2}$  values of dicarboxylic acids on the corresponding  $pK_a$  values in some non-aqueous solvents.

I—methanol; II—*n*-butanol; III—*n*-propanol; IV—acetone; V—acetone + water (9:1).

1—maleic acid; 2—citraconic acid; 3—fumaric acid;

4—itaconic acid; 5—mesaconic acid.

○—first dissociation step; Δ—second dissociation step.

1. The acidity scale of the given solvent, determined as the difference  $E_S = E_{\frac{1}{2}\text{HAn}} - E_{\frac{1}{2}\text{KtOH}}$ , is a relative scale, which differs from the absolute scale determined by the value of the autoprotolysis constant  $pK_S$ .

2. The value of  $E_S$  depends on the degree of electrolytic dissociation of acid (or base), the constant for which ( $pK_a$  or  $pK_b$ ) in the given solvent may greatly differ from the  $pK_a$  measured for the weak acid (or  $pK_b$  for a weak base) mixed with an equal concentration of its salt in a buffer solution.

3. Experimental determination of  $E_S$  is inevitably conducted in a mixed solvent medium, since quite apart from any solvent mixture chosen there will be solvent formed in the process of neutralization (*e.g.*, water), of which even insignificant amounts may strongly affect the titration process.

4. Theoretically, various factors greatly influence the value of the relative scale (concentration, temperature, formation of insoluble reaction products, complex-formation, oxidation-reduction, *etc.*).

5. In the process of titration of individual substances new phenomena may occur (depending on the complexity of the neutralization reactions) such as formation of new types of bonds, more than one possible product of interaction, and suppression or intensification of dissociation.

6. The solvent used for the preparation of standard titrants may not be best suited for a particular titration. For example, the standard solutions of quaternary ammonium hydroxides are usually prepared in an alcohol-benzene mixture, because in many other solvents these hydroxides are insoluble, but the alcohols themselves have various

acid-base characteristics, which affect the process of titration of acids and bases. Similarly standard solutions of perchloric acid are, as a rule, made up in acetic acid and then acetic anhydride is added to remove the free water. In many other solvents perchloric acid is not soluble enough. In cases such as these there is inevitably an error in the determination of the relative scale of acidity of the individual and mixed solvents, since the addition or formation of further solvents (which have their own scales of acidity) during the titration results in a marked change in the basic or acidic limits of the solvent studied.

Hence the evaluation of the differentiating effect of the solvent by means of half-neutralization potentials is only approximate and of practical significance.

The precise criteria of the differentiating effect are the autoprotolysis constant  $K_S$  and the absolute scale of acidity, based on  $pK_S$ .

#### *Estimation of the differentiating effect from autoprotolysis constants*

The majority of the solvents are capable of self-ionization, which may be represented as



The autoprotolysis constant may be represented as the product of the product of the equilibrium concentrations of solvated lyonium and lyate ions:

$$K_S = [MH_2^+][M_{sol}^-].$$

The  $K_S$  value may serve for the estimation of the differentiating effect of the solvent on specific electrolytes. It enables us to estimate the titration constant,  $K_T$ , which expresses the ratio of constants determining the feasibility of a titration:

$$K_T = \frac{K_S}{K_{HAa}} ; \quad K_T = \frac{K_S}{K_{KtOH}} \quad (13)$$

For example, in acetone thiodicarbonic acids can be titrated differentially if  $pK_T > 9.5$  but not if  $pK_T < 9.5$ . Further,  $pK_S$  gives a notion of the length of the absolute scale of acidity of solvent.  $K_S$  is a function of a number of parameters, such as the intrinsic constants of the conjugate acid ( $K_a$ ) or base ( $K_b$ ) of the solvent, its dielectric constant,  $\epsilon$ , polarity of its molecules  $E_T$ , etc.

The more strongly is the solvate ionized, the greater is the value of the autoprotolysis constant, the higher is the solvating capacity, and hence the greater the dissociation of electrolytes dissolved in it. This means that the higher the value of autoprotolysis constant, the weaker is the differentiating effect.

The similar dependence of the differentiating effect of the solvent on  $K_S$  may be traced to the value of the autoprotolysis constant  $pK_S$ , determining the length of the solvent acidity scale. The length of this relative acidity scale  $E_S$  is defined by the values of the basic ( $E_a$ ) and acidic ( $E_b$ ) limits of solvent.

We have established<sup>38</sup> a linear dependence of  $pK_S$  on  $E_S$ , expressed by  $pK_S = 0.0303E_S - 3.59$ , which has served for the calculation of  $pK_S$  of simple alcohols.

Aldarova has found that the acidity constant of dicarboxylic acids  $pK_a$  is also a linear function of the  $pK_S$  value of the solvent.

The fact that the dependence of  $pK_a$  on  $pK_S$  for a great many non-aqueous solvents is linear and conforms to the empirical equation  $pK_a = 0.843 pK_S + 1.74$  has permitted us to estimate the  $pK_S$  values of a number of organic solvents (Table I).

TABLE I.—THE INDEXES OF THE CONSTANTS OF THE INTRINSIC ACIDITY  $pK_z$  AND OF THE AUTOPROTOLYSIS CONSTANTS OF NON-AQUEOUS SOLVENTS

Solvent	$pK_a$ calculated from $pK_a = f(E_a)$	$pK_s$	
		Calculated from $pK_s = f(pK_a)$	According to the literature
Methanol	18.48	17.31	16.70 <sup>52</sup>
Ethanol	19.93	18.54	18.95 <sup>53</sup>
n-Propanol	21.02	19.46	19.33 <sup>53</sup>
n-Butanol	21.74	20.05	20.60 <sup>58</sup>
n-Pentanol	20.84	19.33	20.65 <sup>58</sup>
n-Hexanol	20.29	18.84	—
n-Heptanol	20.24	18.77	—
n-Octanol	20.09	18.68	—
Isopropanol	—	20.30	20.80 <sup>40</sup>
t-Butanol	—	21.48	22.70 <sup>54</sup>
Ethylene glycol	—	15.80	15.60 <sup>53</sup>
Propylene glycol	—	16.76	16.76 <sup>55</sup>
Acetic acid	—	13.30	12.60 <sup>56</sup>
Acetic anhydride	—	14.79	14.50 <sup>57</sup>
Acetone	23.34	21.40	21.10 <sup>58</sup>
Ethyl methyl ketone	23.48	21.53	21.00 <sup>59</sup>
Butyl methyl ketone	22.61	19.80	—

The index of the autoprotolysis constant,  $pK_s$ , is a measure of the length of the absolute scale of acidity of solvent. The greater the  $pK_s$  value, the longer is the scale of acidity and, hence, the stronger is the differentiating effect of the solvent in relation to specific substances displaying acid-base character in the given medium.

For example, acetonitrile, isopropanol, dimethylsulphoxide, which have gained wide application as highly differentiating solvents for carboxylic acids, have high  $pK_s$  values: 33.2,<sup>39</sup> 20.84,<sup>40</sup> 33.3<sup>41</sup> respectively, while acetic acid,  $pK_s = 14.45$ , like water,  $pK_s = 14$ , has a weaker differentiating effect for carboxylic acids, mixtures of which cannot be differentially titrated in it.

We have established<sup>42</sup> that the dependence of the titration constant,  $pK_T$ , and the constant acidity,  $pK_a$ , of thiodicarboxylic acids on  $pK_s$  of the solvents of a given type is linear (Fig. 5). This fact shows that with the increase of  $pK_s$  the value of  $pK_T$

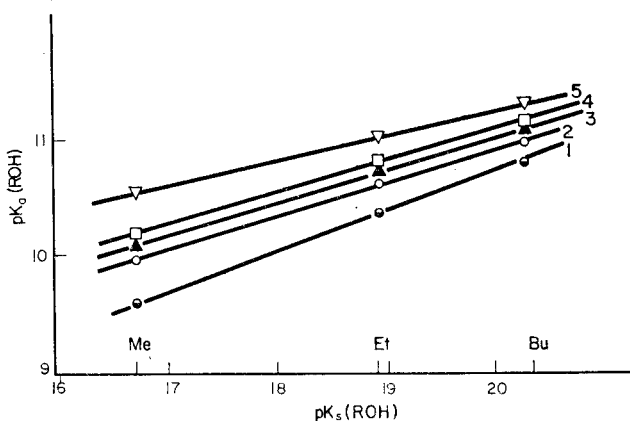


FIG. 5.—The dependence of acidity constants of thiodicarboxylic acids in alcohol media [ $pK_a(\text{ROH})$ ] on the autoprotolysis constants of normal aliphatic alcohols [ $pK_s(\text{ROH})$ ]. Me—methanol; Et—ethanol; Bu—butanol; 1—thiodipropionic acid, 2—thiodivalerianic acid, 3—thiodienanthic acid, 4—thiodipelargonic acid, 5—thiodiundecanoic acid.



increases, and hence it is easier to titrate multicomponent mixtures of carboxylic acids differentially.

Thus we have proved that the differentiating properties of solvents depend on their autoprotolysis constants and the length and position of the absolute scale of acidity of the solvent, and these factors are in principle important criteria of the choice of solvent.

The position of the absolute and relative scales of the solvent acidity indicates what substances it is preferable to titrate in that solvent. A solvent with a long acidity scale mainly in the acid region is used for differential titration of mixtures of weak bases. A solvent with a long acidity scale mainly in the basic region should be used for differential titration of weak acids.

Kolthoff and his colleagues<sup>4,7,43</sup> have shown that the difference of acid strength in various solvents is to be explained not only in terms of their acid-base properties and dielectric constant, but that the formation and dissociation of ion-pairs and the degree of solvation of ions should also be taken into account.

As a criterion of the differentiating effect of solvents we have proposed<sup>42</sup> a relative acidity constant of the solvent  $K_{E_s}$ , which represents the ratio of the value of the length of the relative scale of acidity of solvent to its autoprotolysis constant:

$$K_{E_s} = \frac{E_s}{pK_s} \quad (14)$$

The solvents with better differentiating effect are characterized by a larger value of  $K_{E_s}$ . For example, the alcohols have values of  $K_{E_s}$  of 39 in glycols, 50 in acetonitrile and 64 in dimethylformamide. The differentiating effect of these solvents on weak acids increases in the same order.

#### *Estimation of the differentiating effect of media from the ionization constant of electrolytes*

The acid strength of any solvent is characterized by the ionization constant  $K_a$ . The  $K_a$  values enable us to solve the problem of differentiating effect of the solvent on certain types of electrolytes.<sup>15,16,43-47</sup>

Aldarova, Smolova and Turovzeva<sup>48</sup> have measured the electrical conductivity of diluted alcohol and ketone solutions and have estimated the ionization constants of diphenylguanidine, which has found wide application as a standard for the determination of the acidity constants of electrolytes.

They have also established the linear dependences of  $pK_a$  on  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  and of  $pK_a$  on  $pK_s$  (Fig. 6), which made it possible to establish for the first time the ionization constants of benzoic acid in alcohol and ketone media.

The values of  $pK_b$  and  $pK_a$  of diphenylguanidine and benzoic acid, which were estimated by the authors by potentiometric and conductometric methods and mathematically, are presented in Tables II and III. The data in these tables are recommended as standard values for the evaluation of relative strength of acids and bases in alcohol and ketone media.

Aldarova and Smolova<sup>49</sup> have studied the dependence of  $pK_a(H_2O) = fpK_a(ROH)$  for benzoic acid and its derivatives, and have shown it to be linear. Further, correlation equations were established, connecting  $pK_a(H_2O)$  with  $pK_a(ROH)$  for benzoic,

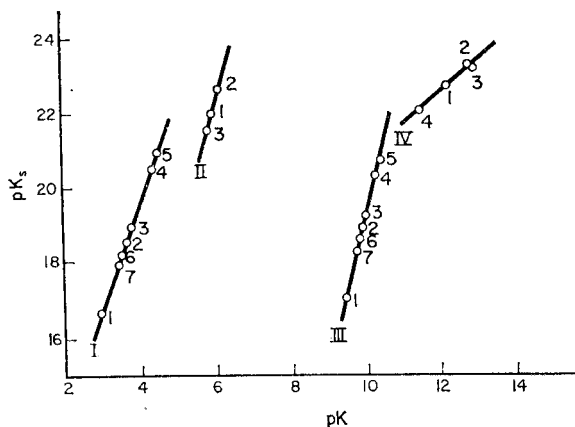


FIG. 6.—The dependence of  $pK$  for diphenylguanidine and benzoic acid on  $pK_s$  of alcohols and ketones.

Curve I—diphenylguanidine— $[pK_b(\text{ROH}) - pK_s]$ : 1—methanol, 2—ethanol, 3—propanol, 4—*n*-butanol, 5—*n*-pentanol, 6—*n*-hexanol, 7—*n*-heptanol.

Curve II—diphenylguanidine— $[pK_b(\text{RCOR}) - pK_s]$ : 1—acetone, 2—ethyl methyl ketone, 3—butyl methyl ketone.

Curve III—benzoic acid— $[pK_a(\text{ROH}) - pK_s]$ : 1—methanol, 2—ethanol, 3—propanol, 4—*n*-butanol, 5—*n*-pentanol, 6—*n*-hexanol, 7—*n*-heptanol.

Curve IV—benzoic acid— $[pK_a(\text{RCOR}) - pK_s]$ : 1—acetone, 2—ethyl methyl ketone, 3—butyl methyl ketone.

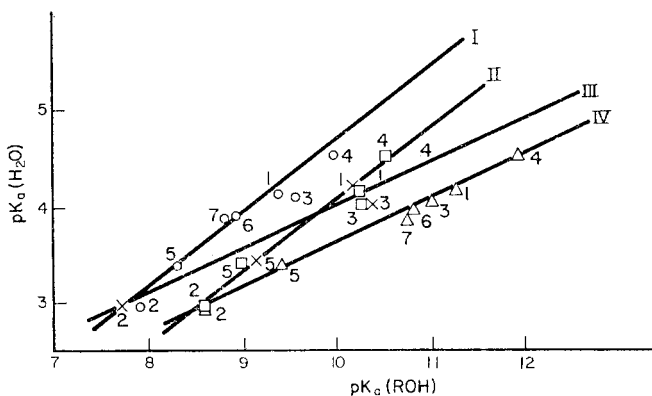


FIG. 7.—The dependence of  $pK_a(\text{H}_2\text{O})$  of benzoic acid and its derivatives on  $pK_a(\text{ROH})$ . I— $pK_a(\text{H}_2\text{O}) - pK_a(\text{CH}_3\text{OH})$ ; II— $pK_a(\text{H}_2\text{O}) - pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ; III— $pK_a(\text{H}_2\text{O}) - pK_a(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})$ ; IV— $pK_a(\text{H}_2\text{O}) - pK_a(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{OH})$ ; 1—benzoic acid, 2—*o*-hydroxybenzoic acid, 3—*m*-hydroxybenzoic acid, 4—*p*-hydroxybenzoic acid, 5—*p*-nitrobenzoic acid, 6—*p*-chlorobenzoic acid, 7—*p*-bromobenzoic acid.

*o*-, *m*- and *p*-hydroxybenzoic acids in methyl-, ethyl-, butyl- and cyclohexyl alcohols (Fig. 7). They have established the linear nature of  $pK_a(\text{ROH}) = fpK_a(\text{ROH})$ , and estimated  $pK_a(\text{ROH})$  of the above-mentioned acids in alcohol media (Table V).

The  $pK_a(\text{ROH})$  values of benzoic acid and its derivatives, found with the help of the equations,  $pK_a(\text{ROH}) = fpK_a(\text{H}_2\text{O})$  and  $pK_a(\text{ROH}) = fpK_a(\text{ROH})$  conform well with other published data (Table IV). Aldarova, Smolova and Turovzeva<sup>50</sup> have

TABLE II.—IONIZATION CONSTANTS OF BENZOIC ACID IN ALCOHOL AND KETONE MEDIA

Solvent	$pK_a$ estimated from $pK_a - \Delta E_{1/2}$	$pK_a$ estimated from $pK_a - pK_s$	$pK_a$ according to the literature <sup>59</sup>
Methanol	9.75	9.46	9.40
Ethanol	9.80	10.01	10.25
Propanol	10.30	10.10	—
Butanol	10.32	10.40	10.24
Pentanol	10.43	10.42	—
Hexanol	10.51	9.98	—
Heptanol	10.37	9.96	—
Acetone	11.97	11.72	11.97
Ethyl methyl ketone	12.34	12.16	—
Butyl methyl ketone	12.17	12.15	—

TABLE III.—IONIZATION CONSTANTS OF DIPHENYLGUANIDINE IN ALCOHOLS AND KETONES

Solvent	$pK_b$ estimated by the method of electric conductivity		$pK_b$ estimated from $pK_b - \Delta E_{1/2}$		$pK_b$ estimated from $pK_b - pK_s$	$pK_b$ according to the literature <sup>60</sup>
	by Onsager	by Robinson and Stokes	$\Delta E_{1/2}$	$pK_b$		
Methanol	3.06	3.12	-185	3.10	3.05	—
Ethanol	3.81	3.80	-298	3.80	3.84	—
Propanol	—	—	-378	4.29	3.97	—
Butanol	4.40	4.40	-397	4.41	4.42	—
Pentanol	—	—	-439	4.67	4.44	—
Hexanol	—	—	-430	4.62	3.80	—
Heptanol	—	—	-443	4.70	3.78	—
Acetone	6.60	6.00	+414	5.99	6.00	—
Ethyl methyl ketone	—	—	+417	6.00	6.12	6.10
Butyl methyl ketone	5.80	5.70	+363	5.80	5.80	—

TABLE IV.— $pK_a$  VALUES OF SOME DERIVATIVES OF BENZOIC ACID, CALCULATED BY  $pK_a(H_2O) = f[pK_a(ROH)]$ 

Acid	$pK_a(\text{MeOH})$		$pK_a(\text{EtOH})$		$pK_a(\text{BuOH})$	
	According to the literature <sup>59</sup>	Calculated from $pK_a(H_2O) = f[pK_a(ROH)]$	According to the literature <sup>59</sup>	Calculated from $pK_a(H_2O) = f[pK_a(ROH)]$	According to the literature <sup>59</sup>	Calculated from $pK_a(H_2O) = f[pK_a(ROH)]$
Benzoic	9.40	9.52	10.25	10.32	10.24	10.28
<i>o</i> -Hydroxybenzoic	7.60	7.94	8.60	8.34	7.73	8.00
<i>m</i> -Hydroxybenzoic	9.60	9.56	10.31	10.41	10.40	10.10
<i>p</i> -Hydroxybenzoic	10.00	9.58	10.51	10.81	10.81	11.05
<i>m</i> -Nitrobenzoic	8.30	8.43	9.00	9.00	9.15	9.07
<i>p</i> -Chlorobenzoic	8.93	9.13	—	9.98	—	9.92
<i>p</i> -Bromobenzoic	8.83	9.00	—	9.63	—	9.88

studied the differentiating effect of anhydrous acetic acid on amino-acids by the estimation of the ionization constants of the latter,  $pK_a(\text{HAN})$ , potentiometrically (Table VI).

According to the  $pK_a(\text{HAc})$  data, anhydrous acetic acid has a differentiating effect on amino-acids, and individual components of mixtures of amino-acids can be titrated potentiometrically (Fig. 8).

TABLE V.— $pK_a$  VALUES OF SOME DERIVATIVES OF BENZOIC ACID, ESTIMATED BY  $pK_a(\text{ROH}) = f[pK_a(\text{ROH})]$ 

Acid	$pK_a(\text{EtOH})$		$pK_a(\text{BuOH})$		
	According to the literature <sup>59</sup>	Calculated	According to the literature <sup>59</sup>	Calculated from	
				BuOH-MeOH	BuOH-EtOH
Benzoic	10.25	10.17	10.24	10.12	10.22
<i>o</i> -Hydroxybenzoic	8.60	7.90	7.73	7.50	8.47
<i>m</i> -Hydroxybenzoic	10.31	10.44	10.40	10.41	10.30
<i>p</i> -Hydroxybenzoic	10.51	11.00	10.81	11.00	10.47
<i>m</i> -Nitrobenzoic	9.00	8.65	9.15	8.52	8.95
<i>p</i> -Chlorobenzoic	—	9.52	—	9.43	—
<i>p</i> -Bromobenzoic	—	9.38	—	9.28	—

TABLE VI.—IONIZATION CONSTANTS OF AMINO-ACIDS  $pK_a(\text{HAc})$  IN NON-AQUEOUS ACETIC ACID

Amino-acid	$\Delta E_{1/2}$	$pK_a(\text{HAc})$
$\alpha$ -Alanine	-28	2.54
Valine	-30	2.50
Leucine	-30	2.50
Norvaline	-27	2.55
Norleucine	-32	2.47
$\alpha$ -Aminobutyric acid	-31	2.48
$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -alanine	-48	2.20
$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -alanine	-19	2.69
<i>m</i> -Aminobenzoic	-57	2.04
<i>p</i> -Aminobenzoic	-125	0.90
<i>o</i> -Aminobenzoic	-136	0.71
Phenylglycine	-82	1.62
$\beta$ -Alanine	-19	2.69
$\epsilon$ -Aminocaproic	-19	2.69
Aminoacetic	-33	2.45

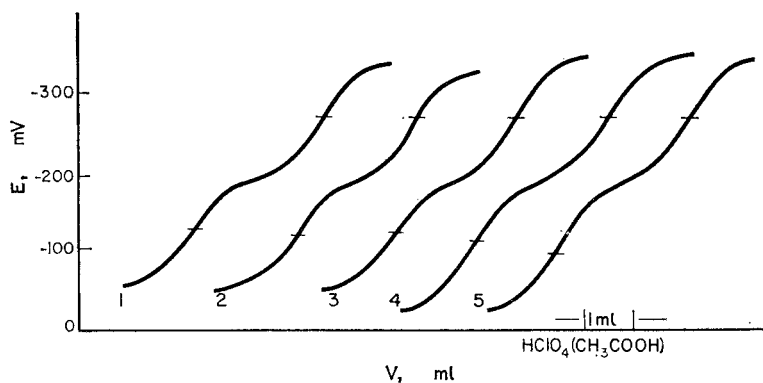


FIG. 8.—The curves for amino-acids and their mixtures with the other amino-bases in anhydrous acetic acid medium, titrated potentiometrically with 0.1N perchloric acid.

1— $\beta$ -alanine + *o*-aminobenzoic acid, 2— $\beta$ -phenyl- $\beta$ -alanine + *o*-aminobenzoic acid, 3— $\epsilon$ -aminocaproic acid + *o*-aminobenzoic acid, 4—butylamine + *p*-aminobenzoic acid, 5—butylamine + *p*-aminobenzoic acid.

Similarly, two- and three-component mixtures of *o*-, *m*- and *p*-aminobenzoic acids can be analysed.

The investigations of Aldarova and Slavgorodska have shown that the acidity of diphenols of different structures depends to a great extent on their structure, and the presence of polar substituents and their position, as well as on the properties of the solvent in which the titration takes place.

Smolova and Ryaguzov<sup>51</sup> have studied the influence of water and acetonitrile on the differentiating effect of acetone and ethyl methyl ketone on phthalic acid isomers by the measurement of the potentials of half-neutralization of phthalic acid in mixed solvent media (acetone–water, acetone–acetonitrile). They have shown that water decreases and acetonitrile does not substantially change the differentiating effect of acetone. This fact has been taken into consideration when determining mixtures of phthalic acid isomers in the mixed solvent acetone–water–acetonitrile. To compare the differentiating effect of acetone and ethyl methyl ketone on the phthalic acid isomers, the values of  $pK'_{\text{HAN}_I}$  and  $pK'_{\text{HAN}_{II}}$  of acids in acetone and ethyl methyl ketone media were calculated through modified form of the Henderson equation. The graph of  $pK_a(\text{H}_2\text{O})$  vs.  $pK_a(\text{ketone})$  shows that the slope of the curve characterizing the differentiating effect of the solvents is unity.

**Zusammenfassung**—Die für die analytische Anwendung nichtwäßriger Lösungsmittel wesentlichen Faktoren werden kritisch diskutiert und Leitlinien aufgestellt.

**Résumé**—On discute de manière critique des facteurs importants qui affectent l'emploi de solvants non aqueux et l'on établit des principes directeurs.

#### REFERENCES

1. N. A. Izmailov, *Elektrokhimiya Rastvorov*, Khimiya, Moscow, 1966.
2. J. S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Non-aqueous Solvents*, G. F. Smith, Ohio, 1952.
3. S. R. Palit, M. N. Das and G. R. Somayajulu, *Non-aqueous titration*, 1954.
4. I. M. Kolthoff, P. I. Elving and E. B. Sandell, *Treatise on Analytical Chemistry*, Interscience, New York, 1961–67.
5. I. Gyenes, *Titration in Non-Aqueous Media*, Van Nostrand, Princeton, 1967.
6. A. P. Kreshkov, L. N. Bykova and N. A. Kazaryan, *Kislотно osnovoynoye titrovaniye v nevodnykh rastvorakh*, Khimiya, Moscow, 1967.
7. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein and M. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3927.
8. V. I. Dulova, N. V. Lichkova and L. P. Ivleva, *Usp. Khim.*, 1968, **37**, 1893.
9. G. Charlot, *Les Méthodes de la Chimie Analytique*, Masson, Paris, 1960.
10. M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, Wiley, London, 1961.
11. K. P. Mishchenko, *Zh. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 1736.
12. K. P. Mischenko and G. M. Poltoaratskii, *Voprosy termodinamiki i stroeniya vodnykh i nevodnykh rastvorov elektrolitov*. Khimiya, Moscow, 1968.
13. P. A. Sagorets, *Avtoref. dokt. dissert.*, Moscow, 1969.
14. A. P. Kreshkov, *Zh. Analit. Khim.*, 1962, **17**, 6.
15. A. P. Kreshkov and T. A. Khudyakova, *ibid.*, 1965, **20**, 625; 1968, **23**, 1454, 1769; 1969, **24**, 825.
16. T. A. Khudyakova and A. P. Kreshkov, *Zavodsk. Lab.*, 1965, **31**, 1427.
17. P. I. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*, 1912, 305, 1055.
18. *Idem*, *Z. Physik. Chem.*, 1926, 123, 430.
19. *Idem*, *Elektrochemie Nichtwässriger Lösungen*, pp. 88–94, Steinhopf, Leipzig, 1924.
20. *Idem*, *Salts, Acids and Bases*, McGraw-Hill, New York, 1929.
21. A. Hantzsch, *Z. Physik. Chem.*, 1928, **134**, 406.
22. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 1962, **16**, 163; *Chem. Rev.*, 1969, **69**, 1.
23. A. M. Shkodin, *Avtoref. dokt. dissert.*, Khar'kov, 1960.
24. *Idem*, *Dissert. na soiskanie stepeni dokt. chim. nauk*, Khar'kov, 1961.

25. A. M. Shkodin and L. I. Karkuzaki, *Zh. Fiz. Khim.*, 1959, **33**, 2795.
26. V. V. Aleksandrov and N. A. Izmailov, *ibid.*, 1957, **31**, 2619; 1958, **32**, 404.
27. J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 407.
28. N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5115.
29. H. K. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 63.
30. C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 997; 1959, **31**, 1652; 1960, **32**, 985.
31. L. G. Chatten and L. E. Harris, *ibid.*, 1962, **34**, 1495.
32. R. R. Miron and D. M. Hercules, *ibid.*, 1961, **33**, 1770.
33. N. T. Crabb and F. E. Critchfield, *Talanta*, 1963, **10**, 271.
34. T. Jasiński and K. Stefaniuk, *Chem. Analit. Warsaw*, 1965, **10**, 211.
35. D. Y. Pietrzyk and J. Belisle, *Anal. Chem.*, 1966, **38**, 969.
36. V. P. Georgievskii, *Avtoref. kand. diss.*, Khar'kov, 1964.
37. H. B. van der Heijde and E. A. M. F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta*, 1957, **16**, 378.
- 37a. H. B. van der Heijde, *ibid.*, 1957, **17**, 512.
38. A. P. Kreshkov, N. Sh. Aldarova and N. T. Smolova, *Zh. Fiz. Khim.*, 1969, **43**, 2846.
39. I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, Jr., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2270.
40. A. Tézé and R. Schaal, *Compt. Rend.*, 1961, **253**, 114.
41. J. Courtot-Conpez and M. le Démézet, *Bull. Soc. Chim. France*, 1969, 1033.
42. A. P. Kreshkov, N. Sh. Aldarova and B. B. Tanganov, *Zh. Analit. Khim.*, 1970, **25**, 362.
43. S. Bruckenstein and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2974.
44. N. F. Hall and I. V. Conant, *ibid.*, 1927, **49**, 3047.
45. N. F. Hall, *Chem. Rev.*, 1931, **8**, 191.
46. L. P. Sadvnichaya, *Avtoref. kand. diss.*, Moscow, 1965.
47. N. A. Izmailov and T. V. Mozharova, *Zh. Fiz. Khim.*, 1960, **34**, 1543, 1799.
48. A. P. Kreshkov, N. Sh. Aldarova, N. T. Smolova and G. V. Turovzeva, *Zh. Analit. Khim.*, 1970, **25**, 1392.
49. A. P. Kreshkov, N. Sh. Aldarova and N. T. Smolova, *Zh. Obshch. Khim.*, 1969, **39**, 1390.
50. A. P. Kreshkov, N. Sh. Aldarova, N. T. Smolova and G. V. Turovzeva, *ibid.*, 1969, **39**, 1877.
51. A. P. Kreshkov, I. Y. Guretskii, N. T. Smolova and A. I. Ryaguzov, *Zh. Analit. Khim.*, 1970, **25**, 451.
52. P. S. Buckley and H. Hartley, *Phil. Mag.*, 1929, **8**, 320.
53. R. Schaal and A. Tézé, *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, 1783.
54. H. Sano, *Bull. Osaka Industr. Res. Inst.*, 1959, **10**, 121.
55. K. K. Kundu and M. N. Das, *J. Chem. Eng. Data*, 1959, **9**, 82.
56. I. M. Kolthoff and A. Willman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1007.
57. G. Jander and H. Surawski, *Z. Elektrochem.*, 1961, **65**, 527.
58. A. P. Kreshkov, L. P. Senetskaya and T. A. Malikova, *Zh. Fiz. Khim.*, 1968, **42**, 284.
59. *Spravochnik Khimika*, Vol. 3, Izd. Khimiya, Moscow-Leningrad, 1964.
60. I. D. Pevsner, *Avtoref. kand. diss.*, Moscow, 1965.

## NIEDERSCHLAGSBILDUNG—I

### KORNGRÖSSEVERTEILUNG DER IN EINEM SCHNELLMISCHAPPARAT ERHALTENEN BARIUMSULFATNIEDERSCHLÄGE

CANDIN LITEANU und HARALD LINGNER

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität  
von Cluj, Rumänien

(Eingekommen am 7. Januar 1970. Angenommen am 14. April 1970)

**Zusammenfassung**—Die Konstruktion eines Schnellmischapparates und einer Sedimentationswaage wird beschrieben, mit welcher Bariumsulfatniederschlagsbildung unter sorgsam kontrollierten Bedingungen untersucht wird. Es wird die Verteilung der Korngrößen gezeigt durch graphische und statistische Verarbeitung der Ergebnisse um eine Gauss'schen Verteilung zu erreichen mit gut reproduzierbarer Partikelgröße.

OFT STELLT SICH das Problem des Vergleichs zweier Niederschläge. Handelt es sich um denselben Stoff und haben die Kristalle ähnliche Formen, so kann dieses durch Vergleich der Parameter der beiden Verteilungen geschehen. Im Falle einer Normalverteilung sind die beiden Parameter der mittlere Kornradius  $\bar{r}$  und die Standardabweichung  $\sigma$ . Es muß aber zuerst geprüft werden, ob die Verteilung dem Normalverteilungsgesetz (Gauss) folgt oder nicht. Dafür müssen alle Niederschläge unter denselben Bedingungen hergestellt werden, da eine Reihe von Faktoren einen großen Einfluß auf die Korngröße haben können.<sup>1-3</sup> Da einer der Hauptfaktoren die Reproduzierbarkeit des Durchmischens der Lösungen ist, kann man reproduzierbare Daten nur dann erhalten, wenn man einen wie in Abb. 1A und 1B dargestellten Apparat benutzt.

Die beiden zur Niederschlagsbildung benutzten Lösungen (hier 0,01M Bariumchlorid und 0,01M Kaliumsulfat) werden durch je zwei tangential angeordneten Düsen mit einem Durchmesser von 2 mm in eine zylinderförmige Kammer von 6 mm Durchmesser gepresst. Das Volumen der Kammer beträgt ca. 0,17 ml. Bei einem Druck von 930 mbar beträgt die Eintrittsgeschwindigkeit 6,1 m/s und die in einer Sekunde durchfließende Flüssigkeitsmenge 75 ml. Nimmt man an, daß die beiden Lösungen schon in der Kammer vollständig durchmischt werden, so ergibt sich daraus eine Mischungszeit von  $2,2 \cdot 10^{-3}$  Sekunden. Wird der Druck vergrößert, kann diese Zeit natürlich verringert werden. Um keine Fremdkörper in die Lösung zu bringen, ist der Apparat aus Kunststoff und alle Kanäle sind poliert. Aus demselben Grund werden die Lösungen nicht wie bei Formby und Thuneberg<sup>4</sup> mit Hilfe von Pumpen sondern mit Gasdruck in die Kammer gepresst (Abb. 1B). Die beiden Lösungen werden in die Gefäße *a* und *b* gegeben und während das Ventil *H* in Stellung 1 steht, wird im ganzen System ein Unterdruck von ca. 930 mbar mit Hilfe einer Vakuumpumpe hergestellt. Dann wird das Ventil *H* in Stellung 2 gebracht. Somit werden die beiden Lösungen in das Gefäß *c* gepresst, wo sich der Niederschlag bildet. Die Suspension wird dann 10–15 Min. stehen gelassen (im Falle ganz verdünnter Lösungen auch länger) und dann wird die Korngröße bestimmt. Verwendet wird

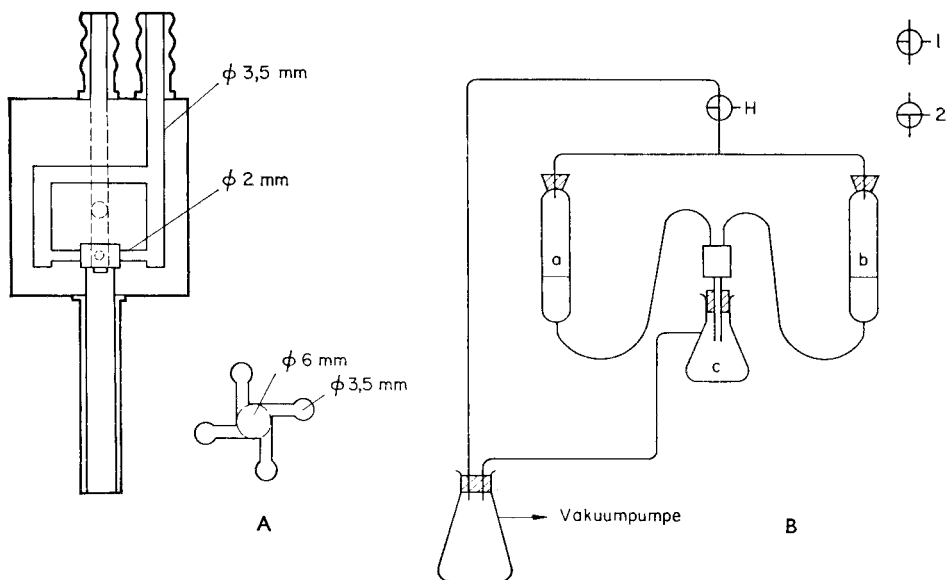


ABB. 1.—Schematische Darstellung des Schellmischapparates.

eine selbstgebaute Sedimentationswaage mit automatischer Registrierung (Abb. 2), da die gebräuchlichen Modelle zu große Niederschlagsmengen brauchen. Als Ausgangsmodell diente eine von Palik<sup>9</sup> gebaute Waage.

Es wird die Veränderung des Fotostromes in Abhängigkeit von der zu bestimmten Zeitpunkten abgesetzten Niederschlagsmenge mit Hilfe eines Kompensators aufgezeichnet. Dazu ist an eine Waage eine Platte angebracht, die den auf eine Fotozelle fallenden Lichtstrom in Abhängigkeit von der Neigung des Waagenbalkens verändert.

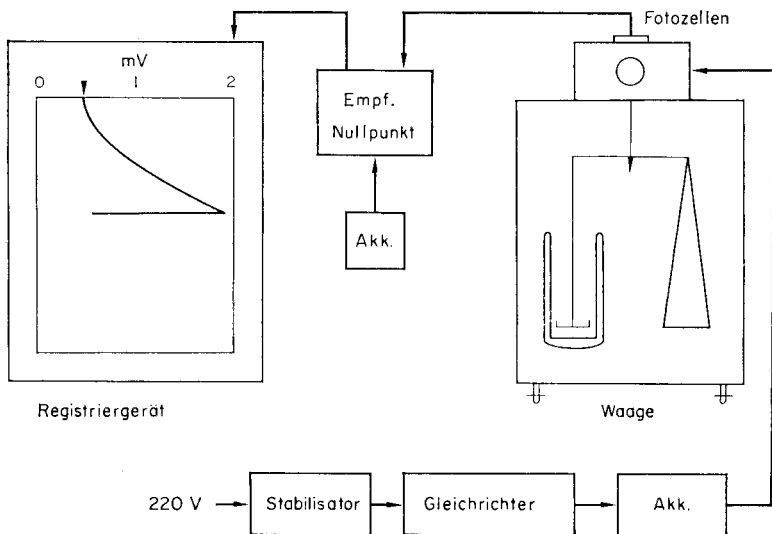


ABB. 2.—Schematische Darstellung der Sedimentationswaage.



Zwischen die von einer ständig sich ladenden Akkumulatorenbatterie gespeisten Glühbirne, dem Linsensystem und der Platte ist ein Strahlenteiler eingebaut, der einen konstanten Lichtstrom auf eine zweite Fotozelle wirft. Die Intensität dieses Lichtstromes wird so eingestellt, daß die beiden Fotoströme gleich groß sind, wenn sich der ganze Niederschlag abgesetzt hat. So werden Lichtschwankungen sowie Ermüdungserscheinungen der beiden Fotozellen weitgehend ausgeglichen. Mit Hilfe einer einfachen Schaltung können die Empfindlichkeit und der Nullpunkt kontrolliert werden. Diese Waage benötigt höchstens 50–100 mg Niederschlag, wobei die Fallplatte nur 1–1,5 mm versinkt, während die größte Empfindlichkeit bei 1 mg pro 10 mm Registrierpapier liegt. Um die Flockung der Niederschläge zu verhindern, wird Natriumdiphosphat hinzugegeben, während die Oberflächenspannung mit Hilfe des Netzmittels ORWO F-905 herabgesetzt wird (um die Kapillarkräfte an der Fallplatte zu verringern). Die erhaltenen Sedimentationskurven werden nach der klassischen Methode der Tangenten<sup>6</sup> ausgewertet. Dabei werden die, kumulierten relativen Frequenzen  $F_n(r_i)$  erhalten, also die Wahrscheinlichkeit, daß die Kristalle einen größeren Stokeschen Radius als  $r_i$  haben (Rückstandskennlinie). Will man die Daten statistisch verarbeiten, braucht man eine große Anzahl von  $F_n(r_i)$ ,  $r_i$  Wertepaaren. Diese erhält man, wenn man die Sedimentationskurven für denselben Niederschlag mehreremal registriert und jeweils 25–30 Tangenten zieht. Dieses ist möglich, da die Reproduzierbarkeit der Registrierung gut ist und Bariumsulfat in Gegenwart von Diphosphationen und oberflächenaktiven Stoffen sehr langsam altert. Hat  $r$  eine Normalverteilung mit dem Mittelwert  $\bar{r}$  und beträgt die Standardabweichung  $\sigma$ , so liegt die Kurve

$$f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(r-\bar{r})^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

symmetrisch zu  $r = \bar{r}$ , wo  $f(r)$  ein Maximum aufweist.

Die Prüfung der Normalität der Verteilung wird am einfachsten durchgeführt, indem man die  $F_n(r_i)$ -Werte auf Wahrscheinlichkeitspapier aufträgt. Dabei muß man im Falle einer Normalverteilung eine Gerade erhalten. Man kann aber auch die normierte Abweichung  $z$  benutzen

$$z = \frac{r - \bar{r}}{\sigma} \quad (2)$$

Aus den Wertepaaren  $F_n(r_i)$ ,  $r_i$  wird dann die Laplacesche Funktion  $\Phi(z_i)$  errechnet

$$\begin{aligned} F_n(r_i) &= 0,5 + \Phi(z_i) & \text{für} & \quad r < \bar{r} \text{ (} z \text{ negativ)} \\ F_n(r_i) &= 0,5 - \Phi(z_i) & \text{für} & \quad r > \bar{r} \text{ (} z \text{ positiv).} \end{aligned} \quad (3)$$

Die dazugehörigen  $z_i$ -Werte werden aus einer Tabelle entnommen und in Abhängigkeit von  $r_i$  graphisch dargestellt. Erhält man dabei eine Gerade, so folgt die empirische Verteilung dem Normalverteilungsgesetz und man kann aus der Neigung der Geraden die Standardabweichung  $\sigma$  und aus dem Werte

$$[r_i]_{z=0} = \bar{r} \quad (4)$$

den mittleren Kornradius bestimmen (Abb. 3).

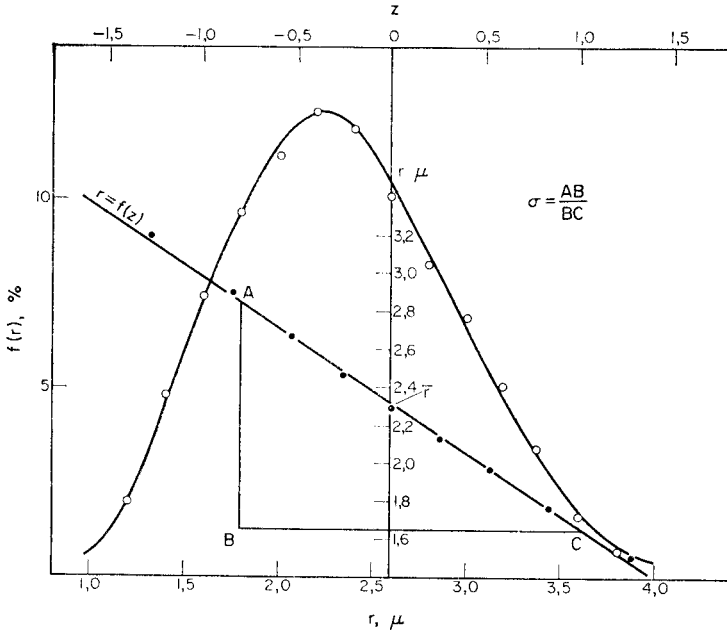


ABB. 3.—Typische Korngrösseverteilungskurve und graphische Methode zum Bestimmen von  $\bar{r}$  und  $\delta$ .

Da aber keine der beiden Methoden die Normalität mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit garantieren kann, wurde das Kriterium von Kolmogorov benutzt.<sup>7</sup> Kolmogorov zeigt, daß

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left[ d_n \leq \frac{\lambda_q}{\sqrt{n}} \right] = K(\lambda) . \tag{5}$$

Es bedeuten

$$d_n = \max |F_n(r_i) - F(r_i)| \tag{6}$$

$q$  das Bedeutungsniveau,  $K(\lambda)$  die entsprechende Wahrscheinlichkeit,  $\lambda_q$  ein von  $K(\lambda)$  abhängiger Wert,  $n$  die Anzahl der Bestimmungen,  $F_n(r_i)$  die relativen kumulierten Frequenzen und  $F(r_i)$  die dazugehörigen theoretischen Werte. Eine Normalverteilung liegt also in dem Falle vor, wenn die größte Differenz  $d_n$  kleiner ist als  $\lambda_q/\sqrt{n}$ . Es wird folgendermaßen vorgegangen: Für eine Reihe von  $r_i$ -Werten werden von der Rückstandskennlinie die entsprechenden  $F_n(r_i)$ -Werte abgelesen. Dann werden, wie oben gezeigt,  $\bar{r}$  und  $\sigma$  errechnet und daraus  $z_i$  bestimmt (Tabelle I).

Setzt man eine Normalverteilung voraus, so läßt sich mit Hilfe der Laplaceschen Funktion  $\Phi(z)_i$  die theoretische Wahrscheinlichkeit berechnen. Die größte Differenz beträgt in unserem Falle 0,022. Für ein Bedeutungsniveau  $q = 0,05$  und eine Wahrscheinlichkeit  $K(\lambda) = 0,95$  erhält man aus der Tabelle der Kolmogorovschen Funktion  $\lambda_q = 1,36$ . Da zur Konstruktion der Rückstandskennlinie  $n = 116$  Punkte benutzt werden beträgt  $\lambda_q/\sqrt{n} = 0,1265 > 0,022$ . Daher ist die Normalverteilung mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,95 garantiert. Dasselbe stellt man auch für andere Konzentrationen fest. (Abb. 4).

TABELLE I.—VERTEILUNG DER KORNGRÖSSE DES BARIUMSULFATS

$\bar{r}_i$ Å	$F_n(r_i)$	$(r_i - \bar{r})$	$z_i = \frac{(r_i - \bar{r})}{\sigma}$	$\Phi(z)$	$F(r_i) = 0,5 \pm \Phi(z)$	$ d_n $
1,1	0,975	-1,22	-1,81	0,465	0,965	0,01
1,3	0,955	-1,02	-1,495	0,433	0,933	0,022
1,5	0,907	-0,82	-1,215	0,387	0,887	0,020
1,7	0,833	-0,62	-0,919	0,321	0,821	0,012
1,9	0,737	-0,42	-0,623	0,232	0,732	0,005
2,1	0,625	-0,22	-0,326	0,125	0,625	0,000
2,3	0,502	-0,02	-0,029	0,012	0,512	0,01
2,5	0,384	0,18	0,267	0,106	0,394	0,01
2,7	0,285	0,38	0,563	0,212	0,288	0,003
2,9	0,202	0,58	0,86	0,305	0,195	0,007
3,1	0,129	0,78	1,155	0,376	0,124	0,005
3,3	0,077	0,98	1,453	0,426	0,074	0,003
3,5	0,040	1,18	1,75	0,460	0,040	0,000
3,7	0,024	1,38	2,045	0,479	0,021	0,003
3,9	0,017	1,58	2,34	0,490	0,009	0,008

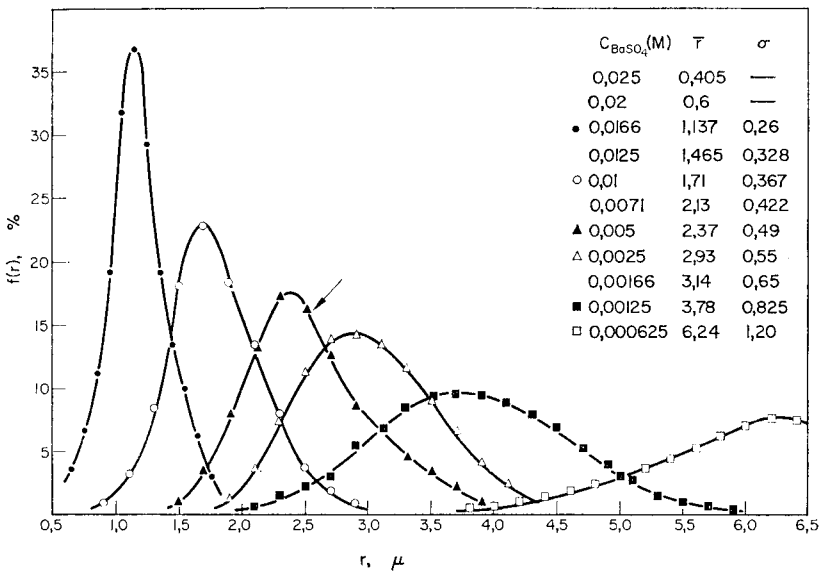


ABB. 4.—Einfluß der Konzentration auf den mittleren Kornradius und Standardabweichung. Wegen größerer Klarheit wurden nicht alle Kurven abgebildet. Alle Kurven sind so dargestellt, daß die von ihnen begrenzten Oberflächen gleich groß sind.

Oft kommt es jedoch vor, daß die Verteilungskurve asymmetrisch ist (die mit Pfeil bezeichnete Kurve in Abb. 4). In diesem Fall kann man von einer Überlagerung von zwei oder mehreren Normalverteilungen sprechen,<sup>8</sup> wie es deutlich in Abb. 5 zu sehen ist.

Solche Niederschläge erhält man, wenn die Fällungsbedingungen in der ganzen Lösung oder während der Bildung der Kristalle nicht dieselben sind, am einfachsten wenn man kurz nach der Trübung der Lösung kräftig zu rühren beginnt. Nielsen<sup>9</sup> erklärt dieses durch das Brechen der schon gebildeten Kristalle. Es scheint jedoch wahrscheinlicher zu sein, daß sich durch das Rühren das Konzentrationsfeld rings

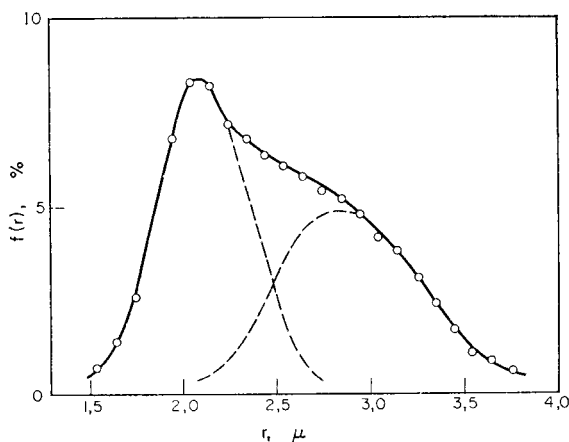


ABB. 5.—Gemischte Verteilungskurve, bestehend aus zwei sich überlagernden Normalverteilungen.

der Kristalloberfläche nicht gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeitsmaße ändert und deshalb eine gemischte Verteilung entsteht. Dieses kann vermieden werden, indem man gleich nach dem Vermischen der Lösungen gleichmäßig rührt, bis sich der Niederschlag vollständig abgeschieden hat.

Ändert man die Konzentration der reagierenden Lösungen, so hat dieses einen Einfluß sowohl auf den Wert des mittleren Radius  $\bar{r}$  als auch auf die Standardabweichung  $\sigma$ . Beide Werte wachsen mit fallender Konzentration, ohne daß ein Maximum auftritt. Dieser Gegensatz zu Nielsens Daten<sup>10</sup> ist auf unterschiedliche Fällungstechnik zurückzuführen.

Ist die Rückstandskennlinie für einen Niederschlag bekannt und nimmt man an, daß die Kristalle kugelförmig sind, so kann man ihre Anzahl berechnen, indem man das Radiusintervall in mehrere Intervalle einteilt (nicht unter 10) und folgende Formel anwendet:

$$N = \sum_{r_1}^{r_2} \Delta N = \frac{3G}{4\pi d} \cdot \sum_{r_1}^{r_2} \left\{ F(r - \Delta r/2) - F(r + \Delta r/2) \right\} \frac{1}{r^3}. \quad (7)$$

Hier bedeuten  $G$  die Menge des Niederschlags,  $d$  seine Dichte,  $\Delta r$  Größe eines Intervalls und  $F(r - \Delta r/2)$ ,  $F(r + \Delta r/2)$  die relativen kumulierten Frequenzen für die Intervallgrenzen. Als Summierungsgrenzen  $r_1$  und  $r_2$  kann man die Werte  $\bar{r} \pm 2\sigma$  benutzen. Stellt man die gefundenen Werte für die in Abb. 4 wiedergegebenen Versuche graphisch dar, so stellt man fest, daß bei einer Konzentration von ca.  $1,3 \cdot 10^{-2}M$  die Neigung der Geraden stark wächst (Abb. 6), ein Wert, der nahe dem von Nielsen gefundenen liegt.

Da Bariumsulfat gewöhnlich sternförmig kristallisiert, haben sowohl Kornradius als auch die daraus berechnete Partikelanzahl nur Vergleichscharakter. Diese Werte stehen bei gleichbleibender Form in einem bestimmten Verhältnis zu dem realen Werte. Solange diese Bedingung erfüllt ist, ist ihre Benutzung gerechtfertigt.

Wegen der großen Übersättigungsgrade erhält man mit dem beschriebenen Apparat bei gleichen Ausgangskonzentrationen kleinere Kristalle als bei Zugabe der Lösung aus der Pipette. Vergleicht man Verteilungen mit gleichem Mittelwert, so stellt man

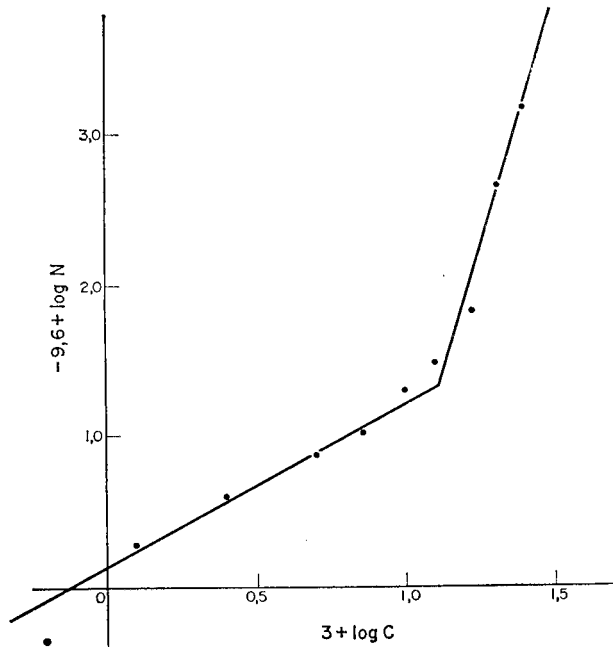


ABB. 6.—Einfluß der Konzentration auf die berechnete Kristallzahl.

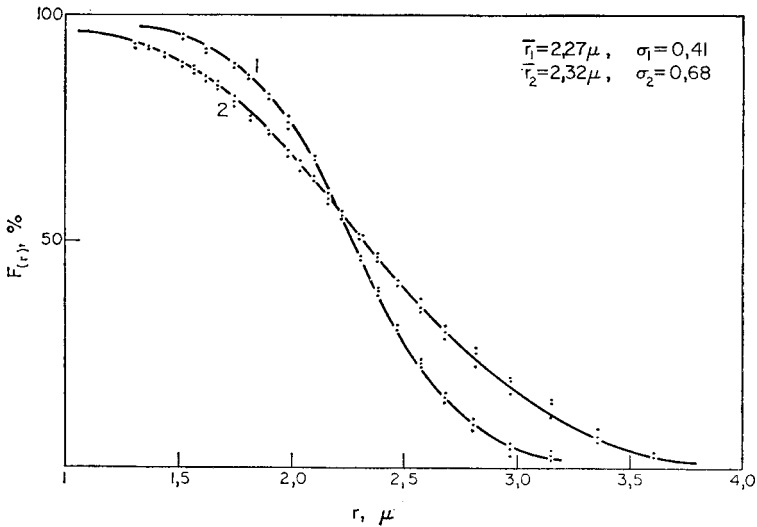


ABB. 7.—Verteilungskurven im Falle eines.

1. Im Schnellmischapparat erhaltenen Niederschlages.
2. Durch Zugabe aus einer Pipette von Kaliumsulfat zu einer Bariumchlorid-Lösung erhaltenen Niederschlages.

fest, daß im ersten Falle die Standardabweichung geringer ist als im zweiten (Abb. 7). Der Niederschlag wird sozusagen gleichzeitig in der ganzen Lösung gebildet, während er im zweiten Fall für gewöhnlich schon vor der Zugabe der ganzen Lösungsmenge erscheint und die Kristalle infolge großer Konzentrationsschwankungen nicht gleichmäßig wachsen. Außerdem können sich bei großen Übersättigungsgraden neue Keime bilden, die zur Abflachung der Verteilungskurve beitragen.

**Summary**—A rapid mixing device and a sedimentation balance for studying precipitation reactions are described. With the aid of these, the precipitation of barium sulphate under carefully controlled conditions has been studied, and the distribution of particle sizes is shown by graphical and statistical methods to conform to a Gaussian distribution, with good reproducibility of particle size.

**Résumé**—On décrit un dispositif de mélange rapide et une balance de sédimentation pour étudier les réactions de précipitation. Avec leur aide, on a étudié la précipitation du sulfate de baryum dans des conditions soigneusement contrôlées, et l'on montre par des méthodes graphiques et statistiques que la répartition des grosseurs des particules est conforme à une distribution Gaussienne, avec une bonne reproductibilité de la grosseur de particule.

#### LITERATUR

1. A. Benedetti-Pichler, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1505.
2. E. J. Bogan und H. Moyer, *ibid.*, 1956, **28**, 473.
3. L. Erdey, E. B.-Gere und L. Pólos, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1961, **26**, 43.
4. A. E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, S. 102. Pergamon, Oxford, 1964.
5. E. S. Palik, *Anal. Chem.*, 1961, **33**, 956.
6. S. Odén, *Kolloid-Z.* 1920, **26**, 100.
7. nach W. W. Nalimov, *Primenenie matematitscheskoj statistike pri analise weschtschestwa*, S. 107–112. Isd. Fiz-mat. Lit., Moskau, 1960.
8. V. Ianovici und A. Dimitriu, *St. și Cerc. Geol. Geof. și Geog.*, Ser. Geol., 1967, **12**, 15.
9. A. E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 1512.
10. *idem*, *ibid.*, 1961, **15**, 441.

## NIEDERSCHLAGSBILDUNG—II

### EINFLUß EINIGER FAKTOREN AUF DIE KORNGRÖßEVERTEILUNG BEI BARIUMSULFATNIEDERSCHLÄGEN

CANDIN LITEANU und HARALD LINGNER  
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität von Cluj, Rumänien

(Eingegangen am 7. Januar 1970. Angenommen am 14. April 1970)

**Zusammenfassung**—Mittels eines Schnellmischapparates mit welchem Fällungsreaktionen unter streng kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden können, und damit gut reproduzierbare Partikelgrößenverteilungen erhalten werden können, wurde die Wirkung von einigen experimentellen Faktoren untersucht. Die Partikelgröße hängt von dem Alter der Bariumchloridlösung und von der Weise ihrer Herstellung ab. Einen weiteren Einfluß hat die Anwesenheit sowohl kleinerer als auch größerer Mengen eines vorhandenen Niederschlags.

WIRD der Einfluß einer Größe auf einen beliebigen Prozeß untersucht, so ist die Konstanz aller anderen von großer Wichtigkeit. Dieses gilt besonders für die Niederschlagsbildung, die von zahlreichen Faktoren beeinflusst wird. Die Änderung der Faktoren innerhalb bestimmter Grenzen zu halten, ist äußerst schwierig. Deshalb ist die Reproduzierbarkeit der Daten geringer als auf anderen Gebieten. Bisher wurde der Einfluß einer Reihe von Faktoren untersucht: Ultraschall,<sup>1</sup> Altern der Lösungen,<sup>2-4</sup> Filtriereffekt,<sup>4</sup> Herstellung des destillierten Wassers,<sup>5</sup> Reinheit der Gefäße,<sup>6</sup> Einführen eines Glasstabes<sup>7</sup> und andere. Die Niederschläge wurden im allgemeinen durch Zugabe einer Lösung mit Hilfe einer Pipette erhalten. In diesem Falle entstehen aber lokale Übersättigungen, die das System beeinflussen und schwer reproduzierbar sind. Deshalb wurde eine spezielle Apparatur entwickelt, die eine schnelle und reproduzierbare Durchmischung gewährleistet.<sup>8</sup> Mit ihr kann man in Bruchteilen einer Sekunde übersättigte Lösungen herstellen. Da ihre Konzentration das Hundertfache der Sättigungskonzentration beträgt, müßte der Einfluß der konzentrationsabhängigen Faktoren besonders groß sein. Das Gebiet, in dem nach Nielsen<sup>9</sup> heterogene Keimbildung vorliegt, wurde aber nicht überschritten.

Als charakteristische Größen wurden der mittlere Kornradius  $\bar{r}$  und die Standardabweichung  $\sigma$  der Kornverteilung benutzt, die mit Hilfe der Sedimentationsanalyse erhalten wurden. Da man diese Parameter jedoch nur bei gleichen oder ähnlichen Kristallformen direkt miteinander vergleichen kann, wurden parallel mikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Alle Niederschläge wurden aus  $1,10^{-2}M$  Bariumchlorid- und Kaliumsulfatlösungen hergestellt.

Unter den obengenannten Bedingungen ist der Einfluß des Alterns der Lösungen wesentlich geringer, als Bogan und Moyer<sup>3</sup> bzw. Erdey und Kollegen<sup>4</sup> festgestellt haben, aber er ist unverkennbar. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, wächst der mittlere Kornradius mit dem Alter der Lösung. Unterschiede sind nach 1-2 Stunden gering und vergleichbar mit der Streuung der Daten. Um zu sehen, ob diese Unterschiede aleatorischen oder gesetzmäßigen Charakter haben, wurde zum Vergleich der Dispersionen das  $F$ -Kriterium und zum Vergleich der Mittelwerte das  $t$ -Kriterium benutzt.<sup>10</sup>

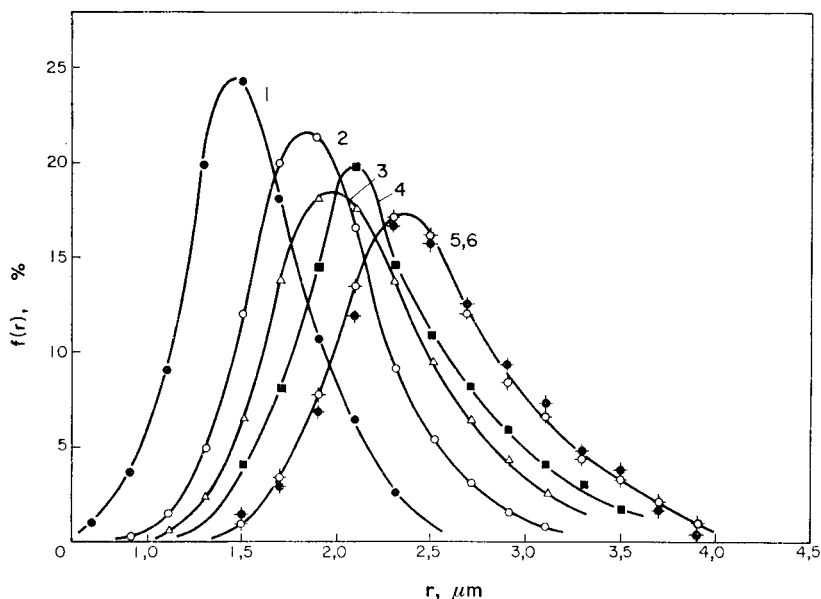


ABB. 1.—Einfluß des Alterns der  $\text{BaCl}_2$ -Lösungen auf die Korngrößevertelung des Bariumsulfates.

- frische Lösung, —○—○— nach 5 Min., —△—△— nach 30 Min.  
 —■—■— nach 1 Stunde —●—●— 3 Monate-alte Lösung  
 —○—○— frische Lösung 10 Min. gekocht.

Für die beiden nahe beieinanderliegenden Kurven 3 und 4 mit den Parametern  $\bar{r}_3 = 1,99$ ,  $\sigma_3 = 0,47$  und  $\bar{r}_4 = 2,08$ ,  $\sigma_4 = 0,52$  für eine Wahrscheinlichkeit von 0,95 und der Anzahl der Freiheitsgrade 50 bzw. 75 beträgt der Tabellenwert  $F = 1,51$ . Da

$$F = \frac{\sigma_4^2}{\sigma_3^2} = 1,53 > F_{0,95;50;75} = 1,51 \quad (1)$$

sind beide Dispersionen mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,95 statistisch verschieden. Der Unterschied ist jedoch gering.

Weil  $\sigma_3 \neq \sigma_4$  wird die Größe  $t$  mit Hilfe folgender Formel berechnet<sup>11</sup>

$$t = (\bar{r}_4 - \bar{r}_3) / \sqrt{\frac{\sigma_3^2}{n_3} + \frac{\sigma_4^2}{n_4}}. \quad (2)$$

Sie hat eine Studentverteilung mit  $f$  Freiheitsgraden<sup>11</sup>

$$f = 1 / \left\{ \frac{c^2}{n_3 - 1} + \frac{(1 - c)^2}{n_4 - 1} \right\}. \quad (3)$$

Es bedeuten:

$$c = \frac{\sigma_3^2}{n_3} / \left( \frac{\sigma_3^2}{n_3} + \frac{\sigma_4^2}{n_4} \right). \quad (4)$$

und  $n_3$ ,  $n_4$  die Anzahl der experimentellen Daten. Da im vorliegenden Fall

$$t = 1 < t_{0,95;00} = 1,95$$



sind die beiden Mittelwerte nur zufällig verschieden, folglich die beiden Verteilungen statistisch gesehen nicht verschieden. Sehr gut reproduzierbare Ergebnisse erhält man nur dann, wenn man 3 Monate gealterte oder 10–15 Minuten gekochte Lösungen von Kaliumsulfat bzw. Bariumchlorid verwendet. Wahrscheinlich hat sich die Keimanzahl durch Lösen verringert. Der Alterungseffekt ist bei Kaliumsulfatlösungen unmerklich, jedoch bei Bariumsalzlösungen sehr deutlich. Verwendet man derart gealterte Lösungen oder solche, die aus umkristallisierten Salzen hergestellt wurden,

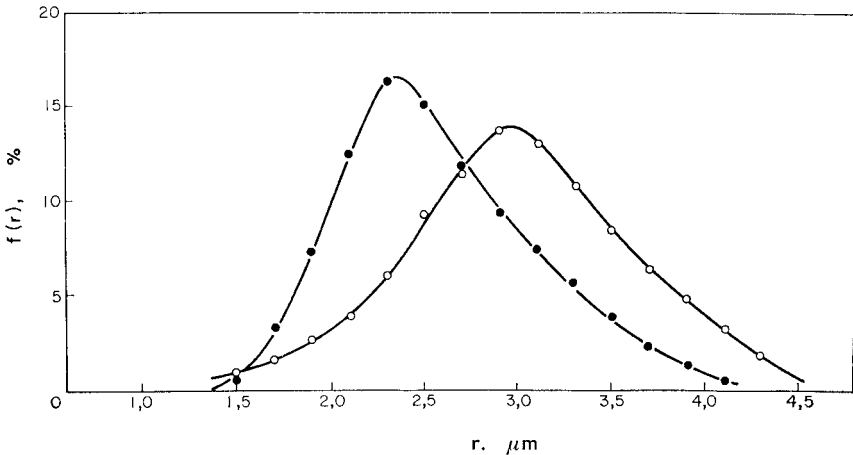


ABB. 2.—Filtriereffekt.  
 —○—○— filtrierte Lösungen  
 —●—●— unfiltrierte Lösungen,

beginnt das Gebiet der homogenen Keimbildung erst bei Konzentrationen von *ca.*  $1,3 \cdot 10^{-2}M$ . Zusätzliches Reinigen der Lösungen durch Dialyse hat keinen nennenswerten Einfluß. Filtrierte Lösungen ergeben zwar manchmal größere Niederschläge (Abb. 2). Benutzt man aber neue sehr feinporige Filter, so sind die Niederschläge sogar feinkörniger, vielleicht infolge in die Lösung gelangter kleiner Glaspartikel aus der Filterfritte. Sogar das Fällgefäß mag direkt durch seine Glaswände oder indirekt durch losgelöste Partikel einen großen Einfluß auf die Keimbildung haben. Dies würde auch erklären, warum erst bei derart großen Übersättigungen eine homogene Keimbildung eintritt, und stände im Einklang mit der von Walton<sup>12</sup> gefundenen starken Keimbildungsaktivität des Kieselsäuregels. Ganz allgemein ist die kleinste übersättigung zur Keimbildung bei solchen Fremdstoffen erforderlich, deren Oberflächenspannung der des Bariumsulfat nahekommt.<sup>9</sup> Unwahrscheinlich ist, daß in die Lösung gelangte Mikroorganismen den "Filtriereffekt" hervorrufen,<sup>4</sup> denn aus frisch doppeldestilliertem Wasser hergestellte Lösungen zeigen ihn auch. Zerkleinert man die Salze vorher in einem Mörser, erhält man ebenfalls feinkörnigere Niederschläge (Abb. 3). Naheliegender als die Annahme noch nicht dissoziierter Bariumchloridaggregate ist der Einfluß von Fremdstoffen, die aus dem Mörser stammen.

Zurückgebliebene Bariumsulfatspuren an den Glaswänden des Fällgefäßes beeinflussen die nachfolgenden Fällungen besonders stark. Nach Reinigen mit konzentrierter alkalischer EDTA-Lösung sind die Niederschläge gröber und die Versuchsergebnisse reproduzierbarer (Abb. 4).

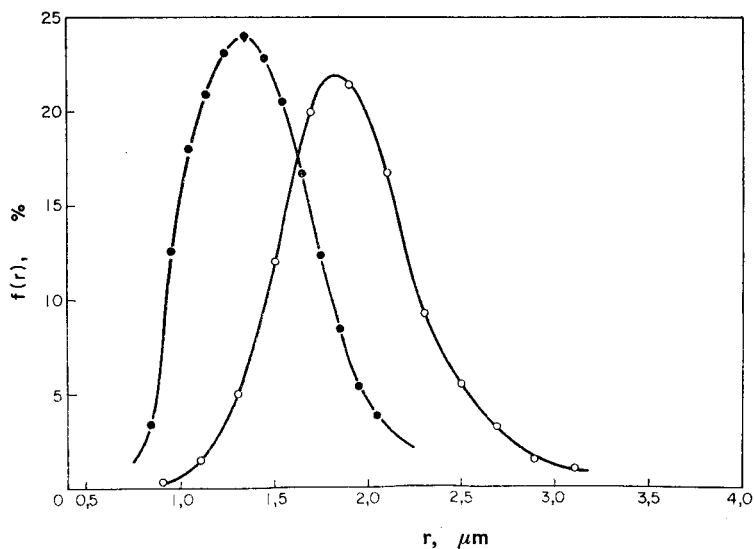


ABB. 3.—Einfluß des Zerkleinerns der Salze.

—●—●— zerkleinerte  $\text{BaCl}_2$ -Kristalle  
 —○—○— große  $\text{BaCl}_2$ -Kristalle.

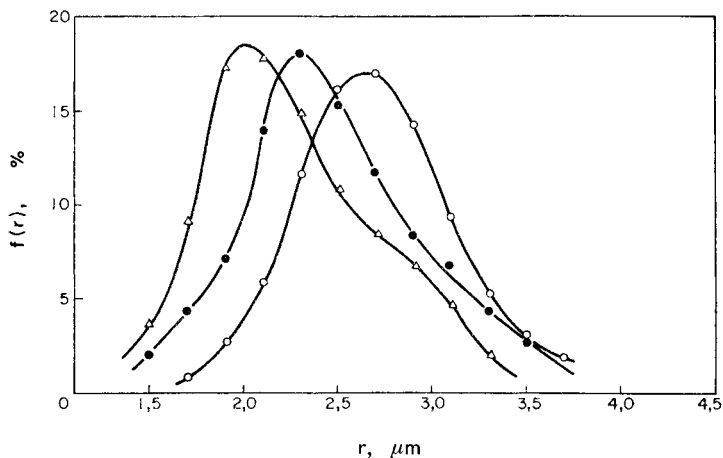


ABB. 4.—Einfluß der an den Glaswänden haftenden Bariumsulfatkristallen.

—△—△— ungewaschenes Reaktionsgefäß  
 —●—●— 5 Min. mit alkalischer EDTA-Lösung gespült  
 —○—○— In EDTA-Lösung länger als eine Stunde aufbewahrt.

Der Einfluß von Bariumsulfatsuspensionen bekannter Verteilung läßt sich durch Einführung in übersättigte Bariumsulfatlösungen untersuchen. Damit die Suspension zwischen den einzelnen Versuchen möglichst wenig altert, wurde sie vorher 48 Stunden gerührt, davon 8 Stunden auf dem Wasserbad. Da Bariumsulfat aus dünnen, leicht zerbrechlichen sternförmigen Kristallen besteht, entstehen durch das Rühren viele Fragmente (Abb. 5a) und häufig hat die Verteilungskurve einer Suspension zwei Maxima.

Setzt man von einer Suspension verschiedenen große Mengen bei den einzelnen Fällversuchen ein, so zeigt die Korngrößenverteilung im Niederschlag eine starke

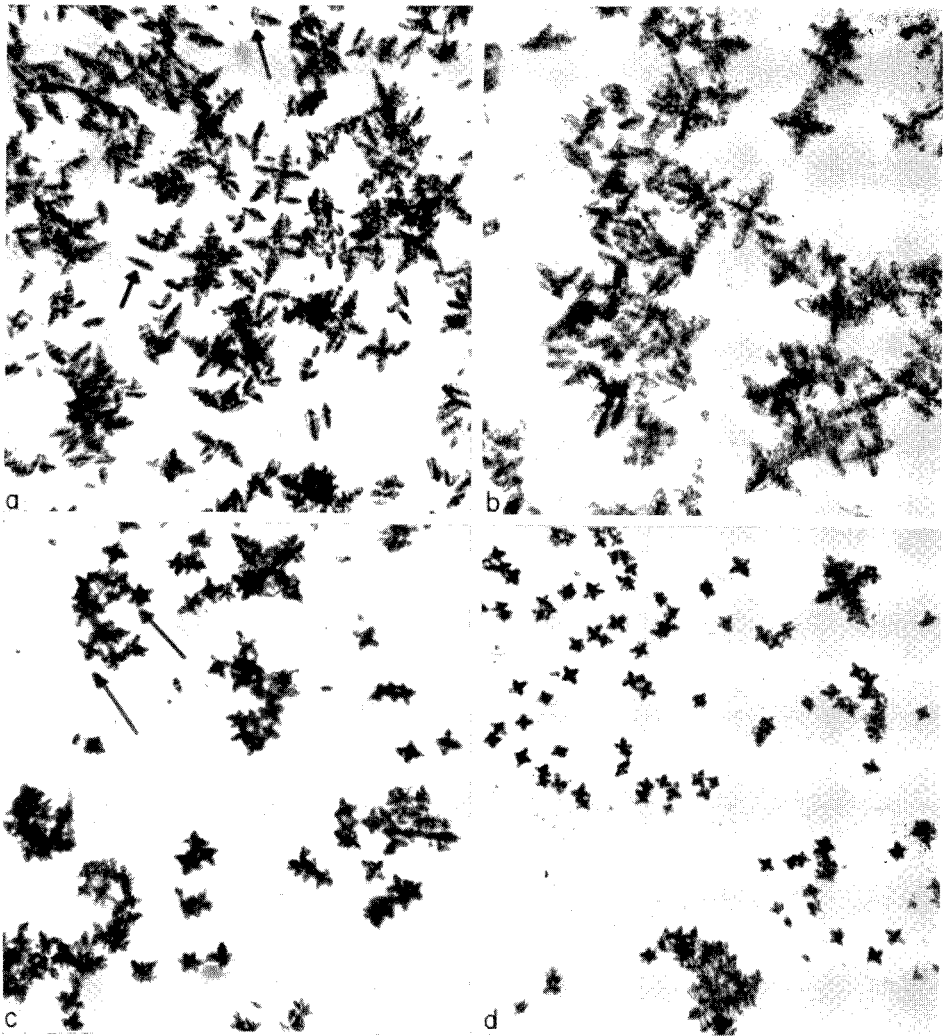


ABB. 5.—Einfluß der dazugegebenen  $\text{BaSO}_4$ -Menge auf die Form der kristalle.  
 (a) Dazugegebene Suspension; (b)  $\text{BaSO}_4$  dazugegeben :  $\text{BaSO}_4$  abgeschieden = 2:1;  
 (c) Verhältnis 1:12,5; (d) Verhältnis 1:25;

Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis zugegebenes zu abgeschiedenem Bariumsulfat (Abb. 6). Für ein Verhältnis  $>1:2$  ergab sich für die benutzte Suspension, daß bis zu einem übersättigungsgrad von 400 ( $0,0004M$ ) keine neuen Kristalle entstehen, sondern die zugegebenen wachsen. Dadurch entstehen aus den Bruchstücken X-förmige Kristalle und die Verteilungskurve nähert sich der einer Normalverteilung.

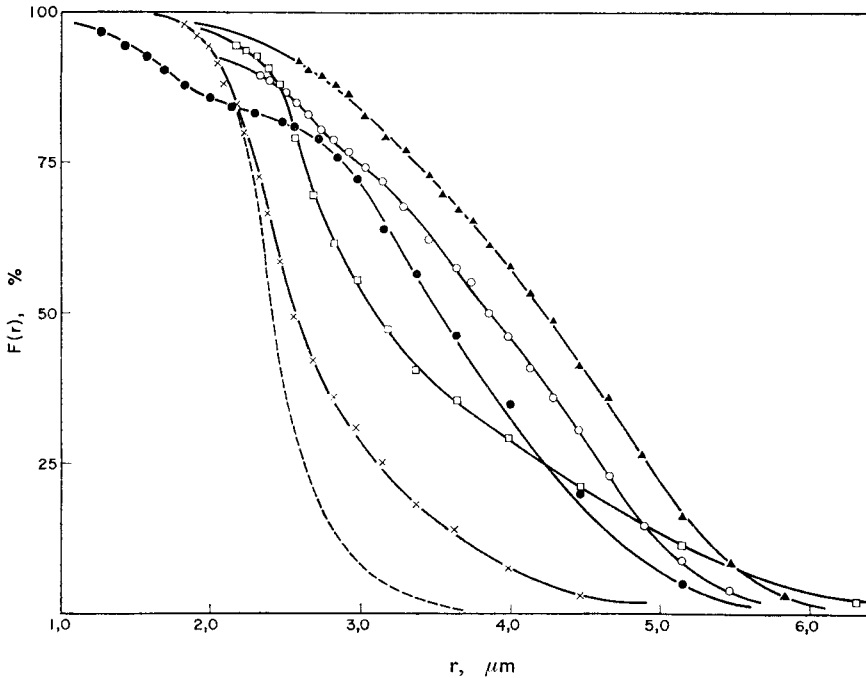


Abb. 6.—Einfluß der Menge der Dazugegebenen  $BaSO_4$ -Kristalle auf die Kornverteilungskurve der erhaltenen Niederschläge.

- dazugegebene Suspension
- Verhältnis 2:1
- ▲—▲— Verhältnis 1:1
- Verhältnis 1:12,5
- ×—×— Verhältnis 1:25
- ohne dazugegebenes  $BaSO_4$

Wegen grösserer Klarheit wurden nicht alle Kurven eingezeichnet.

Für Bariumsulfatsuspensionen anderen Alterungsgrades oder anderer Korngrößenverteilung erhält man das gleiche Ergebnis bei etwas veränderten Mengenverhältnissen und Übersättigungsgraden.

Gibt man weniger Suspension hinzu (Mengenverhältnis  $<1:2$ ), so entstehen neue Kristalle in einer vom Suspensionszusatz abhängigen Menge. Sie bilden sich sowohl auf der Oberfläche größerer zugegebener Kristalle als auch frei in der Lösung (Abb. 5c). Die Geschwindigkeit der bidimensionalen Keimbildung an der Oberfläche der Kristalle muß also mit der in der Lösung vergleichbar sein. Folglich setzen zugegebene oder neu gebildete Kristalle durch ihr Wachsen die Konzentration einer stark übersättigten Lösung nicht so schnell herab, daß keine weitere Keimbildung erfolgt. Die Keimbildung ist also nicht auf das Anfangsstadium einer Fällung beschränkt, sondern dauert noch länger an.

**Summary**—By using a special rapid-mixing device which enables precipitation reactions to be carried out under reproducible conditions, thus giving reproducible particle-size distributions, the effect of several variables on the precipitation of barium sulphate has been studied. Particle-size was shown to increase with age and manner of preparation of the barium chloride solution, and to be affected by the presence of already existing precipitate.

**Résumé**—En utilisant un dispositif special de mélange rapide qui permet de mener les réactions de précipitation dans des conditions reproductibles, donnant ainsi des répartitions de grosseurs de particules reproductibles, on a étudié l'influence de plusieurs variables sur la précipitation du sulfate de baryum. On a montré que la grosseur de particule croît avec l'âge et la manière de préparer la solution de chlorure de baryum, et qu'elle est affectée par la présence de précipité déjà existant.

#### LITERATUR

1. G. Schmidt und A. Jetter, *Z. Elektrochem.*, 1952, **52**, 760.
2. A. Benedetti-Pichler, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1503.
3. E. J. Bogan und H. Moyer, *ibid.*, 1956, **28**, 473.
4. L. Erdey, E. Buzágh-Gere und L. Pólos, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1961, **26**, 43.
5. D. H. Klein, L. Gordon und T. H. Walnut, *Talanta*, 1959, **3**, 177.
6. A. E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 1512.
7. M. Kahlweit, *Z. Physik. Chem., Frankfurt*, 1960, **25**, 1.
8. C. Liteanu und H. Lingner, *Talanta*, 1970, **17**, 1045.
9. A. E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, S.17. Pergamon, Oxford, 1964.
10. nach W. J. Youden, *Statistical Methods for Chemists*, Wiley, New York.
11. nach W. W. Nalimov, *Primenenie matematitscheskoj statistike pri analize weschtschestwa*, S. 159–164. Isd. Fis.-mat. Lit., Moskau 1960.
12. A. G. Walton, *The Formation and Properties of Precipitates*, S. 22. Interscience, New York, 1967.

# A FULLY AUTOMATIC APPARATUS FOR STRIPPING VOLTAMMETRY

## APPLICATION TO THE DETERMINATION OF TRIPHENYL TIN COMPOUNDS

M. D. BOOTH, M. J. D. BRAND and B. FLEET  
Department of Chemistry, Imperial College, London, S.W.7., U.K.

(Received 19 March 1970. Accepted 11 May 1970)

**Summary**—An apparatus for automatic stripping voltammetry is described. The polarograph unit (sweep generator, potentiostat, and current read-out) is constructed from operational amplifier modules and the various operations of sample injection, pre-electrolysis, stripping, *etc* are controlled by a cam cycle-timer. Application to the determination of submicrogram concentrations of triphenyltin acetate and hydroxide is described.

THE TECHNIQUE of stripping voltammetry offers a highly sensitive method for trace analysis.<sup>1,2,3</sup> It has the important advantage that it requires only relatively simple modification of the classical polarographic technique and practically any polarographic apparatus can be used.

The principle consists of electrolytically concentrating the species to be determined, on a stationary electrode. This pre-concentration step is conducted under carefully controlled conditions in order that a reproducible fraction of the material in solution is collected. Subsequently the deposited layer is redissolved by the application of a voltage sweep or step and the current accompanying the redissolution is related by calibration to the amount of material in solution. The technique has found wide application to the trace determination of metals (anodic stripping) and rather more limited application in the determination of anions and organic ligands which form complexes with mercury (cathodic stripping).

The most commonly used electrode in stripping voltammetry is the hanging mercury drop electrode (HMDE).<sup>4</sup> Several workers have observed that improved sensitivity can be achieved by the use of a mercury film electrode, platinum, graphite or nickel being most commonly used.<sup>5,6,7</sup> In some cases, particularly in multi-element stripping, when platinum is used as the support material problems arise owing to the occurrence of intermetallic compound formation. These interferences have been carefully studied by Kemula and co-workers<sup>5</sup> and by Joyce and Westcott,<sup>8</sup> the latter have given some very useful practical hints on the technique.

In the present work a rotating mercury-coated platinum electrode was used because it had been observed previously<sup>9,10</sup> that rotation resulted in improved precision for those cases where the product of electrolysis formed an insoluble layer on the electrode surface.

The sequence of operations in stripping analysis is very well suited to automation. Neeb<sup>11</sup> has described an apparatus for this purpose in which the processes of pre-electrolysis and stripping at an HMDE are programmed.

The present study has been concerned with the design and construction of a fully automatic apparatus for stripping voltammetry. The polarograph unit has been assembled from operational amplifier modules,<sup>12,13</sup> and together with the other

components, diaphragm valves, cam-switch assembly, *etc* the total cost of the apparatus (excluding the recorder) was under £130.

The system chosen to evaluate the instrument was the determination of trace amounts of triphenyltin acetate and hydroxide which are widely used as fungicides under the trade name of "Fentin." The electrochemistry of this class of compounds has previously been described in detail;<sup>14</sup> the reduction of the triphenyltin cation is independent of the nature of the anion.

## EXPERIMENTAL

### Reagents

*Triphenyltin(IV) acetate* (98% purity) was supplied by the Ministry of Technology, Laboratory of the Government Chemist. A  $5 \times 10^{-3}M$  stock solution was prepared in absolute ethanol. The buffered supporting electrolyte consisted of a 50% v/v ethanolic solution that was 0.1M in acetic acid and ammonia and containing 0.002% of Triton X-100. The apparent pH was 7.35. All reagents used were of analytical reagent grade.

### Apparatus

A Servoscribe recorder (Model RE511.20, Smiths Industries Ltd.) was used to record the stripping voltammograms. All other apparatus is described fully in the development section.

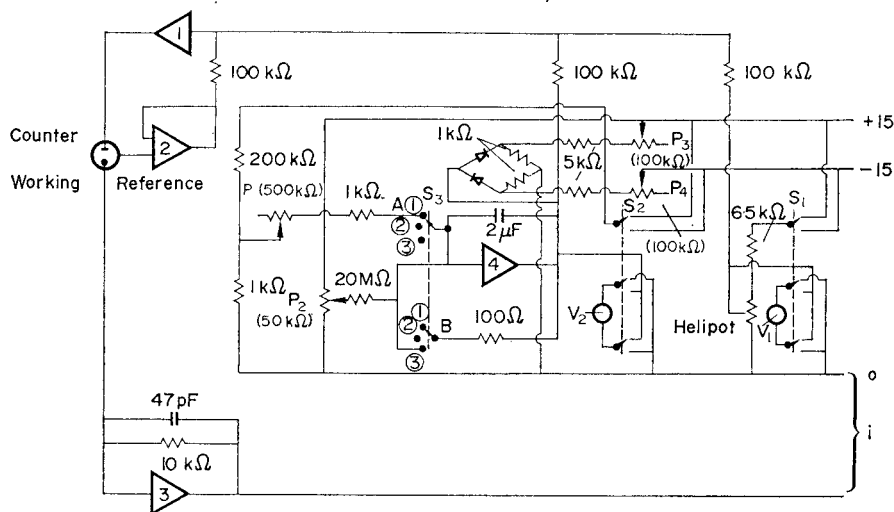


FIG. 1.—Circuit diagram of polarograph unit.

### Development of automatic apparatus

*Polarograph unit* (sweep generator–potentiostat–current read-out). This unit was constructed from operational amplifier modules and was a modified version of a circuit previously developed.<sup>14</sup> The complete instrument circuit diagram is shown in Fig. 1. Amplifiers 1, 2 and 3 form a conventional summing potentiostat. The input signals to the potentiostat consist of a d.c. level and a d.c. ramp. The d.c. level is obtained from a 1 kΩ Helipot (Beckman Instruments Ltd.) in series with a 6.5 kΩ resistor across the stabilized power supply. Switch  $S_1$  enables the polarity of the d.c. level (displayed on the voltmeter  $V_1$ ) to be reversed. The d.c. ramp is obtained from amplifier 4 which is connected as an integrator. The constant voltage input to the integrator is obtained by potential-dividing the power supply through 200 kΩ and 1 kΩ resistors. The amplifier input current offset is adjusted to zero by potentiometer  $P_2$  connected to the input through a 20 MΩ resistor. Sweep polarity is selected by switch  $S_2$ , while switch  $S_3$  provides a "Run-Hold-Reset" (1, 2, 3) sequence for the integrator, the output of which is displayed on voltmeter  $V_2$ . The setting-up procedure for the integrator is as follows. With  $S_3$  in the "Hold" position,  $P_2$  is adjusted until the integrator output is constant. Switching  $S_2$  to "Run" then produces a ramp function and  $P_1$  is adjusted until the sweep rate is

exactly 100 mV/sec. In the "Reset" position the 2- $\mu$ F capacitor is shorted through the 100  $\Omega$  resistor of the integrator and the output is reset to zero. A bounding circuit, consisting of two diodes (FD300, S.G.S. Fairchild Ltd., Bucks.), four resistors, and potentiometers  $P_3$  and  $P_4$ , is used to limit the upper and lower integrator output levels to  $\pm 3$  V. The cell current is converted into an output voltage by amplifier 3, which, through its feedback resistor, maintains the working electrode at earth potential. A 47-pF capacitor serves to prevent oscillation of amplifier 3. Operational amplifiers (PF85AU) were purchased from Philbrick-Nexus Research, Inc., Chichester, Sussex and the power supply was an ED50 (Coutant Electronics Ltd. 3 Trafford Road, Reading). Potentiometers  $P_1$ - $P_4$  (single-turn, linear, carbon track), switches (3-pole, 2-way rotary), capacitors, resistors and meters were obtained from Radiospares Ltd., London.

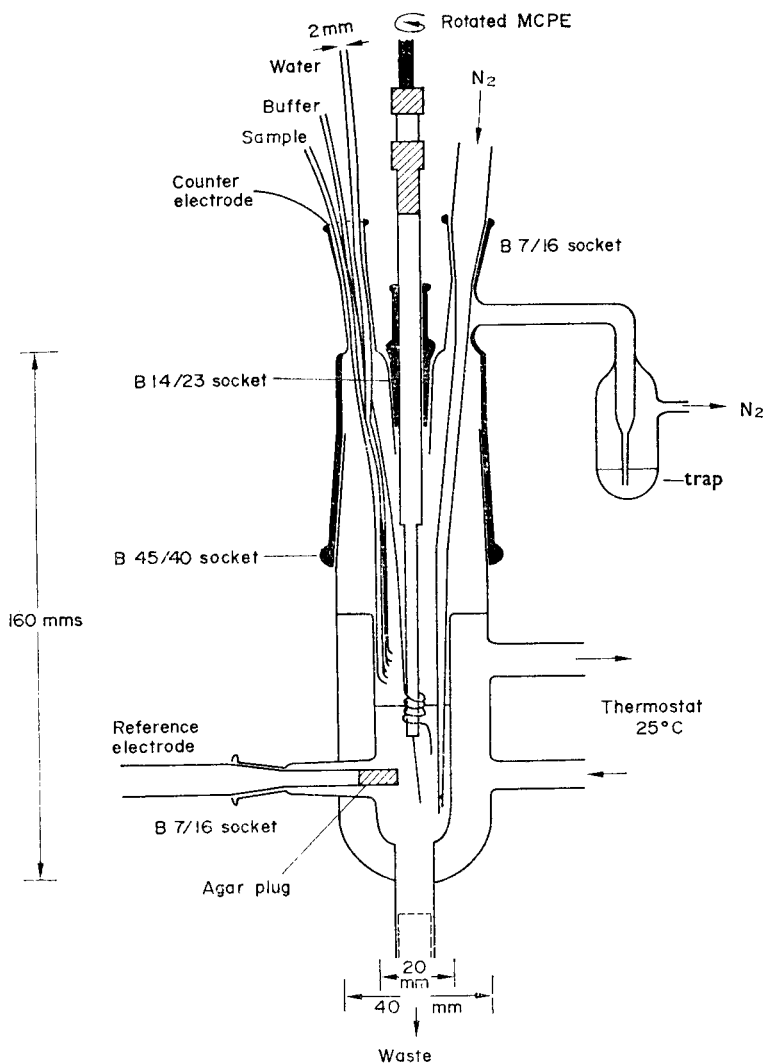


FIG. 2.—Cell assembly.

**Cell assembly.** The cell employed for the automatic stripping analysis is shown in Fig. 2. The electrode used was a mercury-coated platinum electrode (MCPE) 16 mm long and 0.8 mm in diameter, (area = 40 mm<sup>2</sup>). This was prepared by coating a rotating platinum electrode (type EA 682, Metrohm Ltd., Switzerland) by the method of Ramaley *et al.*<sup>15</sup> A platinum wire and a saturated calomel electrode were used as counter and reference electrodes respectively. Solutions flow into the cell through 2-mm polyethylene tubing. The cell was maintained at 25°.



*Control assembly.* The various operations in the automatic stripping process are controlled by a cam-cycle timer (type TCP-Appliance Components Ltd., Maidenhead, Bucks.) This unit has a total of 10 switches and a cycle time of 12 min. Introduction of sample and buffer solutions is monitored by a delivery unit (type 11611, Pye-Unicam, Cambridge) and washing, deaeration and cell emptying processes are operated by electromagnetic diaphragm valves (type B.34. mark III, E.I.L. Ltd. Richmond, Surrey). An electromagnetically operated pen-lift device was attached to the recorder.

#### EVALUATION OF APPARATUS

Constant-head reservoirs contain sample, buffer and wash solutions. The amount of sample and buffer introduced to the cell is controlled by the length of time for which the taps on the delivery unit are energized. The rate of flow through the sample tap was adjusted so that it was exactly one tenth of the rate for the buffer solution.

The programme of switching is shown in Figs. 3 and 4. Switch 4 connects the working rotating electrode to the potential of the d.c. level on the polarograph unit,

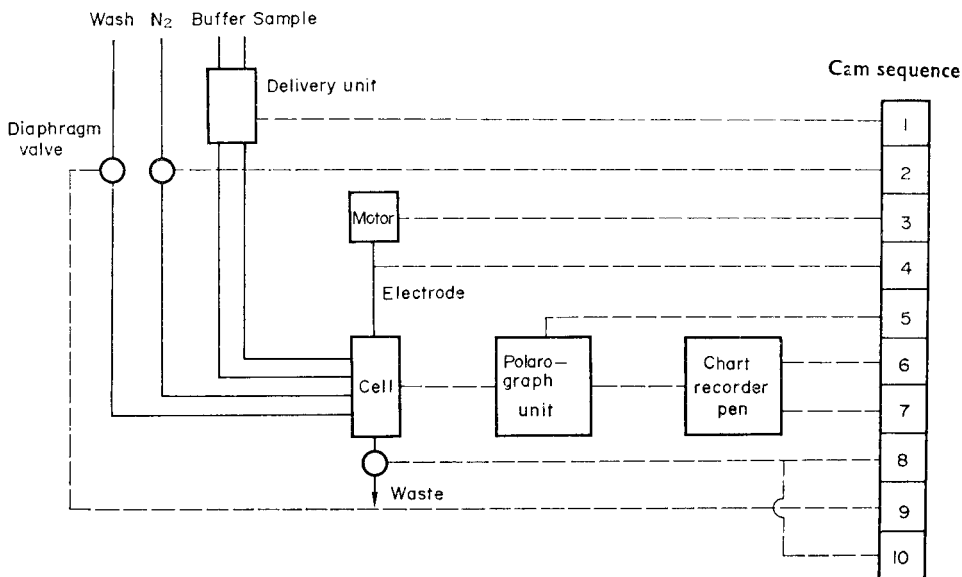


FIG. 3.—Schematic diagram of apparatus showing cam-switching programme. Dotted lines represent electrical connections.

preset at  $-1.0$  V for the pre-electrolysis. Switch 5 operates the sweep sequence. On the polarograph unit switch  $S_3$  is fixed in the sweep position (position 1, Fig. 1). Switch 5 of the cam-timer is connected between A and B (Fig. 1). In the "on" position this switch shorts the  $2\text{-}\mu\text{F}$  capacitor and the potential of  $-1.0$  V is maintained. In the "off" position the capacitor is disconnected and sweep occurs over the potential range from  $-1.0$  to  $+0.2$  V. A water pump maintained at moderate pressure throughout the programmed cycle assists in the emptying of the cell after the stripping and washing processes.

The reduction of  $\text{Ph}_3\text{Sn}^+$  has been shown to occur by two successive one-electron steps,<sup>14</sup> the first of these forming the triphenyltin radical  $\text{Ph}_3\text{Sn}$  which is strongly adsorbed on the electrode surface. The lifetime of this species is sufficient to allow its determination by a stripping technique.

In the present method triphenyltin acetate in the concentration range from  $2 \times 10^{-8}$  to  $6 \times 10^{-7}M$  was determined by addition of sample to ten times its volume of

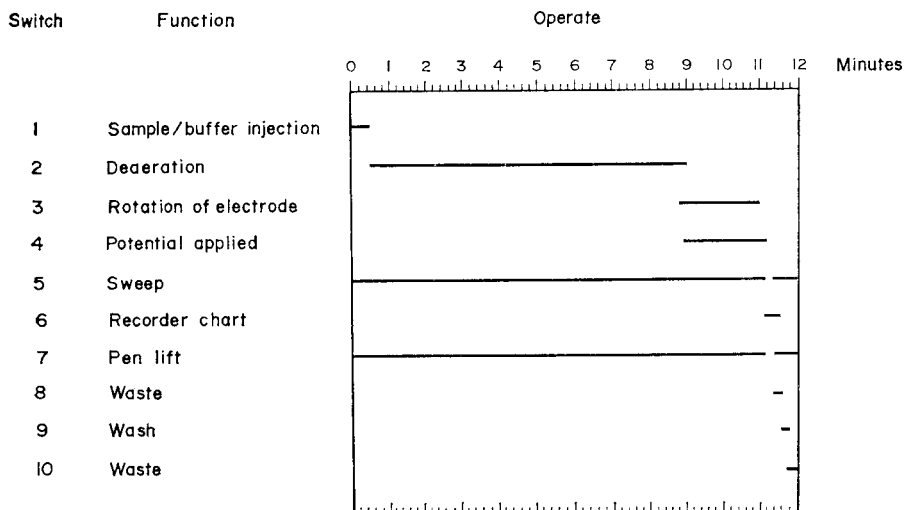


FIG. 4.—Cam sequence with times of activation of switches.

ethanolic buffered supporting electrolyte. The pre-electrolysis step was timed to function for a period of 2 min at the applied potential of  $-1.0$  V *vs* S.C.E. This potential corresponds to the plateau of the first wave in the reduction of the triphenyltin cation. At the end of the pre-electrolysis step the adsorbed radical is reoxidized by the application of the anodic voltage sweep at a scan rate of  $100$  mV/sec. Some typical stripping voltammograms are shown in Fig. 5.

The graph of stripping-peak height as a function of concentration shows a rectilinear response over the concentration range from  $2 \times 10^{-8}$  to  $1.2 \times 10^{-7}M$  (Fig. 6). At higher concentrations than this the graph becomes non-linear owing to loss of

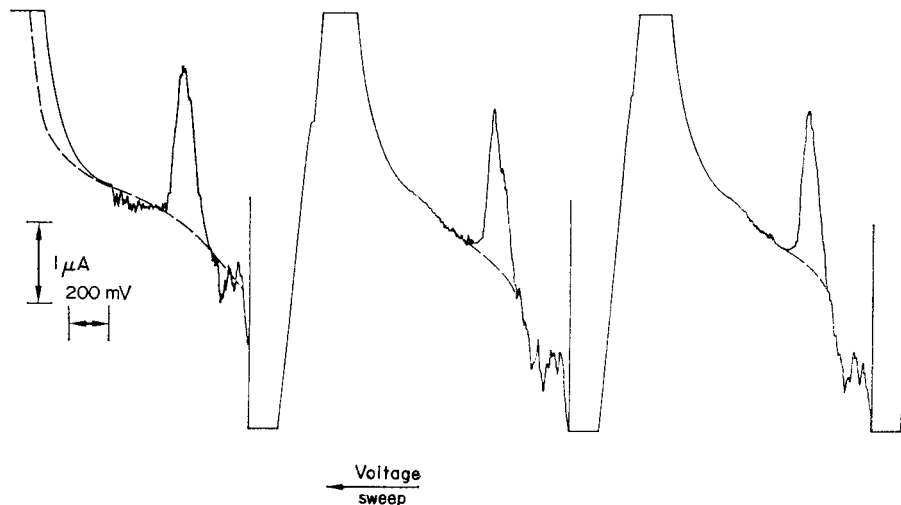


FIG. 5.—Consecutive stripping voltammograms obtained with the automatic stripping apparatus.

$1.25 \times 10^{-7}M$  triphenyltin acetate in buffered ( $0.1M$  acetic acid,  $0.1M$  ammonia)  $50\%$  v/v ethanol-water solution containing  $0.002\%$  Triton X-100. Sweep rate,  $100$  mV/sec. Dashed line depicts buffer solution only.

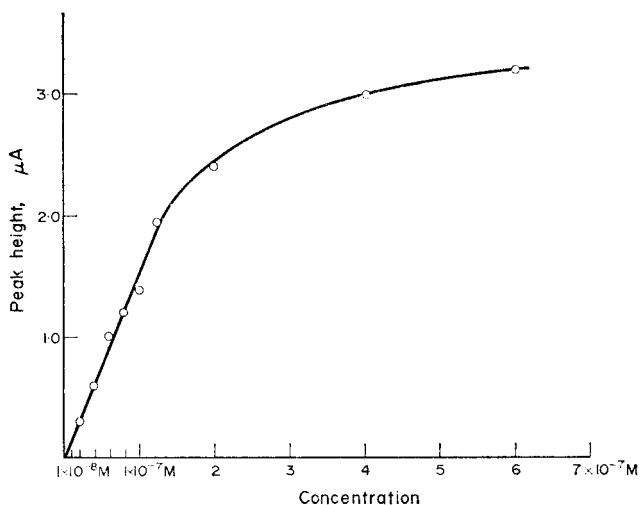


FIG. 6.—Dependence of stripping-peak height on concentration of triphenyltin acetate in buffered (0.1M acetic acid, 0.1M ammonia) 50% v/v ethanol-water solution containing 0.002% Triton X-100. Sweep rate, 100 mV/sec.

the deposited radical by dimerization. The precision obtained with this automatic procedure was the same as that for the manual method, the relative standard deviation being 12% (twelve consecutive measurements). The results were reproducible from day to day. The main source of error was found to lie in the control of sample volume with the relatively simple gravity flow method. An improvement in precision could be achieved by the use of syringe burettes but at the expense of several more operations being required. It is felt that the precision obtained with the automatic apparatus described is entirely adequate for the determination of pesticide residues at this level of concentration.<sup>16</sup>

*Acknowledgements*—We would like to thank the Agricultural Research Council for the provision of a research assistantship to one of us (MDB).

**Zusammenfassung**—Ein Gerät zur automatischen inversen Voltammetrie wird beschrieben. Der polarographische Teil (Kippgenerator, Potentiostat und Stromanzeige) ist aus Operationsverstärker-Moduln aufgebaut und die verschiedenen Operationen wie Probenaufgabe, Vorelektrolyse, anodische Auflösung usw. werden durch einen Nockenscheiben-Zeitgeber betätigt. Als Anwendung wird die Bestimmung von Submikrogrammkonzentrationen Triphenylzinnacetat und -hydroxid beschrieben.

**Résumé**—On décrit un appareil pour la voltammétrie de dissolution automatique. L'unité polarographique (générateur de balayage, potentiostat et lecteur d'intensité) est construite à partir de modules d'amplification opératoires et les diverses opérations d'injection d'échantillon, préélectrolyse, dissolution, etc, sont contrôlées par un régulateur de temps de cycle à came. On décrit l'application à la détermination de concentrations à l'échelle du submicrogramme d'acétate et d'hydroxyde de triphénylétain.

#### REFERENCES

1. I. Shain, *Stripping Analysis*, in *Treatise in Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds., Part I, Vol. 4, Chap. 50, Interscience, New York, 1959.
2. E. Bardrecht, *Stripping Voltammetry*, in *Electro-analytical Chemistry*, A. J. Bard, ed., Vol. 2, p. 53. Arnold, London, 1967.

3. R. Neeb, *Inverse Polarographie and Voltammetrie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1969.
4. W. Kemula and Z. Kublik, *Advan. Anal. Chem. Instr.*, 1963, **2**, 123.
5. W. Kemula, Z. Galus and Z. Kublik, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1958, **6**, 661.
6. D. K. Roe and J. E. A. Toni, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1503.
7. W. R. Matson, D. K. Roe and D. E. Carritt, *ibid.*, 1965, **37**, 1594.
8. R. J. Joyce and C. C. Westcott, *Symposium on Trace Characterisation*, National Bureau of Standards, Washington, 1966.
9. M. J. D. Brand and B. Fleet, *J. Polarog. Soc.*, 1967, **13**, 77.
10. *Idem*, *Analyst*, 1968, **93**, 498.
11. R. Neeb and D. Saur, *Z. Anal. Chem.*, 1966, **222**, 200.
12. M. J. D. Brand, *Ph.D. Thesis*, University of London, 1968.
13. M. J. D. Brand and B. Fleet, *Chem. Brit.*, 1969, **5**, 557.
14. M. D. Booth and B. Fleet, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 825.
15. L. Ramaley, R. L. Brubaker and C. G. Enke, *ibid.*, 1963, **35**, 1088.
16. J. B. Stoner, *Brit. J. Ind. Med.*, 1966, **23**, 222.

## ÉTUDE SUR LES ÉLECTRODES-MEMBRANES POLYMÈRE + PLASTIFIANT—II

### L'UTILISATION DE L'ÉLECTRODE-MEMBRANE PVC ET TRICRÉSYLPHOSPHATE DANS LE TITRAGE POTENTIO- MÉTRIQUE DE HCl PAR NaOH

C. LITEANU et ELENA HOPÎRTEAN

Chaire de Chimie analytique, Université de Cluj, Roumanie

(Reçu le 7 janvier 1970. Accepté le 1 mai 1970)

**Résumé**—On a essayé une électrode à membrane faite de PVC plastifié au phosphate de tricrésyle pour l'emploi dans le titrage potentiométrique de l'acide chlorhydrique par hydroxyde de sodium. On a étudié l'influence sur l'exactitude et la précision du titrage de facteurs tels que la température, la méthode de préparation de la membrane, la concentration de l'acide titré, des électrolytes et de l'éthanol.

L'ÉTUDE des membranes semi-perméables a connu, durant les dernières décades, un développement remarquable par leur importance, tant en biologie que dans les domaines les plus variés de la science et de la technique. Plusieurs essais de détermination du point d'équivalence dans les titrages potentiométriques à l'aide des électrodes-membranes indicatrices sont décrits dans la littérature spécialisée. Quel que soit son type, pour pouvoir être utilisée comme électrode indicatrice dans des titrages potentiométriques, une membrane doit posséder une bonne fonction d'échange ionique.

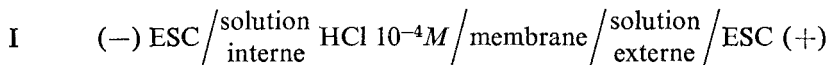
Sinha<sup>1</sup> a été le premier à utiliser les électrodes-membranes dans le titrage potentiométrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium, en prenant comme électrode indicatrice une membrane sélectivement perméable aux cations. Plusieurs autres auteurs<sup>2-5</sup> ont utilisé des membranes organiques homogènes ou hétérogènes comme électrodes indicatrices dans les titrages potentiométriques acido-basiques.

Dans un mémoire antérieur,<sup>6</sup> nous avons présenté une nouvelle électrode indicatrice sensible aux ions hydrogène, formée par une membrane organique obtenue par la plastification, dans certaines conditions, du PVC avec le tricrésylphosphate. A la suite de l'étude effectuée, nous avons constaté que, dans un certain domaine de pH, il existe une dépendance linéaire entre le potentiel de l'électrode-membrane et le pH de la solution externe. Pour une valeur donnée de pH, le potentiel de l'électrode-membrane dépend aussi bien de la nature et de la concentration des autres espèces chimiques présentes dans la solution externe que de la température.

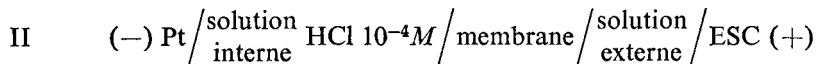
Le présent mémoire montre la possibilité d'utilisation de l'électrode-membrane mentionnée dans le titrage potentiométrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium, et étudie en même temps l'influence des différents facteurs sur ce titrage, c'est-à-dire sur le volume d'équivalence et sur la variation du potentiel autour du point d'équivalence,  $(\Delta E)_{\pm 1\%}$ . Le volume d'équivalence  $V_e$ , correspondant au volume d'inflexion  $V_1$ , a été calculé par la méthode d'interpolation de Hahn-Weiller,<sup>7</sup> et la variation du potentiel autour du point d'équivalence a été déterminée graphiquement.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSION

Les mesures de potentiel ont été effectuées avec un pH-mètre MV-11 S en utilisant la chaîne électrolytique:



dans le cas de la mesure du potentiel dans la solution interne par l'électrode saturée de calomel, et la chaîne (II):



dans le cas de la mesure du potentiel la solution interne par un fil en platine. On rappelle que le potentiel de l'électrode-membrane s'établit relativement vite (environ 2-3 minutes), et est stable dans le temps.

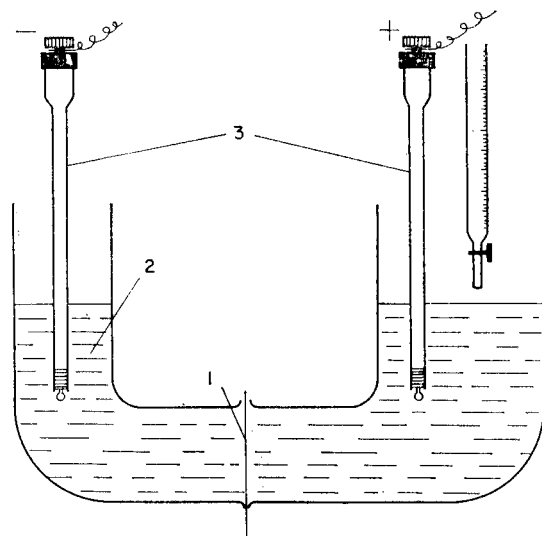


FIG. 1.—Dispositif de titrage avec une membrane feuille. 1—membrane; 2—solution interne HCl; 3—ESC.

Indifférente à la manière dont est mesuré le potentiel dans la solution interne (avec ESC ou avec Pt), la variation du potentiel autour du point d'équivalence, pour la précision de  $\pm 1\%$ , reste de même grandeur: environ 70 mV; la précision du titrage n'est donc pas affectée par la manière dont est mesuré le potentiel dans la solution interne.

On a également étudié l'influence de la préparation de la membrane sur son comportement d'électrode indicatrice. Dans ce but, on a effectué des titrages de l'acide chlorhydrique par l'hydroxide de sodium en utilisant tant la membrane en forme de bulle (plastifiée au-dessus de la flamme), que des membranes en feuilles obtenues, soit par gélification en étuve à  $150^\circ$  de la pâte de PVC et tricrésylphosphate versée sur une plaque de verre, soit à partir de la solution de PVC en cyclohexanone par évaporation du solvant à la température ambiante.

La cellule de titrage contenant l'électrode-membrane "feuille" est présentée sur la Fig. 1.

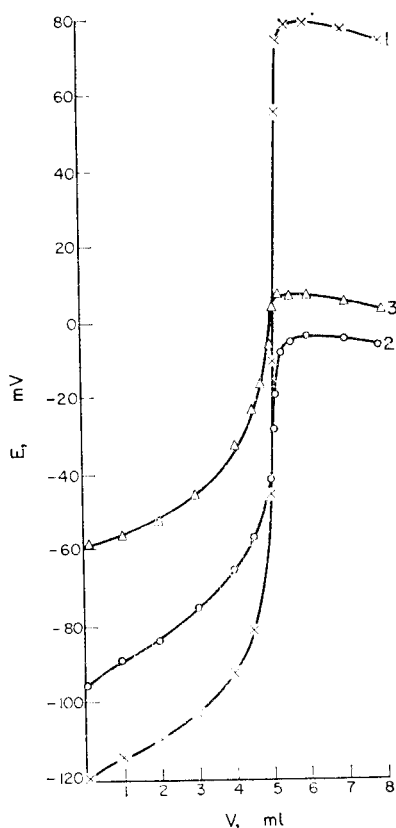


FIG. 2.—Titrage du  $\text{HCl } 10^{-2}M$  par le  $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-1}M$ : l'influence de la manière d'obtention de la membrane sur la précision du titrage.

1. membrane boule gèle gélifiée en flamme.

$V_{i\text{H-W}} = 5,12 \text{ ml}$ ;  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 74 \text{ mV}$

2. membrane feuille gélifiée en étuve.

$V_{i\text{H-W}} = 5,16 \text{ ml}$ ;  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 14 \text{ mV}$

3. membrane feuille obtenue par l'évaporation de la cyclohexanone de la solution du polymère.

$V_i = 5,15 \text{ ml}$ .

Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 2. En examinant ces courbes de titrage, on constate qu'on obtient le meilleur résultat avec la membrane "bulle",  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 72 \text{ mV}$  (courbe 1), obtenue par gélification de la pâte au-dessus de la flamme à  $140\text{--}160^\circ$ . Dans le cas de l'utilisation de la membrane "feuille" obtenue dans l'étuve à  $150^\circ$  (courbe 2), la variation du potentiel autour du point d'équivalence pour la précision de  $\pm 1\%$  est considérablement plus petite que dans le cas précédent,  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 15 \text{ mV}$ . Il est à remarquer que la membrane "feuille" obtenue par l'évaporation de la cyclohexanone de la solution du polymère possède aussi des propriétés d'électrode indicatrice (courbe 3). Dans ce cas, le volume d'équivalence correspond à l'abscisse du point d'intersection sur la courbe.

En utilisant la membrane "bulle", on a effectué des titrages avec l'acide chlorhydrique à des concentrations comprises entre  $5 \cdot 10^{-4}M$  et  $5 \cdot 10^{-1}M$ , obtenant des

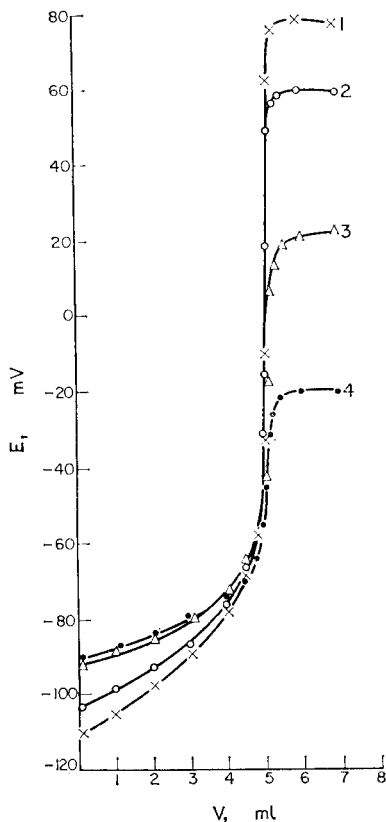


FIG. 3.—Titration de  $\text{HCl } 10^{-2}M$  par  $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-1}M$ ; Influence de la concentration de  $\text{NaCl}$  dans la solution de  $\text{HCl}$  sur la précision du titrage.

- |                           |  |  |
|---------------------------|--|--|
| 1. sans $\text{NaCl}$ ;   | $V_{i_{\text{H-w}}} = 5,12 \text{ ml}$ ; | $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 72 \text{ mV}$   |
| 2. $\text{NaCl } 0,1\%$ ; | $V_{i_{\text{H-w}}} = 5,09 \text{ ml}$ ; | $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 53 \text{ mV}$   |
| 3. $\text{NaCl } 1\%$ ;   | $V_{i_{\text{H-w}}} = 5,09 \text{ ml}$ ; | $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 30 \text{ mV}$   |
| 4. $\text{NaCl } 10\%$ ;  | $V_{i_{\text{H-w}}} = 5,10 \text{ ml}$ ; | $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 13 \text{ mV}$ . |

courbes de titrage avec une variation du potentiel autour du point d'équivalence comprise entre 8 et 65 mV. La localisation des points d'inflexion des courbes se fait aisément (par calcul).

La Fig. 3 montre l'influence de la concentration du chlorure de sodium dans la solution externe sur le cours du titrage de l'acide chlorhydrique  $10^{-2}M$  par l'hydroxide de sodium  $2 \cdot 10^{-1}M$ . On observe qu'avec l'augmentation de la concentration du chlorure de sodium dans la solution externe, la variation du potentiel autour du point d'équivalence pour la précision de  $\pm 1\%$  diminue de la valeur 72 mV, en l'absence du chlorure de sodium, jusqu'à 13 mV, sur un fond du chlorure de sodium 10%. Malgré cela, même dans le cas du titrage exécuté en présence du chlorure de sodium 10%, on peut assez facilement localiser le point d'équivalence.

L'asymétrie prononcée des courbes de titrage, concrétisée par les valeurs élevées du coefficient réel d'asymétrie  $u$  (tableau II, colonne 5), indique une forte interaction entre l'électrolyte et la membrane, ce qui engendre une modification profonde du comportement d'électrode indicatrice de celle-ci.



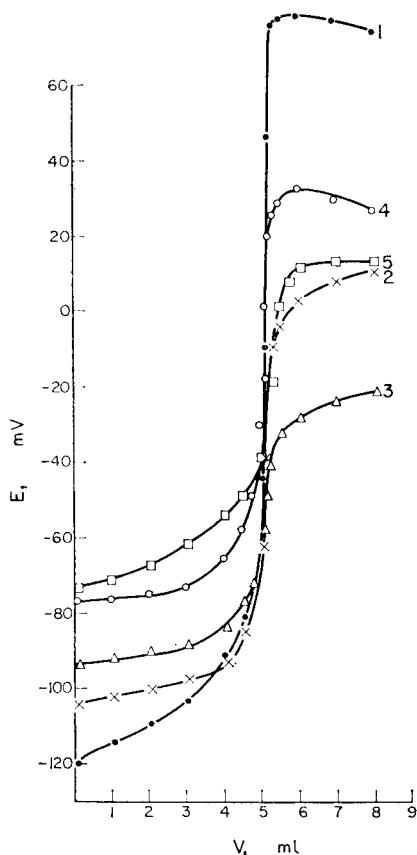


FIG. 4.—Titrage du HCl  $10^{-2}M$  par le NaOH  $2 \cdot 10^{-1}M$ ; l'influence de certains oxydants sur la précision du titrage.

1. sans oxydants;	$V_{iH-w} = 5,12$ ml;	$(\Delta E)_{\pm 1\%} = 72$ mV
2. $K_2Cr_2O_7$ , 0,1 %;	$V_{iH-w} = 5,09$ ml;	$(\Delta E)_{\pm 1\%} = 23$ mV
3. $K_2Cr_2O_7$ , 1 %;	$V_{iH-w} = 5,11$ ml;	$(\Delta E)_{\pm 1\%} = 10$ mV
4. $KMnO_4$ , 0,1 %;	$V_{iH-w} = 5,11$ ml;	$(\Delta E)_{\pm 1\%} = 30$ mV
5. $Br_2$ 1 %;	$V_{iH-w} = 5,322$ ml;	$(\Delta E)_{\pm 1\%} = 11$ mV.

Les données concernant l'influence de quelques halogénures de métaux alcalins sur la précision du titrage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxide de sodium sont comprises dans le tableau I. La variation du potentiel autour du point d'équivalence diminue beaucoup en présence des électrolytes mentionnés, ce qui dénote aussi une interaction accentuée entre ceux-ci et la membrane.

On a étudié la possibilité de conduire le titrage potentiométrique de l'acide chlorhydrique en présence de quelques oxydants. Les résultats sont présentés sur la Fig. 4. On constate qu'on peut conduire le titrage même en présence de ceux-ci, mais au fur et à mesure que croît la concentration de l'oxydant dans la solution externe, la variation du potentiel autour du point d'équivalence diminue. Il est très probable que l'effet n'est pas dû à une action redox, mais à celle de l'électrolyte.

En ce qui concerne l'action de la concentration de l'éthanol présent dans la solution externe sur le titrage de l'acide chlorhydrique, la variation du potentiel autour du point d'équivalence diminue beaucoup avec l'augmentation de la concentration,

TABLEAU I.—INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE QUELQUES HALOGÉNURES DES MÉTAUX ALCALINS SUR LA PRÉCISION DU TITRAGE DE HCl PAR NaOH

Titration	$V_{i_{H-W}}, ml^*$	$(\Delta E)_{\pm 1\%}, mV$
sans sel	5,12	72
LiCl 1%	5,11	28
NaCl 1%	5,12	36
KCl 1%	5,12	35
RbCl 1%	5,12	35
KBr 1%	5,09	35
KI 1%	5,10	25

\* Volume d'inflexion calculé par la méthode de Hahn-Weiller.<sup>7</sup>

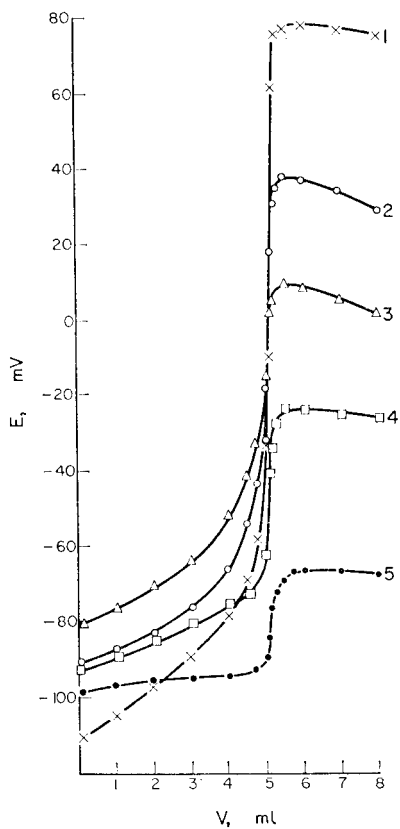


FIG. 5.—Titration du HCl  $10^{-2}M$  par le NaOH  $2 \cdot 10^{-1}M$ ; l'influence de la concentration de l'éthanol sur la précision du titrage.

1. sans alcool;  $V_{i_{H-W}} = 5,12$  ml;  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 72$  mV
2. alcool 25%;  $V_{i_{H-W}} = 5,10$  ml;  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 36$  mV
3. alcool 50%;  $V_{i_{H-W}} = 5,13$  ml;  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 16$  mV
4. alcool 75%;  $V_{i_{H-W}} = 5,12$  ml;  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 13$  mV
5. alcool 90%;  $V_{i_{H-W}} = 5,13$  ml;  $(\Delta E)_{\pm 1\%} = 9$  mV.

ainsi qu'il résulte de la Fig. 5. Mais, même lorsque le titrage est exécuté dans une solution éthanolique à 90 %, il est possible de localiser le point d'équivalence.

On a aussi effectué des titrages de l'acide chlorhydrique  $10^{-2}M$  par l'hydroxide de sodium  $2 \cdot 10^{-1}M$ , dans l'intervalle de température 20–80°, en constant que l'élévation de la température n'affecte pas la précision du titrage,  $(\Delta E)_{\pm 1\%}$  ayant des valeurs comprises entre 57 et 66 mV.

Pour définir l'exactitude du titrage, on a comparé les résultats obtenus en employant comme indicateur la membrane étudiée à ceux obtenus en utilisant comme indicateur l'électrode d'hydrogène. On a calculé le volume d'inflexion tant d'après Hahn-Weiller<sup>7</sup> que par voie analytique<sup>8</sup> après linéarisation<sup>9</sup> préalable des courbes de titrage obtenues. Certains résultats sont donnés dans le tableau II, qui contient aussi les valeurs du coefficient réel d'asymétrie.<sup>10</sup>

On voit qu'il y a une très bonne concordance entre les volumes d'inflexion calculés d'après Hahn-Weiller ou analytiquement. En conclusion, on peut affirmer que

TABLEAU II.—EXACTITUDE DE QUELQUES TITRAGES (VOLUME D'ÉQUIVALENCE) DE HCl AVEC NaOH EN UTILISANT L'ÉLECTRODE-MEMBRANE EN CPV + TRICRÉSYLPHOSPHATE

Electrode	Titrage	Volume d'inflexion calculé, $V_i$ , ml		$n$ , coefficient réel d'asymétrie
		Hahn-Weiller	Analytiquement	
Hydrogène		5,13	5,12	0,63
Membrane	Fig. 3, courbe 1	5,12	5,13	1,17
Membrane	Fig. 3, courbe 2	5,11	5,07	2,99
Membrane	Fig. 3, courbe 3	5,13	1,16	1,65
Membrane	Fig. 3, courbe 4	5,12	5,13	2,05

l'électrode-membrane, obtenue à partir de chlorure de polyvinyle et de tricrésylphosphate, peut être utilisée avec succès dans le titrage potentiométrique de l'acide-chlorhydrique par l'hydroxide de sodium aussi bien dans les solutions aqueuses qu'en présence de certains électrolytes, d'alcool, etc.

Les résultats obtenus dans d'autres titrages potentiométriques acido-basiques, en utilisant comme indicateur l'électrode-membrane mentionnée plus haut, seront présentés dans des publications qui vont suivre.

**Summary**—A membrane-electrode made from PVC plasticized with tricresyl phosphate has been tested for use in the potentiometric titration of hydrochloric acid with sodium hydroxide. The influence of factors such as temperature, the method of making the membrane, concentration of the titrated acid, of electrolytes and of ethanol, on the accuracy and precision of the titration has been studied.

**Zusammenfassung**—Eine Membranelektrode aus PVC mit Trikresylphosphat als Weichmacher wurde bei der potentiometrischen Titration von Salzsäure mit Natriumhydroxid geprüft. Der Einfluß der Temperatur, der Herstellungsbedingungen der Membran, Konzentration der titrierten Säure, von Elektrolyten und Äthanol auf Genauigkeit und Richtigkeit der Titration wurden untersucht.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. S. K. Sinha, *J. Indian Chem. Soc.*, 1954, **31**, 572; 1955, **32**, 35.
2. R. Geyer et P. Nicklas, *Z. Anal. Chem.*, 1960, **177**, 166.

3. R. Geyer, W. Erxleben, W. Syring et K. Chojnacki, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg*, 1964, **6**, 163.
4. E. A. Materova et J. Jurchenko, *Zh. Analit. Khim.*, 1961, **16**, 388.
5. F. P. Jjsseling et E. van Dalen, *Anal. Chim. Acta*, 1966, **36**, 166; 1968, **40**, 421; 1968, **43**, 77.
6. C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Rev. Roumaine Chim.*, 1970, **15**, 749.
7. F. L. Hahn et G. Weiller, *Z. Anal. Chem.*, 1926, **69**, 417.
8. C. Liteanu et D. Cörmöş, *Talanta*, 1960, **7**, 32.
9. C. Liteanu et M. Mioşcu, *Rev. Roumaine Chimie*, 1968, **13**, 1185.
10. C. Liteanu et D. Cörmöş, *Talanta*, 1960, **7**, 25.

# EMPLOI DE L'ÉLECTRODE À HYDROGÈNE ET DES ÉLECTRODES DE VERRE POUR LA DÉTERMINATION D'UNE ÉCHELLE D'ACIDITÉ DANS LE DIMÉTHYLFORMAMIDE: COEFFICIENTS DE SOLVATATION DU PROTON

GEORGETTE DEMANGE-GUERIN

Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences associé au C.N.R.S.,  
10 rue Vauquelin, Paris V°

(Reçu le 13 mars 1970. Accepté le 12 mai 1970)

**Résumé**—A l'aide de l'électrode à hydrogène, des électrodes de verre et par spectrophotométrie, le classement de 26 couples acide-base a pu être établi dans le DMF. L'échelle d'acidité ainsi définie s'étend de 0 à 16. Les résultats obtenus par différentes méthodes sont cohérents entre eux. L'électrode à hydrogène a pu être employée aussi bien pour le tracé de courbes intensité-potentiel, que pour des dosages de bases dans le DMF. L'origine de l'échelle d'acidité du DMF a pu être précisée par rapport à celle de l'eau à l'aide de deux hypothèses extrathermodynamiques qui n'ont pas donné des résultats concordants. L'hypothèse de Strehlow semble cependant préférable à l'autre.

L'INTÉRÊT du diméthylformamide (solvant assez dissociant:  $\epsilon = 36,7$  et dipolaire aprotique) a été largement démontré depuis plusieurs années par le nombre de publications qui lui ont été et lui sont consacrées relatives aussi bien à la chimie minérale pure qu'à l'électrochimie organique par exemple. C'est un excellent solvant et il présente une inertie chimique appréciable.

Les propriétés acide-base du diméthylformamide (DMF) nous ont spécialement intéressée. En effet, dans l'eau il est souvent indispensable de connaître l'action du pH sur les réactions d'oxydoréduction, de formation de complexes ou de précipitation. La transposition de telles propriétés aux solvants non-aqueux est donc souhaitable.

Le problème est donc de trouver une électrode indicatrice de l'activité du proton dans le DMF. Juillard<sup>1</sup> a montré que différentes électrodes de verre avaient une réponse satisfaisante dans le DMF. Nous avons nous-même également employé deux électrodes de verre différentes et nous avons aussi étudié plus particulièrement l'électrode à hydrogène dont le fonctionnement thermodynamique a déjà été démontré dans quelques solvants non aqueux.

Les corrélations de diverses propriétés chimiques de solutés entre solvants étant très utiles, afin d'effectuer, par exemple, le choix du solvant le plus approprié pour résoudre un problème donné, nous avons comparé les activités relatives du proton solvaté par l'eau et le DMF, c'est-à-dire les positions des origines des échelles d'acidité établies dans l'eau et dans ce solvant. L'électrode à hydrogène permet de déterminer le coefficient de solvation du proton (dont nous donnons la définition) en utilisant l'hypothèse extrathermodynamique de Strehlow. La valeur obtenue par cette méthode a été ensuite comparée à une autre détermination effectuée en tenant compte d'une hypothèse dérivée de celle de Hammett. La spectrophotométrie utilisée avec les indicateurs de Hammett s'est trouvée alors être commode pour compléter l'échelle acide-base en ce qui concerne les  $pK$  d'acides relativement dissociés ( $pK < 2$  par exemple).

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

*Etude de l'électrode à hydrogène*

*Courbes intensité-potential.* L'électrode à hydrogène permet l'étude de la réaction:



lorsqu'il s'agit du proton solvaté employé comme oxydant. Plus généralement, à l'aide de cette électrode on peut étudier la réaction:



où  $\text{HB}^+$  est un acide faible ayant comme base conjuguée B. La courbe intensité-potential correspondant à la réaction (1) est la suivante lorsqu'il s'agit d'un système rapide:<sup>2</sup>

$$E = E_0 + 0,029 \log \frac{k_{\text{H}_2}}{k_{\text{H}^+}^2} + 0,029 \log \frac{(i - i_{\text{H}^+})^2}{(i_{\text{H}_2} - i)}$$

Une équation similaire<sup>2</sup> peut être écrite relative à la réaction (2)

$$E = E_0 + 0,029 \log \frac{k_{\text{B}}^2 k_{\text{H}_2}}{k_{\text{HB}^+}^2} + 0,029 \log \frac{(i - i_{\text{HB}^+})^2}{(i_{\text{B}} - i)^2 (i_{\text{H}_2} - i)}$$

Expérimentalement, nous avons pu montrer que l'oxydation de l'hydrogène et la réduction du proton solvaté (obtenue avec un acide fort dans le DMF: l'acide perchlorique) ont lieu suivant un système pseudo-rapide sur électrode de platine platiné.

La figure 1 représente des courbes intensité-potential relatives à deux pressions différentes d'hydrogène. Le potentiel à courant nul est bien défini. Les résultats sont reproductibles, du moins en ce qui concerne des solutions fraîchement préparées.

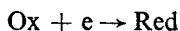
La transformée logarithmique du système est une droite de pente 42 mV par décade d'intensité (valeur théorique 29 mV pour le système rapide).

La figure 2 représente les courbes intensité-potential d'oxydation de l'hydrogène en présence d'une base moyennement forte: la n-butylamine. Les courbes subissent un déplacement en fonction du rapport  $C_{\text{B}}/C_{\text{HB}^+}$  où  $C_{\text{B}}$  et  $C_{\text{HB}^+}$  sont les concentrations de base et d'acide conjugués dans la solution.

Nous avons pu tracer un faisceau de courbes analogues avec une autre base: la pipéridine.

La transformée logarithmique relative au système de la butylamine a une pente de 44 mV par décade d'intensité. Dans le cas de la pipéridine, la valeur est de 64 mV. Le potentiel à courant nul est toujours parfaitement bien défini.

Nous discuterons rapidement les résultats précédents. J. Badoz-Lambling et J. C. Marchon<sup>3</sup> ont montré, dans le cas d'un système oxydoréducteur simple:



que l'équation de la courbe intensité-potential pouvait encore être écrite sous forme logarithmique

$$E - E_0 = \log f(i)$$

dans l'hypothèse suivante: le paramètre cinétique  $k^\circ/m$  (où  $k^\circ$  est la constante de transfert de charge,  $m$  la constante de transfert de masse) a certaines valeurs intermédiaires qui ne correspondent ni au système rapide (où  $k^\circ$  est très grand devant  $m$ )

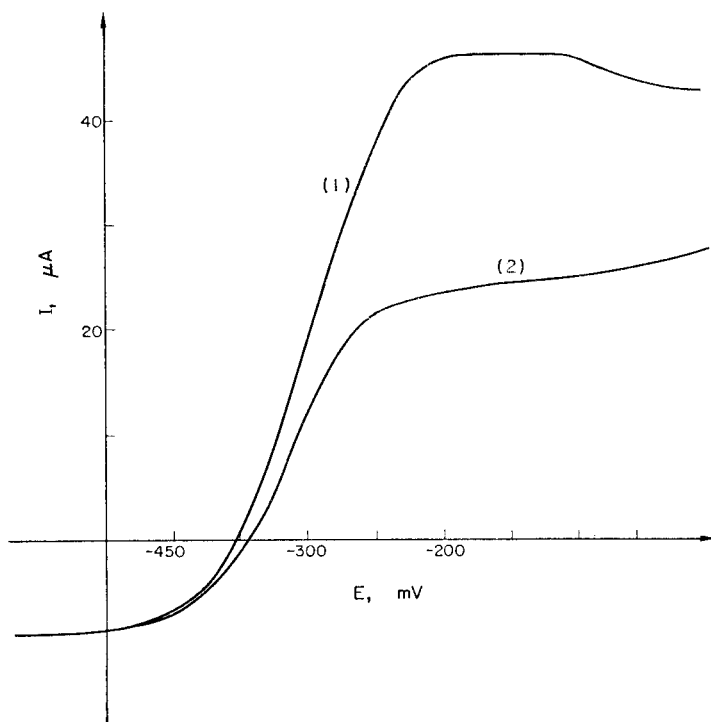


FIG. 1.—Oxydation de l'hydrogène et réduction d'un acide fort sur électrode de Pt platiné.

- (1) Hydrogène à saturation  $p = 1$  atm.  
 (2) Pression d'hydrogène  $\sim \frac{1}{3}$  atm  
 $(H^+) \sim 3 \cdot 10^{-3} M$ ; 1V/30 mn.

ni au système lent (où  $k^\circ$  est petit). Il y a compétition entre le transfert d'électron et le transfert de masse (c'est-à-dire la diffusion) pour imposer la vitesse de la réaction électrochimique.

Le cas de l'électrode à hydrogène est plus complexe puisque la cinétique est du deuxième ordre et qu'il intervient deux électrons dans l'équation de la réaction électrochimique. Cependant il est probable, étant donné le résultat relatif à la pente de la transformée logarithmique, qu'avec une certaine approximation, une relation du même type doit exister dans le cas de l'électrode à hydrogène.

Le potentiel à courant nul étant bien défini, nous allons montrer que l'électrode à hydrogène a pu être employée comme électrode indicatrice de l'activité du proton solvaté.

*Potentiométrie à courant nul.* Dans un solvant contenant environ 0,1 % d'eau, la relation

$$E = E_0 + \frac{0,029}{2} \log \frac{\gamma^2 C_{H^+}^2}{P_{H_2}^{1/2}}$$

a été vérifiée à courant nul à l'aide d'une solution d'acide perchlorique. Nous avons opéré par dilutions. C'est la concentration des protons que nous connaissons; le

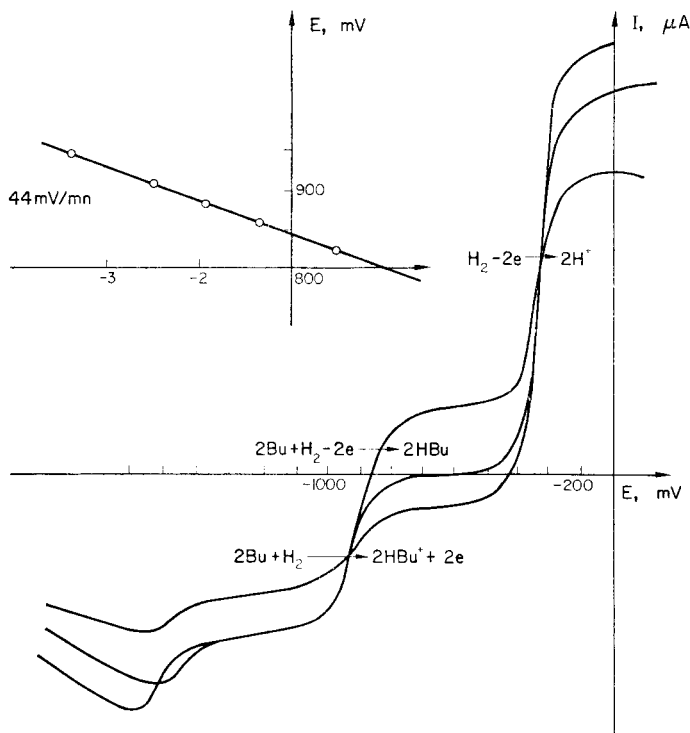


Fig. 2.—Neutralisation de la butylamine par l'acide perchlorique (électrode à hydrogène).

- (1)  $(\text{Bu}) = 1,3 \cdot 10^{-3} M$ ;  $(\text{HBu}^+) = 3,2 \cdot 10^{-3} M$
- (2)  $(\text{HBu}^+) = 3,2 \cdot 10^{-3} M$
- (3)  $(\text{HBu}^+) = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ ;  $(\text{H}^+) = 0,8 \cdot 10^{-3} M$ .

tarage de l'électrode a donc été effectué en concentration. Un électrolyte indifférent est présent dans la solution de manière que la force ionique soit égale à  $0,1 M$ .

Entre  $10^{-1} M > C > 10^{-3} M$ , la loi de Nernst est vérifiée. Les résultats sont reproductibles.

D'après les courbes intensité-potential relatives au couple butylamine/cation ammonium, il apparaît que l'électrode à hydrogène est utilisable pour l'établissement d'une échelle d'acidité.

Nous avons titré une série de bases, des amines, par l'acide perchlorique. Nous comparerons plus loin les résultats obtenus avec ceux trouvés aux électrodes de verre employées dans la détermination des échelles d'acidité.

#### *Emploi des électrodes de verre*

*Réponse des électrodes de verre en milieu non aqueux.* L'emploi de l'électrode à hydrogène est peu commode pour des dosages de routine. Nous lui avons donc substitué les électrodes de verre à remplissage aqueux Tacussel type AB et à remplissage de DMF, Tacussel type DMF B.

Le fonctionnement d'une électrode de verre dans le DMF est apparu comme complexe et la réponse immédiate est variable suivant l'électrode et les différents cycles qu'elle a subis avant la mesure.



Juillard<sup>1</sup> a étudié la réponse de diverses électrodes de verre en fonction du temps lorsqu'elles sont plongées dans un tampon de pH connu. Il s'avère qu'à la longue les deux types d'électrodes que nous avons employées donnent la même réponse, l'électrode du type DMF B ayant un temps de réponse plus rapide que l'électrode de verre ordinaire. Ceci est le cas général de toutes les électrodes à remplissage de solvant.<sup>4</sup> Dans le cas du DMF, le temps de réponse est d'autant plus court que le milieu est plus acide.

*Détermination de l'échelle d'acidité.* Les amines titrées à l'aide de l'électrode à hydrogène l'ont été également à l'aide des électrodes de verre, Tableau I. Les pK

TABLEAU I.—DÉTERMINATION DU pK DE COUPLES ACIDE-BASE DU TYPE HB<sup>+</sup>/B DANS LE DMF

Bases	pK eau	Electrode à hydrogène		Electrode de verre DMF B		Electrode de verre AB	
		pen- te, mV/dec	pK	pen- te, mV/dec	pK	pen- te, mV/dec	pK
Pyridine	5,2	60	3,3	58	3,3	61	3,7
Triéthanolamine	7,9	75	7,2	69	7,55	60	7,3
Ethanolamine	9,5	67	9,9	60	10,2		
Diphénylguanidine	10,0	68	8,7	58	8,9	53	9,3
M-Butylamine	11,3	83	10,4	61	10,5	58	10,7
Pipéridine	11,1	64	10,0	58	10,4	61	9,7
Triéthylamine	10,9			58	9,25	68	9,4
Diéthylamine	10,9			59	10,4	53	10,7
Diméthylamine	10,8			59	10,4	60	10,4
Ethylène diamine	9,9			60	pK <sub>1</sub> 7,9 pK <sub>2</sub> 11		

d'acides non chargés ont été également déterminés par un titrage, Tableau II. Nous discuterons maintenant les résultats obtenus à l'électrode à hydrogène et aux électrodes de verre.

*Comparaison des résultats aux différentes électrodes: phénomènes d'homoconjugaison*

Les tableaux I et II\* résument les valeurs des pK des couples acide-base et les analyses mathématiques des courbes de titrage. Nous avons tenu compte dans le traitement des courbes d'un phénomène particulier aux solvants aprotiques: l'homoconjugaison.

Ces solvants solvantent peu les anions. A l'équilibre simple de dissociation d'un acide HA:



s'ajoute un équilibre d'homoconjugaison dû à la liaison hydrogène entre l'acide HA et l'anion A<sup>-</sup>.



Dans le DMF, des équilibres d'homoconjugaison de degré supérieur à 2 n'ont pas

\* Le tableau II ne comporte pas de comparaison entre les pK obtenus avec les différentes électrodes, par suite d'une non-détermination expérimentale du pK de ces acides à l'électrode à hydrogène et à l'électrode de verre à remplissage aqueux.

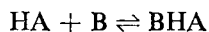
TABLEAU II.—DÉTERMINATION DES  $pK$  DE COUPLES ACIDE-BASE DU TYPE  $HA/A^-$  DANS LE DMF

Acides	$pK$ eau	Electrode DMF B			$pK$ littérat. <sup>1</sup>
		pen- te, <i>mV/dec</i>	$pK_A$	$pK_{A_2H^-}$	
<i>Phénols</i>					
Ac. salicylique	3,0	59	8,2		8,24
Dinitro 2-6 phénol	3,6	57	6,4		6,18
2-5 phénol	4,1	58	8,6		8,62
Phénol	9,9	60	15,4		
<i>Acides benzoïques</i>					
<i>o</i> -Chlorobenzoïque	2,9	59	11,0		11,18
Benzoïque	4,2		12,3	1,2	12,28
<i>Acides acétiques</i>					
Dichloroacétique	1,3		7,9	-0,9	
Monochloroacétique	2,9		11,5	0,4	
Acétique	4,75		14,2	-0,8	
Phénylacétique	4,3		13,5		

TABLEAU III.—DÉTERMINATION DANS  $pK$  D'ACIDES PRESQUE FORTS DANS LE DMF (99,7 à 99,9% DANS LE MÉLANGE)

Acide	$pK$ acide	$pK$ acide, bibliographie
Perchlorique	fort	
Chlorosulfonique	fort	
Méthane sulfonique	2	
Toluène sulfonique	1,55	
Bromhydrique	fort	1,8 <sup>11</sup>
Fluoborique	2	
Chlorhydrique	1,4	3,8 <sup>11</sup>
Nitrique	détruit	

été mis en évidence. Les phénomènes d'hétéroconjugaison du type



ont été éliminés par l'emploi d'une base B qui ne s'associe pas avec HA: un hydroxyde d'ammonium quaternaire.

Dans le cas où il y a homoconjugaison, Kolthoff et Chantooni<sup>5</sup> ont calculé la nouvelle équation de la courbe de titrage. Si le seul équilibre (4) existe sans hétéroconjugaison, la courbe de titrage permet de déterminer le  $pK$  de l'équilibre (3), c'est-à-dire la constante d'homoconjugaison. L'homoconjugaison est d'autant plus apparente que la concentration initiale d'acide est plus grande. On peut remarquer cependant que les constantes déterminées dans le DMF sont faibles. Ceci est sans doute dû à la présence d'eau, donneur de liaison hydrogène, qui détruit l'équilibre d'homoconjugaison.

La comparaison des valeurs de  $pK$  des bases fait apparaître une cohérence très satisfaisante entre les constantes déterminées à l'électrode à hydrogène et aux électrodes de verre (0,6 unité d'écart au maximum).

Certaines amines subissent des inversions par rapport à l'échelle de l'eau. C'est le cas de la diphenylguanidine et de la triéthylamine. Parmi les acides HA, l'acide salicylique apparaît plus faible relativement aux autres phénols que dans l'eau. D'une manière générale, tous les acides HA apparaissent plus faibles dans le DMF

que dans l'eau par suite de la différence de constante diélectrique entre les deux solvants.

Il existe une assez grande divergence entre les pentes des transformées logarithmiques obtenues à l'électrode à hydrogène et aux électrodes de verre. C'est pour l'électrode à hydrogène qu'elles s'éloignent de la valeur théorique 59 mV, sauf pour la pyridine et la pipéridine.

Nous n'expliquons pas cette dualité entre les résultats des transformées et ceux trouvés pour les  $pK$ .

*Remarque.* Certaines anomalies ont également été observées: l'acide trichloroacétique n'a pu être titré, l'adjonction de base à la solution fait varier le potentiel de l'électrode indicatrice vers des milieux plus acides et même acides forts. Une réaction chimique secondaire libre peut-être un acide fort. Herlem et Thiebault<sup>6</sup> ont déjà observé dans l'ammoniac liquide un phénomène analogue.

#### Détermination du coefficient de solvation du proton

L'emploi de l'électrode à hydrogène a permis de comparer les basicités respectives de l'eau et du DMF par la détermination du coefficient de solvation du proton.

*Hypothèse de Strehlow.*<sup>7</sup> Principe: on compare un couple oxydoréducteur, ici le couple  $H^+/H_2$  à un autre couple oxydoréducteur pris comme référence dans tous les solvants: le couple ferrocène-ferrocinium. Le ferrocène (Fc) est assimilé à une sphère de grand rayon. Le ferricinium ( $Fc^+$ ) a une faible densité de charges superficielles uniformément réparties. Strehlow a émis l'hypothèse d'une différence de solvation du cation ferricinium et de la molécule de ferrocène identique entre tous les solvants. A ce système de référence, on compare la solvation du proton dans l'eau et dans le DMF.

On oppose les deux piles suivantes:

Dans l'eau  $Pt[H_2, H^+, ClO_4^-][Fc, Fc^+, ClO_4^-]Pt$  (I)  
sol. sat.

$$a_{H^+}^{H_2O} = 1$$

et dans le DMF  $Pt[H_2, H^+, ClO_4^-][Fc, Fc^+, ClO_4^-]Pt$  (II)  
sol. sat.

$$a_{H^+}^{DMF} = 1.$$

Si  $\Delta E_0^{H_2O}$  est la différence des potentiels normaux des systèmes de la pile I et  $\Delta E_0^{DMF}$  la différence de ceux de la pile II, on peut écrire:

$$\Delta E_0^{H_2O} - \Delta E_0^{DMF} = \frac{RT}{F} \log \frac{P_{H^+}^{1/2} a_{Fc^+}^{H_2O}}{a_{Fc}^{H_2O} a_{H^+}^{H_2O}} \cdot \frac{a_{Fc}^{DMF} a_{H^+}^{DMF}}{a_{Fc^+}^{DMF} p_{H_2}^{1/2}}$$

La définition du coefficient de solvation du proton permet d'écrire:

$$a_{H^+}^{DMF} = a_{H^+}^{H_2O} \Gamma_{DMF}^{H_2O}$$

L'état de référence est celui des constituants infiniment dilués dans l'eau, solvant de référence.

Il vient:

$$\Delta E_0^{H_2O} - \Delta E_0^{DMF} = \frac{RT}{F} \log \frac{\Gamma_{H^+} \Gamma_{Fc}}{\Gamma_{Fc^+}}$$

Comme  $\Gamma_{\text{Fc}^+}/\Gamma_{\text{Fc}} = 1$  par hypothèse, la mesure de la différence  $\Delta E_0^{\text{DMF}} - \Delta E_0^{\text{H}_2\text{O}}$  permet d'atteindre  $\Gamma_{\text{H}^+}$  c'est-à-dire l'écart entre les basicités respectives du DMF et de l'eau.

Expérimentalement, on mesure  $\Delta E_0^{\text{DMF}}$  à l'aide de l'électrode à hydrogène. La présence d'un électrolyte indifférent dans les piles permet de réduire les potentiels de jonction. Nous n'avons pas extrapolé les résultats à force ionique nulle car nous avons montré que la valeur  $\Delta E_0^{\text{DMF}}$  a été obtenue à un terme correctif près où interviennent par leur rapport, les coefficients d'activités ioniques du proton et du ferricinium; l'approximation nous a semblé suffisamment bonne devant la reproductibilité des mesures.

Nous avons obtenu:  $\Delta E_0^{\text{DMF}} = 0,69$  V. Par ailleurs, Kolthoff et Thomas<sup>8</sup> ont mesuré le potentiel normal du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dans l'eau par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium en éliminant les potentiels de jonction  $\Delta E_0^{\text{H}_2\text{O}} = 0,396$  V. Nous en déduisons

$$\frac{RT}{F} \log \Gamma_{\text{H}^+} = +0,396 - 0,69 \text{ V}$$

$$\text{soit } \log \Gamma_{\text{H}^+} = -5.$$

Il nous a semblé intéressant de comparer ce résultat à celui obtenu en utilisant une autre hypothèse extrathermodynamique dérivée de la méthode de Hammett des indicateurs colorés.

*Hypothèse de Hammett.* Principe: on compare la différence de solvation des constituants d'un couple acide-base pris comme référence à celle du proton entre deux solvants dont l'un est pris comme référence. L'eau est choisi ici encore comme solvant de référence.

Si  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  est la constante d'action de masse dans l'eau du couple  $\text{HB}^+/\text{B}$  de référence et  $K_{\text{DMF}}$  la constante relative au même équilibre acide-base dans le DMF, la définition des coefficients de solvation permet d'écrire

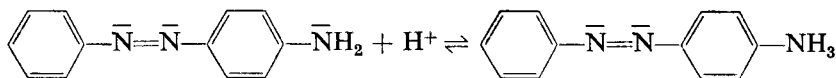
$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{DMF}} \frac{\Gamma_{\text{H}^+}\Gamma_{\text{B}}}{\Gamma_{\text{HB}^+}}$$

c'est-à-dire

$$\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = \text{p}K_{\text{DMF}} - \log \Gamma_{\text{H}^+} - \log \frac{\Gamma_{\text{B}}}{\Gamma_{\text{HB}^+}}$$

Si B et  $\text{HB}^+$  sont l'acide et la base conjugués d'un indicateur de Hammett, l'hypothèse extrathermodynamique consiste à supposer  $\Gamma_{\text{B}}/\Gamma_{\text{HB}^+} = 1$  comme dans le cas du couple ferrocène-ferricinium. L'échelle  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$  a été établie dans l'eau. La mesure de  $\text{p}K_{\text{DMF}}$  permet d'atteindre le coefficient de solvation du proton.

Expérimentalement nous avons choisi comme indicateur coloré le *p*-aminoazo-benzène susceptible de participer à l'équilibre:



On emploie comme méthode indicatrice la spectrophotométrie. On fait virer l'indicateur à l'aide d'une concentration  $C_{\text{H}^+}$  d'acide perchlorique ou chlorosulfonique considérés comme forts. La forme I et la forme  $\text{HI}^+$  ayant des coefficients d'extinction moléculaires différents, à une longueur d'onde donnée, on détermine le rapport

$C_I/C_{HI^+}$  par mesure de la densité optique  $D$ . ( $C_{HI^+} + C_I \leq C_{H^+}$ .) On connaît  $C_{H^+}$ . D'où la constante d'action de masses de l'indicateur et par suite le coefficient de solvation du proton.

Nous avons trouvé  $\log \Gamma_{H^+} = -1,38$ .

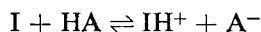
*Comparaison des deux méthodes.* La comparaison du résultat obtenu par la méthode dite de Hammett avec celui obtenu par la méthode de Strehlow met en évidence dans les deux cas une solvation plus grande du proton par le DMF que par l'eau. Cependant l'écart est assez important entre les deux résultats (3,6 unités) ce qui prouve que les deux hypothèses ne sont pas équivalentes. Ainsi qu'il a été suggéré par ailleurs,<sup>9</sup> il est vraisemblable que la solvation des amines comme le *p*-aminoazobenzène est différente de celle du cation correspondant dont la charge est plus localisée que celle du ferricinium.

#### *Application de la méthode spectrophotométrique à la détermination du pK d'acides presque forts*

La détermination du coefficient de solvation du proton permet de relier les origines des échelles d'acidité dans l'eau et dans le DMF. Relativement à l'origine dans le DMF, on peut placer sur une échelle d'acidité différents couples acide-base. Ces couples sont d'autant plus intéressants qu'ils correspondent à des acides forts dans l'eau. La différence de constantes diélectriques entre l'eau et le DMF permet de différencier la force de ces acides dans le DMF, bien que celui-ci soit un peu plus basique que l'eau.

La méthode employée est la spectrophotométrie et l'indicateur coloré, le *p*-aminoazobenzène. Les acides étant presque forts, les phénomènes d'homoconjugaison ont été négligés ainsi que l'homoconjugaison de l'indicateur employé à très faible concentration.

Le principe de la méthode est le suivant. On fait virer l'indicateur de pK connu dans le DMF, à l'aide de concentrations variables d'acide faible. On détermine la constante d'action de masses de la réaction



ce qui permet de connaître le pK de l'acide faible employé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III ainsi que ceux figurant dans la littérature.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

L'électrode à hydrogène est constituée par une électrode de platine platiné suivant une méthode déjà décrite.<sup>10</sup>

Les électrodes de verre employées sont:

(a) une électrode de verre ordinaire Tacussel type AB fonctionnant normalement dans l'eau; cette électrode séjourne 15 jours dans une solution de DMF avant d'être employée.

(b) une électrode de verre à remplissage de DMF, Tacussel type DMF<sup>2</sup> B; elle est employée sans traitement préalable. Les équilibres de protonation étant assez lents à s'établir, les mesures sont faites dans tous les cas à des intervalles réguliers de 3 mn après adjonction de titrant. Les concentrations des espèces à titrer sont de  $10^{-2}M$ .

Le solvant contient de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mole d'eau par litre. La base employée dans les titrages est un hydroxyde d'ammonium quaternaire en solution dans le méthanol. Elle est utilisée en solution concentrée = 1,5M.

La force ionique est maintenue constante par un perchlorate de tétraéthylammonium  $10^{-1}M$ . Une correction de force ionique a été effectuée suivant la loi approchée de Debye et Hückel.

Les amines ont été redistillées avant emploi.

*Remerciements*—Nous remercions vivement Madame Badoz-Lambling, Directeur de Recherches au CNRS pour-les précieux conseils qu'elle a bien voulu nous donner au cours de cette étude.

**Summary**—By the use of a hydrogen electrode, two glass electrodes and a spectrophotometric method, the dissociation constants of 26 acids and bases in dimethylformamide have been determined. An acidity scale was defined from pH = 0 to pH = 16. The results obtained by the different methods are in good agreement. The hydrogen electrode can be used for voltammetry as well as for acid-base titrations in DMF. The beginning of the DMF acidity scale can be related to that of the water acidity scale by means of two non-thermodynamic assumptions which do not lead to the same result. Strehlow's approach seems more reasonable than the other.

**Zusammenfassung**—Mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode, zweier Glaselektroden und eines spektrophotometrischen Verfahrens wurden die Dissoziationskonstanten von 26 Säuren und Basen in Dimethylformamid bestimmt. Eine Aciditätsskala von pH = 0 bis pH = 16 wurde definiert. Die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmen gut überein. Die Wasserstoffelektrode kann sowohl für die Voltammetrie als auch für Säure-Basen-Titrationen in DMF verwendet werden. Der Anfang der Aciditätsskala in DMF kann zu dem der Skala in Wasser mit Hilfe zweier nichtthermodynamischer Annahmen in Beziehung gesetzt werden, die nicht zum gleichen Ergebnis führen. Das Verfahren nach Strehlow scheint sinnvoller zu sein als das andere.

#### REFERENCES

1. J. Juillard, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1968.
2. G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Trémillon, *Les réactions électrochimiques*, pp. 63 et 124. Masson, Paris, 1959.
3. J. Badoz-Lambling et J. C. Marchon, *Compt. Rend.*, 1968, **266**, 533.
4. J. Badoz-Lambling, J. Desbarres et J. Tacussel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 53.
5. I. M. Kolthoff et M. K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4428.
6. M. Herlem et A. Thiebault, communication privée.
7. H. Strehlow, *Electrode Potentials in Chemistry of Non-Aqueous solvents*, J. J. Lagowski ed. Academic Press New York, 1966.
8. I. M. Kolthoff et F. G. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1965, **64**, 3049.
9. J. Vedel, *Thèse*, Paris, 1967.
10. J. Badoz-Lambling et G. Demange-Guerin, *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 3277.
11. A. B. Thomas et E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1843.

## DIE BESTIMMUNG VON SPUREN JODID—I SPEKTRALPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG

J. AGTERDENBOS, B. A. H. G. JÜTTE und P. A. ELBERSE  
Analytisch Chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, Utrecht,  
Croesestraat 77A, Niederlande

(Eingegangen am 11. Juni 1969. Revidiert am 24. April 1970.  
Angenommen am 12. Mai 1970)

**Zusammenfassung**—Man kann Anionen spektralphotometrisch bestimmen mittels der Freisetzung eines Farbreagenzes aus einem Kation-Farbreagenz-Komplex wenn das Anion mit dem Kation stabilen Komplexe bildet. Die Theorie derartiger Anionbestimmungen und die Brauchbarkeit einer spektralphotometrischen Kationbestimmung für eine Anionbestimmung, wird beschrieben. Die Bestimmung von Quecksilber(II) mit Dithizon in Toluol wird zur Bestimmung von 2–50  $\mu\text{g}$  Jodid in 10 ml Probelösung angewandt; Standardabweichung 0,2–0,3  $\mu\text{g}$  Jodid; Zeitbedarf 15 Min pro Bestimmung. Eine weitere Jodidbestimmung, wo zuerst das Jodid mit Quecksilber(II) extrahiert und anschließend den Quecksilber(II) überschuß mittels Dithizon in Toluol bestimmt wird, wird auch beschrieben. Diese extraktive Methode ist anwendbar für 3–55  $\mu\text{g}$  Jodid, oder für 3–55  $\mu\text{g}$  Jod in organischem oder biologischem Material nachdem man die Probe nach Schöniger in der Sauerstoff-kolben aufgeschlossen hat. Die Standardabweichung dieser Methode ist 0,6  $\mu\text{g}$  Jodid oder Jod; die Reproduzierbarkeit 0,3  $\mu\text{g}$ . Eine Jodid-bestimmung nimmt etwa 20 Min und eine Jod-Elementarbestimmung etwa 35 Min.

IN DER LITERATUR werden wenig Anion-spezifischen Reagenzien, geeignet zur Bestimmung kleiner Anionspuren in größeren Mengen Substanz, erwähnt. Die meisten Bestimmungsmethoden sind nicht sehr genau oder fördern viel Zeit. Außerdem werden die meisten Bestimmungen von vielen anderen Ionen gestört.

Es gibt aber viele spezifische Reagenzien für Kationen im Spurenbereich und regelmäßig werden neue Reagenzien in der Literatur erwähnt. Die Bestimmung der Kationen mit diesen Reagenzien wird sehr oft von Spuren Anionen gestört weil das Kation vom betreffenden Anion sehr stark gebunden wird. Störungen dieser Art bieten im Prinzip die Möglichkeit zur Bestimmung des störenden Anions im Falle die Bindung des Kations, bei gleichen Mengen Kations und Anions, fast vollständig ist.

In dieser Arbeit wird auf die Theoretischen Hintergründe derartiger Bestimmungen hingewiesen. Die Brauchbarkeit der spektralphotometrische Bestimmung des Quecksilbers mit Dithizon für die Bestimmung von Spuren Jodid wird mit Hilfe der gefundenen Gleichung geprüft. Auch wird eine zweite extraktive jodidbestimmung beschrieben.

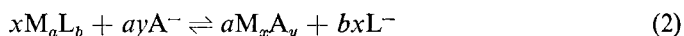
### *Reaktionen der indirekten spektralphotometrischen Bestimmung von Anionspuren*

Die spektralphotometrische Bestimmung von Kationsspuren beruht meistens auf einer Reaktion des Typs



M = das zu bestimmenden Kation; L = Farbreagenz (entweder organisch oder anorganisch);  $M_aL_b$  = gebildetes Farbkomplex. Eine spektralphotometrische Bestimmung ist möglich, wenn entweder L oder  $M_aL_b$  oder beide gefärbt sind.

Die Störungsreaktion des Anions, von dem das Kation gebunden wird, wird dann



A = störendes Kation. Will man die Kationbestimmung für die Bestimmung des störenden Anions verwenden, dann sollen die Stabilitätsverhältnisse so sein, daß das Gleichgewicht (2) weitgehend nach rechts verschoben ist. Nur dann wird eine äquivalente Menge des Farbreagens L vom Anion A freigesetzt.

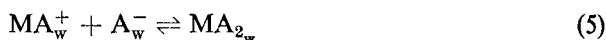
Das Gleichgewicht (2) kann durch Änderung der Reaktionsbedingungen verschoben werden. Extraktion einer oder mehrerer der beteiligten Komponenten, Änderung des pH oder der Temperatur beeinflussen die Lage des Gleichgewichts (2). Man kann mittels einer geeigneten Wahl der Reaktionsbedingungen nicht nur eine größere Empfindlichkeit erreichen, sondern auch Störungen beseitigen.

Die Theorie der indirekten Bestimmung von Anionspuren mit einer flüssigen Phase und zwei festen Phasen wurde von Agterdenbos und Martinius<sup>1</sup> beschrieben. In dieser Arbeit wird die Theorie der indirekten Bestimmung von Anionspuren in einem System mit zwei Flüssigphasen abgehandelt.

*Der Zusammenhang zwischen der Menge des zu bestimmenden Anions und der freigesetzten Menge des Farbreagens*

Die theoretische Behandlung der indirekten spektralphotometrischen Bestimmung von Spuren Anionen wird auf die Systeme beschränkt, die nur aus zwei Flüssigphasen bestehen und wo die Koeffizienten aus den Gleichungen (1) und (2) folgenden Wert haben:  $a = 1$ ,  $b = 2$ ,  $x = 1$  und  $y = 2$ . Für andere Fälle läßt sich eine analoge Beziehung ableiten.

Die Reaktionsgleichungen werden in diesem Fall



mit: M = zweiwertiges Kation; L = einwertiges Anion des Farbreagens; HL = die Säure des Farbreagens; A = das zu bestimmenden Anion; w und 0 sind die Indices der wäßrigen und organischen Phasen.

Zu den Gleichungen (3), (4) und (5) gehören folgenden Konstanten:

$$K = \frac{[ML_{2_0}][H^+]_w^2}{[M^{2+}]_w[HL]_0^2} \quad (6)$$

$$K_1 = \frac{[MA^+]_w}{[M^{2+}]_w[A^-]_w} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[MA_2]_w}{[MA^+]_w[A^-]_w} \quad (8)$$

Dazu gibt es noch folgende Gleichungen, die für die Beziehung zwischen der Menge des zu bestimmenden Anions und der Menge des freigesetzten Farbreagens



wichtig sind:

$$M_t = [M^{2+}]_w v_w + [MA^+]_w v_w + [MA_2]_w v_w + [MA_2]_0 v_0 + [ML_2]_0 v_0 \quad (9)$$

$$A_t = [A^-]_w v_w + [MA^+]_w v_w + 2[MA_2]_w v_w + 2[MA_2]_0 v_0 \quad (10)$$

$$L_t = [HL]_0 v_0 + 2[ML_2]_0 v_0 \quad (11)$$

$$\lambda = \frac{[MA_2]_0}{[MA_2]_w} \quad (12)$$

Wenn man außerdem einen Überschuß des Farbreagenzes über die äquivalente Menge des Kations hat, dann hat man auch noch die Beziehung:

$$M_t = \frac{1}{2} L_t - \frac{1}{2} [HL]_{\bar{u}} v_0 \quad (13)$$

$M_t$  = Totalmenge des Kations in mMol;  $A_t$  = Totalmenge des Anions in mMol;  $L_t$  = Totalmenge des Farbreagenzes in mMol;  $[HL]_{\bar{u}}$  = die Konzentration in mMol/ml des Überschusses des Farbreagenzes in der organischen Phase;  $v_w$  und  $v_0$  = die Volumina der wäßrigen und der organischen Phase in ml;  $\lambda$  = der Verteilungskoeffizient des ungeladenen Komplexes  $MA_2$ .

Aus den Beziehungen (6) bis (13) kann man die Abhängigkeit zwischen  $A_t$  und  $[HL]_0$  errechnen. Man findet dann aber sehr schwer lösliche Gleichungen und man kann deshalb nicht auf einfache Weise  $A_t$  explizit in  $[HL]_0$  ausdrücken.

Sind  $K$ ,  $K_1$  und  $K_2$  bekannt, dann kann man wie folgt verfahren: Für jeden Wert von  $[HL]_0$  kann man den übereinstimmenden Wert von  $[A^-]_w$  errechnen und mit dem gefundenen Wert von  $[A^-]_w$  läßt sich aus Gleichung (10) der dazu gehörende Wert von  $A_t$  bestimmen. In dieser Weise ist es einfach nach zu gehen wie für eine bestimmte Kombination von  $K$ ,  $K_1$  und  $K_2$ , mit geeignet gewählten Werten von  $v_w$ ,  $v_0$ ,  $\lambda$ ,  $L_t$  und  $M_t$ , die Beziehung zwischen  $A_t$  und  $[HL]_0$  ist.

Die Beziehung zwischen  $[A^-]_w$  und  $[HL]_0$  läßt sich dabei wie folgt finden. Aus (9), (11) und (13) folgt:

$$[M^{2+}]_w v_w + [MA^+]_w v_w + [MA_2]_w v_w + [MA_2]_0 v_0 = \frac{1}{2} [HL]_0 v_0 - \frac{1}{2} [HL]_{\bar{u}} v_0 \quad (14)$$

Aus (7), (8), (12) und (14):

$$\left(1 + \lambda \frac{v_0}{v_w}\right) K_1 K_2 [A^-]_w^2 + K_1 [A^-]_w + 1 - \frac{v_0}{2v_w} \frac{([HL]_0 - [HL]_{\bar{u}})}{[M^{2+}]_w} = 0 \quad (15)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (6), (11) und (15) mit Einführung von

$$K' = \frac{K}{[H^+]_w^2} \quad (16)$$

ergibt sich:

$$\left(1 + \lambda \frac{v_0}{v_w}\right) K_1 K_2 [A^-]_w^2 + K_1 [A^-]_w + 1 - K' \frac{v_0}{v_w} \frac{([HL]_0 - [HL]_{\bar{u}})[HL]_0^2}{\left(\frac{L_t}{v_0} - [HL]_0\right)} = 0 \quad (17)$$

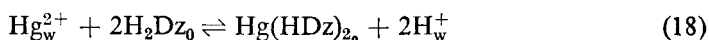
Für jeden Wert von  $[A^-]_w$  läßt sich mit der Gleichung (17) der dazu gehörende Wert von  $[HL]_0$  errechnen, aber dann muß man eine Gleichung dritten Grades lösen. Am besten wählt man einige geeignete Werte für  $[HL]_0$  und berechnet mit Hilfe der Gleichung (17) den dazu gehörenden Wert von  $[A^-]_w$ . Durch Kombination

der Gleichungen (6) und (11) mit dem gewählten Werte für  $[\text{HL}]_0$  findet man den Wert von  $[\text{M}^{2+}]_w$ . Kombination der Gleichungen (7), (8) und (12) mit der Gleichung (10) und einsetzen der gefundenen Werten von  $[\text{A}^-]_w$  und  $[\text{M}^{2+}]_w$  ergibt den zu dem gewählten Werte für  $[\text{HL}]_0$  gehörenden Wert von  $A_t$ .

### Indirekte Bestimmung von Spuren Jodid

Spuren von Jodid stören die Bestimmung von Spuren-Quecksilber(II) mit Dithizon ( $\text{H}_2\text{Dz}$ ) beträchtlich<sup>4</sup> weil das Jodid mit  $\text{Hg(II)}$  die sehr stabilen Komplexe  $\text{HgI}^+$  und  $\text{HgI}_2$  bildet.<sup>2</sup> Diese Jodidstörung bei der spektralphotometrische Bestimmung von  $\text{Hg(II)}$  mit  $\text{H}_2\text{Dz}$  ist für eine indirekte spektralphotometrische Bestimmung von Jodid anzuwenden, und zwar im Bereich von 2–50  $\mu\text{g}$ .

Zur Berechnung der Eichkurve einer indirekten Bestimmung ist es notwendig, die Stabilitätskonstanten der Metall-Anion-Komplexen und die Extraktions-Komplex-Konstante des Metall-Farbreakenz-Komplexes im betreffenden zwei-Phasensystem zu kennen. Für die Extraktions-Komplex-Konstante der Reaktion



gilt:<sup>4,5</sup>

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]_w [\text{H}_2\text{Dz}]_0^2}{[\text{Hg}(\text{HDz})_{2_0}] [\text{H}^+]_w^2} = 5,7 \cdot 10^{26} \text{ in Tetrachlorkohlenstoff.}$$

Chernitskaja<sup>6</sup> gibt eine Konstante in iso-Amylalkohol die aber nicht eine Extraktions-Komplex-Konstante darstellt. Da keine Konstanten für andere Lösungsmittel bekannt sind und der Wert in Tetrachlorkohlenstoff zu groß für eine Jodidbestimmung ist, (Siehe Abb. 3 und unter Resultate) haben wir mehrere Lösungsmittel auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Von den Lösungsmitteln: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, 1,2-Dichloräthan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, iso-Amylalkohol, Butylacetat und Dibutylphthalat hat sich Toluol am brauchbarsten erwiesen und zwar wegen der Kombination folgender Vorteile:

1. Eine gerade Eichkurve im Bereich von 2–50  $\mu\text{g}$  Jodid. Der hohe Wert<sup>3</sup> des Verteilungskoeffizienten  $\lambda$  des  $\text{HgI}_2$  ist in dieser Hinsicht vorteilhaft. Aus dem Neigung der Eichkurve zeigt sich, daß Jodid Dithizon fast 1 : 1 aus dem  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  verdrängt.
2. Eine schnelle Phasentrennung.
3. Ein hoher Wert des molaren Extinktionskoeffizienten für  $\text{H}_2\text{Dz}$ ,  $3,33 \cdot 10^3 \text{ l. Mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ .

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Apparatur

Die Messungen wurden zum Teil mit einem Unicam SP500, zum Teil mit einem Hilger & Watts Uvispek H 700 Spectrophotometer durchgeführt. Die Extraktionen geschahen in Scheidetrichtern, zu 100 ml, mit Teflon Hahn und Polythen Stopfen. Es wurde immer in rechtwinkligen Kuvetten, Schichtlänge 10,0 mm aus optischem Spezialglas hergestellt, gemessen. Zur Füllung der Kuvetten mit der Toluolphase benutzten wir eine Pipette damit kein Wasser in die Kuvetten gebracht wurde. Zum Abmessen der  $\text{Hg(II)}$ - und der  $\text{I}^-$ -Lösungen wurden Metrohm Kolbenbüretten benutzt. Die Pipette und die Büretten wurden mit einer 0,5% Fluorwasserstoffsäurelösung gereinigt, die anderen Glaswaren mit einer Lösung von 5% Fluorwasserstoffsäure–30% konz. Salpetersäure und 3% T-Pol in Wasser. Die Kuvetten wurden mit Chromsäure gereinigt.

### Reagenzien

Toluol p.a., Baker Chemicals N.V., wurde mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis es keine Gelbfärbung mehr gab. Anschließend wurde es zweimal mit demineralisiertem Wasser, zweimal

mit verdünnter Natriumhydroxidlösung und weitere zweimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde destilliert.

*Dithizon.* (Analar, B.D.H.), wurde nach der von Iwantschew<sup>4</sup> angegebener Methode gereinigt. Dazu wurde 0,1 g Dithizon mit 150 ml Tetrachlorkohlenstoff 10 Min lang kräftig geschüttelt und anschließend durch Filtration von "Unlöslichen" befreit. Die tiefgrüne Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit 100 ml 0,075M Ammoniak versetzt und 1 Min lang kräftig geschüttelt. Nach Klärung wurde die organische Phase in einen Erlenmeyer abgelassen und die wäßrige Phase in einem 500-ml Erlenmeyer gesammelt. Die organische Phase wurde anschließend noch zweimal in gleicher Weise mit Ammoniak extrahiert und dann verworfen. Die gesammelten wäßrigen Phasen wurden zwei- bis dreimal mit etwa 2 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgespült, mit 200 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und mit 25 ml 0,5M Schwefelsäure angesäuert. Nach einem minutenlangen kräftigen Schütteln und nach einigen Minuten absetzen der organischen Phase wurde diese wieder in den Erlenmeyer abgelassen und die wäßrige Phase wieder verworfen. Die Überführung des  $H_2Dz$  aus Tetrachlorkohlenstoff in Ammoniak wurde wiederholt bis das Ausschütteln mit Ammoniak eine praktisch farblose organische Phase hinterließ. Anschließend wurde das Überführen noch zweimal mit Toluol statt Tetrachlorkohlenstoff wiederholt. Die scharf abgetrennte Toluolphase wurde am Ende in eine braune Flasche gesammelt, nachdem sie noch einmal 1 Min mit 100 ml Wasser kräftig geschüttelt worden war. Zum Gebrauch wurde die Toluol-Stammlösung, die längere Zeit haltbar ist, bis auf eine Extinktion 0,7–1,0 bei 620 nm verdünnt. Auch diese verdünnte Lösung wurde in einer braunen Flasche aufbewahrt. Sie ist zwei Wochen gut brauchbar, obwohl die Extinktion etwas abnimmt.

*Wasser.* Alles Wasser, auch zur Herstellung der Lösungen, wurde zweimal destilliert.

*Quecksilber(II)chlorid-Lösung,*  $5,000 \cdot 10^{-5}M$  und  $1,250 \cdot 10^{-4}M$ .

*Kaliumjodid-Lösung,*  $2,500 \cdot 10^{-5}M$  und  $6,250M$ .

*Hydrazinsulfat-Lösung,* 1% mit Natriumhydroxid bis auf pH 8 versetzt.

*Schwefelsäure,* 4,5M.

*Störende Ionen.* Lösungen in Konzentrationen  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  und  $10^{-4}M$  folgender Salze wurden hergestellt: NaCl, KBr,  $KClO_4$ ,  $KCNS$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , NaF,  $Na_2HPO_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CoSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $FeNH_4(SO_4)_2$  und  $Al_2(SO_4)_3$ .

*o-Jodbenzoesäure-Lösung,* 23,7 mg werden in 100 ml Äthanol gelöst.

#### Die Spektren des $H_2Dz$ und des $Hg(HDz)_2$ in Toluol

In Abb. 1 findet man die Spektren des  $H_2Dz$  und des  $Hg(HDz)_2$  in Toluol. Für die Absorptionsmaxima des  $H_2Dz$  wurden die folgenden Werte gefunden:  $\lambda_{1max} = 620$  nm und  $\lambda_{2max} = 450$  nm.

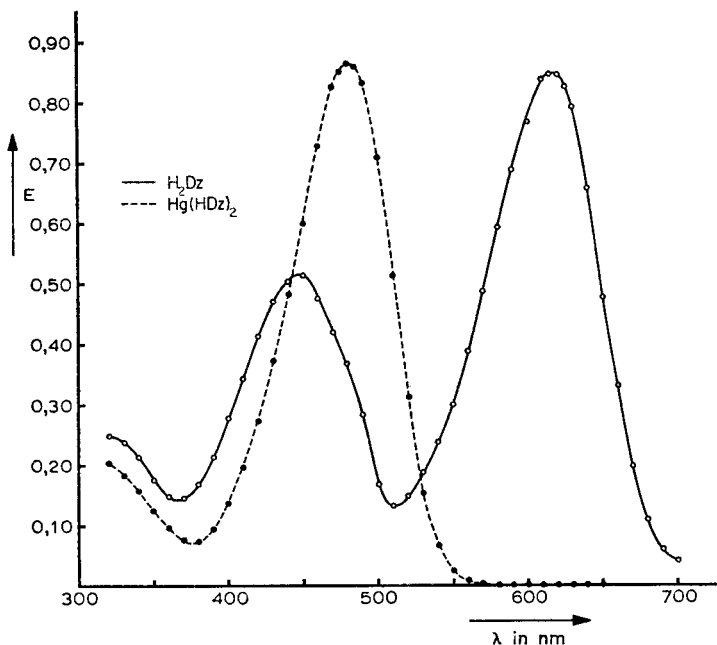


ABB. 1.—Die Spektren des  $H_2Dz$  und des  $Hg(HDz)_2$  in Toluol.

Das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten ist gleich 1,64. Das Absorptionsmaximum des  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  wird bei 482 nm gefunden. Auf Grund der Spektren läßt sich eine Messung der Extinktion des  $\text{H}_2\text{Dz}$  bei 620 nm ohne Störung vom  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  durchführen.

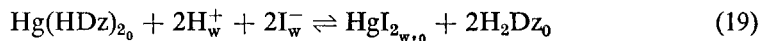
#### Die Hg(II)-Bestimmung

Aus unseren Berechnungen geht hervor, daß das Freisetzen von  $\text{H}_2\text{Dz}$  aus  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  mit Jodid im stark sauren Milieu am besten geht. Außerdem wird dann die Hg(II)-Bestimmung am wenigsten von anderen Kationen gestört. Wir haben auch noch bemerkt daß sich Hydrazin im sauren Milieu stabilisierend auf das Dithizon auswirkt. Zwei ml der Hydrazin-Lösung und 10 ml 4,5M Schwefelsäure werden in einem Scheidetrichter gebracht. Man gibt 0 bis 7,5 ml der  $5,000 \cdot 10^{-5} \text{M}$  Hg(II)-Lösung zu und bringt das gesammte Volumen der wässrigen Phase mit Wasser auf 25 ml. Man versetzt mit 25,00 ml  $\text{H}_2\text{Dz}$ -Lösung in Toluol und schüttelt kräftig 2 Min. Man läßt die Phasen 10 Min absetzen, spült die Kuvette zweimal mit der Toluolphase und mißt anschließend die Extinktion der Toluolphase gegen Wasser bei 620 nm.

In der Hg(II)-Bestimmung ist das Beersche Gesetz im Bereich von 4–70  $\mu\text{g}$  Quecksilber(II) gültig. Aus den Daten wurde die Eichkurve mit der Methode der kleinsten Quadraten berechnet und daraus der molare Extinktionskoeffizient. Iwantschew<sup>4</sup> gibt den Wert  $3,2 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$  für den molaren Extinktionskoeffizient; wir fanden  $\epsilon_{\text{H}_2\text{Dz}620\text{nm}} = (3,33 \pm 0,01) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Die Standard Abweichung der Hg(II)-Bestimmung nach diesem Verfahren ist 0,45  $\mu\text{g}$ .

#### Die Bestimmung von 2–25 $\mu\text{g}$ Jodid

Die Hg(II)-Bestimmung wurde von uns angewandt zur Bestimmung von Spuren Jodid. Ausgegangen wird von bekannten Mengen Quecksilber(II) und  $\text{H}_2\text{Dz}$  im System Wasser-Toluol. Das zu bestimmende Jodid wird zugegeben und reagiert bei der Extraktion gemäß



Auf Grund dieser Reaktion kann man eine 1:1 Verdrängung des  $\text{HDz}^-$  vom  $\text{I}^-$  erwarten und die Menge des freigesetzten  $\text{H}_2\text{Dz}$  ist ein Maß für die Menge Jodids in der Probe. Im Prinzip könnte man bei dieser Bestimmung von einer  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ -Lösung ausgehen. Wir bemerkten aber, daß eine  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ -Lösung nicht brauchbar ist weil das Jodid das  $\text{H}_2\text{Dz}$  nicht immer quantitativ, oder gar nicht, aus  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  freisetzt. In der Praxis muß man also von einer  $\text{H}_2\text{Dz}$ -Lösung in Toluol und von einer Quecksilber(II)-Lösung in Wasser ausgehen und von den beiden Lösungen fast äquivalente Mengen zugeben.

Zehn ml einer Probelösung mit 2–25  $\mu\text{g}$  Jodid (für die Eichlinie 0–10 ml einer  $2,500 \cdot 10^{-5} \text{M}$  Kaliumjodidlösung mit Wasser aufgefüllt bis 10 ml) werden in einen Scheidetrichter gebracht. Man gibt nacheinander zu: 2 ml Hydrazinlösung, 10 ml 4,5M Schwefelsäure, 5 ml  $5,000 \cdot 10^{-5} \text{M}$  Quecksilber(II)-Lösung und 25,00 ml der  $\text{H}_2\text{Dz}$ -Lösung in Toluol. Man schüttelt 2 Min sehr kräftig und läßt anschließend 10 Min für eine gute Phasentrennung stehen. Die Toluolphase wird mit einer Pipette in die Kuvette gebracht (zweimal spülen mit der Toluolphase) und gegen Wasser bei 620 nm gemessen.

#### Resultate

Die Eichkurve der Jodid-Bestimmung zeigt Abb. 2. Die theoretischen Eichkurven für mehrere Werte des  $K'$ , berechnet mit  $K_1 = 10^{12,87}$  und  $K_2 = 10^{10,95}$  nach Marcus,<sup>2</sup> werden in Abb. 3 gezeigt. Aus den beiden Darstellungen geht hervor, daß, im Falle  $K'$  einen Wert zwischen  $10^{16}$  und  $10^{24}$  hat, die Theorie und die Praxis im Bereich bis 25  $\mu\text{g}$  gut übereinstimmen. Über 25  $\mu\text{g}$  weicht die praktische Eichkurve von der theoretisch zu erwartenden ab. Nach dem Grund dieser Abweichung wird noch gesucht.

Im Bereich von 2–25  $\mu\text{g}$  Jodid wird das Beersche Gesetz gefolgt und in diesem Bereich läßt sich Jodid nach der angegebenen Methode bestimmen. Es gibt aber nicht ganz eine 1:1 Verdrängung, wie sich aus der Neigung der Jodid-Eichkurve

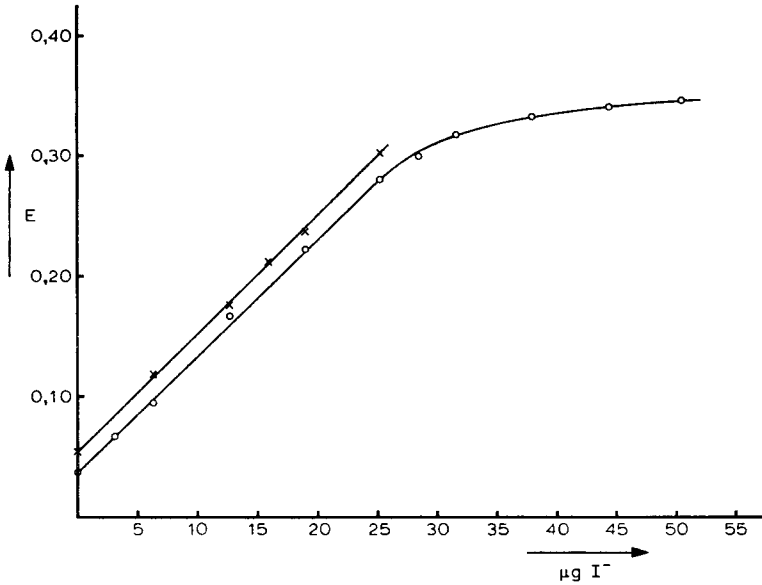


ABB. 2.—Eichkurven der Bestimmung von  $I^-$  mit  $Hg(II)$  und  $H_2Dz$  in Toluol.

ableiten läßt. Aus der Neigung läßt sich ein molarer Extinktionskoeffizient von  $(3,20 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ l. Mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$  berechnen, d.i. 4% zu wenig. Die Reproduzierbarkeit und die Standardabweichung wurde nachgegangen. Die Resultate dieser Messungen bei 0 und  $15,86 \mu\text{g}$  Jodid findet man in Tabelle I.

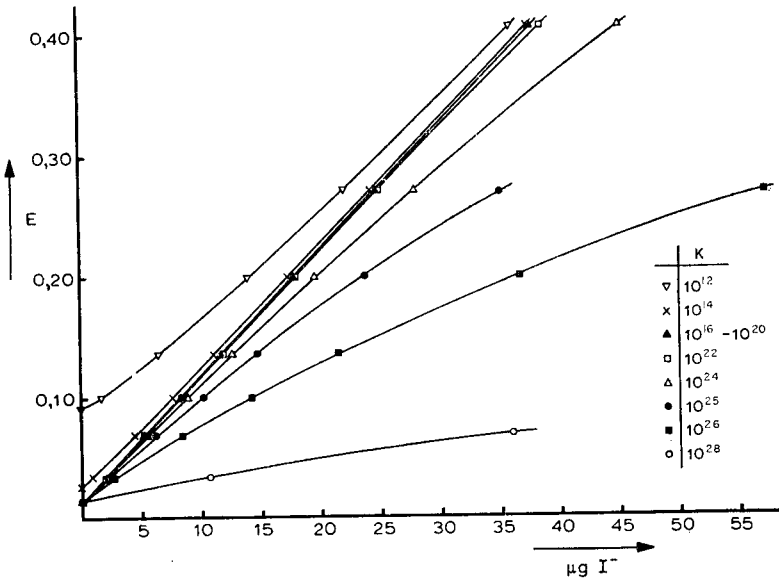


ABB. 3.—Theoretische Eichkurven der Jodidbestimmung mit  $Hg(II)$  und  $H_2Dz$  in Toluol.

TABELLE I.—REPRODUZIERBARKEIT UND STANDARDABWEICHUNG DER JODIDBESTIMMUNG

Zahl der Bestimmungen	I <sup>-</sup> , $\mu\text{g}$	$\bar{E}$	Standardabweichung in $E$
6	0,00	0,316	0,0025
14	0,00	0,312	0,0024
20	0,00	0,314	0,0032
9	15,86	0,468	0,0028
10	15,86	0,470	0,0031
19	15,86	0,469	0,0030

TABELLE II.—STÖRUNGEN BEI DER INDIREKTEN SPEKTRALPHOTOMETRISCHEN JODIDBESTIMMUNG

Ion	I <sup>-</sup> , mMol	zugegebenen Ion, mMol				Bemerkungen
		10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	
Cl <sup>-</sup>	0	—	—	—	—	0,25 mMol Cl <sup>-</sup> stört
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	0,5 mMol Cl <sup>-</sup> stört noch nicht
Br <sup>-</sup>	0	+	+	+	—	5 · 10 <sup>-4</sup> mMol Br <sup>-</sup> stört noch nicht
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	+	—	—	5 · 10 <sup>-3</sup> mMol Br <sup>-</sup> stört
CNS <sup>-</sup>	0	+	+	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	+	—	—	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	+	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	—	—	—	
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0	+	+	+	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	+	+	—	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
F <sup>-</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
Ag <sup>+</sup>	0	+	+	+	+	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	+	+	+	
Cu <sup>2+</sup>	0	+	+	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	+	—	—	
Cr <sup>3+</sup>	0	+	+	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	+	—	—	
Pb <sup>2+</sup>	0	+	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	—	—	—	
Co <sup>2+</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	+	—	—	—	
Zn <sup>2+</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
Cd <sup>2+</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
Mn <sup>2+</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
Al <sup>3+</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
Fe <sup>3+</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	
Ni <sup>2+</sup>	0	—	—	—	—	
	1,25 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	

+ Störung

— Keine Störung

Auf Grund der Gegebenheiten in Tabelle I kann man auf eine Standardabweichung im ganzen Bereich der Jodid-Bestimmung von 0,2 bis 0,3  $\mu\text{g}$  Jodid schliessen.

### Störungen

In Tabelle II sind die Störungen von den untersuchten Ionen angegeben. Immer wurde eine Störung vermerkt, wenn die Abweichung vom wahren Extinktionswert mehr als das Doppelte der Standardabweichung betrug.

### Die Bestimmung von 2–50 $\mu\text{g}$ Jodid

Die Methode zur Bestimmung von 2–25  $\mu\text{g}$  Jodid läßt sich einfach modifizieren zur Bestimmung von 2–50  $\mu\text{g}$  Jodid. Benutzt man eine  $\text{H}_2\text{Dz}$ -Lösung,  $E = 2,0 - 2,2$ , eine  $1,25 \cdot 10^{-4}M$  Quecksilber(II)-Lösung und eine  $6,25 \cdot 10^{-5}M$  Jodid-Lösung so bekommt man eine gerade Eichkurve zwischen 2 und 50  $\mu\text{g}$  Jodid, nach der oben angegebenen Methode. Die Standardabweichung ist auch in diesem Falle 0,2–0,3  $\mu\text{g}$  Jodid.

### BESTIMMUNG MITTELS EINER EXTRAKTION VON QUECKSILBER(II)JODID

Jodid läßt sich fast quantitativ aus einer wässrigen Lösung mit Toluol extrahieren wenn man Quecksilber(II) zusetzt. Der Verteilungskoeffizient des Quecksilber(II)-jodids wurde schon öfters bestimmt.<sup>2,7</sup> Diese Extraktion wurde von uns zur Jodid-Bestimmung angewandt. Der Probe wird eine genau bestimmte Menge Quecksilber(II) zugesetzt und das gebildete Quecksilber(II)jodid wird wiederholt mit Toluol extrahiert. Der Überschuß an Quecksilber(II) wird anschließend spektralphotometrisch bestimmt, indem man die wässrige Phase mit Dithizon in Toluol ausschüttelt und die Abnahme der  $\text{H}_2\text{Dz}$ -Extinktion bestimmt. Diese Abnahme der Extinktion ist ein Maß für die vorliegende Menge Jodid.

Eine einzelne Extraktion des Quecksilber(II) jodids mit Toluol genügt nicht, obwohl der Verteilungskoeffizient zwischen Toluol und Wasser 58,9 ist.<sup>2</sup> Man soll zwei- bis dreimal extrahieren. Damit aber kein Quecksilber(II) von anderen Anionen extrahiert wird, [deren Quecksilber(II)-Verbindungen einen viel kleineren Verteilungskoeffizient zeigen] sollen die gesammelten Toluolphasen einmal mit Wasser reextrahiert werden und es soll diese Wasserphase der Probe zugegeben werden.

Zur Bestimmung von Jodspuren in organischem oder biologischem Material soll die Probe zuerst aufgeschlossen werden. Dazu kann die Aufschließung nach Schöniger<sup>8</sup> verwendet werden. Die Probe wird dazu im Sauerstoffkolben verbrannt und die entstandenen Produkte werden in eine Hydrazin-Lösung (pH 8) aufgenommen. Alles Jod wird damit zu Jodid reduziert und kann anschließend nach dem angegebenen Verfahren bestimmt werden.

### Apparatur

Die *o*-Jodbenzoesäure-Lösung wurde mit einer Ströhlein-Mikrobürette dosiert. Zum Aufschluß der organischen Proben wurde ein Sauerstoffkolben, Inhalt 1,5 l., mit elektrischer Zündvorrichtung verwendet. (Siehe Abb. 4.)

### Arbeitsschema

Das Arbeitsschema der Bestimmung findet man in Abb. 5. Zur Herstellung der Wasserphase I gibt man an 10 ml der Probelösung nacheinander zu: 2 ml 1% Hydrazin-Lösung (pH 8), 10 ml 4,5M Schwefelsäure und 5 ml  $5,000 \cdot 10^{-5}M$  Quecksilber(II)-Lösung. Nach Zugabe von 10 ml Toluol wird extrahiert und anschließend werden die Phasen getrennt. Damit man eine gute Phasentrennung bekommt, wird mit 1 ml Wasser nachgespült welches mit der Wasserphase II kombiniert wird. Diese Extraktion wird noch zweimal wiederholt und jedesmal wird mit 1 ml Wasser nachgespült.

Die entstandenen Toluolphasen IA und IIIA werden mit der Toluolphase IIA vereinigt und die betreffenden Scheidetrichter mit 5 ml Wasser nachgespült. Die gesammelten Toluolphasen werden mit 10 ml Spülwasser extrahiert. Die Wasserphase dieser Extraktion wird mit Wasserphase IV kombiniert zu Wasserphase V. Nach Zugabe von 25 ml  $H_2Dz$  in Toluol wird zum letzten Mal extrahiert und nach genau 10 Min wird die Extinktion der Toluolphase bestimmt.

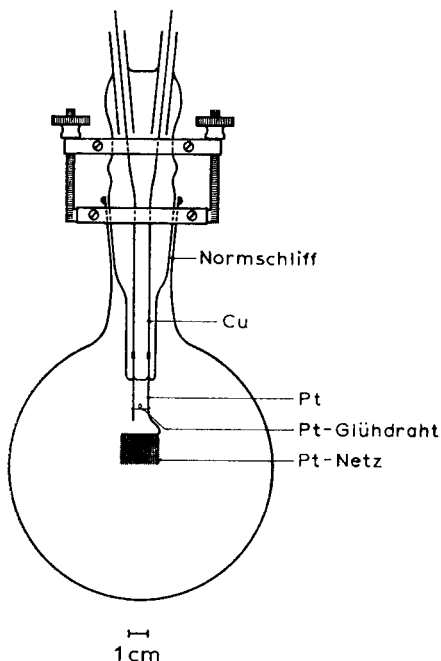


ABB. 4.—Sauerstoffkolben mit elektrischem Zündvorrichtung zur Aufschluss organischer Proben.

Zur Bestimmung von Jodspuren in organischem oder biologischem Material wird die Probe, mit 3–55  $\mu g$  Jod, in Filtrierpapier verpackt. Das Paket, maximal 250 mg, wird im Platinnetz eingeklammert und in den Sauerstoffkolben gebracht. Nach Verschlussen wird die Verbrennung elektrisch gezündet. Zur Aufnahme der Verbrennungsprodukte werden 2 ml der Hydrazin-Lösung (pH 8) verwendet, Absorptionszeit 15 Min.

Die Absorptionslösung wird mit 8 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt, der Sauerstoffkolben mit 10 ml 4,5M Schwefelsäure nachgespült, diese 10 ml Schwefelsäure mit der Absorptionslösung kombiniert und schließlich wird 5 ml  $5,000 \cdot 10^{-5}M$  Quecksilber(II)-Lösung zugegeben. Die gesammelte Lösung in dem Scheidetrichter entspricht der Wasserphase I des Arbeitsschemas. Anschließend verfährt man wie im Arbeitsschema angegeben.

### Resultate

Aus den Daten wurden die linearen Eichkurven mit der Methode der kleinsten Quadraten berechnet, obwohl die Eichkurven nicht ganz linear sind. Die Abweichung von einer linearen Eichkurve im Bereich von 3–55  $\mu g$  Jodid ist aber so klein, daß eine Berechnung mit einer Kurve des Typs  $y = ax^2 + bx + c$  für die meisten Fälle nicht sinnvoll ist. Aus der Neigung der Eichkurven wurde der molare Extinktionskoeffizient des  $H_2Dz$  in Toluol berechnet. Wir fanden  $(3,30 \pm 0,03) \cdot 10^3 l. Mol^{-1}. mm^{-1}$ . Aus den Daten wurde, unter Annahme einer linearen Eichkurve, die Standardabweichung der Methode berechnet. Im Bereich von 3–55  $\mu g$  Jodid wurde 0,6  $\mu g$  gefunden (30 Freiheitsgrade). Außerdem wurde die Reproduzierbarkeit für 12,7 und 31,7  $\mu g$  Jodid bestimmt. Wir fanden für 12,7  $\mu g$  Jodid eine Standardabweichung



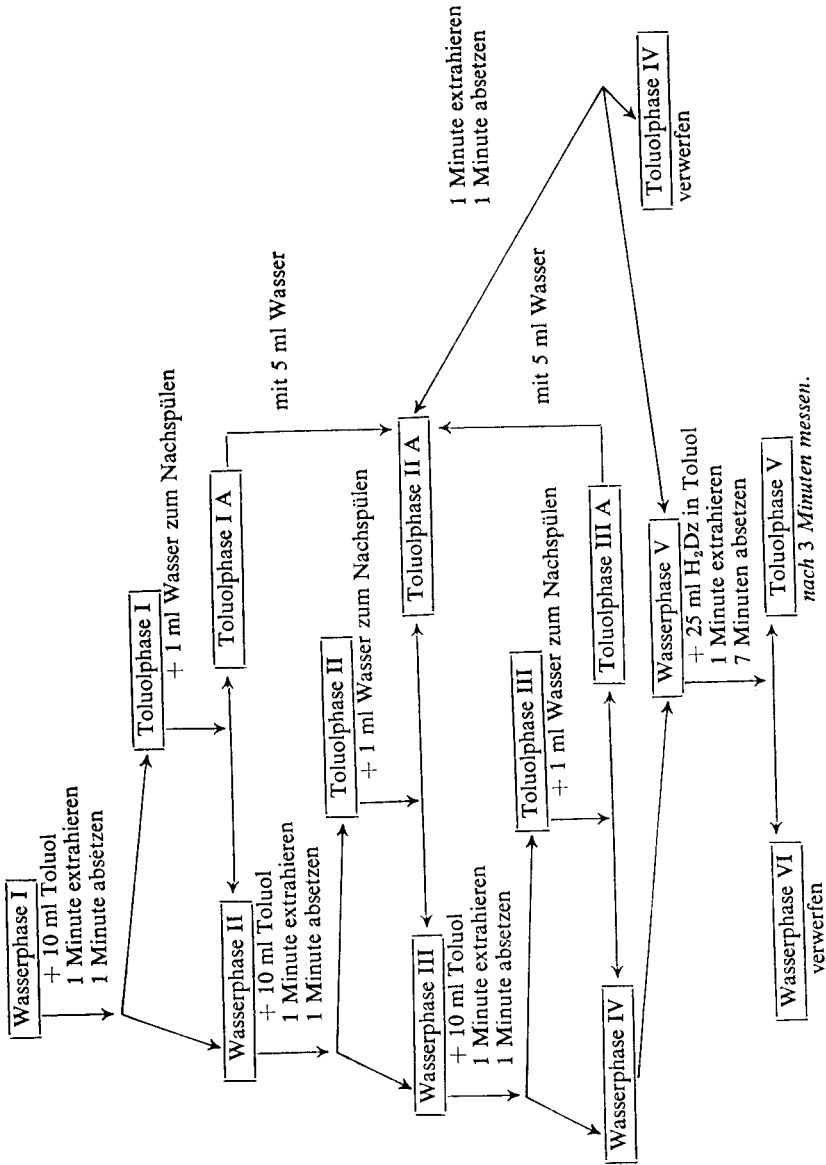


Abb. 5.—Arbeitsschema.

TABELLE III.—STÖRUNGEN BEI DER JODIDBESTIMMUNG OHNE VERBRENNUNG

Ion	I <sup>-</sup> , $\mu\text{g}$	Zugegebenen Ion, mMol				Bemerkungen
		$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	
Cl <sup>-</sup>	12,7	+	—	—	—	$5 \cdot 10^{-2}$ mMol Cl <sup>-</sup> stört
Br <sup>-</sup>	12,7	+	+	+	+	$10^{-5}$ mMol Br <sup>-</sup> stört nicht
CNS <sup>-</sup>	12,7	+	+	+	—	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	12,7	+	—	—	—	$5 \cdot 10^{-2}$ mMol stört nicht
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	12,7	+	+	+	+	$5 \cdot 10^{-5}$ mMol stört nicht
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12,7	—	—	—	—	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12,7	—	—	—	—	
F <sup>-</sup>	12,7	—	—	—	—	
Ag <sup>+</sup>	12,7	+	+	+	+	
Cu <sup>2+</sup>	12,7	+	+	—	—	
Cr <sup>3+</sup>	12,7	+	+	+	+	
Pb <sup>2+</sup>	12,7	+	+	+	—	
Co <sup>2+</sup>	12,7	—	—	—	—	
Ni <sup>2+</sup>	12,7	—	—	—	—	
Zn <sup>2+</sup>	12,7	+	—	—	—	
Cd <sup>2+</sup>	12,7	+	+	+	+	
Mn <sup>2+</sup>	12,7	—	—	—	—	
Al <sup>3+</sup>	12,7	—	—	—	—	
Fe <sup>3+</sup>	12,7	—	—	—	—	

+ Störung.

— Keine Störung.

von 0,3  $\mu\text{g}$  (18 Freiheitsgrade) und für 31,7  $\mu\text{g}$  Jodid eine Standardabweichung von 0,3  $\mu\text{g}$  (9 Freiheitsgrade).

Die Eichkurven einer Jodbestimmung nach der angegebenen Methode, in organischem Material (*o*-Jodbenzoesäure-Lösung wurde auf ein Paket Filtrierpapier mit Glucose gebracht) sind auch nicht ganz linear. Aus den Daten ergibt sich daß nach Aufschluß des organischen Materials in dem Sauerstoffkolben eine Jodidbestimmung nach der angegebenen Methode möglich ist. Die Standardabweichung ist auch hier 0,6  $\mu\text{g}$  Jodid (6 Freiheitsgrade) im Bereich von 3–55  $\mu\text{g}$  Jodid. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist 0,3  $\mu\text{g}$  Jodid.

### Störungen

In Tabelle III sind die Störungen von den untersuchten Ionen bei der Jodidbestimmung ohne Verbrennung angegeben.

TABELLE IV.—STÖRUNGEN BEI DER JODBESTIMMUNG IN ORGANISCHEM MATERIAL

Ion	Jod, $\mu\text{g}$	Zugegebenen Ion, mMol	Resultat
Cl <sup>-</sup>	12,0	$10^{-2}$	—
Br <sup>-</sup>	12,0	$10^{-2}$	+
CNS <sup>-</sup>	12,0	$10^{-2}$	+
CN <sup>-</sup>	12,0	$10^{-2}$	+
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	12,0	$10^{-2}$	+
Cu <sup>2+</sup>	12,0	$10^{-2}$	—
Cr <sup>3+</sup>	12,0	$10^{-2}$	+
Pb <sup>2+</sup>	12,0	$10^{-2}$	—

+ Störung.

— Keine Störung.

Es wurden auch einige Ionen auf ihre störende Wirkung untersucht, wenn Jod in organischem Material bestimmt wurde. Dazu wurde eine Lösung des zu untersuchenden Ions auf das Paket Filtrierpapier mit Glucose gebracht, nebst einer, 12,0  $\mu\text{g}$  Jod enthaltenden Menge der *o*-Jodbenzoesäure-Lösung. Das Paket wurde wie üblich verbrannt und anschließend die Menge des gebildeten Jodids bestimmt. Die Resultate findet man in Tabelle IV.

Für die Durchführung eines Teiles der Bestimmungen danken wir Frl. C. T. M. Vergouw.

**Summary**—Anions may be determined spectrophotometrically by the displacement of a coloured reagent from a metal-reagent complex when the anion to be determined forms a stronger complex with the metal. The theory and application of such a determination is described. The mercury-dithizone system has been used for the determination of 2–50  $\mu\text{g}$  of iodide in 10 ml of solution with a standard deviation of 0.2–0.3  $\mu\text{g}$ . A determination takes 15 min. Another iodide determination, in which  $\text{HgI}_2$  is extracted and the remaining mercury determined with dithizone, is also described. This method is suitable for 3–55  $\mu\text{g}$  of iodide or of iodine in organic compounds, in the latter case after combustion in oxygen. The standard deviation is 0.6  $\mu\text{g}$ . The determination takes 20 min for iodide in solution and 35 min including a combustion.

**Résumé**—On peut doser spectrophotométriquement des anions par le déplacement d'un réactif coloré d'un complexe métal-réactif lorsque l'anion à doser forme un complexe plus fort avec le métal. On décrit la théorie et l'application d'une telle détermination. On a utilisé le système mercuredithizone pour le dosage de 2–50  $\mu\text{g}$  d'iode dans 10 ml de solution avec un écart type de 0,2–0,3  $\mu\text{g}$ . Un dosage nécessite 15 mn. On décrit aussi une autre détermination de l'iode, dans laquelle  $\text{HgI}_2$  est extrait et le mercure restant dosé à la dithizone. Cette méthode est convenable pour 3–55  $\mu\text{g}$  d'iode ou d'iode dans les composés organiques, dans le dernier cas après combustion en oxygène. L'écart type est de 0,6  $\mu\text{g}$ . Le dosage nécessite 20 mn pour l'iode en solution et 35 mn en incluant une combustion.

#### LITERATUR

1. J. Agterdenbos und N. Martinius, *Talanta*, 1964, **11**, 875.
2. Y. Marcus, *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 329.
3. *Idem, ibid.*, 1957, **11**, 599.
4. G. Iwantscheff, *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1958.
5. A. T. Pilipenko, *Zh. Analit. Khim.*, 1953, **8**, 286.
6. R. E. Chernitskaja, *Zh. Obshch. Khim.*, 1952, **22**, 408.
7. L. G. Sillén und G. Biedermann, *Svensk Kem. Tidskr.*, 1949, **61**, 63.
8. W. Schöniger, *Z. Anal. Chem.*, 1961, **181**, 28.

## COMPARAISON DE QUELQUES PROPRIÉTÉS ACIDE-BASE DANS LE DIMÉTHYLFORMAMIDE ET L'ACÉTONITRILE, SOLVANTS ISODIÉLECTRIQUES

GEORGETTE DEMANGE-GUERIN

Laboratoire de Chimie Analytique associé au C.N.R.S.,  
10 rue Vauquelin, Paris V°

(Reçu le 13 mars 1970. Accepté le 16 mai 1970)

**Résumé**—Il est montré que les hypothèses extrathermodynamiques de Hammett et de Strehlow ne sont pas équivalentes pour déterminer le coefficient de solvation du proton entre le diméthylformamide (DMF) et l'acétonitrile. De plus, il est difficile d'interpréter les résultats relatifs aux coefficients de solvation des acides et des phénols du type HA avec l'hypothèse de Hammett. C'est pourquoi nous n'avons retenu que l'hypothèse de Strehlow pour établir des corrélations entre les échelles d'acidité déterminées d'une part dans l'acétonitrile et d'autre part dans le DMF. Cependant, pour obtenir des corrélations valables à 1 unité de  $pK$  près, il est nécessaire de classer les couples acide-base par familles telles que amines, phénols *etc.* L'importance de l'homoconjugaison dans les deux solvants a pu être interprétée.

LA DÉTERMINATION d'une échelle acide-base dans divers solvants (dissociants ou peu dissociants, protiques ou aprotiques, ionisants ou peu ionisants) a fait l'objet déjà de nombreuses études. Le but le plus souvent recherché est de prévoir les réactions en solution avec le minimum d'erreur à partir d'un certain nombre de paramètres figurant les propriétés des solvants. Il est donc important de pouvoir faire des corrélations entre solvants à partir des résultats acquis. L'absence de théorie générale relative aux interactions soluté-solvant ne permet, jusqu'à présent, qu'une approche empirique du problème. Cependant, l'emploi des hypothèses extrathermodynamiques a simplifié la question en ce sens qu'il a permis d'isoler l'influence du solvant sur chaque espèce ionique en solution et de lui attribuer une valeur: le coefficient de solvation.<sup>1,2,3</sup>

Différents auteurs se sont intéressés à la détermination des coefficients de solvation. Parker,<sup>4</sup> entre autres, a déjà pu classer quelques solvants ainsi qu'un certain nombre de solutés par la valeur de leurs coefficients de solvation. Nous avons cherché à utiliser ses résultats concernant la solvation des anions pour comparer les échelles acide-base relatives au diméthylformamide (DMF) d'une part, et à l'acétonitrile d'autre part.

Le choix de ces deux solvants a été guidé par les considérations suivantes.

- (1) La constante diélectrique de l'acétonitrile ( $\epsilon = 37,4$  à  $20^\circ$ ) est voisine de celle du DMF ( $\epsilon = 36,7$  à  $25^\circ$ ). L'influence de ce premier paramètre peut donc être éliminée.
- (2) Ces solvants possèdent un excellent pouvoir de dissolution des espèces organiques et minérales. Ils sont donc de ce fait intéressants du point de vue pratique.
- (3) Enfin leurs échelles d'acidité sont connues.

Juillard<sup>5,6</sup> a en effet établi une partie de l'échelle d'acidité dans le DMF relative à des phénols et à divers acides organiques. Par ailleurs, nous avons nous-même déterminé dans ce solvant les  $pK$  d'amines, de phénols, d'acides benzoïques et acétiques.<sup>7</sup>

Dans l'acétonitrile, les résultats concernant l'échelle acide-base sont ceux de Kolthoff, Chantooni et Bhowmik,<sup>8</sup> pour les phénols et les acides organiques, et ceux de Coetzee et Padmanabhan<sup>9</sup> pour les amines.

L'acétonitrile et le DMF sont des acides extrêmement faibles et des bases de forces différentes, le DMF présentant un caractère basique plus marqué l'acétonitrile.

En fonction des données précédentes, nous essayerons d'interpréter les différences de comportement des acides et des bases observées entre les deux solvants. Il sera tenu compte dans cette interprétation, de l'encombrement stérique de l'acide ou de la base et de la force de la liaison hydrogène entre les solutés considérés et chacun des deux solvants.

Nous envisagerons successivement:

—la détermination de la position des origines des échelles d'acidité, c'est-à-dire l'évaluation du coefficient de solvation du proton; celui-ci dépend essentiellement de la différence de basicité des deux solvants, c'est-à-dire des pouvoirs solvatants des deux solvants vis-à-vis du proton;

—l'interprétation de la position relative des couples acide-base sur les deux échelles d'acidité. Ce problème est, lui, directement relié aux propriétés solvatantes des deux solvants à l'égard des formes acide et basique de chaque couple considéré.

### *Influence de la Solvation du Proton sur les Équilibres Acide-Base*

#### *Coefficient de solvation du proton<sup>10</sup>*

Considérons l'équilibre de dissociation d'un acide cationique:



Si l'acétonitrile est le solvant de référence et l'état de référence celui des constituants infiniment dilués dans ce solvant, on peut écrire:

$$K_{\text{MeCN}} = \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{MeCN}} a_{\text{B}}^{\text{MeCN}}}{a_{\text{KB}^+}^{\text{MeCN}}}$$

où  $K_{\text{MeCN}}$  représente la constante d'action de masses relative à l'équilibre précédent, et  $a$  représente l'activité d'espèce dénotée par indices.

Si on choisit maintenant le DMF comme solvant de référence, la constante d'action de masses relative à l'équilibre (1) s'écrira:

$$K_{\text{DMF}} = \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{DMF}} a_{\text{B}}^{\text{DMF}}}{a_{\text{HB}^+}^{\text{DMF}}}$$

à condition que l'état de référence soit celui des constituants infiniment dilués dans le DMF.

Il existe alors entre les activités d'un constituant  $i$  mesurées dans les deux solvants, une relation qui s'écrit:

$$a_{i_{\text{MeCN}}} = \Gamma_{i_{\text{DMF}}}^{\text{MeCN}} a_{i_{\text{DMF}}}$$

où  $\Gamma_{i_{\text{DMF}}}^{\text{MeCN}}$  est une variable d'écart mesurée en prenant l'acétonitrile comme solvant de référence. Si au contraire le DMF est choisi comme solvant de référence, la relation précédente s'écrit:

$$a_{i_{\text{DMF}}} = \Gamma_{i_{\text{MeCN}}}^{\text{DMF}} a_{i_{\text{MeCN}}}$$

les quantités  $\Gamma_{i_{DMF}^{MeCN}}$  et  $\Gamma_{i_{MeCN}^{DMF}}$  sont inverses l'une de l'autre. La constante  $K_{DMF}$  est reliée à la constante  $K_{MeCN}$  par la relation

$$K_{MeCN} = K_{DMF} \frac{\Gamma_{H^+MeCN}^{DMF} \Gamma_{B}^{MeCN}}{\Gamma_{HB^+MeCN}^{DMF}} \quad (2)$$

L'état de référence choisi est alors l'état des constituants infiniment dilués dans l'acétonitrile. La relation précédente s'écrit encore:

$$pK_{DMF} - pK_{MeCN} = \log \Gamma_{H^+MeCN}^{DMF} + \log \frac{\Gamma_{B}^{MeCN}}{\Gamma_{HB^+MeCN}^{DMF}} \quad (3)$$

Il apparaît donc, à la suite de cette formulation, que la variation de  $pK$  d'un couple  $HB^+/B$  entre deux solvants est la somme de deux termes:

(1)  $\log \Gamma_{H^+MeCN}^{DMF}$  qui ne dépend que des seuls solvants

(2)  $\log (\Gamma_{HB^+MeCN}^{DMF} / \Gamma_{B}^{MeCN})$  qui dépend d'une part des solvants et d'autre part du couple acide-base considéré.

Les échelles d'acidité peuvent donc être comparées, lorsque leurs origines dans le DMF et l'acétonitrile ont été repérées l'une par rapport à l'autre, par la détermination du coefficient de solvation du proton. La quantité  $\log \Gamma_{B}^{MeCN} / \Gamma_{HB^+MeCN}^{DMF}$  peut alors être mesurée directement sur ces échelles.

#### *Coefficient de solvation du proton, détermination expérimentale*

La méthode de Strehlow a tout d'abord été employée.<sup>10</sup> On compare la différence de solvation des constituants d'un couple oxydoréducteur  $H^+/H_2$  à celle des constituants d'un couple oxydo-réducteur de référence: ferrocène/ferricinium. L'hypothèse extrathermodynamique consiste à supposer que la différence de solvation du ferrocène entre l'acétonitrile et le DMF est la même que celle du cation ferricinium entre les deux solvants.

L'eau a servi comme solvant de référence intermédiaire, les données de la littérature étant en effet rapportées à ce solvant. Kolthoff et Thomas<sup>11</sup> ont mesuré les potentiels normaux des couples  $H^+/H_2$  et ferrocène/ferricinium dans l'acétonitrile et dans l'eau en éliminant les potentiels de jonction et en extrapolant les résultats à force ionique nulle. Nous avons nous-même par ailleurs, effectué une détermination analogue entre le DMF et l'eau.<sup>7</sup>

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau suivant. (Le solvant de référence est l'acétonitrile dans le résultat final concernant  $\log \Gamma_{H^+}^{MeCN}$ ).

Méthode dérivée de la fonction  $H_0$  de Hammett, la différence de solvation de l'acide et de la base d'un indicateur de Hammett est comparée à celle du proton entre les deux solvants. L'hypothèse extrathermodynamique consiste à supposer que la différence de solvation de l'acide est égale à celle de la base pour l'indicateur, pris comme couple acide-base de référence. L'eau est ici encore prise comme solvant de référence intermédiaire. Coetzee<sup>12</sup> a évalué le coefficient de solvation du proton dans l'acétonitrile, l'eau étant le solvant de référence:

$$\log \Gamma_{H^+}^{H_2O} = +5,14$$

TABLEAU I.

Solvant	Référence	$E$ , Ferrocène ferricinium $V$	$E$ , $H^+/H_2$ , $V$	$E$ , $H^+/H_2$ , par rapport au ferrocène, $V$	$\frac{RT}{F} \log \Gamma$ $H^+_{H_2O}$	$\log \Gamma$ $H^+_{H_2O}$	$\log \Gamma$ $H^+_{DMF}$
MeCN	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,074	+0,030	-0,044	+0,352	5,95	
H <sub>2</sub> O	ECS	+0,146*	-0,250	-0,396			-10,95
DMF	Ag/AgCl	+0,456	-0,235	-0,691	-0,295	5,0	

\* Ce résultat est celui de l'article et non celui du tableau figurant dans cet article. Les deux données sont en effet différentes.

Nos propres déterminations relatives aux mélanges eau-DMF jusqu'à 99,9% en DMF conduisent à

$$\log \Gamma_{H^+_{DMF}} = -1,38$$

Il s'ensuit donc en tenant compte de ces deux séries de déterminations expérimentales que:

$$\log \Gamma_{H^+_{DMF}}^{MeCN} = -6,52$$

soit un écart de 4,4 unités selon l'hypothèse adoptée. L'acétonitrile apparaît comme plus basique et le DMF comme moins basique par la méthode de Hammett, l'eau étant le solvant de référence.

### *Influence de la Solvatation de l'Acide et de la Base Conjuguée sur les Équilibres Acide-Base, et Comparaison des Échelles d'Acidité Établies dans l'Acétonitrile et dans le DMF*

#### *Résultats expérimentaux*

Les échelles d'acidité déterminées dans les deux solvants figurent dans les tableaux II et III.\* Nous avons fait figurer également les valeurs de grandeurs  $\log \Gamma_B/\Gamma_{HB^+}$  et  $\log \Gamma_A - \Gamma_{HA}$  calculées à l'aide de l'équation (3).

La valeur du coefficient de solvatation du proton obtenue par la méthode de Strehlow a été employée pour évaluer les quantités précédentes, ainsi que l'hypothèse de Hammett (Tableaux II et III).

Les couples acide-base ont été classés en quatre catégories dans le but de faire apparaître une relation simple entre les  $pK$  déterminés dans le DMF et ceux déterminés dans l'acétonitrile. Une propriété chimique des composés est commune dans chaque catégorie: les couples  $HB^+/B$  (amines), les nitrophénols, les acides faibles (benzoïques et acétiques), les acides minéraux (ceux qui apparaissent forts dans l'eau).

Nous avons procédé à l'évaluation d'une valeur moyenne des quantités  $\log \Gamma_B/\Gamma_{HB^+}$  et  $\log \Gamma_A - \Gamma_{HA}$  ainsi qu'à celle de l'écart moyen sur chacune des moyennes. Ceci figure en dernière ligne de chacun des tableaux.

Les coefficients de solvatation de l'acide picrique et de l'acide acétique ont été calculés en tenant compte des résultats de Parker.<sup>4</sup> Ils figurent dans le tableau IV.

Les résultats du Tableau III mettent en évidence une inversion des positions de la triéthylamine, de l'éthanolamine et de la *n*-butylamine entre le DMF et l'acétonitrile.

\* En réalité les mesures sont effectuées dans des solvants à force ionique non nulle et contenant un électrolyte indifférent. Il faut donc supposer que la présence de cet électrolyte ne perturbe pas la partie électrique de l'action du solvant sur les ions et sur les molécules et n'intervient que dans le coefficient d'activité de Debye et Hückel.

TABLEAU II.—COUPLES HA/A<sup>-</sup>

Substances	$pK_A^{MeCN}$	Références	$pK_A^{DMF}$	Références	(S) $\log \frac{\Gamma_A^{-MeCN}}{\Gamma_{HA}^{MeCN}} \frac{\Gamma_{DMF}}{DMF}$	(H) $\log \frac{\Gamma_A^{-MeCN}}{\Gamma_{AH}^{MeCN}} \frac{\Gamma_{DMF}}{DMF}$
<i>Nitro phénols</i>						
ac. picrique	11,0	8	1,2	6	+1,1	-3,2
dinitro 2-6 phénol	16,8	8	{6,28 6,4	6	{+0,7 +0,9	{-3,7 -3,5
dinitro 2-4 phénol	16,0	8	6,34	7	+1,3	-3,1
<i>p.</i> nitrophénol	20,7	8	12,19	6	+2,4*	-2,0
<i>o.</i> nitrophénol	22,2	8	12,20		+0,9	-3,5
Valeurs moyenne et écart type						-3,2 ± 0,2
<i>Acides</i>						
ac. salicylique	16,8		8,24	6	+2,4	-2,0
ac. dinitro 3-5 benzoïque	16,9		8,48	7	+2,5	-1,9
ac. <i>p.</i> nitroben- zoïque	18,9		10,62	7	+2,7	-1,7
ac. benzoïque	20,7	8	{12,27 12,28	7 6	+2,5	-1,9
ac. acétique	22,3		13,95	7	+2,6	-1,8
Valeur moyenne et écart type					2,6 ± 0,2	-1,8 ± 0,2
<i>Acides forts dans l'eau</i>						
bromhydrique	5,51		1,8		+7,2	-2,8
chlorhydrique	8,94		3,8		5,5	-1,0
méthane sulfonique	10,0		2	7	2,8	+1,6
Valeur moyenne et écart type					5,7 ± 1,5	+0,7 ± 1,5

\* Le *p.* nitrophénol, phénol peu encombré en regard des autres phénols étudiés n'a pas été compris dans la valeur moyenne (S) = Strehlow; (H) = Hammett.

TABLEAU III.—HYPOTHESE DE STREHLOW; COUPLES HB<sup>+</sup>/B

Amines	$pK_A^{MeCN}$	Référence	$pK_A^{DMF}$	Référence	$\log \frac{\Gamma_B^{MeCN}}{\Gamma_{HB^+}^{MeCN}} \frac{\Gamma_{DMF}}{DMF}$
Pyridine	12,33	9	3,3	7	+1,92
Ethanolamine	17,53	9	10,2	7	+3,62
Diphénylguanidine	17,90	9	8,93	7	+1,98
<i>n</i> -Butylamine	18,20	9	10,51	7	+3,26
Diméthylamine	18,73	9	10,4	7	+2,62
Triéthylamine	18,46	9	9,25	7	+1,74
Diéthylamine	18,75	9	10,4	7	+2,60
Pipéridine	18,92	9	10,4	7	+2,43
Valeur moyenne et écart type					+2,5 ± 0,552

TABLEAU IV.

	d'après Parker $\log \Gamma_A^-$	Strehlow $\log \Gamma_{HA}$	Hammett $\log \Gamma_{HA}$
ac. picrique	-0,5	-1,65	+2,75
ac. acétique	+1,6	-1	+3,4



Dans le Tableau II le dinitro 2-6 phénol et l'orthonitrophénol subissent également un déplacement. Les autres couples acide-base suivent le même ordre dans les deux solvants.

Avec l'hypothèse de Strehlow la différence des solvatations de la base et de l'acide est environ de 50 à 300 fois plus grande, en moyenne, dans l'acétonitrile que dans le DMF. Les résultats concernant les acides organiques faibles et les amines sont voisins :

$$\log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{HB^+}} \sim \log \frac{\Gamma_{A^-}}{\Gamma_{HA}} \sim 2,5.$$

L'écart sur la valeur moyenne dans les deux cas est faible. Cette similitude n'a cependant pas été expliquée. La différence de solvation est plus faible pour les phénols et beaucoup plus importante pour les acides minéraux où elle est de  $10^5$ .

Avec l'hypothèse de Hammett au contraire, les acides apparaissent comme moins forts dans le DMF que dans l'acétonitrile, sauf l'acide méthane sulfonique.

Dans le cas des acides benzoïques et de l'acide acétique, l'écart moyen est faible et l'on peut écrire :

$$\log \frac{\Gamma_{A_1^-}}{\Gamma_{HA_1}} = \log \frac{\Gamma_{A_2^-}}{\Gamma_{HA_2}} = \text{const.}$$

c'est-à-dire  $\Gamma_{A_1^-}/\Gamma_{A_2^-} = \Gamma_{HA_1}/\Gamma_{HA_2}$  ce qui exprime que la différence de solvation des bases  $A_1$  et  $A_2$  est la même que celle des acides. Cette constatation ne peut être généralisée, le nombre des couples examinés étant trop restreint.

*Discussion des Résultats en Fonction des Propriétés de l'Acétonitrile et du DMF,  
Ainsi que de la Structure des Composés*

Il ressort de toutes les expériences portant sur l'évaluation des basicités relatives que le DMF est un solvant meilleur accepteur de liaison hydrogène que l'acétonitrile, en raison de sa plus forte basicité. Les acidités de ces deux solvants sont toutefois très faibles et ils ne seront pas donneurs de liaison hydrogène. La solvation des anions a donc lieu principalement par liaison ion-dipole.

Nous allons tenter d'expliquer les résultats des tableaux I-III en termes de liaison hydrogène en considérant successivement les couples du type  $HA/A^-$  et ceux du type  $HB^+/B$ .

*Couples du type  $HA/A^-$*

Le DMF présentant un pouvoir accepteur de liaison hydrogène plus fort que l'acétonitrile, on peut admettre que les acides  $HA$  (donneurs de cette liaison) sont plus solvatés par le DMF que par l'acétonitrile; ceci revient à dire que le terme  $\log \Gamma_{HA}^{\text{MeCN}} / \Gamma_{HA}^{\text{DMF}}$  doit être négatif compte tenu de nos conventions.

Or, pour les acides picrique et acétique, le tableau I nous indique que ce terme est bien négatif avec l'hypothèse de Strehlow (S) mais positif avec celle de Hammett (H). Nous retiendrons donc la première hypothèse (S).

Il est possible de conclure dans le même sens d'après une deuxième série de résultats. Ceux-ci concernent les valeurs des termes  $\log \Gamma_{A^-} / \Gamma_{HA}$  déterminés expérimentalement à l'aide des deux hypothèses pour une série d'acides et de nitrophénols (Tableau II).

Pour ces couples acide-base, on ne connaît pas ici par une donnée numérique (contrairement aux résultats du tableau I) la solvation relative des anions, peu solvatés par les deux solvants. Il est seulement possible de faire remarquer, d'après les résultats de Parker, que la différence de leur solvation mesurée par  $\log \Gamma_{A^-}$  est faible et certainement inférieure en valeur absolue à la différence de solvation des acides correspondants HA. Le terme  $\log \Gamma_{A^-}/\Gamma_{HA}$  ou la différence  $\log \Gamma_{A^-} - \log \Gamma_{HA}$  est donc positif puisque  $\log \Gamma_{HA}$  a été postulé négatif d'après les propriétés chimiques des deux solvants.

Expérimentalement, ce résultat se retrouve dans tous les cas avec l'hypothèse de Strehlow (S) alors qu'il n'est vrai que pour un seul acide minéral avec celle de Hammett (H). L'examen de la force relative des couples HA/A<sup>-</sup> dans les deux solvants nous conduit donc à retenir la seule hypothèse de Strehlow pour la suite de l'interprétation des résultats.

*Influence de l'encombrement stérique.* L'acide picrique, l'orthonitrophénol, le dinitro 2-6 phénol ont des groupements volumineux au voisinage de la fonction phénol où la solvation de la molécule est la plus probable. Dans le cas de ces phénols, la quantité  $\log \Gamma_{A^-}/\Gamma_{HA}$  a la plus faible valeur absolue.

Au contraire, le paranitrophénol, l'acide dinitro 3-5 benzoïque, l'acide paranitrobenzoïque et l'acide benzoïque ne présentent pas ce phénomène d'encombrement stérique. La quantité  $\log \Gamma_{A^-}/\Gamma_{HA}$  a une plus grande valeur absolue.

A différence de solvation sensiblement identique des anions A<sup>-</sup>, la différence de solvation des acides HA est donc plus grande pour le deuxième groupe d'acides—ce qui est bien en accord avec un pouvoir donneur de liaison hydrogène plus grand des seconds que des premiers.

*Importance relative de l'homoconjugaison.* On constate expérimentalement (ceci est résumé dans le tableau V) que l'homoconjugaison est plus importante dans l'acétonitrile que dans le DMF. On peut montrer plus précisément qu'étant donné le pouvoir accepteur de liaison hydrogène du DMF, il doit bien en être ainsi.

L'homoconjugaison est caractérisée par l'équilibre:

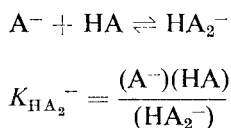


TABLEAU V.—COMPARAISON DES CONSTANTES D'HOMOCONJUGAISON DANS L'ACÉTONITRILE ET LE DMF\*

Acide ou phénol	$pK_A^{MeCN}$	$pK_{HA_2^-}^{MeCN}$	$pK_A^{DMF}$	$pK_{HA_2^-}^{DMF}$	$pK_{HA_2^-}^{DMF} - pK_{HA_2^-}^{MeCN}$	Réf., MeCN	Réf., DMF
Ac. picrique	11,0	0,3	1,2			13	14
Ac. dinitro 3-5 benzoïque	16,9	4	8,48	1,95	-2,0		6
Ac. salicylique	16,8	3,3	8,23			8	
Ac. <i>p.</i> nitrobenzoïque	18,9	4,2	10,62				
<i>p.</i> Nitrophénol	20,7	3,7	12,18	2,17	-1,5	8	6
Ac. benzoïque	20,7	3,6	12,27	1,15	-2,5	8	7
<i>o.</i> Nitrophénol	22,2	2	12,19	2,05	0	8	
Ac. acétique	22,3	3,67	13,95	-0,8	-4,5		7

\* Les valeurs manquantes correspondent à des  $pK$  non connus ou non décelables.

La stabilité relative de la forme  $\text{HA}_2^-$  dans les deux solvants est donnée par

$$pK_{\text{HA}_2^-}_{\text{DMF}} - pK_{\text{HA}_2^-}_{\text{MeCN}} = \log \Gamma_{\text{A}^-}_{\text{MeCN}} + \log \Gamma_{\text{HA}_{\text{DMF}}^{\text{MeCN}}} - \log \Gamma_{\text{HA}_2^-}_{\text{DMF}}^{\text{MeCN}}$$

En première approximation, on peut supposer que la différence de solvation des anions est la même, qu'il s'agisse des anions du type  $\text{A}^-$  ou de ceux du type  $\text{HA}_2^-$ . Le terme  $pK_{\text{HA}_2^-}_{\text{DMF}} - pK_{\text{HA}_2^-}_{\text{MeCN}}$  est donc du signe de  $\log \Gamma_{\text{HA}_{\text{DMF}}^{\text{MeCN}}}$  c'est-à-dire négatif (cf. ci-dessus). Les résultats expérimentaux (tableau V) sont en accord avec cette conclusion.

Un autre fait expérimental vient également appuyer cette affirmation. Dans l'acétonitrile, des constantes d'homoconjugaison relatives à des équilibres du type  $\text{HA}_2^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}_3^-$  ont pu être déterminées alors que ces équilibres n'existent pas dans le DMF.

### Couples du type $\text{HB}^+/\text{B}$

La comparaison des échelles d'acidité permet la détermination du seul rapport des coefficients de solvation  $\Gamma_{\text{B}}$  et  $\Gamma_{\text{HB}^+}$  (Tableau III).

On remarque que ce rapport est différent en valeur absolue suivant la force de la liaison hydrogène et l'encombrement stérique de l'amine.

Les bases y apparaissent plus fortes dans le DMF que dans l'acétonitrile, ce qui signifie que la différence de solvation de la forme acide est relativement plus grande que celle de la forme basique, quelle que soit l'amine envisagée. Ceci est en accord avec un pouvoir accepteur de liaison hydrogène plus grand du DMF que de l'acétonitrile.

Cependant, cette augmentation de basicité varie avec la nature de l'amine. Elle est faible (1,9) pour la pyridine et la triéthylamine qui ne sont pas donneurs de liaison hydrogène, ainsi que pour la diphénylguanidine qui possède des hydrogènes mobiles mais qui se trouve par ailleurs certainement très encombrée au voisinage de ces hydrogènes. En revanche, cette augmentation est élevée (3,6) pour l'éthanolamine et la *n*-butylamine qui sont des donneurs forts de liaison hydrogène et qui sont peu encombrées. Ceci peut être expliqué de la façon suivante: il y a renforcement de la basicité de l'amine puisque l'azote porteur de doublet libre devient plus électro-négatif et par suite l'amine relativement plus forte.

Tremillon et Madic<sup>15</sup> ont obtenu des résultats analogues dans l'hexaméthapol.

*Importance de l'homoconjugaison* (Tableau VI). Coetzee signale que la force de la liaison hydrogène entre B et  $\text{HB}^+$  dans l'acétonitrile est d'autant plus grande que la base B est plus forte avec une restriction, cependant, relative à l'encombrement

TABLEAU VI.—AMINES, CONSTANTES D'HOMOCONJUGAISON DANS L'ACÉTONITRILE<sup>9</sup>

Amines	$pK_{\text{A}}^{\text{MeCN}}$	$pK_{\text{HB}^+}$
Pyridine	12,33	0,6
Ethanolamine	17,53	1,38
Diphénylguanidine	17,90	
<i>n</i> -Butylamine	18,20	1,4
Triéthylamine	18,46	1,5
Diméthylamine	18,73	1,5
Diéthylamine	18,75	0,3
Pipéridine	18,92	1,4

stérique. En général, les constantes sont moins élevées dans l'acétonitrile que celles relatives aux couples HA/A<sup>-</sup> et dans le DMF de telles homoconjugaisons n'ont pu être décelées.

*Remerciements*—Nous remercions Madame Badoz-Lambling Directeur de Recherches au CNRS pour les précieux conseils qu'elle a bien voulu nous donner au cours de cette étude.

**Summary**—Strehlow's or Hammett's non-thermodynamic assumptions do not lead to the same result when the proton medium activity coefficient between DMF and acetonitrile has to be determined. Moreover it seems that there is a difficulty in justifying the data related to the acid HA medium activity coefficients with Hammett's approach. Therefore account was taken only of Strehlow's approach to correlate the acidity scales determined in acetonitrile and in DMF. However, to obtain correlations valuable to one pK unit, it was necessary to classify the acid-base couples in groups such as amines, phenols, etc. The importance of homoconjugation in the two solvents could be interpreted.

**Zusammenfassung**—Die nichtthermodynamischen Annahmen von Strehlow und Hammett führen zu verschiedenen Ergebnissen bei der Ermittlung des lösungsmittelabhängigen Aktivitätskoeffizienten für das Proton zwischen DMF und Acetonitril. Darüber hinaus sind Daten im Zusammenhang mit den lösungsmittelabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Säure HA beim Hammettschen Verfahren anscheinend schwer zu rechtfertigen. Daher wurde zur Korrelation der Aciditätsskalen in Acetonitril und DMF nur das Verfahren nach Strehlow berücksichtigt. Um jedoch Korrelationen zu erhalten, die auf eine pK-Einheit genau gelten, mußten die Säure-Basen-Paare in Gruppen wie Amine, Phenole usw. aufgeteilt werden. Die Bedeutung der Homokonjugation in den beiden Lösungsmitteln konnte erklärt werden.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. R. G. Bates, *Determination of pH*, Wiley, New York, 1964.
2. A. J. Parker, *J. Chem. Soc.* 1966, 220.
3. L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2721.
4. R. Alexander et A. J. Parker, *ibid.*, 1967, **89**, 5549.
5. J. Juillard et B. Loubinoux, *Compt. Rend.*, 1967, 1680.
6. L. Juillard et A. Mallet, *ibid.*, 1967, 1098.
7. G. Demange-Guerin, *Talanta*, 1970, **17**, 1075.
8. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni et S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5430.
9. J. F. Coetzee et G. R. Padmanabhan, *ibid.*, 1965, **87**, 5005.
10. J. J. Lagowski, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, p. 243. Academic Press, New York 1966.
11. I. M. Kolthoff et F. G. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1965, **64**, 3049.
12. J. F. Coetzee et D. K. McGuire, *ibid.*, 1963, **67**, 1810.
13. I. M. Kolthoff et M. K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 4428.
14. P. G. Sears, R. K. Wolford, L. R. Dawson, *J. Electrochem. Soc.*, 1956, **103**, 633.
15. C. Madic et B. Trémillon, *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 1634.

## FORMATION OF COPPER(II), ZINC(II), SILVER(I) AND LEAD(II) FERROCYANIDES\*

ATHOS BELLOMO

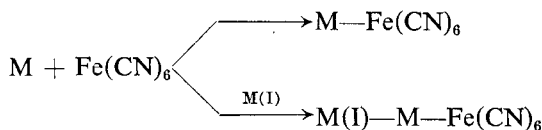
Institute of Analytical Chemistry, University of Messina, Messina, Italy

(Received 9 March 1970. Accepted 1 July 1970)

**Summary**—The factors influencing the formation of metal hexacyanoferrate(II) complexes have been examined and the experimental conditions leading to formation of  $M_2Fe(CN)_6$  and  $K_2M_3[Fe(CN)_6]_2$  have been studied, where M is Cu(II) or Zn(II); Ag(I) yields  $Ag_4Fe(CN)_6$  and  $KAg_3Fe(CN)_6$  and Pb(II) yields only  $Pb_2Fe(CN)_6$ . Measurements made at constant ionic strength obtained by addition of  $K_2SO_4$  show how the potassium ion affects the stabilization of the complexes. The free energy changes and  $K_{sp}$  values for the complexes have been calculated.

THE HEXACYANOFERRATE(II) ION yields stable complexes with many cations; some are used in qualitative analysis<sup>1</sup> because of their specific colour. The chemical composition of these complexes varies<sup>2</sup> and depends not only on the metal ion but also on the experimental conditions. By means of thermometric measurements Battacharya and Gaur<sup>3</sup> have been able to show the formation, for the copper(II) system, of three complexes having formulae  $Cu_2Fe(CN)_6$ ,  $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$  and  $K_2CuFe(CN)_6$ , while Kolthoff and Pearson<sup>4</sup> found for the zinc(II) system the formation of  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . Nimer *et al.*<sup>5</sup> found, by amperometry, the  $Zn_2Fe(CN)_6$  complex. Kleibs<sup>6</sup> has found evidence for  $Ag_4Fe(CN)_6$  and  $KAg_3Fe(CN)_6$ , and Kosla and Gaur<sup>7</sup> found that lead and ferrocyanide gave only  $Pb_2Fe(CN)_6$ .

Examination of the results obtained by the various authors for these systems shows that the discrepancies are due to the possibility of the ferrocyanide ion reacting with a metallic bivalent ion M in two ways:



where M(I) is an alkali metal or ammonium ion, and charges are omitted for simplicity.

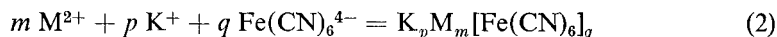
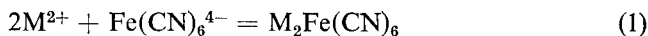
From a study of the indium(III) ferrocyanides Dechman and Tananaev<sup>8</sup> concluded that the formation of mixed species is dependent on the dimensions of the alkali metal ion. In particular, they found that mixed indium ferrocyanides are formed only with potassium ions (from the series lithium, sodium, potassium).

Because of the partly covalent nature of the  $M-Fe(CN)_6$  bonds the possibility of substituting an alkali metal ion for M depends on the dimensions of the two cations and on their ionization potentials.

We have studied the copper(II) and zinc(II) ferrocyanides to establish which complexes will be formed and under which analytical conditions they are particularly stable.

\* Presented at the 2nd Oscillometric Symposium, August, 1967, Veszprém, Hungary and the Electroanalytical Conference, September 1969, Horný Smokoveč, Czechoslovakia.

The possible reactions between potassium ferrocyanide and a bivalent ion can be generalized as follows:



While for reaction (1) there is only one possibility for the stoichiometric coefficients, for reaction (2)  $m$ ,  $p$ ,  $q$  may have different values and correspond to complexes having variable K/M ratios.

Inspection shows that the equilibrium constant depends on the potassium concentration only for reaction (2). As the potassium concentration increases, reaction (2) is progressively favoured and predominates when  $\Delta G_1$  is more positive than  $\Delta G_2$ , where the  $\Delta G$  values are the free energy changes for the reactions indicated by subscript.

When  $M_2Fe(CN)_6$  and  $M_m K_p [Fe(CN)_6]_q$  are precipitates, the equilibrium constant becomes the inverse of the solubility product  $K_{sp}$  and

$$\Delta G = RT \ln K_{sp}. \quad (3)$$

On the basis of these considerations it is evident that the stoichiometry of the  $M(II)-Fe(CN)_6$  reaction may vary according to how it is carried out, and may even vary during a given process.

## EXPERIMENTAL

### Apparatus

The potentiometric cell for the copper and zinc studies had a copper or platinum wire, a saturated calomel electrode and an agar-potassium sulphate bridge. That for the other studies had a silver or lead wire, a saturated calomel electrode and an agar-potassium nitrate bridge. The HFT/A oscilometer used has been described previously.<sup>9</sup>

### Reagents

The solutions of copper and zinc sulphate were standardized iodometrically and with EDTA respectively.<sup>10</sup> The lead nitrate solution was standardized with EDTA and the silver nitrate solution by oscillometric titration with standard potassium chloride solution.

The potassium ferrocyanide was recrystallized, dried at 105° for 12 hr, pulverized and dried again at 105° for 12 hr, weighed, dissolved, diluted to volume and kept in dark bottles.<sup>11</sup> The stability of the solutions was checked by periodic dielectrometric titration,<sup>12</sup> under rigorously constant conditions, of 1 ml of 0.1*N* copper(II) diluted to 100 ml; if the equivalence point changed by > 1% the solution was considered to have altered. Reagent purity was checked by means of blanks.

## RESULTS

### Reaction between Cu(II) and $Fe(CN)_6^{4-}$

Titration of copper(II) with ferrocyanide gives a reddish-brown gelatinous precipitate of  $Cu_2Fe(CN)_6$  if the initial copper concentration lies between  $5 \times 10^{-5}$  and  $6.3 \times 10^{-4}M$ . For higher copper concentrations up to  $2.6 \times 10^{-3}M$  the combining ratio of Cu(II) to  $Fe(CN)_6^{4-}$  tends gradually to a value of 1.5, which becomes constant at  $[Cu] > 2.6 \times 10^{-3}M$  and corresponds to the general formula  $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ . In the reverse titration only  $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$  is formed.

These results, obtained oscillometrically, were confirmed by potentiometric measurements in solutions 0.2*M* in sulphuric acid and  $5 \times 10^{-6}M$  in potassium ferricyanide, with a platinum wire as indicator electrode.

The results are given in Table I and are the average values of a number of measurements. The mean error shows that if an error of about 1% is tolerable, the quantitative

TABLE I.—STOICHIOMETRY OF THE  $\text{Cu(II)}-\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  REACTION

Titrand, (in 100 ml)		Titrant		Molar ratio (calculated)	Formula	Found, mg	Error, %
mg	$\mu\text{mole}$	mg	$\mu\text{mole}$	$\frac{\text{Cu(II)}}{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}$			
Cu(II)		Fe(CN) $_6^{4-}$				Cu(II)	
0.318	5.0	0.53	2.5	2:1	Cu $_3$ Fe(CN) $_6$	0.318	0.0
0.636	10.0	1.08	5.1			0.648	+2.0
1.589	25.0	2.69	12.7			1.614	-1.6
17.48	275.0	38.6	182.0	3:2	K $_2$ Cu $_3$ [Fe(CN) $_6$ ] $_2$	17.35	-0.7
23.8	375.0	53.0	250.0			23.8	0.0
Fe(CN) $_6^{4-}$		Cu(II)				Fe(CN) $_6^{4-}$	
5.42	25.6	2.42	38.0	3:2	K $_2$ Cu $_3$ [Fe(CN) $_6$ ] $_2$	5.37	-1.0
10.82	51.1	4.77	75.0			10.59	-2.1
16.25	76.7	7.25	114.0			16.10	-0.9
21.8	103.0	9.66	152.0			21.5	-1.6
27.1	128.0	12.14	191.0			27.0	-0.5

determination of copper(II) with ferrocyanide and *vice versa* is possible, though there is a negative bias in the titration of ferrocyanide with copper.

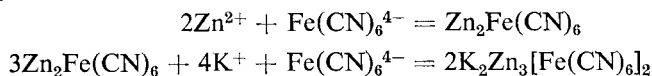
The nature of the reaction of copper(II) with ferrocyanide is therefore determined by the concentration of potassium present and if the titration is done in 0.25*M* potassium sulphate (0.2*M* sulphuric acid medium) only K $_2$ Cu $_3$ [Fe(CN) $_6$ ] $_2$  is obtained over a large initial copper concentration range.

#### Reaction between Zn(II) and Fe(CN) $_6^{4-}$

Oscillometric titration of  $5 \times 10^{-5}$ – $1.3 \times 10^{-3}$ *M* zinc with ferrocyanide gives a single break corresponding to a single compound, white gelatinous Zn $_2$ Fe(CN) $_6$ . In the reverse titration, for initial ferrocyanide concentrations  $5 \times 10^{-5}$ – $2.5 \times 10^{-4}$ *M*, the same precipitate was obtained, but K $_2$ Zn $_3$ [Fe(CN) $_6$ ] $_2$  was formed if the ferrocyanide concentration was  $1.2$ – $4 \times 10^{-3}$ *M*. Between these ranges, both products were obtained.

Analytical results for the two titrations were similar to those for copper, but the errors now were from -0.6 to +0.1% for zinc titrated with ferrocyanide, and from -0.8 to +1.6% for the reverse titration, for amounts similar to those in Table I.

Potentiometric titration of  $1$ – $12 \times 10^{-3}$ *M* zinc, by means of a system similar to that used for copper, yielded curves (*e.g.*, curve *a*, Fig. 1), which can be taken to imply that the formation of K $_2$ Zn $_3$ [Fe(CN) $_6$ ] $_2$  occurs in two successive steps according to the reactions:



When the zinc is titrated in presence of added potassium, the break corresponding to formation of the simple ferrocyanide disappears (curve *b*, Fig. 1), because the effect of continuous change in the activity of the potassium ion during the titration is eliminated.

#### Reaction between Ag(I) and Fe(CN) $_6^{4-}$

In the titration of silver (potentiometrically and oscillometrically) with ferrocyanide Ag $_4$ Fe(CN) $_6$  is found to be formed, as a white precipitate that is soluble in

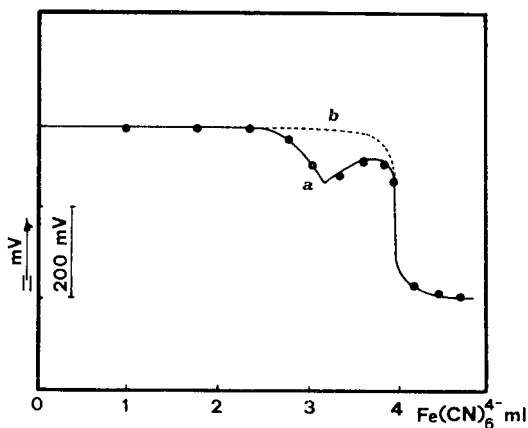


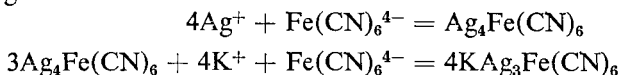
FIG. 1.—Potentiometric titration of Zn(II) with  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . 100 ml of  $7.5 \times 10^{-3} M \text{Zn}^{2+}$  titrated with  $0.125 M \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (a) in absence of added potassium; (b) in  $0.25 M \text{K}_2\text{SO}_4$  medium.

ammonia solution and that blackens slowly on addition of strong bases. The curves show only one equivalence point and the transformation of  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  into  $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in excess of potassium ferrocyanide does not occur.

For the reverse titration  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  is formed if the initial ferrocyanide concentration is  $8 \times 10^{-5}$ – $5 \times 10^{-4} M$ , and  $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  if the concentration is initially  $>5 \times 10^{-4} M$ . The curves show sharp and reproducible equivalence points and the potential drop at the equivalence point is 250–300 mV.

The error in analytical determinations ranges from  $-1.2$  to  $+3.1\%$  for titration of 2–43 mg of silver, and from  $-1.0$  to  $+1.3\%$  for titration of 1–53 mg of ferrocyanide.

The potentiometric curves for titration of ferrocyanide in concentrations  $>7.5 \times 10^{-4} M$  show a slight inflexion due to the formation of  $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  and a sharp change corresponding to the species  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Fig. 2), showing that the reaction goes in two stages:



#### Reaction between Pb(II) and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

On titration of lead(II) with ferrocyanide and *vice versa*, only  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  appears to be formed, as a white powdery precipitate, soluble in strong acids and bases. Oscillometric measurements are possible up to a lead concentration of  $10^{-2} M$  and a ferrocyanide concentration of  $5 \times 10^{-3} M$ ; higher concentrations give curves with less sharp equivalence points because of the charge effect.<sup>12</sup>

Analytical determinations showed errors from  $-1.7$  to  $+1.2\%$  for 10–260 mg of lead, and from  $-1.8$  to zero for 5–130 mg of ferrocyanide.

Potentiometric titrations, with a lead electrode, show a potential drop of 50 mV at the end-point. The curves for titration of lead show anomalous behaviour after the equivalence point because of oxidation phenomena at the electrode.

#### Rates of reaction

Copper and zinc react rapidly, but silver and lead react slowly at room temperature; at temperatures above  $60^\circ$  the reaction with the last two is immediate.



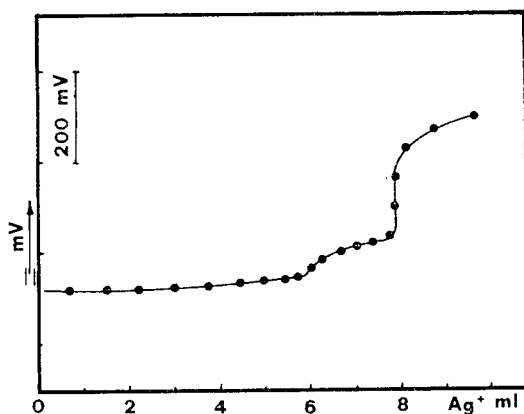


FIG. 2.—Potentiometric curve for the formation of  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

### Solubility products

The  $K_{\text{sp}}$  values were determined potentiometrically<sup>13</sup> for  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  on the assumption that formation of  $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  can be neglected if the copper concentration is correctly chosen.

For the other complexes (except those of silver) the  $K_{\text{sp}}$  values were determined by means of conductivity measurements on saturated solution free from carbon dioxide.<sup>14</sup> For the silver complexes, which alter easily, the  $K_{\text{sp}}$  values were measured from the equivalence point of the conductivity titration curves for 100 ml of  $9.1 \times 10^{-4}M$  silver titrated with  $2.5 \times 10^{-2}M$  ferrocyanide [ $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  complex] and 100 ml of  $4.6 \times 10^{-4}M$  ferrocyanide with  $9.1 \times 10^{-2}M$  silver [ $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  complex].

Under the conditions of measurement the activity coefficients  $\alpha$  were considered to be unity since the solutions were very dilute, except for the silver systems where a large excess of potassium nitrate was added and this determined the activity of the ionic species. The simplified Debye-Hückel equation

$$\log \alpha = -0.5z^2\mu^{1/2}$$

was used, where  $z$  is the charge on the ion and  $\mu$  is the ionic strength of the medium.

A plot of  $\text{pFe}(\text{CN})_6^{4-}$  against  $\text{pCu}$  gave a straight line having a slope of  $-2$ , as expected from the formula of the compound.

Table II shows solubilities,  $K_{\text{sp}}$  and corresponding  $\Delta G^\circ$  values.

TABLE II.—SOLUBILITIES,  $K_{\text{sp}}$  AND  $\Delta G^\circ$  VALUES

Formula	Solubility, mole/l.	$K_{\text{sp}}$	$\Delta G^\circ$ kJ/mole
$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$2 \times 10^{-6}$	$10^{-17}$	-75
$\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$5.22 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-35}$	-195
$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$1.55 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-17}$	-96
$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$1.43 \times 10^{-6}$	$5.5 \times 10^{-39}$	-218
$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$4.75 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-20}$	-109
$\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$3.33 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-20}$	-110
$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$9.1 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-16}$	-88

*Analysis of the precipitates*

The combining ratios of the various complexes were confirmed by analysis for metal/iron ratio by atomic-absorption spectrophotometry,<sup>15</sup> except for the  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  complex, which was difficult to obtain pure because of its strong tendency to peptize.

*Acknowledgement*—I wish to thank Dr. A. Casale and Dr. D. De Marco for their helpful collaboration.

**Zusammenfassung**—Die Faktoren, die einen Einfluß auf die Bildung von Metall-Hexacyanoferrat(II)-Komplexen haben, wurden untersucht sowie die Versuchsbedingungen, die zur Bildung von  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_2\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  führen, wo M Cu(II) oder Zn(II) bedeutet. Ag(I) gibt  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Pb(II) nur  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Messungen bei durch Zugabe von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  eingestellter konstanter Ionenstärke zeigen, wie das Kaliumion die Stabilisierung der Komplexe beeinflusst. Die Änderungen der freien Energie und die  $K_{sp}$ -Werte der Komplexe wurden berechnet.

**Résumé**—On a examiné les facteurs qui influencent la formation de complexes métal-hexacyanoferrate(II) et l'on a étudié les conditions expérimentales menant à la formation de  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  et  $\text{K}_2\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , où M est Cu(II) ou Zn(II); Ag(I) donne  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  et  $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  et Pb(II) donne seulement  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Des mesures effectuées à force ionique constante obtenue par addition de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  montrent comment l'ion potassium affecte la stabilisation des complexes. On a calculé les changements d'énergie libre et les valeurs  $K_{sp}$  pour les complexes.

## REFERENCES

1. G. Jander and H. Wendt, *Lehrbuch der analytischen und präparativen Anorganischen Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1959.
2. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Chimica Inorganica*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1968.
3. A. K. Battacharya and W. C. Gaur, *J. Indian Chem. Soc.*, 1948, 24.
4. I. M. Kolthoff and A. Pearson, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1932, 4, 171.
5. E. L. Nimer, R. E. Hamm and G. L. Lee, *Anal. Chem.*, 1950, 22, 790.
6. G. A. Kleibs, *Zh. Analit. Khim.*, 1955, 10, 244.
7. B. D. Kosla and W. C. Gaur, *Agra Univ. J. Research*, 1950, 4, 289.
8. F. N. Deichman and I. V. Tananaev, *Khim. Redkikh Elementov, Akad. Nauk. S.S.S.R. Inst. Obshch. i Neorgan. Khim.*, 1955, 2, 37.
9. A. Bellomo, *Rassegna Chimica*, 1964, 4, 167.
10. C. L. Wilson and D. W. Wilson, eds., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
11. G. D'Amore and A. Bellomo, *Atti Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Nat.*, 1959, 5, 449.
12. A. Bellomo and G. D'Amore, *ibid.*, 1959, 5, 119.
13. A. M. Azzan and I. A. W. Shimi, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1963, 321, 284.
14. S. Glasstone, *Trattato di Chimica Fisica*, Carlo Manfredi, Milano, 1963.
15. W. Slavin, *Spettroscopia di assorbimento atomico*, Etas Kompass, Milano, 1969.

## THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER—XIII

### CONSIDÉRATIONS SUR L'EFFICACITÉ DE LA SÉPARATION EN CHROMATOGRAPHIE À GRADIENT DE TEMPÉRATURE

C. LITEANU et S. GOCAN

Chaire de Chimie analytique, Université de Cluj, Cluj, Roumanie

(Reçu le 23 février 1970. Accepté le 1 mai 1970)

**Résumé**—On a étudié quelques problèmes concernant l'efficacité de la chromatographie à gradient de température comparée à celle de la chromatographie isotherme. On a déduit l'expression suivante pour la chromatographie à gradient de température:

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 + \frac{d}{(R_{t_1} - R_{t_1^2}) \frac{v + \Delta v}{A_M} - R_{t_1} d}$$

eù  $\beta$  est le coefficient de séparation,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les coefficients de partage de deux substances à séparer,  $R_{t_1}$  est le facteur de ralentissement pour la substance de coefficient  $\alpha_1$ ,  $v$  est le volume de l'éluant dans la colonne,  $\Delta v$  est le volume supplémentaire d'éluant passant à travers la colonne par suite de l'évaporation causée par le gradient de température,  $A_M$  est la surface de la section droite de la phase mobile et  $d$  est la distance entre les centres des taches sur le chromatogramme. On a montré que sous l'influence du gradient de température  $\Delta v$  peut être suffisamment grand pour la séparation de deux substances avec un rapport  $\alpha_1/\alpha_2$  très voisin de 1. Pour cette raison la chromatographie à gradient de température avec une colonne ouverte est le moyen de séparation le plus efficace jusqu'à présent connu.

DANS une série de travaux antérieurs,<sup>1-12</sup> nous avons étudié pour la première fois l'action du gradient de température associé au gradient de la tension de vapeur de la phase mobile sur la séparation chromatographique sur papier de différentes substances minérales et organiques.

Le développement en gradient de température a été fait à l'aide des installations décrites par nous dans les mémoires.<sup>1-5,7,9,11</sup> La Fig. 1 représente une chambre chromatographique<sup>11</sup> ayant la capacité des chambres usuelles.

Cette chambre est un prisme carré à doubles parois latérales en plexiglas. Les faces inférieure et supérieure sont constituées par deux couvercles détachables (Fig. 1<sup>a</sup> et 1<sup>b</sup>). L'éluant  $E$  est contenu dans un récipient en verre  $B$ , muni d'un serpentín  $S_p$ , dont la vue en plan est donnée par la Fig. 1<sup>e</sup>, et à travers lequel circule l'eau d'un thermostat  $T_s$ ; la température de l'éluant (approx. 20°) est mesurée à l'aide du thermomètre  $t_1$ .

La température de la partie supérieure a été obtenue dans un cas (Fig. 1<sup>a</sup>) à l'aide d'un système thermostaté, comprenant un thermomètre à contact  $T_c$ , un relais électromagnétique  $RE$  et un corps de chauffage  $R$ . Le corps de chauffage est formé par 6 résistances en série, introduites chacune dans un tube en verre rempli d'alumine. Le couvercle supérieur de la chambre chromatographique est présenté sur la Fig. 1<sup>c</sup>. La température de la zone supérieure est mesurée à l'aide du thermomètre  $t_s$ .

Dans un autre cas (Fig. 1<sup>b</sup>), cette température a été obtenue au moyen d'un serpentín  $S_p$ , traversé par un courant d'eau provenant d'un thermostat  $T_s$ . Le couvercle

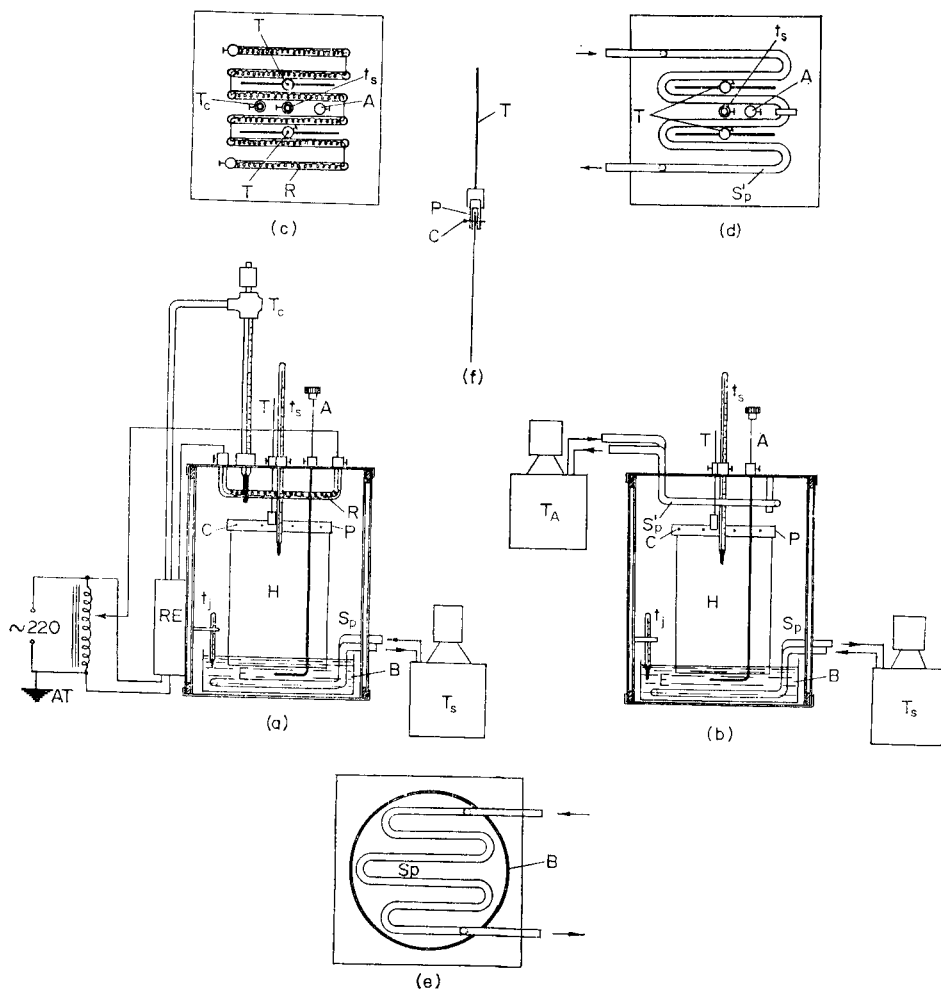


FIG. 1.—L'appareil pour chromatographie à gradient de température (description dans le texte).

supérieur de la chambre chromatographique est représenté sur la Fig. 1<sup>d</sup>. La température de la zone supérieure est mesurée à l'aide du thermomètre  $t_s$ .

Dans les deux cas, deux tiges  $T$ , fixées dans le couvercle supérieur, sont pourvues à l'extrémité plongeant dans la chambre chromatographique d'une pièce de plexiglas  $P$ , d'une longueur d'environ 130 mm, dans laquelle est pratiquée une fente pour fixer le papier chromatographique  $H$  à l'aide des clous en verre  $C$  (Fig. 1<sup>f</sup>). La chambre chromatographique est munie d'un agitateur  $A$  en verre.

Dans le présent travail, on examine quelques problèmes relatifs à l'efficacité de la séparation en chromatographie à gradient de température par comparaison à la chromatographie isotherme.

Le problème de l'efficacité de la séparation en chromatographie isotherme sur papier et en couche mince a été abordé dans quelques travaux<sup>13-15</sup> par de Ligny et collaborateurs, qui ont établi une relation permettant d'analyser l'efficacité de la

séparation de plusieurs acides aminés sur différentes sortes de papier chromatographique Whatman et sur plusieurs sortes de poudres de cellulose, l'éluant employé étant le butanol-acide acétique-eau (v/v 4:1:5).

Duncan<sup>16</sup> donne aussi une relation pour la chromatographie en couche mince et montre que la séparation de deux substances peut avoir lieu si la valeur de  $r$  dans la formule (1) est supérieure à l'unité:

$$r = \frac{a}{b + 0,1a} \quad (1)$$

$a$  étant la valeur  $R_f$  de la substance migrant le plus vite,  $b$  la valeur  $R_f$  de la substance migrant le plus lentement sur la couche mince.

Nous considérons que, pour donner des indications précises concernant la séparation de deux substances, la valeur de  $r$  doit être absolument associée à la hauteur de la colonne. Considérons les deux exemples suivants:  $R_{f_1} = 0,13$  et  $R_{f_2} = 0,10$ , soit  $r = 1,15$ ;  $R_{f_3} = 0,90$  et  $R_{f_4} = 0,69$ ,  $r = 1,15$ . Dans le premier cas,  $\Delta R_f = 0,03$  et, dans le deuxième cas,  $\Delta R_f = 0,21$ . Si l'on admet que la séparation de deux substances est réalisée quand leurs spots sont tangents, et en admettant que la distance de leurs centres soit  $d = 10$  mm, conformément à la relation,<sup>9</sup>  $\Delta R_f = d/l$ , la hauteur de la colonne nécessaire, dans le premier cas, sera  $l = 333$  mm et, dans le deuxième cas, 47 mm. La différence des valeurs  $R_f$  peut même être plus petite, la valeur de  $r$  restant cependant supérieure à l'unité, par exemple:  $\Delta R_f = 0,10 - 0,08$ ,  $r = 1,11$ ; dans ce cas, pour que la séparation soit possible, il faudrait une colonne chromatographique d'une hauteur  $l = 0,50$  m.

Des exemples cités, il résulte que le fait que  $r$  soit supérieur à l'unité ne suffit pas pour caractériser les conditions de séparation de deux substances.

Dans la chromatographie de partage sur papier, Consden, Gordon et Martin<sup>17</sup> ont défini le paramètre  $R_f$  par la relation

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha k} \quad (2)$$

$\alpha$  étant le coefficient de partage et  $k$  le rapport entre le volume de la phase stationnaire et le volume de la phase mobile. Cette relation a été vérifiée avec de bons résultats dans le cas des substances minérales.<sup>18</sup> Le coefficient de partage  $\alpha$  est défini en thermodynamique comme étant le rapport entre les activités de la substance dans la phase mobile,  $a_M$ , et dans la phase stationnaire,  $a_S$ , c'est-à-dire:

$$\alpha = \frac{a_M}{a_S} = e^{(\mu_{0S} - \mu_{0M})/RT} \quad (3)$$

$\mu_{0S}$  et  $\mu_{0M}$  étant les potentiels chimiques standard,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

Pour pouvoir séparer deux substances en chromatographie de partage sur papier, il faut avoir  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ . Mais, comme il s'ensuit de la relation (3), les potentiels chimiques standard sont différents pour des substances différentes et donc  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ . Ceci signifie que, dans les mêmes conditions (phase mobile-phase stationnaire), il n'y a pas deux substances de même  $R_f$ , car si  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ ,  $R_{f_1} \neq R_{f_2}$ .

On admet que deux substances sont séparées lorsque leurs spots sont tangents;

la distance des centres de ceux-ci peut donc être considérée comme un paramètre caractérisant leur séparation. La différence  $\Delta R_f = R_{f_2} - R_{f_1}$  n'indique pas la séparation complète des deux substances, ce que l'on montrera par la suite.

La différence entre les valeurs  $R_f$ , nécessaire<sup>9</sup> pour la séparation de deux substances, est :

$$\Delta R_f = R_{f_2} - R_{f_1} = \frac{d}{l} \quad (4)$$

$d$  étant la distance entre les centres des spots et  $l$  la distance entre le point de départ et le front de l'éluant.

En représentant graphiquement la relation (4) sur la Fig. 2, on remarque que, pour la même distance  $d$  entre les centres des spots, la différence  $\Delta R_f$  nécessaire varie beaucoup avec la hauteur  $l$ .

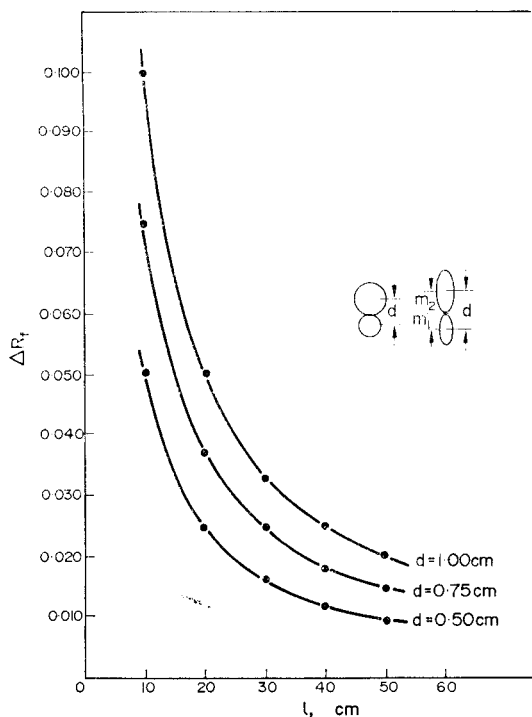


FIG. 2.—Valeurs de  $\Delta R_f$  en fonction de  $l$  et  $d$ .

Ainsi, plus la hauteur  $l$  est grande, plus est facilitée la séparation de substances à propriétés voisines, c'est-à-dire ayant des valeurs de  $R_f$  proches ou un rapport  $\alpha_1/\alpha_2$  différant très peu de l'unité. Mais, en chromatographie isotherme, la hauteur de la colonne est limitée par les conditions de travail.

Examinons les conditions théoriques nécessaires pour que la séparation de deux substances soit possible.

Soient

$$R_{f_1} = \frac{1}{1 + \alpha_1 k} \text{ et } R_{f_2} = \frac{1}{1 + \alpha_2 k} \quad (5)$$

les valeurs  $R_f$  pour les deux substances à séparer.

En écrivant les relations (5) sous la forme:

$$\alpha_1 k = \frac{1}{R_{f_1}} - 1 \text{ et } \alpha_2 k = \frac{1}{R_{f_2}} - 1 \quad (5')$$

et en les divisant l'une par l'autre, on a:

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{R_{f_2} - R_{f_1} R_{f_2}}{R_{f_1} - R_{f_1} R_{f_2}}. \quad (6)$$

On appelle  $\beta$  le coefficient de séparation.

Mais il résulte de (4) que  $R_{f_2} = R_{f_1} + \Delta R_f$  et, en portant cette expression en (6), on a:

$$\beta = \frac{(1 - R_{f_1})(R_{f_1} + \Delta R_f)}{(1 - R_{f_1} - \Delta R_f)R_{f_1}}. \quad (7)$$

Pour étudier la relation (7), prenons une des variables pour constante, soit  $\Delta R_f =$  constante. En prenant la dérivée de premier ordre par rapport à  $R_{f_1}$  et en égalant à zéro, donc  $d\beta/dR_{f_1} = 0$ , ainsi que la dérivée de second ordre, on remarque que la fonction (6) admet un minimum pour:

$$R_{f_1} = \frac{1 - \Delta R_f}{2} = 0,500 - \frac{\Delta R_f}{2}. \quad (8)$$

On obtient la valeur minimale de  $\beta$  en substituant la valeur du  $R_{f_1}$  tirée de (8) en (7), donc:

$$\beta_{\min} = \frac{\Delta R_f^2 + 2\Delta R_f + 1}{\Delta R_f^2 - 2\Delta R_f + 1}. \quad (9)$$

En substituant dans (7) la valeur du  $\Delta R_f$  donnée par (4), on a:

$$\beta = \frac{(R_{f_1} - R_{f_1}^2)l - (R_{f_1} - 1)d}{(R_{f_1} - R_{f_1}^2)l - R_{f_1}d} \quad (10)$$

ou

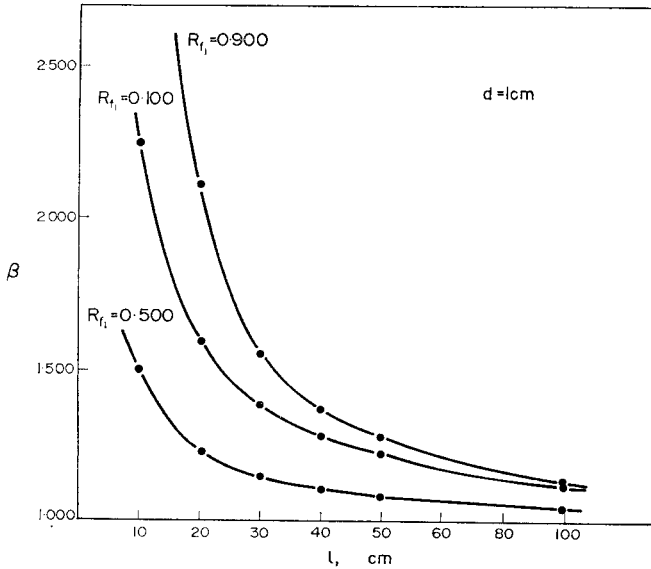
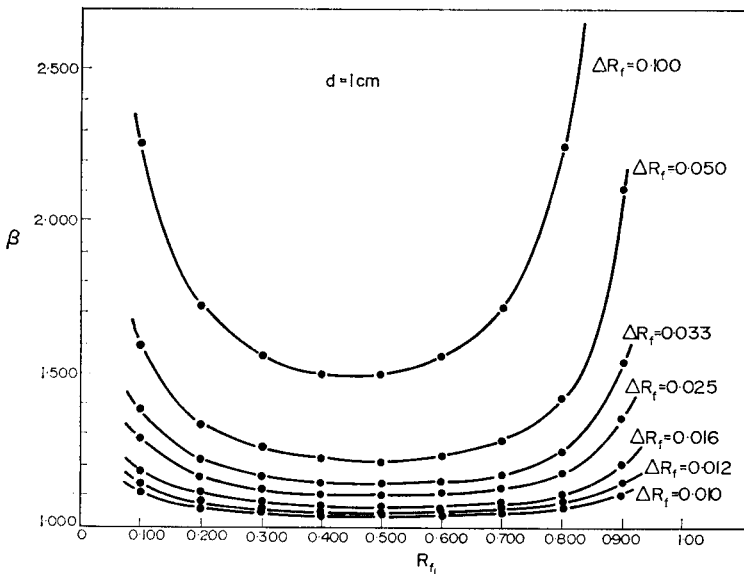
$$\beta = 1 + \frac{d}{(R_{f_1} - R_{f_1}^2)l - R_{f_1}d}. \quad (10')$$

Mais  $l$  est justement la distance du point de départ au front de l'éluant, et en désignant par  $v$  le volume de l'éluant dans la colonne et par  $A_M$  la section de la phase mobile,  $l = v/A_M$ ; en portant ceci dans (10'), on a:

$$\beta = 1 + \frac{d}{(R_{f_1} - R_{f_1}^2) \frac{v}{A_M} - R_{f_1}d} \quad (11)$$

Les Figs. 3 et 4 ont été réalisés à l'aide des relations (4) et (10'). Examinons maintenant les conséquences pratiques qui en découlent.

On a démontré que  $\beta = f(R_{f_1})_{\Delta R_f = \text{const}}$  admet un minimum. Donc, pour la séparation de deux substances, il est préférable de choisir le système phase mobile-phase

FIG. 3.—Valeurs de  $\beta$  en fonction de  $R_t$  et  $l$ .FIG. 4.—Valeurs de  $\beta$  en fonction de  $R_t$  et  $\Delta R_t$ .

stationnaire de telle manière que les valeurs  $R_t$  atteignent environ 0,500, puisque le coefficient de séparation  $\beta$  est minimal, donc l'efficacité de la séparation maximale dans ce domaine.

En examinant les Figs. 2, 3 et 4, on remarque un aplatissement des courbes avec l'augmentation de la longueur de la colonne, de sorte que pour  $l = 0,50$  m, et  $d = 10$  mm, c'est-à-dire pour  $\Delta R_t = 0,20 = d/l = 1/50$  et  $R_t$ , entre 0,20 et 0,70, le coefficient de séparation  $\beta$  varie très peu. Donc, dans un intervalle des valeurs



$R_f$  compris entre 0,20 et 0,70, on peut conclure que la colonne a pratiquement la même efficacité concernant la séparation sur toute la longueur, seulement pour des longueurs supérieures à 0,50 m (pour  $d = 10$  mm).

De la relation (10'), il résulte que, plus  $d$  est petit, plus la valeur de  $\beta$  sera près de l'unité, évidemment pour  $R_{f1}$  et  $l$  constants, et donc la séparation de substances à valeurs  $R_f$  peu écartées sera possible. Pour la diminution de  $d$ , des précautions s'imposent concernant le pipetage de la substance sur le chromatogramme, la concentration de la substance et le choix phase stationnaire-phase mobile, de sorte que la diffusion du spot soit minime.

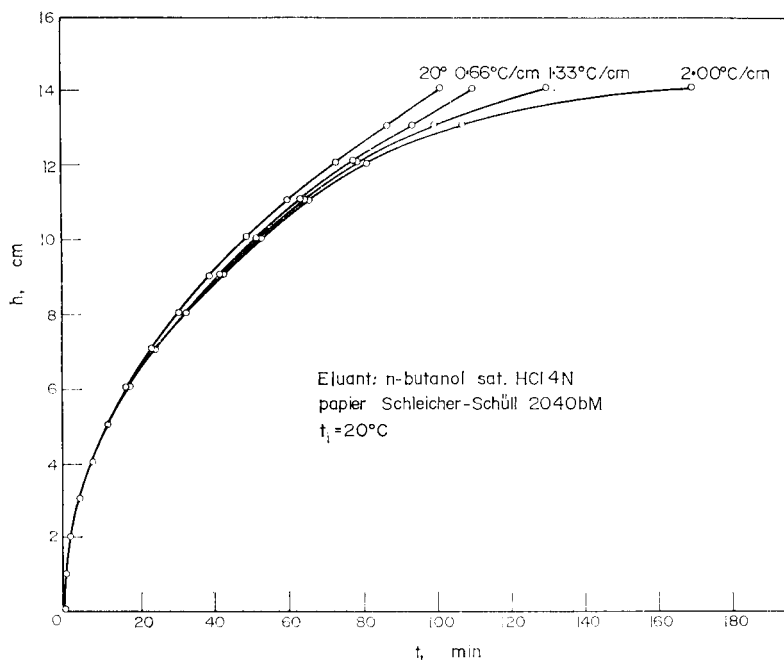


FIG. 5.—Hauteur d'ascension de l'éluant en fonction du temps.

Il résulte toujours de la relation (10') que plus  $l$  est grand, plus le coefficient de séparation  $\beta$  peut être petit; donc, la séparation des substances à des valeurs  $R_f$  très rapprochées sera possible. Puisque la longueur  $l$  de la colonne est limitée en chromatographie isotherme à 0,30–0,40 m environ, les possibilités de séparation des substances à coefficients de partage très rapprochés seront, elles aussi, limitées.

Tout ceci reste valable pour la chromatographie en couche mince de cellulose où le mécanisme prédominant est le partage. Evidemment, dans ce cas, on travaille avec des longueurs encore plus réduites.

La vitesse de migration de la phase en chromatographie isotherme et en gradient de température a été étudiée dans les travaux antérieurs.<sup>3,7-10</sup>

Sur la Fig. 5 est portée l'ascension de l'éluant en fonction du temps pour des développements à différents gradients de température et pour le développement isotherme à  $20^\circ$ .

L'ascension de l'éluant dans des conditions isothermes a lieu d'après:

$$h_e = a\tau^n \quad (12)$$

et en gradient de température d'après :

$$h_e = \frac{\tau}{A + B\tau} \quad (13)$$

où  $h_e$  représente la distance jusqu'au front de l'éluant à l'instant  $\tau$  (en minutes). Les constantes  $a$ ,  $n$ ,  $A$  et  $B$  peuvent être déterminées graphiquement après linéarisation des équations (12) et (13).

La vitesse de migration de l'éluant, moindre en gradient de température qu'en conditions isothermes, s'explique par le fait qu'une certaine quantité de l'éluant migrant s'échappe de la colonne par évaporation, car il existe également, à l'intérieur de la chambre, un gradient de tension de vapeur orienté vers le haut, de sorte qu'il y a diffusion de vapeurs de l'éluant du haut vers le bas, en même temps que condensation de la phase vapeur sur la surface de l'éluant où la température est la plus basse. Cette perte est compensée par l'ascension d'une nouvelle quantité d'éluant dans la colonne. De cette manière, pour que l'éluant puisse atteindre le même niveau que, dans le cas isotherme, il faut qu'un plus grand volume de liquide traverse la colonne donc

$$v' = v + \Delta v$$

On peut donc écrire la relation (11) pour la chromatographie à gradient de température :

$$\beta = 1 + \frac{d}{(R_{t_1} - R_{t_1}^2) \frac{v + \Delta v}{A_M} - R_{t_1} d} \quad (14)$$

où  $R_{t_1}$  est la valeur correspondant à un certain gradient de température et à une colonne de hauteur  $h$ . On remarque, sur la Fig. 5, qu'à partir d'un certain moment la hauteur d'ascension de l'éluant ne varie plus.

Sur la Fig. 6 sont représentées les valeurs de la hauteur d'ascension de l'éluant  $h_e$  correspondant au temps  $\tau = \infty$  en fonction du gradient de température. Ces hauteurs ont été calculées à l'aide de l'équation (13). Il en résulte que, pour un certain gradient de température,  $\Delta v$  peut atteindre une valeur suffisante pour que le facteur de séparation  $\beta$  approche beaucoup de l'unité.

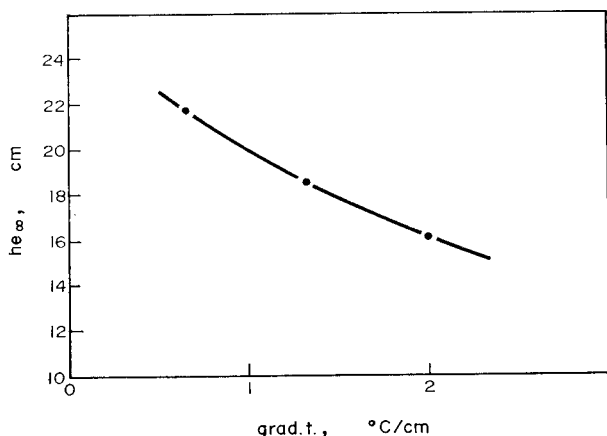


FIG. 6.—Hauteur d'ascension de l'éluant pour  $\tau = \infty$  en fonction du gradient de température.

On peut écrire (14):

$$\beta = 1 + \frac{d}{(R_{r_1} - R_{r_1}^2)(l + \Delta l) - R_{r_1}d} \quad (14')$$

où  $\Delta l = \Delta v/A_M$  représente la longueur supplémentaire de la "colonne" en chromatographie à gradient de température, correspondant au volume supplémentaire d'éluant  $\Delta v$ . Donc, en chromatographie à gradient de température, on peut réaliser des colonnes de toutes "longueurs" créant ainsi la possibilité de séparation pour les substances à valeurs très rapprochées des coefficients de partage.<sup>6,11</sup>

Pour illustrer ceci, examinons la séparation de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ .<sup>11</sup>

Dans ce cas, la différence entre les valeurs  $R_f$  de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  à  $20^\circ$  a été de  $0,04 - 0,03 = 0,01 = (\Delta R_f)_{\text{isoth}}$  et au gradient de  $0,2^\circ/\text{mm}$ ,  $(\Delta R_f)_{\text{grad. t}} = 0,11$  pour une distance de 90 mm entre le point de départ et le front de l'éluant et une durée de développement de 11 heures.

Puisque:<sup>9</sup>

$$(R_f)_{\text{grad. t}} = (R_f)_{\text{isoth}} \frac{v + \Delta v}{v} \quad (15)$$

on a:

$$10v = \Delta v$$

ou

$$10l = \Delta l$$

c'est-à-dire pour  $l = 90$  mm,  $\Delta l = 0,90$  m. Dans ce cas, à l'aide du gradient de température, on a réalisé une augmentation de la "longueur de la colonne" de 90 mm à 0,99 m, soit un facteur de multiplication de 11.

En vérité, pour que deux substances ayant  $(\Delta R_f)_{\text{isoth}} = 0,01$  et une distance entre les centres des spots tangents  $d = 10$  mm puissent être séparées, il faudrait, en chromatographie isotherme selon l'équation (4), une colonne de 1,00 m,  $l = d/(\Delta R_f)_{\text{isoth}} = 1,00$  m.

La concordance des deux valeurs est très bonne. On a réalisé ainsi la séparation de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  qui ont un coefficient de séparation calculé selon (14'),  $\beta = 1,35$ , donc très proche de l'unité.

Il résulte de (14'):

$$\Delta l = \left( \frac{d}{\beta - 1} + R_{r_1}d \right) \frac{1}{R_{r_1} - R_{r_1}^2} - 1 \quad (16)$$

équation qui permet de calculer la longueur supplémentaire de la colonne nécessaire à la séparation de deux substances. Supposons, par exemple, que deux substances aient le coefficient de séparation  $\beta = 1,010$ ,  $d = 10$  mm, que l'une ait  $R_{r_1} = 0,22$ , et que la chromatographie ait lieu à gradient de température sur une colonne ayant la longueur  $l = 100$  mm. Après substitution en (16), on déduit une longueur supplémentaire de la colonne  $\Delta l = 5,74$  m, c'est-à-dire  $\Delta v = 57,4$  v, ce qui correspond à un  $(\Delta R_f)_{\text{isoth}} = d/(l + \Delta l) = 0,0017$ . Naturellement, on doit choisir le gradient de température de sorte que, pendant la migration de l'éluant sur une longueur de colonne de 100 mm (distance du point de départ au front de l'éluant) soit mis en jeu un volume supplémentaire  $\Delta v$  57 fois plus grand que v.

En conclusion, la chromatographie à gradient de température offre la possibilité

de séparer des substances à coefficients de partage si voisins soient-ils, s'avérant ainsi le plus efficace procédé chromatographique connu jusqu'à présent.

**Summary**—Some problems concerning the efficiency of temperature gradient chromatography as compared to that of isothermal chromatography have been investigated. The following expression has been derived for temperature-gradient chromatography:

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 + \frac{d}{(R_{t_1} - R_{t_1}^2) \frac{v + \Delta v}{A_M} - R_{t_1} d}$$

where  $\beta$  is the separation coefficient,  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  are the partition coefficients of two substances to be separated,  $R_{t_1}$  is the retardation factor for the substance with  $\alpha_1$ ,  $v$  is the volume of the eluent in the column,  $\Delta v$  is the supplementary volume of the eluent passing through the column owing to evaporation caused by the temperature-gradient,  $A_M$  is the cross-sectional area of the mobile phase and  $d$  is the distance between the mid-points of the spots on the chromatogram. It has been shown that under the influence of the temperature gradient  $\Delta v$  can be large enough for separation of two substances with an  $\alpha_1/\alpha_2$  ratio very close to 1. For this reason temperature-gradient chromatography with an open column is the most efficient means of separation so far known.

**Zusammenfassung**—Einige Probleme der Wirksamkeit der Chromatographie im Temperaturgefälle im Vergleich zur isothermen Chromatographie wurden untersucht. Für die Chromatographie im Temperaturgefälle wurde folgende Beziehung abgeleitet

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 + \frac{d}{(R_{t_1} - R_{t_1}^2) \frac{v + \Delta v}{A_M} - R_{t_1} d}$$

Hier bedeutet  $\beta$  den Trennfaktor,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Substanzen,  $R_{t_1}$  den Rückhaltefaktor der Substanz mit  $\alpha_1$ ,  $v$  das Volumen des Elutionsmittels in der Säule,  $\Delta v$  das Volumen des Elutionsmittels, das wegen der durch das Temperaturgefälle bewirkten Verdampfung zusätzlich die Säule passiert,  $A_M$  die Querschnittsfläche der mobilen Phase und  $d$  die Entfernung zwischen den Mitten der Flecke auf dem Chromatogramm. Es wurde gezeigt, daß unter dem Einfluß des Temperaturgefälles  $\Delta v$  groß genug sein kann, um zwei Substanzen zu trennen, deren  $\alpha_1/\alpha_2$ -Verhältnis sehr nahe bei 1 liegt. Aus diesem Grund ist die Chromatographie im Temperaturgefälle mit offener Säule das wirksamste bekannte Trennverfahren.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. C. Liteanu et S. Gocan, *Studia Univ. Babes-Bolyai, Chem.*, 1961, **6**, 99.
2. *Idem, ibid.*, 1962, **7**, 99.
3. *Idem, Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine*, 1962, **7**, 1041.
4. *Idem, Rev. Roumaine Chim.*, 1964, **9**, 651.
5. *Idem, ibid.*, 1964, **9**, 715.
6. *Idem, ibid.*, 1965, **10**, 1951.
7. *Idem, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.*, 1966, **11**, 71.
8. C. Liteanu, S. Gocan et M. Onisor, *ibid.*, 1966, **11**, 79.
9. C. Liteanu et S. Gocan, *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 3836.
10. S. Gocan et C. Liteanu, *ibid.*, 1969, 1409.
11. C. Liteanu et S. Gocan, *ibid.*, 1969, 1416.
12. C. Liteanu et S. Gocan, *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem.*, 1968, **13**, 134.
13. C. L. de Ligny, H. M. Schmidt et W. de Vries, *Rec. Trav. Chim.*, 1963, **82**, 1061.
14. *Idem, ibid.*, 1963, **82**, 1076.
15. C. L. de Ligny et A. G. Remijnse, *ibid.*, 1967, **86**, 421.
16. G. R. Duncan, *J. Chromatog.*, 1962, **8**, 37.
17. R. Consden, A. H. Gordon et A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 1944, **38**, 225.

## SHORT COMMUNICATIONS

### The analytical kinetics of the titanium(III)–perchlorate reaction—I Homogeneous reaction kinetics

(Received 13 April 1970. Accepted 1 May 1970)

IN AN INVESTIGATION of the heterogeneous electron transfer rate constants for the cathodic reduction of titanium(IV) at platinum electrodes,<sup>1</sup> an attempt was made to provide non-complexing media so that a reference value for the solvated titanium(IV) ion could be obtained. The natural choice of perchloric acid for this purpose revealed that titanium(III) could not be produced in such media. That this was not because hydrogen ion was preferentially reduced was shown both by the voltammetric curves and by the fact that titanium(III) reacted directly in homogeneous solution with perchloric acid, reducing the latter to chloride ion. An investigation of the homogeneous reaction for possible applications in the determination of perchlorate seemed worthwhile, and, since this reaction is slow, it appeared that a kinetic method might prove to be feasible. Bredig and Michel<sup>2</sup> first observed the reduction of perchlorate by powerful reducing agents such as titanium(III), chromium(II) and molybdenum(II). Duke and Quinney<sup>3</sup> have made a kinetic study of the reduction of perchlorate with titanium(III) in chloride media. They postulated a complicated multi-path reaction mechanism dependent on the formation of an activated complex of perchlorate with a variety of titanium(III) species followed by disproportionation of the complex into an oxotitanium(IV) species and the ClO<sub>2</sub> radical. The radical was then rapidly reduced to chloride. The contributions to the activated complex, in addition to solvent molecules, can be seen in the rate equation

$$-\frac{d[\text{Ti(III)}]}{dt} = k_1[\text{Ti}^{3+}][\text{ClO}_4^-] + k_2[\text{TiCl}^{2+}][\text{ClO}_4^-] + k_3[\text{Ti}^{3+}][\text{ClO}_4^-][\text{H}^+] + k_4[\text{TiCl}^{2+}][\text{ClO}_4^-][\text{H}^+] \quad (1)$$

where  $[\text{Ti(III)}] = [\text{Ti}^{3+}] + [\text{TiCl}^{2+}]$ , and the formation constant of the monochloro complex is, at 40°,

$$K_1 = \frac{[\text{TiCl}^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}][\text{Cl}^-]} = 2.18 \pm 0.21 \text{ mol}^{-1} \quad (2)$$

from which the rate equation can be written as

$$-\frac{d[\text{Ti(III)}]}{dt} = \frac{\{k_1 + k_2K_1[\text{Cl}^-] + k_3[\text{H}^+] + k_4K_1[\text{Cl}^-][\text{H}^+]\}}{1 + K_1[\text{Cl}^-]} [\text{ClO}_4^-][\text{Ti(III)}] \quad (3)$$

Dimensionless values of the rate constants at 40° are given<sup>3</sup> as  $k_1 = 889 \pm 90$ ,  $k_2 = 359 \pm 40$ ,  $k_3 = 340 \pm 30$ ,  $k_4 = 136 \pm 20$ , with activation energies around 80 kJ mol<sup>-1</sup>. The method used was to quench a sample with excess of cerium(IV) followed by back-titration with iron(II), ferroin being used as indicator. There are several unsatisfactory features in this report, and the context and conditions were not analytically relevant.

It seemed possible to study the reaction spectrophotometrically, making use of the weak Laporte-forbidden  $d-d(t_{2g}^1 \rightarrow e_g^1)$  transition of solvated, or low-field, octahedral titanium(III), or of the charge-transfer band in the near ultraviolet.

## EXPERIMENTAL

### Apparatus

Spectra were run on a Perkin–Elmer 137 U-V double-beam recording spectrophotometer against the appropriate blanks. Absorbances were measured at the appropriate wavelengths of maximum absorbance during kinetic runs, in constant-temperature cell housings fed from a thermostat tank held at required temperature  $\pm 0.05$  °C, and the actual cell temperature was checked at intervals. Measurements against appropriate blanks were made either in a Unicam SP600 spectrophotometer or in a Hilger H700 spectrophotometer fitted with a photomultiplier detector and a strip-chart recorder.

### Reagents

**Titanium sulphate solutions.** Prepared from AnalaR potassium oxodioxalatotitanate(IV) heated with excess of AristaR sulphuric acid until all reaction products had been driven off and then diluted with water and sufficient sulphuric acid to give the required concentration. Aliquots of the stock solution were reduced as required to titanium(III) by shaking with liquid 10% zinc amalgam.

**Titanium chloride solutions.** Titanium(IV) chloride was prepared by Schreyer's method.<sup>4</sup> Equimolar quantities of high purity titanium dioxide (low in iron, vanadium and silicon, prepared by vapour phase hydrolysis of tetrabutyl titanate and supplied by courtesy of the research department of Laporte Industries Ltd., Stallingborough) and *m*-di(trichloromethyl)benzene (Fluka) were mixed and heated to 270°; anhydrous titanium(IV) chloride distilled over in 70% yield, and was redistilled in an anhydrous atmosphere before use. All-glass apparatus with clamped flange joints was used: lubricants must be avoided. The sealed receiver was weighed, the contents were dissolved in AnalaR hydrochloric acid, the receiver was dried and reweighed and the solution diluted with water and sufficient hydrochloric acid to give the required concentration. Aliquots were reduced with liquid 10% zinc amalgam as required.

The concentrations of stock titanium solutions were checked by reduction, followed by addition of excess of iron(III) solution and titration of the iron(II) produced, with primary standard dichromate solution. The acid concentration of the titanium solutions was determined by treatment of an aliquot with excess of primary standard sodium carbonate, back-titration of the excess with acid standardized against the same sodium carbonate, and correction of the result for consumption of base by hydrolysis of the titanium.

**Sodium perchlorate solutions.** Prepared by neutralization of standardized perchloric acid with AnalaR sodium bicarbonate and dilution of the cooled solution.

### Kinetic runs

Two stoppered boiling-tubes fitted with plunger stirrers were mounted in the thermostat tank from which the constant temperature cell housings were fed. One tube contained the requisite titanium(III) solution and some of the liquid zinc amalgam. The other tube contained a precisely dispensed volume of perchlorate solution in a medium of the required composition. Clean, PTFE-stoppered 10-mm Spectrosil sample cells were ready mounted in the constant-temperature housing of the spectrophotometer, one cell being already charged with the blank solution, and wavelength, dark current and zero absorbance settings made. When temperature equilibrium was reached, an aliquot of the titanium(III) solution was withdrawn from its container by pipette and transferred to the vessel containing the perchlorate and reaction medium, with rapid mixing. The zero of the time scale taken as the point at which the pipette was half discharged. After final mixing, a portion of the mixture was transferred by pipette to the waiting empty sample cell in the spectrophotometer. Absorbance and time readings were taken over at least two half-lives of the reaction. Zero, first and second order kinetic plots were made of the results. In all cases the first order ( $\log_{10}$  absorbance *vs.* time) plots for titanium(III) showed excellent linearity except for the first minute or two; the deviation at this point could be due either to a short induction period or to slight cooling of the solution during transfer to the sample cell. When an obvious deviation of this nature occurred, the first two points were omitted from the least-squares calculation. Runs were made for selected fixed solution compositions at a variety of temperatures in order to obtain the activation energies.

## RESULTS AND DISCUSSION

Spectra are shown in Fig. 1 and the results in Table I. These show clear evidence of ligand exchange: the bathochromic shift and weaker octahedral field strength of the chloride environment and the hypsochromic shift and stronger octahedral field strength of the (bi)sulphate environment are apparent. The anomalous spectrum in (2.5 mol l<sup>-1</sup>) sulphuric acid, when the solution has a brown-yellow colour instead of the normal purple, is interesting, and has been observed before.<sup>5</sup> Unusually high rate constants are observed in this medium; an example is included in Table II, which shows sample results of runs under a variety of conditions. The pseudo first-order rate constants are defined as  $-2.303$  times the slope of the  $-\log_{10}$  absorbance *vs.* time plots, the absorbance being that at  $\lambda_{\text{max}}$  for titanium(III) in the particular medium. Since one mole of perchlorate is equivalent to eight moles of titanium(III), the constancy of the concentrations of all the components in the system other than titanium(III) is closely approximated except in case 12 where a change of 6% in the perchlorate concentration would occur when the reaction reaches completion. A change of 4% would similarly occur in cases 1, 8 and 10. The permuted conditions covered by the results typified in Table II serve to illustrate the main features of the kinetics of the reaction. Sample pseudo first-order plots are shown in Fig. 2. The following conclusions can be drawn.

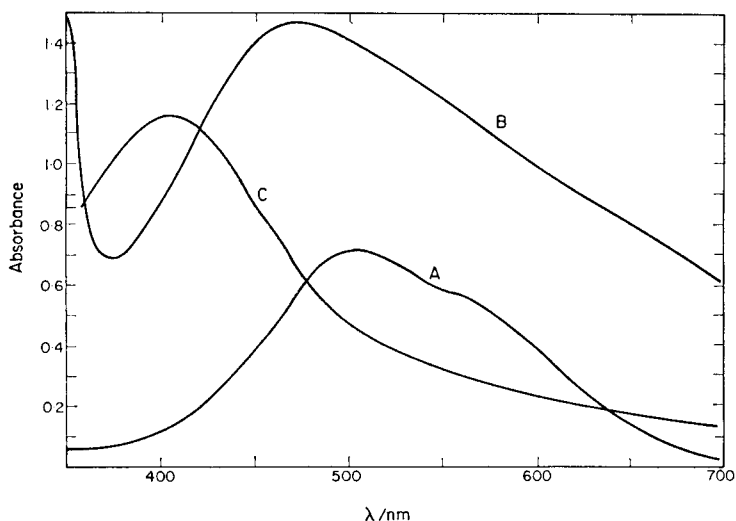


FIG. 1.—Spectra of titanium(III) in various media.

- A 2.5 mol l<sup>-1</sup> hydrochloric acid, 0.1 mol l<sup>-1</sup> titanium(III)  
 B 14 mol l<sup>-1</sup> sulphuric acid, 0.1 mol l<sup>-1</sup> titanium(III)  
 C 2.5 mol l<sup>-1</sup> sulphuric acid, 0.1 mol l<sup>-1</sup> titanium(III): the anomalous yellow-brown complex.

TABLE I.—SPECTRAL CHARACTERISTICS OF TITANIUM(III) IN VARIOUS MEDIA

Medium	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon, \text{l mol}^{-1} \text{nm}^{-1}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_{\text{oct}}/\text{kJ mol}^{-1}$
H <sub>2</sub> O <sub>s</sub>	490	0.49 <sub>s</sub>	$2.04 \times 10^4$	244
2.5 mol l <sup>-1</sup> HCl	505	0.71 <sub>s</sub>	$1.98 \times 10^4$	238
13.91 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	475	1.38	$2.1 \times 10^4$	251
2.5 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	406	11.5	$2.46 \times 10^4$	295

TABLE II.—EXAMPLES OF CONDITIONS AND RESULTS OF KINETIC RUNS\*

Case No.	Initial concentrations/mol l <sup>-1</sup>					Temp K	$k' \times 10^4$ s <sup>-1</sup>	$k'_s \times 10^4$ l <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
	[Ti <sup>3+</sup> ]	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]			
1	0.217	0.433	1.25	1.25	—	312.60	4.26	7.88
2	0.217	1.078	2.328	1.25	—	312.65	15.88	6.33
3	0.217	0.645	1.895	1.25	—	312.65	12.20	9.98
4	0.217	0.645	1.895	1.25	0.1	312.65	8.8	7.20
5	0.051	0.433	6.95	—	7.05	312.65	5.00	1.66
6	0.051	0.433	7.01	0.06	7.05	312.55	4.30	1.42
7	0.051	0.433	6.95	—	7.05	318.05	8.41	2.79
8	0.217	0.433	1.25	1.25	—	318.05	7.90	14.60
9	0.051	0.433	6.95	—	7.05	321.75	12.29	4.08
10	0.217	0.433	1.25	1.25	—	321.75	10.42	19.26
11	0.051	0.216	6.95	—	7.05	321.95	6.56	4.37
12	0.051	0.087	6.95	—	7.05	321.95	3.03	5.02
13	0.051	0.433	4.39	—	7.05	321.85	8.16	4.29
14†	0.051	0.433	2.29	—	7.05	321.85	10.60	10.69
15	0.051	0.433	5.42	—	7.05	321.85	9.74	4.15

\* Values for  $k'$  calculated by least squares method.

† Anomalous yellow-brown titanium(III) solution: see text.

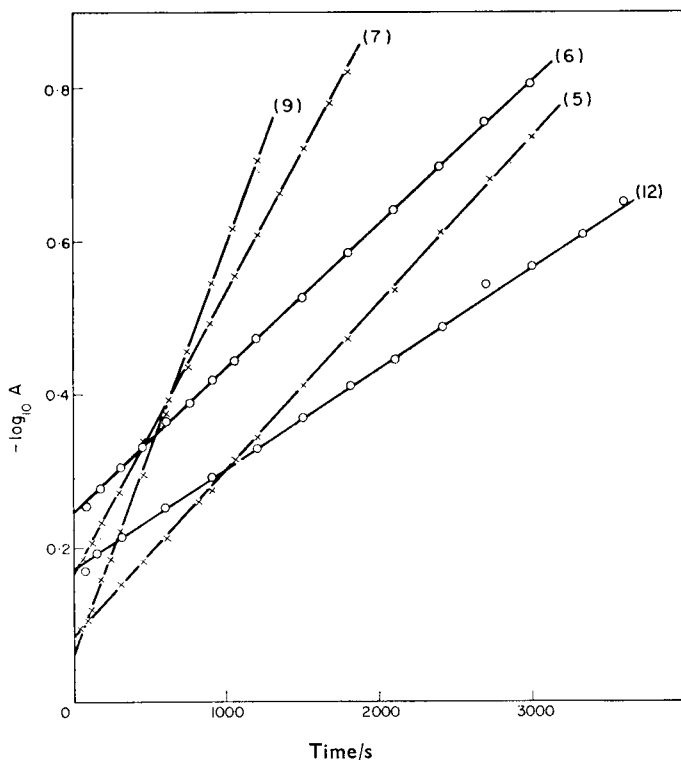


FIG. 2. —Examples of pseudo first-order plots of kinetic runs in sulphate media. Curve numbers correspond to those in Table II. Points are experimental, lines are drawn from least squares calculations.

(1) Under conditions for which the concentrations of all components except titanium(III) remain virtually constant, the reaction approximates very closely to pseudo first-order in titanium(III).

(2) Reactions in chloride media and in sulphate media are of comparable speed, the former being about five times faster. The greater molar absorptivity in sulphate media is advantageous, and results are much more reproducible than in chloride media.

(3) Addition of a small amount of sulphate (case 4) to a chloride reaction medium (case 3), or addition of a small amount of chloride (case 6) to a sulphate reaction medium (case 5) causes an appreciable retardation of the reaction, that is, a decrease in the pseudo first-order constant. The amount of chloride produced by reduction of perchlorate in a run in sulphate medium will not exert a significant effect.

(4) Reaction velocities and rate constants increase with increasing temperature: the temperature range 40–50° was found convenient for accurate kinetic work.

(5) The heat of activation in sulphate medium obtained from runs illustrated by cases 5, 7 and 9 is  $83.2 \pm 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(6) The heat of activation in chloride medium obtained from runs illustrated by cases 1, 8 and 10 is  $79.4 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(7) The order of reaction in hydrogen ion in sulphate medium from runs such as 9, 13 and 15 approximates closely to unity, but is more exactly 0.95, indicating a minor subsidiary reaction path independent of hydrogen ion, as observed by Duke and Quinney.<sup>3</sup> Case 14 is not applicable in determining reaction order: it is included to illustrate the effect of the anomalous complex with the yellow-brown colour previously mentioned.

(8) The order of reaction with respect to perchlorate in sulphate medium is accessible from runs such as cases 9, 11 and 12, and again approximates to first order, but again is more exactly 0.81. This indicates a subsidiary reaction consuming titanium(III), and may be reaction with hydrogen ion, the concentration of which is high, or reaction with oxygen diffusing past the PTFE cell stoppers, or a slow reaction with oxygen dissolved in the perchlorate-reaction medium mixture. If these effects be discounted, or held to contribute in only a minor way, then the fractional order can be



interpreted as evidence of perchlorate complex formation and to indicate a perchlorate dependence of the type  $[\text{ClO}_4^-](1+k[\text{ClO}_4^-])$ .

(9) The pseudo third-order rate constant,  $k_3'$ , for the rate equation

$$-\frac{d[\text{Ti}^{3+}]}{dt} = k_3' [\text{Ti}^{3+}] [\text{ClO}_4^-] [\text{H}^+] \quad (4)$$

has a mean value of  $4.22 \pm 0.15 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  in sulphate media at  $49^\circ\text{C}$ . Except for conclusion (8), these conclusions are in substantial agreement with Duke and Quinney's findings.<sup>3</sup>

#### Analytical aspects

Perchlorate is not readily reduced, and it is a simple matter to remove any oxidants from the sample that are capable of oxidizing titanium(III); most simply by treatment with titanium(III) at room temperature, at which the reaction with perchlorate in homogeneous media is too slow to cause error. Perchlorate liquid ion-exchange electrodes have reasonably good selectivity constants,<sup>7</sup> but are not without their disadvantages. Gravimetric determination of perchlorate is of rather severely limited sensitivity and precision, as is volumetric titration of chloride after reduction—for which furthermore all other halogen species must be absent. Treatment of the perchlorate with an excess of titanium(III) and back-titration of the excess involves either an excessively long reaction time, or boiling oxygen-sensitive solutions. However, any of the standard rate-measurement methods<sup>8,9</sup> could be applied on the basis of the kinetics described above. Most spectrophotometers will allow some scale expansion before noise and drift become excessive, and simple calculation from Beer's law, equation (4) and the values of the rate constants show that, for example, in a solution of initial concentrations  $0.05 \text{ mol l}^{-1}$  titanium(III),  $7.0 \text{ mol l}^{-1}$  sulphuric acid and  $5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  perchlorate, the absorbance will change from 0.69 to 0.62 in 50 min at  $49^\circ$ . An exploration of this approach will be the subject of a further communication.

Chemistry Department  
University of Exeter  
Stocker Road  
Exeter, England

E. BISHOP  
N. EVANS

**Summary**—A spectrophotometric investigation has been made of the analytically relevant kinetics of the titanium(III)-perchlorate reaction in chloride and sulphate media. Sulphate media give better and more reproducible results. The reaction in sulphate medium is first-order in titanium(III) and hydrogen ion, but of fractional order in perchlorate. The pseudo third-order rate constant  $k_3'$  for the rate equation

$$-\frac{d[\text{Ti}^{3+}]}{dt} = k_3' [\text{Ti}^{3+}] [\text{ClO}_4^-] [\text{H}^+]$$

has a value of  $4.22 \pm 0.15 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  at  $49^\circ\text{C}$ . The energy of activation in sulphate medium is  $84 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and in chloride medium is  $80 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Small amounts of chloride in a sulphate medium, or of sulphate in a chloride medium, retard the reaction. The basis has been laid for a rate-measurement method for determination of perchlorate at low concentrations.

**Zusammenfassung**—Die analytisch wichtige Kinetik der Reaktion von Titan(III) mit Perchlorat in Chlorid- und Sulfatmedien wurde spektrophotometrisch untersucht. Sulfatmedien geben besser reproduzierbare Ergebnisse. Die Reaktion im Sulfatmedium ist erster Ordnung in Titan(III) und Wasserstoffionen, jedoch gebrochener Ordnung bezüglich Perchlorat. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_3'$  der Geschwindigkeitsgleichung von scheinbar dritter Ordnung

$$-\frac{d[\text{Ti}^{3+}]}{dt} = k_3' [\text{Ti}^{3+}] [\text{ClO}_4^-] [\text{H}^+]$$

hat bei  $49^\circ\text{C}$  den Wert  $4,22 \pm 0,15 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie beträgt im Sulfatmedium  $84 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und im Chloridmedium  $80 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Kleine Mengen Chlorid in einem Sulfatmedium oder Sulfat in einem Chloridmedium verlangsamen die Reaktion. Die Grundlagen für eine kinetische Bestimmung von Perchlorat bei niedrigen Konzentrationen wurden erarbeitet.

**Résumé**—On a effectué une étude spectrophotométrique de la cinétique analytiquement très intéressante de la réaction titane(III)-perchlorate en milieux chlorure et sulfate. Les milieux sulfate donnent des résultats meilleurs et plus reproductibles. La réaction en milieu sulfate est du premier ordre par rapport au titane(III) et à l'ion hydrogène, mais d'ordre fractionnaire par rapport au perchlorate. La constante de vitesse  $k_3'$  d'ordre pseudo-trois pour l'équation de vitesse:

$$-\frac{d(\text{Ti}^{3+})}{dt} = k_3'(\text{Ti}^{3+})(\text{ClO}_4^-)(\text{H}^+)$$

a une valeur de  $4,22 \pm 0,15 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  à  $49^\circ \text{C}$ . L'énergie d'activation en milieu sulfate est  $84 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , et en milieu chlorure elle est de  $80 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De petites quantités de chlorure dans un milieu sulfate, ou de sulfate dans un milieu chlorure, retardent la réaction. On a posé la base d'une méthode de mesure de vitesse pour le dosage de perchlorate à faibles concentrations.

#### REFERENCES

1. P. H. Hitchcock, *Ph.D. Thesis*, University of Exeter, 1969.
2. G. Bredig and J. Michel, *Z. Physik. Chem. Leipzig*, 1922, **100**, 124.
3. F. R. Duke and P. R. Quinney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3800.
4. R. C. Schreyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3483.
5. R. B. Heslop and P. L. Robinson, *Inorganic Chemistry*, 3rd Ed. p. 158. Elsevier, Amsterdam, 1967.
6. R. G. Monk, personal communication, 1969.
7. J. W. Ross, in R. A. Durst, ed., *Ion-selective Electrodes*, p. 71. N.B.S. Special Publication 314, 1969.
8. H. B. Mark and G. A. Rechnitz, *Kinetics in Analytical Chemistry*, Interscience, New York, 1968.
9. H. L. Pardue, in C. N. Reilley and F. W. McLafferty, eds., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Vol. 7, Interscience, New York, 1969.

Talanta, 1970, Vol. 17, pp. 1130 to 1135. Pergamon Press. Printed in Northern Ireland

### Die Bestimmung von Spuren Jodid—II Die Bestimmung von 12–2000 ng Jodid mittels einer extraktiven radiochemischen Titration

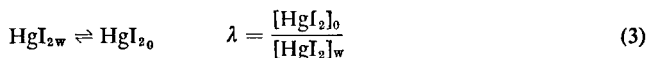
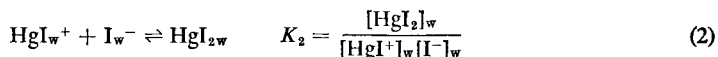
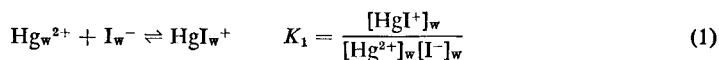
(Eingegangen am 8. Juli 1969. Revidiert am 24. April 1970. Angenommen am 13. Mai 1970)

DIE BESCHRIEBENE TITRATION beruht auf der großen Stabilität des Quecksilber(II)-jodids, der Möglichkeit Quecksilber(II)-jodid fast quantitativ mit Toluol zu extrahieren und dem Vorhandensein eines geeigneten Hg-Isotops, das  $^{203}\text{Hg}$  mit  $t_{1/2} = 47$  Tage und  $\gamma = 0,28$  MeV. Vor dem Äquivalenzpunkt wird fast alles zugesetztes Quecksilber(II) in Quecksilber(II)-jodid umgesetzt und aus der Wasserphase extrahiert. Die Aktivität der Wasserphase bleibt dann niedrig. Nach dem Äquivalenzpunkt bleibt das zugesetzte Quecksilber(II) in der Wasserphase und mit jeder Zugabe von Quecksilber(II) nimmt die Aktivität der Wasserphase erheblich zu. Aus den zwei entstandenen Geraden kann man den Äquivalenzpunkt einfach bestimmen.

#### Theorie der extraktiven radiochemischen Titration

Zur Bestimmung des Endpunktes einer extraktiven radiochemischen Titration von Jodid mit Quecksilber(II) ist es wichtig den Zusammenhang zwischen  $\text{Hg}_w$ , die Totalmenge des Quecksilbers(II) in der Wasserphase, und den Umsetzungsgrad  $f$  zu kennen. Dieser Zusammenhang läßt sich mit den

nachstehenden Gleichgewichte und Gleichungen, die wichtig für die Verteilung des Quecksilber(II)-jodids sind, wie folgt finden:



$$\text{Hg}_t = \text{Hg}_w + \text{Hg}_o = [\text{Hg}^{2+}]_w \cdot v_w + [\text{HgI}^+]_w \cdot v_w + [\text{HgI}_2]_w \cdot v_w + [\text{HgI}_2]_o \cdot v_o \quad (4)$$

$$\text{I}_t = [\text{I}^-]_w \cdot v_w + [\text{HgI}^+]_w \cdot v_w + 2[\text{HgI}_2]_w \cdot v_w + 2[\text{HgI}_2]_o \cdot v_o \quad (5)$$

$\text{Hg}_t$  = Totalmenge des Hg(II) in mMol;  $\text{Hg}_w$  = Totalmenge des Hg(II) in mMol in der Wasserphase;  $\text{Hg}_o$  = Totalmenge des Hg(II) in mMol in der organischen Phase;  $\text{I}_t$  = Totalmenge des Jodids in mMol;  $v_w$  und  $v_o$  = die Volumen der wäßrigen und der organischen Phase in ml;  $w$  und  $o$  = die Indices der wäßrigen und der organischen Phase;  $\lambda$  = der Verteilungskoeffizient des  $\text{HgI}_2$ .

Der Umsetzungsgrad  $f$  findet man aus der Kombination der Gleichungen (1)–(5):

$$f = \frac{2\text{Hg}_t}{\text{I}_t} = \frac{2 \cdot [\text{Hg}^{2+}]_w \cdot \left\{ 1 + [\text{I}^-]_w \cdot K_1 + [\text{I}^-]_w^2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot \left( 1 + \lambda \cdot \frac{v_o}{v_w} \right) \right\}}{[\text{I}^-]_w + [\text{Hg}^{2+}]_w \cdot \left\{ [\text{I}^-]_w \cdot K_1 + 2[\text{I}^-]_w^2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot \left( 1 + \lambda \cdot \frac{v_o}{v_w} \right) \right\}} \quad (6)$$

Außerdem läßt sich ein Verhältnis  $\alpha$  berechnen gemäß:

$$\alpha = \frac{\text{Hg}_o}{\text{Hg}_w} = \frac{\lambda \cdot [\text{I}^-]_w^2 \cdot K_1 \cdot K_2}{1 + [\text{I}^-]_w \cdot K_1 + [\text{I}^-]_w^2 \cdot K_1 \cdot K_2} \cdot \frac{v_o}{v_w} \quad (7)$$

Kombination der Gleichungen (4), (6) und (7) gibt, nach Umarbeitung:

$$\text{Hg}_w = \frac{f}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot \text{I}_t \quad (8)$$

Die Gleichung (8) gibt den Zusammenhang zwischen  $\text{Hg}_w$  und den Umsetzungsgrad  $f$ . Mit dieser Gleichung läßt sich die Titrationskurve einer extraktiven radiochemischen Titration berechnen, wenn  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $v_w$ ,  $v_o$  und  $\lambda$  bekannt sind. Nach Marcus<sup>1,2</sup> ist  $K_1 = 10^{12,87}$ ,  $K_2 = 10^{10,95}$  und  $\lambda = 58,9$  für Toluol.

#### Die Titrationskurve

*Vor dem Äquivalenzpunkt.* Wenn  $1 + [\text{I}^-]_w \cdot K_1 < 10^{-2} \cdot [\text{I}^-]_w^2 \cdot K_1 \cdot K_2$  dann vereinfacht sich die Gleichung (7) zu:

$$\alpha = \lambda \cdot \frac{v_o}{v_w} \quad (9)$$

Diese Voraussetzung z.B. gültig wenn  $\text{I}_t > 10^{-9}$  und  $f < 0,90$  und deshalb in unserem Fall gestattet. In diesen Fällen läßt sich  $\text{Hg}_w$  berechnen nach:

$$\text{Hg}_w = \frac{f}{2 \cdot \left( 1 + \lambda \cdot \frac{v_o}{v_w} \right)} \cdot \text{I}_t \quad (10)$$

*Nach dem Äquivalenzpunkt.* Wenn  $[\text{I}^-]_w < 10^{-2} \cdot \text{I}_t$  dann vereinfacht sich die Gleichung (6) zu:

$$f = \frac{2 \cdot \left\{ 1 + [\text{I}^-]_w \cdot K_1 + [\text{I}^-]_w^2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot \left( 1 + \lambda \cdot \frac{v_o}{v_w} \right) \right\}}{[\text{I}^-]_w \cdot K_1 + 2 \cdot [\text{I}^-]_w^2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot \left( 1 + \lambda \cdot \frac{v_o}{v_w} \right)} \quad (11)$$

Mit Hilfe der Gleichung (11) läßt sich für jeden Wert von  $[I^-]_w$  der Umsetzungsgrad  $f$  berechnen. Außerdem ist für jeden Wert von  $[I^-]_w$  das Verhältnis  $\alpha$  zu berechnen mit der Gleichung (7). Ausfüllen dieser Werte in der Gleichung (8), zusammen mit dem Wert von  $I_t$ , gibt den Wert von  $Hg_w$ .

Die Resultate einer Berechnung findet man in Abb. 1 für die Fälle  $v_0 = v_w = 2$  ml und  $v_0 = 10$  ml und  $v_w = 2$  ml. Aus Abb. 1 geht hervor das man eine extractive radiochemische Jodidbestimmung am besten mit  $v_w \leq 0,2 v_0$  ausführt, denn nur dann wird die Titrationskurve nach dem Äquivalenzpunkt annähernd eine Gerade. In Verhältnis zu  $v_w$  darf  $v_0$  aber nicht zu groß werden, weil man mit einer größeren organischen Phase eine größere Möglichkeit Störungen zu introduzieren hat. Unseren Ergebnisse nach ist die Titration mit  $v_0 = 10$  ml und  $v_w = 2$  ml gut durchzuführen.

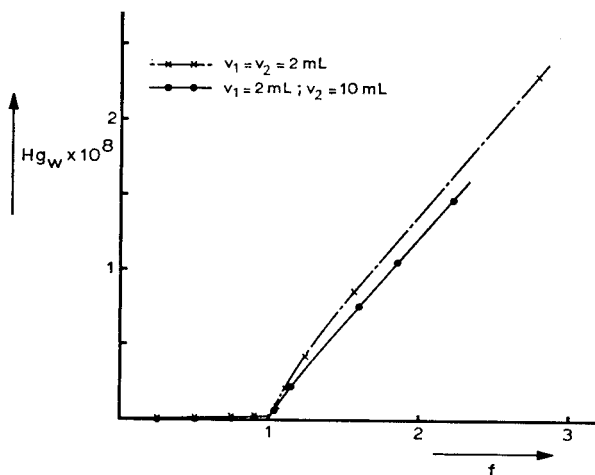


ABB. 1.—Theoretische Titrationskurven für die radiochemischen Jodidtitration.

#### Apparatur

Baird Atomic Einkanal Spektrometer, Philips Szintillationszähler PW 4111 mit Bohrlochkristall. Titriergefäß gemäß Abb. 2. Ströhlein Mikrobürette, 0,6 ml. Die Titriergefäße wurden mit einer 5% Fluorwasserstoffsäure-30% konz. Salpetersäure-3% T-Pol-Lösung in Wasser gereinigt.

#### Reagenzien

*Hg(II)-Lösung.* Quecksilber *p.a.* wurde in sehr wenig konz. Salpetersäure gelöst und mit 0,01M Perchlorsäure bis auf  $5 \cdot 10^{-5}M$  verdünnt.

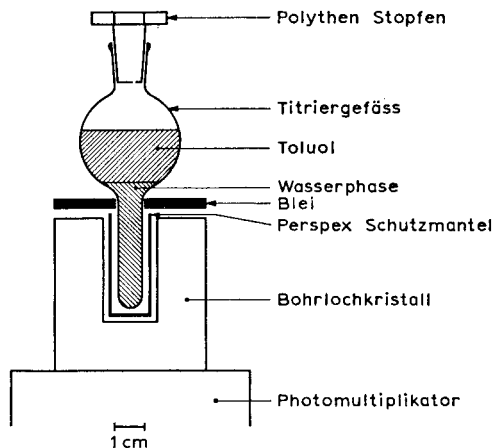


ABB. 2.—Titriergefäß.

**Jodid-Lösungen.** Kaliumjodid *p.a.*, wurde in Wasser gelöst und bis auf  $5,00 \cdot 10^{-6}$ ,  $5,00 \cdot 10^{-7}$  und  $5,00 \cdot 10^{-8} M$  verdünnt.

**Mit  $^{203}\text{Hg}$  markierten  $\text{Hg(II)}$ -Lösungen.** Quecksilber(II)nitrat oder Quecksilber(II)chlorid mit  $^{203}\text{Hg}$ , N.V. Philips-Duphar (Lösungen 1-4) oder New England Nuclear (Lösung 5), spezifische Aktivität 1-1,7 mCi/mg, wurde mit der inaktiven  $\text{Hg(II)}$ -Lösung bis auf  $2,88 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,50 \cdot 10^{-6}$  und  $1,50 \cdot 10^{-7} M$  versetzt. Die Konzentrationen der  $2,88 \cdot 10^{-5}$  und der  $1,50 \cdot 10^{-6} M$  Lösungen wurden spektralphotometrisch bestimmt.<sup>3</sup> Die  $1,50 \cdot 10^{-7} M$  Lösung wurde aus der  $1,50 \cdot 10^{-6} M$  Lösung hergestellt indem man diese 1:10 mit 0,01M Perchlorsäure verdünnte.

**Toluol *p.a.***, gereinigt wie schon beschrieben.<sup>3</sup>

#### Ausführung

Eine Jodidprobe, die 0,01M in Perchlorsäure ist und 12-2000 ng Jodid enthält, wird in das Titriergefäß gegeben und das Volumen wird mit 0,01M Perchlorsäure auf 2 ml gebracht. Man gibt 10 ml Toluol zu und mißt die Aktivität der Wasserphase. Man gibt geeignete Mengen der markierten  $\text{Hg(II)}$ -Lösung zu, schüttelt 1-2 Min nach jeder Zugabe, läßt die Phasen absetzen und bestimmt anschließend die Aktivität der Wasserphase nach jeder Zugabe. Bei der Messung wird ein Bleischicht zwischen das Bohrlochkristall und den oberen Teil des Titriergefäßes gebracht, damit die Aktivitätsmessung nicht wesentlich von der Aktivität der Toluolphase beeinflusst wird (Siehe Abb. 2.). Die Resultate der Aktivitätsmessungen werden graphisch verarbeitet und daraus wird der Äquivalenzpunkt ermittelt (Siehe Abb. 3.).

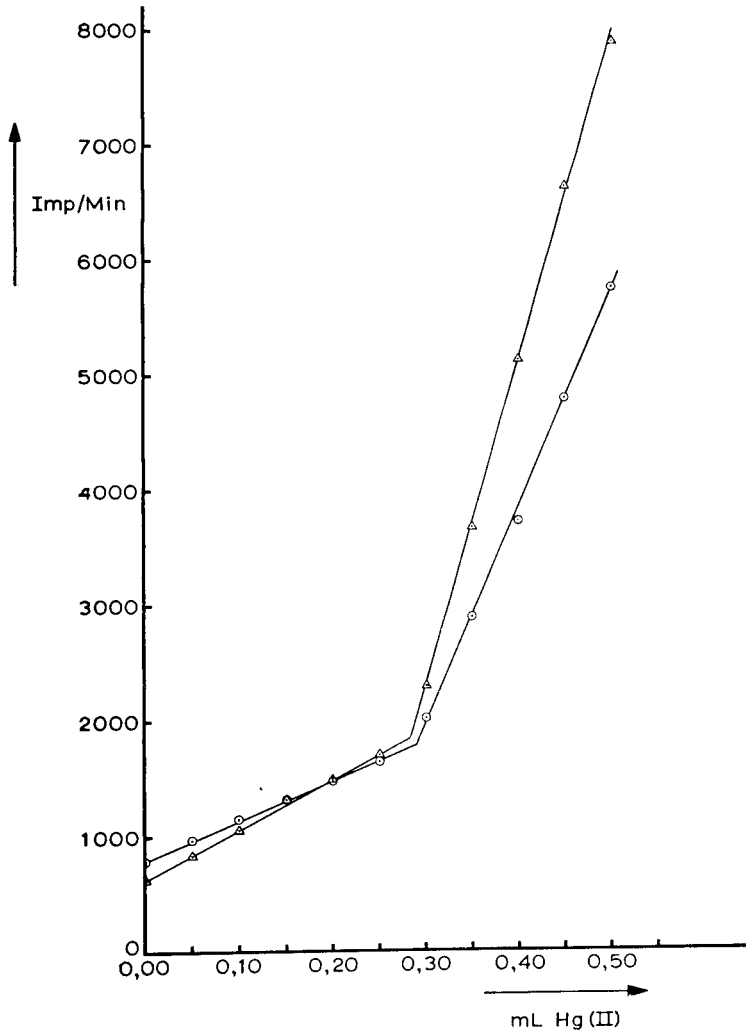


ABB. 3.—Experimentelle Titrationskurven der radiochemischen Jodidtitration.

### Resultate

Die Resultate einer Eichlinie im Bereich von 12–2000 ng Jodid findet man in Tabelle I. Die Daten sind Mittelwerte aus 3–6 Bestimmungen mit der markierten Hg(II)-Lösung 5.

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, ist das Verhältnis mMol Hg(II) zu mMol Jodid etwas über 0,5. Das heißt daß der Hg(II)-Verbrauch etwas größer ist als für die Jodidtitration theoretisch zu erwarten ist. Dies geht auch aus den Daten der Tabelle II hervor. In Tabelle II sind die Resultate und die Standardabweichungen der radiochemischen Jodidbestimmungen mit den Hg(II)-Lösungen 1 bis 5 gegeben. Es zeigt sich aus der Tabelle daß der Hg(II)-Mehrvverbrauch abhängig ist von der verwendeten  $^{203}\text{Hg}$ -Lösung und sogar von der verwendeten Verdünnung.

### Störungen

Es wurden mehrere Ionen auf ihre Störenden Wirkung untersucht. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengefaßt worden. Oft wurde Hydrazinsulfat zugegeben weil dies stabilisierend wirkt.

TABELLE I.—EXPERIMENTELLE DATEN DER JODIDBESTIMMUNG IM BEREICH VON 12–2000 ng JODID

Jodid, ng	12,7	31,8	63,5	95,3	127,0	190,5	635	1270	1905
Hg(II), nMol	0,055	0,155	0,293	0,432	0,552	0,846	2,710	5,330	8,040

TABELLE II.—RESULTATE DER RADIOCHEMISCHEN JODIDBESTIMMUNG IN ABHÄNGIGKEIT DER  $^{203}\text{Hg}$ -LÖSUNG UND DER VERDÜNNUNG

Jodid, nMol	Hg(II), nMol	$^{203}\text{Hg}$ -Lösung	Standardabweichung, %	Zahl der Bestimmungen
1,00	0,581	1	3,7	9
	0,523	2	1,6	16
	0,601	3	4,5	24
	0,578	4	5,2	34
10,00	5,330	5	0,3	3
1,00	0,552	5	0,7	3
0,100	0,0548	5	3,6	15
1,00	0,500	5*	0,7	8

\* Neue Verdünnung hergestellt.

TABELLE III.—STÖRUNGEN BEI DER RADIOCHEMISCHEN JODIDBESTIMMUNG

Ion	Jodid, ng	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , $\mu\text{Mol}$	NTA, $\mu\text{Mol}$	Resultat
100 $\mu\text{g}$ $\text{Cu}^{2+}$	127			keine Störung
100 $\mu\text{g}$ $\text{Pb}^{2+}$	127			keine Störung
100 $\mu\text{g}$ $\text{Co}^{2+}$	127	80		keine Störung
40 $\mu\text{g}$ $\text{Cd}^{2+}$	127	80	1	keine Störung
40 $\mu\text{g}$ $\text{Mn}^{2+}$	127			keine Störung
40 $\mu\text{g}$ $\text{Zn}^{2+}$	127	80	1	keine Störung
40 $\mu\text{g}$ $\text{Cr}^{3+}$	127	80	1	keine Störung
40 $\mu\text{g}$ $\text{Ni}^{2+}$	127			Störung, Resultat 8% zu wenig
100 $\mu\text{g}$ $\text{Fe}^{3+}$	127			Störung, Resultat 10% zu wenig
100 $\mu\text{g}$ $\text{Fe}^{3+}$	127	80		keine Störung
100 $\mu\text{g}$ $\text{Fe}^{3+}$	127	80	1	keine Störung
100 ng $\text{Ag}^+$	127			kein Äquivalenzpunkt
2 mg $\text{F}^-$	127			keine Störung
1 mg $\text{Cl}^-$	127	80		Störung, Resultat 7% zu viel
100 ng $\text{Br}^-$	127	80		keine Störung
1 $\mu\text{g}$ $\text{CN}^-$	127	80		Störung, Resultat 40% zu wenig
1 $\mu\text{g}$ $\text{CNS}^-$	127	80		Störung, Resultat 11% zu viel

Als Störungsgrenze wurde immer die Standardabweichung der verwendeten Hg(II)-Lösung genommen (Siehe Tabelle II).

Man muß dann aber unbedingt in 0,01M Perchlorsäure arbeiten damit das Quecksilber(II) nicht reduziert wird. Außerdem wurde oft ein Komplexbildner, Nitrilotriessigsäure (NTA), zugegeben um das störende Kation zu maskieren. NTA wurde verwendet weil das NTA-Hg(II)-Komplex nicht genügend stark ist um die Reaktion des Quecksilbers(II) mit Jodid zu beeinflussen.

Wir danken Herrn J. A. de Roo für die Durchführung eines Teiles der Experimente.

*Analytisch Chemisch Laboratorium  
der Rijksuniversiteit*

*Utrecht, Croesestraat 77A  
Niederlande*

B. A. H. G. JÜTTE  
J. AGTERDENBOS

P. A. ELBERSE

**Zusammenfassung**—Es wird die Theorie und die Praxis einer einfachen extraktiven radiochemischen Bestimmungsmethode für 12–2000 ng Jodid beschrieben. Das Jodid wird mit einer mit  $^{203}\text{Hg}$  markierter Hg(II)-Lösung titriert. Eine Jodidbestimmung nimmt etwa 45 Minuten. In Abhängigkeit der verwendeten  $^{203}\text{Hg}$ -Lösung ist die Standardabweichung 1,5–5%.

**Summary**—Theory and practice are described for a simple radiochemical determination of 12–2000 ng of iodide, based on the extraction of  $\text{HgI}_2$ . The iodide is titrated with Hg(II), labelled with  $^{203}\text{Hg}$ . A determination takes about 45 min. The relative standard deviation is 1.5–5%, depending on the  $^{203}\text{Hg}$  solution.

**Résumé**—On donne la théorie et la pratique d'une détermination radiochimique simple de 12–2000 ng d'iode, basée sur l'extraction de  $\text{HgI}_2$ . On titre l'iode avec Hg(II) marqué au  $^{203}\text{Hg}$ . Un dosage nécessite environ 45 mn. L'écart type est de 1,5–5 %, dépendant de la solution de  $^{203}\text{Hg}$ .

#### LITERATUR

1. Y. Marcus, *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 599.
2. *Idem, ibid.*, 1957, **11**, 329.
3. J. Agterdenbos, B. A. H. G. Jütte und P. A. Elberse, *Talanta*, 1970, **17**.

*Talanta*, 1970, Vol. 17, pp. 1135 to 1140. Pergamon Press. Printed in Northern Ireland

### Spectrotitration of ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid (EHDP<sup>TM</sup>) with thorium diaminocyclohexanetetra-acetate

(Received 13 March 1970. Accepted 14 May 1970)

A METHOD was needed for determining EHDP at the 50- $\mu\text{g}$  level. Přibil's procedure using EHDP to titrate approximately 1–100 mg quantities of thorium<sup>1</sup> was therefore applied in reverse. The sensitivity is greatly increased by spectrophotometric determination of the end-point.<sup>2</sup>

When approximately 0.01M Th-DCTA (DCTA = diaminocyclohexanetetra-acetate) was used to titrate milligram quantities of EHDP, a visual end-point was readily discernible when Xylenol Orange was used as indicator, but was indistinct when the titrant was diluted to 0.001M. The titration blank with the dilute titrant becomes significant, but can be made negligible by buffering at a pH of 6.5 rather than 5.0–5.5 as used<sup>1</sup> in the titration of thorium. The colour change associated with the formation of the ternary species  $\text{Th}_2(\text{DCTA})_2(\text{XO})_2$  is apparently due to the loss of a proton by the triprotonated species of Xylenol Orange (XO) indicator. Triprotonated XO has a  $\text{pK}_a$  of 6.4 and a proton is more easily displaced when the titration is run at the higher pH.

In systems where materials are present which interfere with the Th-DCTA titration (especially orthophosphate), the EHDP can be isolated by adsorption on calcium hydroxyapatite, and removed for the titration; some EHDP is lost owing to incomplete adsorption but the results can be corrected for the loss, by addition of  $^{14}\text{C}$ -labelled EHDP before the separation and radioassay after it.

## EXPERIMENTAL

*Reagents*

*Thorium nitrate solution, 0.05M, in 0.1M nitric acid.*

*DCTA, 0.05M.* Dissolve 17.3 g of the free acid in approximately 150 ml of 1M sodium hydroxide, heat slightly, cool, and dilute to 1 litre with distilled water.

*EHDP, 0.1% (1000 ppm).* Dissolve 1.000 g of EHDP acid monohydrate in approximately 100 ml of 0.1M sodium hydroxide and dilute to 1 litre with distilled water.

*Calcium hydroxyapatite.*

*Xylenol Orange indicator, 0.5%.*

*Stock Th-DCTA titrant, approximately 0.0125M.* Add two drops of XO indicator to 250 ml of 0.05M thorium nitrate and titrate from red-violet to yellow with 0.05M DCTA at pH 2.5-3.5. Add a 5-10% excess of DCTA. Adjust the pH to 5.50 with 20% hexamine buffer solution and dilute to 1 litre with distilled water. Other concentrations of titrant are prepared by appropriate dilution with distilled water. The titrant can be standardized with a known EHDP solution. However, if sample matrix effects need to be considered it is better to use a standard addition technique for calibration.

*Strong acid cation-exchange resin (Dowex 50W-X8, 50-100 mesh).*

*EHDP labelled with  $^{14}\text{C}$ .*

*Hexamethylenetetramine buffer, 20%.*

*Apparatus*

A Beckman Model B Spectrophotometer, a Sargent SR strip chart recorder, and a Sargent constant rate burette were assembled to provide an automatic spectrophotometric titration apparatus. The limiting time factor of the apparatus is the maximum addition rate of 1 ml/min attainable with the automatic burette, but this is a proper addition rate for the Th-DCTA titration since the reaction is not instantaneous.

The recorder is used as a current measuring device. The phototube in the spectrophotometer is placed in series with the recorder as shown in Fig. 1. A "bucking current" is provided by inserting a

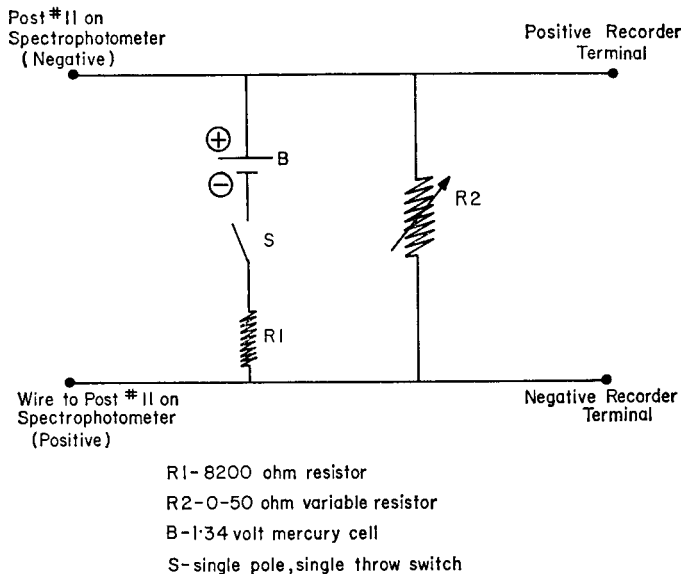


FIG. 1.—Schematic diagram for automated spectrotitration

mercury cell and a resistor in the circuit in opposition to the phototube. The net current flow is then essentially zero. This permits a relatively large phototube output to be used on a sensitive recorder. Therefore, the change in phototube output associated with fairly small changes in % transmittance during spectrotitrations, causes a significant recorder response. By adjustment of the setting of the variable resistor R2, a full-scale recorder response can be obtained for any reasonable change in % transmittance. Subtle colour changes can then be accurately detected.



### Procedure

**Titration.** Transfer a sample containing 100–150  $\mu\text{g}$  of EHDP\* into a 150-ml beaker and dilute it to approximately 100 ml with distilled water. Add 8 drops (approximately 500  $\mu\text{l}$ ) of Xylenol Orange indicator and 2 ml of hexamine solution and adjust the pH to  $6.50 \pm 0.10$  with hexamine or 0.1M hydrochloric acid. Titrate automatically with 0.001M Th-DCTA, with the spectrophotometer set at 575 nm and adjusted so that a change from 100 to 75 in % transmittance gives a full-scale recorder deflection. Graduate the X-axis of the recorder chart paper in ml of titrant added. Determine the end-point of the titration from the point of intersection of two straight lines drawn as shown in Fig. 2. Estimate the end-point to the nearest 0.01 ml.

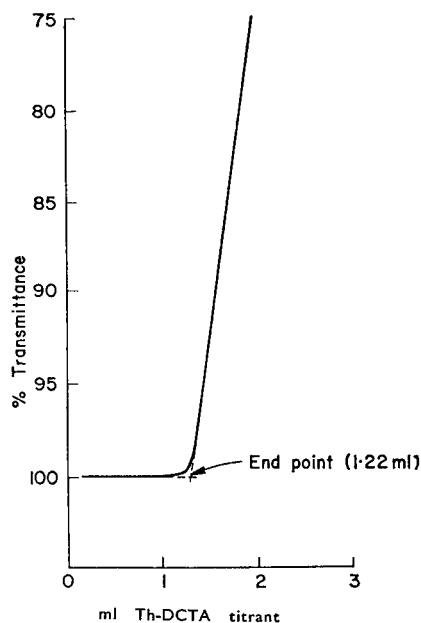


FIG. 2.—Typical curve obtained for Th-DCTA titration of EHDP

**Hydroxyapatite adsorption.** Add a known amount of high specific activity  $^{14}\text{C}$ -labelled EHDP (approximately 0.08  $\mu\text{Ci}$  in 25  $\mu\text{g}$ ) to a sample estimated to contain 0.5–1.5 mg of EHDP and stir for 1 hr. Adjust the pH to 7.3 with sodium hydroxide or hydrochloric acid. Add 100 mg of calcium hydroxyapatite to the sample and stir for 1 hr. Filter off the calcium hydroxyapatite and then slurry it with 6 ml of washed Dowex 50W-X8 cation-exchange resin (settled volume) and 15 ml of distilled water, and heat on a steam-bath for 5 min. Remove the resin by passing the slurry through a  $100 \times 10$  mm column containing 3 ml more resin. Titrate aliquots of the filtrate and radioassay others by conventional liquid scintillation techniques.

TABLE I.—Th-DCTA TITRATION OF EHDP IN DISTILLED WATER

EHDP		Th-DCTA, ml	Molarity of titrant	Av. titration, ml	Std. devn., ml	Relative std. devn., %
$\mu\text{g}$	$\mu\text{equiv}$					
22.4	0.2	0.82, 1.04, 0.94, 1.01, 1.04	0.00020	0.97	0.09 <sub>8</sub>	9.6
44.8	0.4	2.02, 1.96, 1.96, 2.07, 2.08	0.00020	2.02	0.05 <sub>9</sub>	2.9
112	1.0	0.76, 0.78, 0.80, 0.82, 0.82	0.00134	0.80	0.02 <sub>6</sub>	3.3
224	2.0	1.55, 1.51, 1.57, 1.61, 1.54	0.00134	1.56	0.03 <sub>7</sub>	2.4
1122	10	0.71, 0.75, 0.70, 0.75, 0.76	0.0134	0.73	0.02 <sub>7</sub>	3.7
2244	20	1.54, 1.53, 1.54, 1.54, 1.52	0.0134	1.53	0.00 <sub>9</sub>	0.6

\* The ideal amount when 0.001M titrant is used. Other concentrations of titrant (0.01 and 0.0002M) have been used, and the sample handling is exactly the same as outlined above.



When EHDP-<sup>14</sup>C is added to a sample containing an unknown amount of untagged EHDP, the two species of EHDP equilibrate. The amount of EHDP lost during the adsorption (used to isolate EHDP from an interfering sample matrix) can be determined by a radioassay on an aliquot of the final solution and the titration results corrected for the loss and for the labelled EHDP added.

### RESULTS AND DISCUSSION

Typical results for approximately 20–2000  $\mu\text{g}$  of EHDP in distilled water are shown in Table I. The effect of 0.1–0.5M concentrations of sodium chloride, perchlorate, sulphate and nitrate on the titration of 1 and 2  $\mu\text{equiv}$  of EHDP is shown in Table II. The results are generally high and biases are quite significant in some instances. In addition to the effect on the stoichiometry of the reaction between Th-DCTA and EHDP, sufficient quantities of some salts apparently affect the acid-base equilibrium of the Xylenol Orange.

The effect of orthophosphate is much more severe. An orthophosphate concentration of only 0.002–0.003M alters the end-point at the 1–2  $\mu\text{equiv}$  level of EHDP.

TABLE III.—Th-DCTA TITRATION OF EHDP AFTER ISOLATION BY HYDROXYAPATITE ADSORPTION (0.00134M TITRANT)

Sample	Recovery of EHDP- <sup>14</sup> C on hydroxyapatite, %	EHDP by titration (100 ml samples), $\mu\text{g}$	EHDP, $\mu\text{g}/\text{ml}$	
			Added	Found*
1	53	306	6.0	5.8
2	51	278	6.0	5.5
3	48	299	6.0	6.2
4	48	269	6.0	5.6
5	45	248	6.0	5.5
6	48	274	6.0	5.7

\* Corrected for losses of EHDP during adsorption treatment.

Six 100-ml samples of a solution containing 6  $\mu\text{g}$  of EHDP per ml and in addition, 0.5M concentrations of sodium chloride, perchlorate, sulphate and nitrate, and a 0.1M concentration of sodium phosphate were analysed by Th-DCTA titration after isolating the EHDP by adsorption on hydroxyapatite. The results obtained are shown in Table III. The standard deviation is 0.26  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . (The low adsorption recoveries are due to the high salt concentration, since recoveries of 90–100% were obtained in distilled water.)

*Miami Valley Laboratories  
Procter and Gamble Co.  
Cincinnati, Ohio 45239, U.S.A.*

S. J. LIGGETT

*Winton Hill Technical Center  
Procter and Gamble Co.  
Cincinnati, Ohio 45224, U.S.A.*

R. A. LIBBY

**Summary**—An automatic spectrotitration procedure for EHDP has been developed. It is applicable to samples containing 50  $\mu\text{g}$  or more of EHDP, with a relative standard deviation of 3% if no interfering materials are present. The sensitivity can be extended down to about 5  $\mu\text{g}$ , but titration blanks become significant and the standard deviation increases markedly. Thorium diaminocyclohexanetetra-acetate (Th-DCTA) is used as the titrant, to give a ternary species (Th-DCTA)<sub>2</sub>-EHDP. The end-point in the spectrotitration is due to deprotonation of Xylenol Orange indicator when it is incorporated into a weaker ternary species after all the EHDP has reacted. Salts such as NaCl, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaNO<sub>3</sub> interfere if present at concentrations of 0.1–0.5M. The method is much more sensitive to orthophosphate, but this interference can be averted by isolating the EHDP before titration by selectively adsorbing the phosphonate on calcium hydroxyapatite.

**Zusammenfassung**—Ein automatisches Spektrotitrations-Analysenverfahren für EHDP wurde entwickelt. Es läßt sich auf Proben anwenden, die 50  $\mu\text{g}$  oder mehr EHDP enthalten; die Standardabweichung beträgt 3%, wenn keine störenden Stoffe zugegen sind. Die Empfindlichkeit kann auch auf etwa 5  $\mu\text{g}$  herabgedrückt werden, aber die Blindwerte fallen dann ins Gewicht und die Standardabweichung steigt wesentlich an. Als Titrant wird Thoriumdiaminocyclohexantetraacetat (Th-DCTA) verwendet; es bildet sich eine ternäre Spezies (Th-DCTA)<sub>2</sub>EHDP. Der Endpunkt der Spektrotitration wird durch die Deprotonierung des Xylenolorange-Indikators angezeigt, wenn er nach Verbrauch von aller EHDP in die schwächer saure ternäre Spezies eingebaut wird. Salze wie NaCl, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaNO<sub>3</sub> stören in Konzentrationen von 0,1–0,5*M*. Gegen Orthophosphat ist das Verfahren empfindlicher; diese Störung kann jedoch vermieden werden, wenn man vor der Titration die EHDP isoliert, indem das Phosphat an Calciumhydroxylapatit adsorbiert wird.

**Résumé**—On a élaboré une technique de spectrotitrage automatique pour EHDP. Elle est applicable à des échantillons contenant 50  $\mu\text{g}$  ou plus d'EHDP avec un écart type relatif de 3%, si des substances gênantes ne sont pas présentes. On peut étendre la sensibilité jusqu'à environ 5  $\mu\text{g}$ , mais les témoins de titrage deviennent importants et l'écart type croît de manière marquée. On utilise comme agent de titrage le diaminocyclohexanetétracétate de thorium (Th-DCTA) qui donne un espèce ternaire (Th-DCTA)<sub>2</sub>EHDP. Le point de fin de dosage dans le spectrotitrage est dû à une déprotonation de l'indicateur Orangé Xylénol lorsqu'il est incorporé dans une espèce ternaire plus faible après que tout l'EHDP ait réagi. Des sels tels que NaCl, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaNO<sub>3</sub> gênent s'ils sont présents à des concentrations de 0, 1–0, 5*M*. La méthode est beaucoup plus sensible à l'orthophosphate, mais cette interférence peut être évitée en isolant l'EHDP avant titrage en adsorbant sélectivement le phosphonate sur l'hydroxyapatite de calcium.

#### REFERENCES

1. R. Přibil and V. Veselý, *Talanta*, 1967, **14**, 591.
2. H. W. Wharton and L. R. Chapman, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1679.

## PAPERS RECEIVED

---

- Spectrophotometric determination of cyanide with organic disulphides:** RAY E. HUMPHREY and WILLIE HINZE. (10 July 1970)
- Kaliumbestimmung in Silikatgläsern durch thermometrische Konzentrationsanalyse:** KLAUS DOERING. (10 August 1970)
- Consolidated automated determination of silicon in iron ores, sinters, slags, or iron and steel:** O. P. BHARGAVA, GEORGE F. PITT and W. GRANT HINES. (21 August 1970)
- Potentiometric titration of cyanide and chloride with the silver specific-ion electrode as an indicator:** FRANK J. CONRAD. (24 August 1970)
- Stability of gold solutions:** A. CHOW. (31 August 1970)
- The crystal and molecular structure of zinc dithizonate:** KUMAR S. MATH and HENRY FREISER. (31 August 1970)
- Zum Konvergenzbereich der iterativen Ermittlung sukzessiver Protonierungskonstanten und zu deren relativer Reihenfolge:** D. WAGLER and E. HOYER. (31 August 1970)
- Sexivalent metal chelates of quinalizarin:** SUNITA RANI and SAMIR K. BANERJI. (1 September, 1970)
- Computer calculation of equilibrium constants by using program SCOGS: A correction:** I. G. SAYCE. (1 September 1970)
- Liquid-liquid extraction of lead(II) with tributyl phosphate:** A. A. YADAV and S. M. KHOPKAR. (2 September 1970)
- Analytical and experimental aspects of molecular-sieve chromatography:** D. M. W. ANDERSON, I. C. M. DEA and A. HENDRIE. (2 September 1970)
- Coulometric microdetermination of water:** RONALD KARLSSON and K. J. KARRMAN. (3 September 1970)
- Improved method for the determination of fluorine in fluorspar:** M. R. VARMA and K. K. MUNJAL. (3 September 1970)
- Radio-controlled automatic apparatus for analytical measurements:** ATHOS BELLOMO. (3 September 1970)
- Stabilities of some complexes of *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine in 1:1 v/v water-dioxan medium:** M. R. SENGUPTA, H. R. DAS and S. C. SHOME. (7 September 1970)
- Spectrophotometric study and analytical application of rare earth tiron complexes—II. Determination of europium:** TOMITSUGU TAKETATSU and TAEKO YAMAUCHI. (7 September 1970)
- Use of Solochrome Cyanine R as indicator in the chelatometric determination of thorium(IV) and uranium(VI)—I. Determination of thorium(IV) and uranium(VI) in the presence of each other:** S. N. TRIPATHI and O. C. SAXENA. (8 September 1970)
- Iodine cyanide as volumetric oxidizing agent—I:** RAM CHAND PAUL, NARESH CHANDER SHARMA, RAJ KUMAR CHAUHAN and RAM PARKASH. (9 September 1970)
- Spectrographic determination of the rare earths in high-purity graphite:** B. ZMBOVA. (10 September 1970)
- Separation of oxidation states of metal ions by thin-layer chromatography and their determination by ring colorimetry:** K. N. JOHRI and HARISH C. MEHRA. (14 September 1970)
- Determination of methylmercuric ions by photometric titration with dithizone:** FOLKE INGMAN. (18 September 1970)
- A computer-assisted study of the complexation of quinizarin-2-sulphonic acid with iron(III):** J. A. THOMSON and G. F. ATKINSON. (22 September 1970)

## PUBLICATIONS RECEIVED

---

**Selected Readings in Chromatography:** Ed. R. G. MAGEE. Pergamon, Oxford, 1970. Pp. 129. Hard cover 35s (\$5.50); Flexi-cover 25s (\$4.00).

One of a series aimed at the undergraduate market, this book contains reprints of six important papers in the field of chromatography, linked by a brief but useful editorial commentary. One of Tswett's early papers is included, left in the original German and accompanied by a useful vocabulary in footnotes. The other papers deal with Theory of liquid-liquid chromatography, Thin-layer chromatography, Electrophoresis, Ion-exchange (of elements 99 and 100), and Gas-liquid chromatography. Students will find this book interesting and instructive.

**Magnetic Neutron Diffraction:** YU. A. IZYUMOV and R. P. OZEROV. Plenum Press, New York, 1970. Pp. xviii + 598. £17. 10s; \$37.50; DM 150.00.

This is a comprehensive treatise on the magnetic structure of crystals as revealed by the technique of neutron diffraction. There is a rigorous theoretical treatment of the interaction between slow neutrons and unpaired electrons in lattices and this is followed by a detailed experimental account of the applications of the technique. These include the determination of the structure of crystals of the rare earth oxides, the electronic states of magnetic atoms in metals and their compounds and investigations of the ferromagnetism of crystals containing trace impurities. The book would be suitable for graduate students of physics and physical chemistry and for research workers interested in the magnetic properties of matter.

**Carotenoids other than Vitamin A—2nd International Symposium:** IUPAC Division of Organic Chemistry. Butterworths, London, 1970. Pp. v + 189. 68s.

**Proceedings of the III. Analytical Chemical Conference, Budapest 1970, 2 Vols.,** ed. I. BUZÁS. Akadémiai Kiadó, Budapest 1970. Pp. 318 and 459. £9.

These two volumes contain the English texts of the papers presented at the recent International Conference in Budapest (the plenary lectures will be published separately). The authors, editor and publishers are to be congratulated on the co-operation they displayed in getting the proceedings out so promptly.

**Progress in Nuclear Energy, Series IX Analytical Chemistry, Vol. 10:** ed. D. C. STEWART and H. A. ELION. Pergamon, Oxford, 1970. Pp. viii + 474. £10.

The tenth volume neatly epitomizes the series. It is devoted entirely to remote analysis, by which is meant the safe analysis of highly radioactive materials. Apart from the specific appeal to analysts with atomic energy interests it has considerable appeal to all who respond to the challenge of analysis. The individual articles which make up the book are readable and well illustrated. They deal with all aspects of remote control work from glove-boxes to hot cells with mechanical manipulators. Virtually every analytical technique is discussed and conventional users of a particular one will be interested in the problems of adapting it to hot-cell applications and in the criteria employed for evaluation of it. The work concludes with an article on the effect of radiation on reagents. This volume maintains the high standard of the series; one can only carp at the price which puts this volume beyond private ownership and the budget of most University libraries.

**An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds, Vol. 1:** ed. F. SCHEINMANN. Pergamon, Oxford, 1970. Pp. ix + 201. 45/- (Flexicover, 30/-).

This is a first volume of a series dealing with physical methods of determining the structure of organic compounds and is based on lectures delivered at summer schools held in the University of Salford. It describes the techniques of nuclear magnetic resonance and infrared spectrophotometry. For each technique there is a theoretical introduction followed by sections outlining the application of the technique to structural analysis, and a collection of problems and answers. There are included correlation tables which will be of value not only to the novice but also to the practising spectroscopist.

## SUMMARIES FOR CARD INDEXES

**Present-day theory and practice of the analytical chemistry of non-aqueous solutions:** A. P. KRESHKOV, *Talanta*, 1970, 17, 1029. (D.I. Mendeleev Moscow Institute of Chemical Technology, U.S.S.R.)

**Summary**—The important factors which affect the use of non-aqueous solvents in analysis are critically discussed and guiding principles are established.

**Niederschlagsbildung—I. Korngrösseverteilung der in einem Schnellmischapparat erhaltenen Bariumsulfatniederschläge:** CANDIN LITEANU und HARALD LINGNER, *Talanta*, 1970, 17, 1045. (Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität von Cluj, Rumänien.)

**Summary**—A rapid mixing device and a sedimentation balance for studying precipitation reactions are described. With the aid of these, the precipitation of barium sulphate under carefully controlled conditions has been studied, and the distribution of particle sizes is shown by graphical and statistical methods to conform to a Gaussian distribution, with good reproducibility of particle size.

**Niederschlagsbildung—II. Einfluß einiger Faktoren auf die Korngrösseverteilung bei Bariumsulfatniederschlägen:** CANDIN LITEANU und HARALD LINGNER, *Talanta*, 1970, 17, 1053. (Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität von Cluj, Rumänien.)

**Summary**—By using a special rapid-mixing device which enables precipitation reactions to be carried out under reproducible conditions, thus giving reproducible particle-size distributions, the effect of several variables on the precipitation of barium sulphate has been studied. Particle-size was shown to increase with age and manner of preparation of the barium chloride solution, and to be affected by the presence of already existing precipitate.

НАСТОЯЩАЯ ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ:

A. P. KRESHKOV, *Talanta*, 1970, 17, 1029.

**Резюме**—Критически обсуждены важные факторы влияющие на использование неводных растворителей в анализе и определены ведущие принципы.

ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ—I. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ВЕЛИЧИНЫ ЧАСТИЦ ОСАДКОВ СУЛЬФАТА  
БАРИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИБОРОМ ДЛЯ  
БЫСТРОГО СМЕШЕНИЯ:

CANDIN LITEANU and HARALD LINGNER, *Talanta*, 1970, 17, 1045.

**Резюме**—Описаны прибор для быстрого смешения и весы для осаждения для изучения реакций осаждения. При помощи этих приборов изучено осаждение сульфата бария в тщательно контролируемых условиях. Показано графическими и статистическими методами что распределение величины частиц соответствует распределению Гаусса с хорошей воспроизводимостью величины частиц.

ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ—II. ВЛИЯНИЕ  
НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ВЕЛИЧИНЫ ЧАСТИЦ ОСАДКОВ СУЛЬФАТА  
БАРИЯ:

CANDIN LITEANU and HARALD LINGNER, *Talanta*, 1970, 17, 1053.

**Резюме**—Изучено влияние некоторых факторов на осаждение сульфата бария, с использованием специального прибора для быстрого смешения дающего возможность провести реакции осаждения в воспроизводимых условиях, для получения воспроизводимого распределения величины частиц. Показано что величина частиц увеличивается с временем и началом приготовления раствора хлорида бария; она также обусловлена присутствием уже существующего осадка.



**A fully automatic apparatus for stripping voltammetry. Application to the determination of triphenyltin compounds:** M. D. BOOTH, M. J. D. BRAND and B. FLEET, *Talanta*, 1970, 17, 1059. (Department of Chemistry, Imperial College, London S.W.7, U.K.)

**Summary**—An apparatus for automatic stripping voltammetry is described. The polarograph unit (sweep generator, potentiostat, and current read-out) is constructed from operational amplifier modules and the various operations of sample injection, pre-electrolysis, stripping, *etc* are controlled by a cam cycle-timer. Application to the determination of submicrogram concentrations of triphenyltin acetate and hydroxide is described.

**Étude sur les électrodes-membranes polymère + plastifiant—II. L'utilisation de l'électrode-membrane PVC et tricrésylphosphate dans le titrage potentiométrique de HCl par NaOH:** C. LITEANU et ELENA HOPÂRTEAN, *Talanta*, 1970, 17, 1067. (Chaire de Chimie analytique, Université de Cluj, Roumanie.)

**Summary**—A membrane-electrode made from PVC plasticized with tricresyl phosphate has been tested for use in the potentiometric titration of hydrochloric acid with sodium hydroxide. The influence of factors such as temperature, the method of making the membrane, concentration of the titrated acid, of electrolytes and of ethanol, on the accuracy and precision of the titration has been studied.

**Emploi de l'électrode à hydrogène et des électrodes de verre pour la détermination d'une échelle d'acidité dans le diméthylformamide: coefficients de solvatation du proton:** GEORGETTE DEMANGE-GUERIN, *Talanta*, 1970, 17, 1075. (Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences associé au C.N.R.S., 10 rue Vauquelin, Paris V°, France.)

**Summary**—By the use of a hydrogen electrode, two glass electrodes and a spectrophotometric method, the dissociation constants of 26 acids and bases in dimethylformamide have been determined. An acidity scale was defined from  $\text{pH} = 0$  to  $\text{pH} = 16$ . The results obtained by the different methods are in good agreement. The hydrogen electrode can be used for voltammetry as well as for acid-base titrations in DMF. The beginning of the DMF acidity scale can be related to that of the water acidity scale by means of two non-thermodynamic assumptions which do not lead to the same result. Strehlow's approach seems more reasonable than the other.

ВПОЛНЕ АВТОМАТИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ  
СТРИППИНГ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.  
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА В ОПРЕДЕЛЕНИИ  
СОЕДИНЕНИЙ ТРИФЕНИЛОЛОВА:

M. D. BOOTH, N. J. D. BRAND and B. FLEET, *Talanta*, 17, 1059.

**Резюме**—Описан прибор для автоматической стриппинг вольтамперометрии. Полярографическая единица (генератор развития, потенциостат и показатель тока) сконструирована из единиц операционного усилителя, а операции инъекции пробы, пред-электролиза, стриппинга итд. Контроллированы эксцентрическим циклическим таймером. Описано применение метода в определении субмикrogramмовых концентраций ацетата и гидроокиси трифенилолова.

ИЗУЧЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ  
ПОЛИМЕРА С ПЛАСТИФИКАТОРОМ—II.  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОДА  
ИЗ ПВХ С ТРИКРЕЗИЛФОСФАТОМ ДЛЯ  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ HCl  
С ИаОН:

S. LIŞEANU and ELENA NOPİRTEAN, *Talanta*, 1970, 17, 1067.

**Резюме**—Испытано использование мембранного электрода из ПВХ с трикрезилфосфатом в качестве пластификатора для потенциометрического титрования соляной кислоты с гидроокисью натрия. Изучено влияние температуры, метода приготовления мембраны, концентрации титруемой кислоты, электролитов и этанола на точность и воспроизводимость титрования.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА И  
СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КИСЛОТНОЙ ШКАЛЫ В ДИМЕТИЛ ОРМАМИДЕ:—  
КОЭ ИЦИЕНТЫ СОЛЬВАТАЦИИ ПРОТОНА:

GEORGETTE DEMANGE-GUERIN, *Talanta*, 1970, 17, 1075.

**Резюме**—Определены константы диссоциации 26 кислот и оснований в диметилформамиде (ДМФ) с использованием водородного электрода, двух стеклянных электродов и спектрофотометрического метода. Определена шкала кислотности от  $pH = 0$  до  $pH = 16$ . Определенные различными методами результаты хорошо соглашаются. Водородным электродом можно пользоваться как для вольтамперометрии так и для кислотно-щелочных титраций в ДМФ. Начало кислотной шкалы в ДМФ можно отнести к кислотной шкале в воде на основе двух нетермодинамических предположений которые не доводят до тех же самых результатов. Подход Штрелюва кажется более приемлемым.

**Die Bestimmung von Spuren Jodid—I. Spektralphotometrische Bestimmung:** J. AGTERDENBOS, B. A. H. G. JÜTTE und P. A. ELBERSE, *Talanta*, 1970, **17**, 1085. (Analytisch Chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, Utrecht, Croesestraat 77A, Niederlande.)

**Summary**—Anions may be determined spectrophotometrically by the displacement of a coloured reagent from a metal-reagent complex when the anion to be determined forms a stronger complex with the metal. The theory and application of such a determination is described. The mercury-dithizone system has been used for the determination of 2–50  $\mu\text{g}$  of iodide in 10 ml of solution with a standard deviation of 0.2–0.3  $\mu\text{g}$ . A determination takes 15 min. Another iodide determination, in which  $\text{HgI}_2$  is extracted and the remaining mercury determined with dithizone, is also described. This method is suitable for 3–55  $\mu\text{g}$  of iodide or of iodine in organic compounds, in the latter case after combustion in oxygen. The standard deviation is 0.6  $\mu\text{g}$ . The determination takes 20 min for iodide in solution and 35 min including a combustion.

**Comparaison de quelques propriétés acide-base dans le diméthylformamide et l'acétonitrile, solvants isodieléctriques:** GEORGETTE DEMANGE-GUERIN, *Talanta*, 1970, **17**, 1099. (Laboratoire de Chimie Analytique associé au C.N.R.S., 10 rue Vauquelin, Paris V°.)

**Summary**—Strehlow's or Hammett's non-thermodynamic assumptions do not lead to the same result when the proton medium activity coefficient between DMF and acetonitrile has to be determined. Moreover it seems that there is a difficulty in justifying the data related to the acid HA medium activity coefficients with Hammett's approach. Therefore account was taken only of Strehlow's approach to correlate the acidity scales determined in acetonitrile and in DMF. However, to obtain correlations valuable to one pK unit, it was necessary to classify the acid-base couples in groups such as amines, phenols, etc. The importance of homoconjugation in the two solvents could be interpreted.

**Formation of copper(II), zinc(II), silver(I) and lead(II) ferrocyanides:** ATHOS BELLOMO, *Talanta*, 1970, **17**, 1109. (Institute of Analytical Chemistry, University of Messina, Messina, Italy.)

**Summary**—The factors influencing the formation of metal hexacyanoferrate(II) complexes have been examined and the experimental conditions leading to formation of  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{K}_2\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  have been studied, where M is Cu(II) or Zn(II); Ag(I) yields  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{KAg}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  and Pb(II) yields only  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Measurements made at constant ionic strength obtained by addition of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  show how the potassium ion affects the stabilization of the complexes. The free energy changes and  $K_{sp}$  values for the complexes have been calculated.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ИОДИДА—I.  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ:

J. AGTERDENBOS, B. A. G. H. JÜTTE and P. A. ELBERSE, *Talanta*, 1970, **17**, 1085.

**Резюме**—Анионы определяются спектрофотометрическим методом вытеснением цветообразующего реагента из комплекса реагента с металлом когда определимый анион образует более сильный комплекс с металлом. Описаны теория и проведение в практике такого определения. Система ртуть-дитизон применена в определении 2–50 мкг иодида в 10 мл раствора с стандартной ошибкой 0,2–0,3 мкг. Продолжительность определения 15 мин. Также описано определение иодида в котором экстрагируют  $HgI_2$ , а оставшуюся ртуть определяют дитизоном. Этот метод можно применить в области 3–55 мкг иодида или иода в органических соединениях, в последнем случае после сжигания в кислороде. Стандартная ошибка равна 0,6 мкг. Продолжительность определения 20 мин в случае иодида в растворе, а 35 мин включая сжигание.

СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИК В ИЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
РАСТВОРИТЕЛЯХ—ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ  
И АЦЕТОНИТРИЛЕ:

GEORGETTE DEMANGE-GUERIN, *Talanta*, 1970, **17**, 1099.

**Резюме**—Нетермодинамические предположения Штрелова или Гамметта не приводят к тем же результатам при определении коэффициента активности протонной среды в ДМФ и ацетонитриле. Кроме того трудно подкрепить данные коэффициентов активности кислотной HA среды подходом Гамметта. Поэтому принят в расчёт только подход Штрелова для корреляции шкал кислотности определенных в ацетонитриле и в ДМФ. Для получения корреляций, действительных до одной единицы рK, нужно было классифицировать кислотнощелочные пары в группы как на пример амины, фенолы, т.д. Истолкована важность гомосопряжения в этих двух растворителях.

ОБРАЗОВАНИЕ ФЕРРОЦИАНИДОВ МЕДИ(II),  
ЦИКА(II), СЕРЕБРА(I) И СВИНЦА(II):

ATHOS BELLOMO, *Talanta*, 1970, **17**, 1109.

**Резюме**—Испытаны факторы влияющие на образование гексацианоферрат(II)-комплексов металлов и изучены опытные условия для образования  $M_2Fe(CN)_6$  и  $K_2M_2[Fe(CN)_6]_2$ , где M представляет собой Cu(II) или Zn(II); Ag(I) дает  $Ag_4Fe(CN)_6$  и  $KAg_3Fe(CN)_6$ , а Pb(II) дает только  $Pb_2Fe(CN)_6$ . Измерения проведены при постоянной ионной силе, полученной добавлением  $K_2SO_4$ , показывают эффект ионов калия на устойчивость комплексов. Вычислены переменные свободной энергии и величины  $K_{sp}$  комплексов.

**Thermochromatographie sur papier—XIII. Considérations sur efficacité de la séparation en chromatographie à gradient de température:** C. LITEANU et S. GOCAN, *Talanta*, 1970, 17, 1115. (Chaire de Chimie analytique, University de Cluj, Cluj, Roumanie.)

**Summary**—Some problems concerning the efficiency of temperature gradient chromatography as compared to that of isothermal chromatography have been investigated. The following expression has been derived for temperature-gradient chromatography:

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 + \frac{d}{(R_{t_1} - R_{t_1'}) \frac{v + \Delta v}{A_M} - R_{t_1} d}$$

where  $\beta$  is the separation coefficient,  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  are the partition coefficients of two substances to be separated,  $R_{t_1}$  is the retardation factor for the substance with  $\alpha_1$ ,  $v$  is the volume of the eluent in the column,  $\Delta v$  is the supplementary volume of the eluent passing through the column owing to evaporation caused by the temperature-gradient,  $A_M$  is the cross-sectional area of the mobile phase and  $d$  is the distance between the mid-points of the spots on the chromatogram. It has been shown that under the influence of the temperature gradient  $\Delta v$  can be large enough for separation of two substances with an  $\alpha_1/\alpha_2$  ratio very close to 1. For this reason temperature-gradient chromatography with an open column is the most efficient means of separation so far known.

**The analytical kinetics of the titanium(III)-perchlorate reaction—I. Homogeneous reaction kinetics:** E. BISHOP and N. EVANS, *Talanta*, 1970, 17, 1125. (Chemistry Department, University of Exeter, Stocker Road, Exeter, England.)

**Summary**—A spectrophotometric investigation has been made of the analytically relevant kinetics of the titanium(III)-perchlorate reaction in chloride and sulphate media. Sulphate media give better and more reproducible results. The reaction in sulphate medium is first-order in titanium(III) and hydrogen ion, but of fractional order in perchlorate. The pseudo third-order rate constant  $k_3'$  for the rate equation

$$-\frac{d[\text{Ti}^{3+}]}{dt} = k_3' [\text{Ti}^{3+}] [\text{ClO}_4^-] [\text{H}^+]$$

has a value of  $4.22 \pm 0.15 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  at  $49^\circ\text{C}$ . The energy of activation in sulphate medium is  $84 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and in chloride medium is  $80 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Small amounts of chloride in a sulphate medium, or of sulphate in a chloride medium, retard the reaction. The basis has been laid for a rate-measurement method for determination of perchlorate at low concentrations.

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ—XIII.  
ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ  
ХРОМАТОГРАФИИ С ТЕМПЕРАТУРНЫМ  
ГРАДИЕНТОМ:

C. LITÈANU and S. GOSAN, *Talanta*, 1970, **17**, 1115.

**Резюме**—Изучены некоторые проблемы в связи с эффективностью метода хроматографии с температурным градиентом в сравнении с изотермальной хроматографией. Следующее уравнение получено для хроматографии с температурным градиентом:

$$= \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 + \frac{d}{(R_{t_1} - R_{t_1}^2) \frac{v + \Delta v}{A_M} - R_{t_1} d}$$

где  $\beta$ —коэффициент разделения,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ —коэффициенты разделения двух разделимых веществ,  $R_{t_1}$ —фактор ретардации вещества с  $\alpha_1$ ,  $v$ —объем элюента в колонке,  $\Delta v$ —дополнительный объем элюента переходящего через колонку вследствие выпаривания вызванного температурным градиентом,  $A_M$ —поверхность поперечного разреза подвижной фазы, а  $d$ —расстояние между центрами пятен на хроматограмме. Показано что под действием температурного градиента  $\Delta v$  может быть довольно крупное чтобы вызвать разделение двух веществ имеющих отношение  $\alpha_1/\alpha_2$  весьма близко 1. Этим образом хроматография на открытой колонке представляет собой наиболее эффективный известными способ разделения.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИИ  
ТИТАНА(III) С ПЕРХЛОРАТОМ—I.  
КИНЕТИКА ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ:

E. VISNOR and N. EVANS, *Talanta*, 1970, **17**, 1125.

**Резюме**—Изучена спектрофотометрическим методом аналитическая кинетика реакции титана(III) с перхлоратом в хлоридных и сульфатных средах. В сульфатных средах получаются лучшие и более воспроизводимые результаты. Реакция в сульфатной среде является первой степени обзиром на титан(III) и ион водорода, но дробной степени обзиром на перхлорат. Величина константы скорости  $k_3'$  псевдо-третьей степени для уравнения скорости реакции

$$-\frac{d[\text{Ti}^{3+}]}{dt} = k_3' [\text{Ti}^{3+}] [\text{ClO}_4^-] [\text{H}^+]$$

равна  $4,22 \pm 0,15 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  при  $49^\circ$ . Энергия активации в сульфатной среде равна  $84 \pm 4 \text{ кдж/моль}$ . Небольшие количества хлорида в сульфатной среде или сульфата в хлоридной среде замедляют реакцию. Дана база метода измерения скорости реакции для определения небольших концентраций перхлората.

**Die Bestimmung von Spuren Jodid—II. Die Bestimmung von 12–2000 ng Jodid mittels einer extraktiven radiochemischen Titration:** B. A. H. G. JÜTTE, J. AGTERDENBOS and P. A. ELBERSE, *Talanta*, 1970, 17, 1130. (Analytisch Chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, Utrecht, Croesestraat 77A, Niederlande.)

**Summary**—Theory and practice are given of a simple radiochemical determination of 12–2000 ng of iodide, based on the extraction of  $\text{HgI}_2$ . The iodide is titrated with  $\text{Hg(II)}$ , labelled with  $^{203}\text{Hg}$ . A determination takes about 45 min. The standard deviation is 1.5–5%, depending on the  $^{203}\text{Hg}$  solution.

**Spectrotitration of ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid (EHDP™) with thorium diaminocyclohexanetetra-acetate:** S. J. LIGGETT and R. A. LIBBY, *Talanta*, 1970, 17, 1135. (Miami Valley Laboratories, Procter and Gamble Co., Cincinnati, Ohio 45239, U.S.A., and Winton Hill Technical Center, Procter and Gamble Co., Cincinnati, Ohio 45224, U.S.A.)

**Summary**—An automatic spectrotitration procedure for EHDP has been developed. It is applicable to samples containing 50  $\mu\text{g}$  or more of EHDP, with a relative standard deviation of 3% if no interfering materials are present. The sensitivity can be extended down to about 5  $\mu\text{g}$ , but titration blanks become significant and the standard deviation increases markedly. Thorium diaminocyclohexanetetra-acetate (Th-DCTA) is used as the titrant, to give a ternary species  $(\text{Th-DCTA})_2\text{-EHDP}$ . The end-point in the spectrotitration is due to deprotonation of Xylenol Orange indicator when it is incorporated into a weaker ternary species after all the EHDP has reacted. Salts such as  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaNO}_3$  interfere if present at concentrations of 0.1–0.5M. The method is much more sensitive to orthophosphate, but this interference can be averted by isolating the EHDP before titration by selectively adsorbing the phosphonate on calcium hydroxyapatite.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ИОДИДА—II.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ 12–2000 НГ ИОДИДА ПУТЕМ  
ЭКСТРАКЦИОННОГО РАДИОХИМИЧЕСКОГО  
ТИТРОВАНИЯ:

B. A. H. G. JÜTTE, J. AGTERDENBOS and P.-A. ELBERSE, *Talanta*, 1970, 17, 1130.

**Резюме**—Приведены теория и практика несложного радиохимического определения 12–2000 нг иодида, основанного на экстракции  $\text{HgI}_2$ . Иодид титрируют с  $\text{Hg(II)}$ , меченым с  $^{203}\text{Hg}$ . Продолжительность определения около 45 мин. Стандартная ошибка равна 1,5–5 %, в зависимости от раствора  $^{203}\text{Hg}$ .

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ  
ЭТАН-1-ОКСИ-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ(ЭОДФ)  
ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНТЕТРААЦЕТАТОМ ТОРИЯ:

S. J. LIGGETT and R. A. LIVBY, *Talanta*, 1970, 17, 1135.

**Резюме**—Разработан метод автоматической спектрофотометрической титрации для ЭОДФ. Методом можно пользоваться для анализа проб содержащих больше чем 50 мкг ЭОДФ, с относительной стандартной ошибкой 3 %, если отсутствуют мешающие вещества. Чувствительность метода можно протянуть до приблизительно 5 мкг, но вызывая значительное увеличение фона и стандартной ошибки. Диаминоциклогексантацетат тория ( $\text{Th-ДЦТА}$ ) использован в качестве титрованного раствора, который образует тройной комплекс  $(\text{Th-ДЦТА})_2\text{ЭОДФ}$ . Конец спектрофотометрического титрования вызван депротонизацией индикатора ксиленилоранжевого, который входит в состав более слабого тройного комплекса после реагирования всей ЭОДФ. Соли как на пример  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaNO}_3$  мешают определению если присутствуют в концентрациях 0,1–0,5М. Метод гораздо более чувствителен на ортофосфат, но это влияние можно избежать изоляцией ЭОДФ перед титрованием, путем селективной адсорбции фосфата на гидроксид апатите.



# Photochemistry and Photobiology

## EXECUTIVE EDITOR

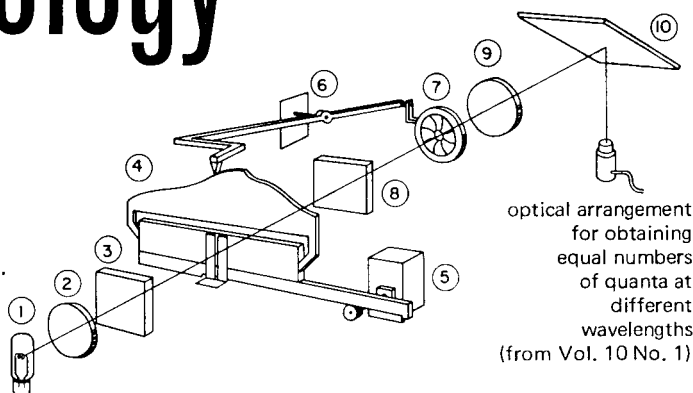
Kendric C. Smith

Department of Radiology

Stanford University

School of Medicine

Stanford, California, U.S.A.



optical arrangement  
for obtaining  
equal numbers  
of quanta at  
different  
wavelengths  
(from Vol. 10 No. 1)

This is an established journal concerned with every aspect of photochemistry and photobiology. Its especial interests lie in the fields of the photochemistry of biological materials and related substances, the action of infrared, visible and ultraviolet light on biological systems, and particularly with the quantum aspects of these subjects.

Photochemistry and Photobiology is internationally alert and carries up-to-date information on research and conferences in these sciences. Occasionally the proceedings of international Symposia are published. These have covered such subjects as: Chlorophyll Metabolism, Molecular Mechanisms in Photobiology, Chemiluminescence, Photomorphogenesis and Photosensitization in Solids. Additional features of Photochemistry and Photobiology include a tabulation of papers published in other journals which are relevant to photobiology, especially photosynthesis, and descriptions and reviews of new books. Invited review articles on various areas of photochemistry and photobiology are also published from time to time.

## Amongst the papers published in a recent issue are:

*B.J. BARNHART and S. H. COX: Recovery of Haemophilus influenzae from ultraviolet and X-ray damage.*

*E. BEN-HUR and I. ROSENTHAL: Photosensitized splitting of pyrimidine dimers*

*V.A. BELYAKOV and R.F. VASSIL'EV: Chemiluminescence in hydrocarbon oxidation in solution. A quantitative study of the excitation and emission steps*

Copies of the special conference issues and all back issues of Photochemistry and Photobiology are always available.

Published monthly (2 Volumes a year)

Write now for free inspection copy and full subscription rates



**Pergamon Press**

OXFORD · NEW YORK · TORONTO · SYDNEY · BRAUNSCHWEIG

## Contents

A.P.KRESHKOV: Present-day theory and practice of the analytical chemistry of non-aqueous solutions

CANDIN LITEANU und HARALD LINGNER: Niederschlagsbildung—1. Korngrösseverteilung der in einem Schnellmischapparat erhaltenen Bariumsulfatniederschläge

CANDIN LITEANU und HARALD LINGNER: Niederschlagsbildung—II. Einfluß einiger Faktoren auf die Korngrösseverteilung bei Bariumsulfatniederschlägen

M.D. BOOTH, M.J.D. BRAND and B. FLEET: A fully automatic apparatus for stripping voltammetry. Application to the determination of triphenyltin compounds

C. LITEANU et ELENA HOPÎRÎEAN: Étude sur les électrodes-membranes polymère + plastifiant—II. L'utilisation de l'électrode-membrane PVC et tricrésylphosphate dans le titrage potentiométrique de HCl par NaOH

GEORGETTE DEMANGE-GUERIN: Emploi de l'électrode à hydrogène et des électrodes de verre pour la détermination d'une échelle d'acidité dans le diméthylformamide: coefficients de solvatation du proton

J. AGTERDENBOS, B.A.H.G. JÜTTE und P.A. ELBERSE: Die Bestimmung von Spuren Jodid—I. Spektralphotometrische Bestimmung

GEORGETTE DEMANGE-GUERIN: Comparaison de quelques propriétés acide-base dans le diméthylformamide et l'acétonitrile, solvants isodielctriques

ATHOS BELLOMO: Formation of copper(II), zinc(II), silver(I) and lead(II) ferrocyanides

C. LITEANU et S. GOCAN: Thermochematographie sur papier—XIII. Considérations sur l'efficacité de la séparation en chromatographie à gradient de température

### Short Communications

E. BISHOP and N. EVANS: The analytical kinetics of the titanium(III)-perchlorate reaction—I. Homogeneous reaction kinetics

B.A.H.G. JÜTTE, J. AGTERDENBOS and P.A. ELBERSE: Die Bestimmung von Spuren Jodid—II. Die Bestimmung von 12-2000 ng Jodid mittels einer extraktiven radiochemischen Titration

S.J. LIGGETT and R.A. LIBBY: Spectrotitration of ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid (EHDP<sup>TM</sup>) with thorium diamino-cyclohexanetetra-acetate

Papers Received

Publications Received

Summaries for Card Indexes

### Talanta Annual Subscription Rates (including postage)

\$10 (£3.10.)—*Bona fide* students

\$90 (£36)—Multiple-reader institutions

Private individuals whose departmental libraries subscribe, may obtain this Journal for their personal use at a reduced rate of \$15 (£5.5.) per annum.