

252. Macro- et microdosage de traces de cobalt

III.1) Dosage par spectrophotométrie au moyen du nitroso-sel R

(nitroso-1-naphtol-2-disulfonate-3,6 de sodium)

par **W. Haerdi, J. Vogel, D. Monnier** et **P. E. Wenger**

(3 IX 59)

I. Généralités

Il est évident que l'analyse des traces est d'autant plus aisée que la prise initiale est plus faible. On diminue ainsi la concentration des ions étrangers, la quantité de réactifs et la durée des opérations ainsi que les risques de pertes et de contaminations. Plus la méthode utilisée sera sensible, plus on pourra réduire la quantité d'échantillons nécessaire au dosage. Dans cette intention, nous nous sommes efforcés de mettre au point une méthode permettant de doser des traces de cobalt inférieures au μg et permettant d'évaluer encore le nanogramme (10^{-9} g).

De nombreux réactifs sensibles ont été proposés, parmi lesquels citons l'isonitroso-dimédon²⁾ dont le coefficient d'extinction moléculaire $\epsilon_{374} = 19680$; les auteurs dosent jusqu'à $0,5 \mu\text{g/ml}$ de cobalt. Ce réactif est coloré et difficile à éliminer, aussi est-il probable qu'il ne serait pas aisé d'augmenter la sensibilité de la méthode. Le (pyridyl-2'-azo)-4-résorcinol³⁾ est proposé pour la détermination de quantités de cobalt comprises entre $0,2$ et $1,4 \mu\text{g}$. Le coefficient d'extinction est semblable à celui du réactif précédent. JACOBS & YOE⁴⁾ dosent simultanément des traces de cuivre, de cobalt et de nickel avec la dithio-oxamide et la N,N'-bis-(diméthylamino-3-propyl)-dithio-oxamide. Ces deux réactifs ont à peu près la même sensibilité, ϵ_{max} étant compris entre 13000 et 14000 . Il ne semble pas qu'on puisse avec ce réactif doser des quantités de cobalt inférieures à $0,3$ - $0,4 \mu\text{g}$, pour diverses raisons que nous ne pouvons développer ici. Enfin, citons encore le dosage du Cu et du Co avec la dithizone, après séparation par chromatographie en milieu chélatant⁵⁾, séparation qui se fait sur des quantités supérieures au μg .

Notre choix s'est porté sur un réactif plus ancien, mais qui convenait bien au but poursuivi. Sa sensibilité est proche des divers réactifs cités ci-dessus, soit $\epsilon_{420} = 26564$ et $\epsilon_{520} = 13931$. De plus, le complexe qu'il forme avec le cobalt est très stable; il présente une bonne sélectivité et il est possible de détruire les complexes qu'il forme avec le Fe^{III} , le Ni^{II} et le Cu^{II} sans altérer celui du cobalt. Enfin, bien que le réactif soit coloré, on peut mesurer la densité optique dans une région où ce dernier n'absorbe que très peu, et détruire la plus grande partie du réactif en excès (voir tab. I). Par l'emploi de microcuvettes d'une part et du photomultiplicateur d'autre part, nous

¹⁾ I: D. MONNIER, J. VOGEL, W. HAERDI & P. E. WENGER, *Helv.* **42**, 1672 (1959); II: D. MONNIER, W. HAERDI, J. VOGEL & P. E. WENGER, *Helv.* **42**, 1846 (1959).

²⁾ W. VAN DEN BOSSCHE & J. HOSTE, *Analyt. chim. Acta* **18**, 564 (1958).

³⁾ F. H. POLARD, P. HANSON & W. J. GEARG, *Analyt. chim. Acta* **20**, 26 (1959).

⁴⁾ W. D. JACOBS & J. H. YOE, *Analyt. chim. Acta* **20**, 332, 435 (1959).

⁵⁾ D. M. SMITH & J. R. HAYES, *Analyt. Chemistry* **31**, 898 (1959).

verrons qu'il est possible de doser jusqu'à 0,003 μg de cobalt avec une erreur maximum de 30% environ.

POHL & DEMMEL⁶⁾ sont les seuls auteurs, à notre connaissance, qui dosent des quantités de cobalt inférieures à 0,2 μg . Nous nous sommes inspirés de leur travail. Ces auteurs utilisent des microcuvettes de 10 cm de long et de 0,7 ml de volume et parviennent ainsi à doser 0,06 μg de cobalt environ.

Par l'emploi de microcuvettes spéciales (1 cm de long et 0,1 ml de volume) et d'un photomultiplicateur, nous pouvons doser quelques nanogrammes de cobalt.

L'examen du spectre d'absorption du nitroso-sel R et de son complexe avec le Co, montre une absorption D_{max} de ce dernier à 420 m μ ($\epsilon = 26564$), mais à cette longueur d'onde, le réactif gêne beaucoup (voir tab. I). Bien que certains auteurs⁷⁾ l'aient choisie, l'expérience montre qu'il n'est pas possible de détruire quantitativement le réactif sans détruire en même temps une partie du complexe qu'il forme avec le cobalt, ce qui provoque, lorsqu'on a des fractions de μg du métal en solution, des erreurs considérables. Par contre, à 520 m μ ($\epsilon = 13931$), le réactif absorbe très peu, de telle sorte qu'il est toujours possible de le détruire suffisamment pour que les quantités restantes ne puissent perturber le dosage.

II. Partie pratique

a) *La destruction de l'excès de réactifs.* C'est une partie délicate de la méthode. L'acide chlorhydrique n'a pas un effet suffisant, par contre l'eau de brome et le bromate de potassium réagissent trop énergiquement et détruisent une partie du complexe Co-nitroso-sel R. L'acide nitrique par contre convient à nos conditions de dosage, bien qu'il confère à la solution une légère teinte jaune provenant de traces de nitroso-sel R non détruites; celles-ci sont sans effet sur la densité optique lorsqu'on travaille avec un blanc traité de la même manière que le cobalt à doser. Nous avons mis au point trois sortes de dosages, en macrocuvettes, en microcuvettes capillaires et en microcuvettes avec support spécial et condensateur. Toutes ces mesures ont été effectuées sur le spectrophotomètre BECKMAN, modèle DU, avec ou sans photomultiplicateur, selon les conditions; ce dernier est utilisé pour la mesure des transmissions comprises entre 90 et 100%.

Dans le Tableau I, nous donnons d'une part le coefficient d'extinction molaire du réactif et sa densité optique pour la concentration 0,05% et pour diverses longueurs d'onde, d'autre part la densité optique de ces mêmes solutions après destruction selon la technique donnée sous b). Nous constatons que l'erreur commise à 520 m μ est négligeable pour autant que la concentration du cobalt ne soit pas inférieure au $\mu\text{g}/\text{ml}$. Lorsque cette concentration est inférieure au $\mu\text{g}/\text{ml}$, il est indispensable de procéder à une destruction de l'excès de réactif.

Le réactif est comparé à un blanc constitué par de l'eau bidistillée, le complexe est comparé à un blanc renfermant tous les réactifs sauf la solution de cobalt.

b) *Dosage en macrocuvettes.* – *Solutions utilisées.* Tampon acétique pH 6 (solution d'acétate de sodium 10% amenée au pH 6 par addition d'acide acétique glacial). Réactif: solution aqueuse de nitroso-sel R à 0,05%. Solution de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Acide nitrique concentré.

On introduit 1 ml de la solution de cobalt dans un tube à centrifuger jaugé de 5 ml, ainsi que 2 ml de la solution tampon et 0,5 ml du réactif. La solution est chauffée 1 min au bain-marie. Après adjonction de 0,5 ml d'acide nitrique concentré, on continue à chauffer pendant 30 sec. Après refroidissement sous un courant d'eau, on complète à 5 ml par de l'eau bidistillée et on centrifuge (2000 T/m) pendant 15 min environ.

Cette dernière opération est indispensable, toute trace de matière en suspension, pour les très faibles densités optiques mesurées, pourrait fausser complètement les résultats. On introduit la solution dans une macrocuvette (long. 10 mm \pm 0,01, volume 1 à 3 ml). La densité optique est mesurée par rapport à un blanc préparé de la même façon, mais sans addition de cobalt.

⁶⁾ F. A. POHL & H. DEMMEL, *Analyt. chim. Acta* **10**, 554 (1954).

⁷⁾ H. SHIPMAN & J. R. LAI, *Analyt. Chemistry* **28**, 1151 (1956).

Tableau I. *Densités optiques et coefficients d'extinctions molaires du réactif et du complexe, en fonction de la longueur d'onde*

Long. d'onde $m\mu$	ϵ réactif	D réactif 0,05%	D réact. après destruct.	ϵ complexe	D complexe 0,5 $\mu\text{g/ml}$.
400	455	0,600	0,290	17.591	0,149
410	349	0,460	0,230	23.613	0,200
420	265	0,350	0,155	26.564	0,225
430	195	0,258	0,100	25.856	0,219
440	142	0,188	0,060	22.668	0,192
450	98	0,129	0,034	19.244	0,163
460	64	0,085	0,018	17.237	0,145
470	42	0,055	0,011	16.175	0,137
480	27	0,035	0,007	15.820	0,134
490	16	0,021	0,005	15.702	0,133
500	8	0,010	0,003	15.348	0,130
510	5	0,006	0,002	14.758	0,125
520	3	0,004	0,001	13.931	0,118
530	2	0,003	0,001	12.869	0,109
540	2	0,002	--	11.334	0,098
550	1	0,001	--	10.354	0,085
560	1	0,001	--	8.265	0,070
570	--	--	--	5.903	0,050
580	--	--	--	3.896	0,033
590	--	--	--	2.243	0,019
600	--	--	--	1.298	0,011

Tableau II. *Courbe d'étalonnage (D_m = moyenne de 10 mesures)*

Co ⁺⁺ $\mu\text{g/ml}$	0,540	0,216	0,108	0,054	0,040	0,020	0,011	0,008
D_m	0,1350	0,0520	0,0259	0,0132	0,0099	0,0052	0,0026	0,0016

Tableau III. *Calcul des erreurs*

Co ⁺⁺ ($\mu\text{g/ml}$)	% T	D_m	erreur standard ($\mu\text{g/ml}$)	limite de confiance (95%) ($\mu\text{g/ml}$)
0,040	97,72-97,78-97,79	0,009896	0,04 \pm 0,0016	0,04 \pm 0,00064
	97,68-97,78-97,77			
	97,79-97,75-97,78			
0,020	97,73	0,005156	0,02 \pm 0,0016	0,02 \pm 0,00076
	98,77-98,83-98,86			
	98,83-98,76-98,87			
	98,76-98,82-98,88			
0,008	98,82	0,001643	0,008 \pm 0,00216	0,008 \pm 0,00096
	99,63-99,68-99,69			
	99,58-99,64-99,55			
	99,62-99,63-99,61			
	99,56-99,68-99,60			

Courbe d'étalonnage. Le tab. II donne les résultats obtenus. Chacun d'eux représente une moyenne de dix déterminations (on refait chaque fois toutes les opérations). A partir de ces valeurs, nous avons calculé l'erreur standard et la limite de confiance⁸⁾ (95%) pour les concentrations suivantes: 0,008 $\mu\text{g/ml}$, 0,02 $\mu\text{g/ml}$ et 0,04 $\mu\text{g/ml}$ (tab. III).

Chaque valeur de T donnée dans la 2^e colonne du tab. III représente la moyenne de 5 lectures. Pour des quantités de l'ordre de 10^{-8} g/ml, l'erreur est d'environ 30%. Elle est comprise entre 4 et 8% pour $3 \cdot 10^{-8}$ g/ml.

c) *Dosage en microcuvés.* Pour évaluer la sensibilité absolue du réactif et de l'appareillage, nous avons utilisé deux sortes de microcuvés: celles que nous avons désignées sous le nom de cuves capillaires, que nous avons construites avec le support, et les microcuvés SÜTTERLIN, conçues par la maison de ce nom. Alors que POHL & DEMMEL⁶⁾ se servent de cuves de 10 cm de long et d'un volume de 0,7 ml, nous nous sommes efforcés de diminuer le volume utile, tout en gardant la longueur la plus courante de 1 cm.

Cuves capillaires. On prélève d'un tube de 3,5 mm de diamètre interne, des parties de 1 cm de long. L'une des extrémités de ces cuves est fermée par une plaque de verre mince fixée par une colle plastique (Macolle), et l'autre, après remplissage, par une plaque identique légèrement vaselinée. La cuve est placée dans un support muni d'un diaphragme de 1,5 mm de diamètre, centré sur l'axe de la cuve. Celle-ci et son diaphragme sont centrés par rapport à la fente de l'appareil au moyen d'une vis micrométrique. Ce support se place dans le compartiment prévu pour le porte-cuve normal. L'inconvénient de ce dispositif vient de ce que seule une faible partie du faisceau lumineux est utilisée (facteur de diaphragme $1/3,64$), ce qui diminue la sensibilité des mesures et leur précision. Les cuves étant placées horizontalement, il est très important qu'elles ne renferment aucune bulle d'air.

Pour la mesure, on dispose de deux cuves identiques, placées sur le même support et qu'on remplit au moyen de pipettes capillaires. On amène le blanc dans le faisceau lumineux en jouant sur la vis micrométrique et on règle la fente afin qu'elle ait une largeur minimum. On place alors la cuve renfermant la solution à mesurer et on joue sur la vis micrométrique, jusqu'à ce que l'absorption soit minimum.

Nous donnons dans le tab. IV quelques résultats obtenus avec des solutions préparées selon le mode opératoire décrit à la page 2335, et en prélevant le volume de solution nécessaire pour remplir les cuves capillaires.

Tableau IV. *Analyse du cobalt en microcuvés capillaires*
Volume de solution 0,10 ml

Co ⁺⁺ $\mu\text{g/ml}$	Co en μg introduit	Co en μg trouvé	erreurs relatives
0,030	0,0030	0,0038	+ 27%
0,060	0,0060	0,0054	- 9%
0,080	0,0080	0,0075	- 7%

On peut donc doser 0,003 μg de cobalt avec une erreur de $\pm 30\%$ environ. A partir de 0,006 μg , l'erreur est comprise entre 5 et 10%. Comme on le voit, ces cuves capillaires se prêtent bien aux dosages, et le dispositif est très bon marché; pourtant la technique en est assez longue et les mesures délicates, c'est pourquoi nous préférons travailler avec le support et les cuves conçus par P. SÜTTERLIN, que nous décrirons ci-dessous.

Microcuvés et support SÜTTERLIN⁹⁾. Ce dispositif, spécialement adapté au spectrophotomètre BECKMAN, comprend des microcuvés de 1 cm de long et d'un volume compris entre 0,2 et 0,002 ml. Un support approprié muni d'un condensateur optique permet d'utiliser une grande partie du faisceau lumineux, même avec de très petits diaphragmes, et ceux-ci sont calculés de telle sorte que les erreurs dues à la dispersion soient aussi faibles que possible. Cet appareillage n'ayant pas été l'objet d'une description dans la littérature, nous en donnons le schéma ainsi qu'une photographie. Grâce à un dispositif à glissière, on peut passer de façon rigoureusement reprodu-

⁸⁾ G. CHARLOT & D. BÉZIER, *Analyse Quantitative Minérale*, Masson, Paris 1955, p. 8.

⁹⁾ P. SÜTTERLIN, Goldbrunnenstrasse 157, Zurich 3.

tible de la cuve de référence à la cuve renfermant l'échantillon à doser. Semblables aux cuves ordinaires, placées verticalement dans le support, ces microcuves sont faciles à laver et à remplir. Pour chacune d'elles on détermine son absorption spécifique afin de pouvoir apporter les corrections nécessaires.

Nous avons recherché pour ces microcuves le facteur de diaphragme correspondant au facteur de la fente d'une cuve ordinaire, qui est de 0,055 mm (cuve qui elle n'a pas de diaphragme). Les valeurs obtenues sont portées dans le tab. V.

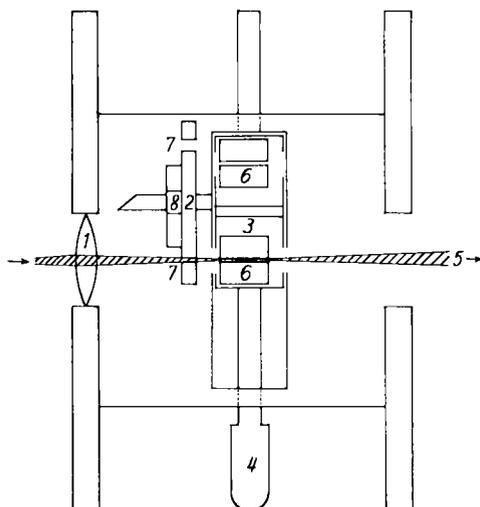


Fig. 1. Schéma du microsupport selon P. SÜTTERLIN

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1. Lentille convergente | 5. Faisceau lumineux |
| 2. Tambour des diaphragmes | 6. Microcuves |
| 3. Compartiment pour cuves | 7. Diaphragmes |
| 4. Tirette du support cuves | 8. Disque indicateur des diaphragmes |

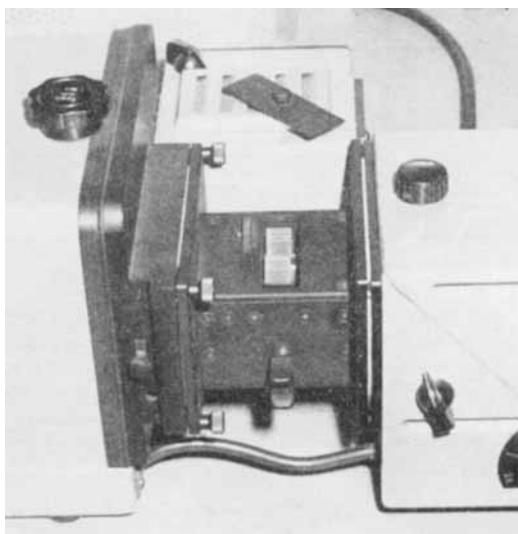


Tableau V. *Facteurs de diaphragme relatif obtenu par l'emploi du microsupport*
Cuves de 1 cm de long

Position du tambour de diaphragme	fente à 520 μ m mm	facteur de diaphragme relatif	N° des cuves	volume min. ml	volume max. ml
–	0,055	(1,00)	ordinaires	1,00	3,0
1	0,068	1,24	MG-4	0,20	0,5
2	0,070	1,27	MG-4	0,20	0,5
3	0,075	1,36	MG-3	0,10	0,3
4	0,080	1,45	MG-3	0,10	0,3
5	0,093	1,70	MG-2	0,05	0,2
6	0,103	1,87	MG-2	0,05	0,2
7	0,115	2,10	MG-1	0,02	0,1
8	0,118	3,27	MG-1	0,02	0,1

Erreurs de manipulations. Nous avons effectué des mesures sur des solutions préparées comme indiqué à la page 2335, en prélevant au moyen d'une micropipette la quantité minimum de solution nécessaire pour chaque cuve. Nous donnons dans le tab. VI quelques résultats exprimés en % de transmission (T %).

Tableau VI. *Résultats obtenus pour diverses concentrations en cobalt et avec diverses microcuves*

Cuves N°	position tambour	Co ⁺⁺ μ g/ml	volume (ml) utilisé	Co ⁺⁺ (μ g) absolu	T %					T _m %
					1 ^e mesure	2 ^e mesure	3 ^e mesure	4 ^e mesure	5 ^e mesure	
MG-4	2	0,05	0,2	0,010	96,93	96,91	96,97	96,97	96,92	96,94
		0,02	0,2	0,004	98,88	98,77	98,98	98,82	98,88	98,87
		0,01	0,2	0,002	99,58	99,50	99,62	99,60	99,56	99,57
MG-3	4	0,05	0,1	0,005	96,99	96,86	97,04	96,96	97,02	96,97
		0,02	0,1	0,002	98,85	98,69	98,75	98,81	98,95	98,75
		0,01	0,1	0,001	99,47	99,68	99,27	99,56	99,53	99,51

Pour chaque série de mesure (colonnes 6 à 10), chaque chiffre de T % représente la moyenne de 5 mesures obtenues en amenant alternativement le blanc et la solution inconnue devant la fente au moyen de la glissière du support.

Les mesures successives ont été faites en vidant et remplissant chaque fois les cuves qui, enlevées de leur support pour cette opération, sont remises en place après remplissage. Pour l'étude de chaque cuve, les solutions ont été fraîchement préparées. Les erreurs que nous enregistrons sont donc uniquement dues aux manipulations, celles provenant du développement de la coloration ayant été étudiées avec les macrocuves à la page 2336.

Les erreurs relatives provenant du remplissage ainsi que des mesures spectrophotométriques sont calculées à partir des densités optiques correspondantes aux transmissions données dans le tableau VI. Elles se rapportent à des volumes de 0,2 et 0,1 ml.

d) *Mode opératoire pour l'utilisation des microcuves.* L'utilisation des microcuves n'est intéressante que lorsqu'il est possible de développer la coloration, après les diverses opérations de mise en solution et de séparation, sur des volumes de solution de l'ordre de grandeur de celui des cuves. Avec les moyens dont nous disposons actuellement, nous sommes arrivés à un volume total final de 0,3 ml. Nous procédons de la façon suivante: nous partons de 0,1 ml de la solution de cobalt à doser, nous y ajoutons 0,2 ml de la solution d'acétate de sodium 10% (pH 6), 0,05 ml de la solution de nitroso-sel R 0,05% et 0,05 ml de NO₂H concentré. La marche à suivre est exactement

Tableau VII. *Calcul des erreurs relatives dues aux manipulations*

Erreurs calculées en partant de la moyenne (colonne 7), par rapport aux valeurs maximum (en italique dans le tableau)

Cuves N°	position tambour	Co ⁺⁺ µg/ml	volume utilisé ml	Co ⁺⁺ absolu µg	densités optiques D	D _m	erreurs relatives %
MG-4	2	0,05	0,2	0,010	0,01354– <i>0,01363</i> 0,01336–0,01336 0,01359	0,01349 ₈	± 1,0
		0,02	0,2	0,004	0,00489– <i>0,00537</i> 0,00446–0,00515 0,00489	0,00495 ₄	± 10,6
		0,01	0,2	0,002	0,00183– <i>0,00218</i> 0,00165–0,00174 0,00192	0,00186 ₄	± 16,4
MG-3	4	0,05	0,1	0,005	0,01327– <i>0,01386</i> 0,01305–0,01341 0,01314	0,01334 ₄	± 3,8
		0,02	0,1	0,002	0,00502–0,00573 0,00546–0,00520 <i>0,00458</i>	0,00519 ₈	± 11,8
		0,01	0,1	0,001	0,00231–0,00139 <i>0,00318</i> –0,00192 0,00205	0,00216 ₈	± 46,7

celle décrite à la page 2335. La solution acétique, la solution de cobalt et celle du réactif sont introduites dans un tube à centrifuger au moyen d'une micropipette jaugée. On place le tube sur un bain-marie pour développer la coloration. Après 1 min on ajoute 0,05 ml de NO₃H concentré et laisse encore 30 sec au bain-marie. Après refroidissement à l'eau, on centrifuge (microcentrifuge, 10000 T/min) pendant 10 min environ. On prélève 0,2 à 0,3 ml de la solution au moyen d'une pipette capillaire et introduit la solution dans une microcuve MG-4. Le tab. VIII rend compte de quelques résultats obtenus.

L'erreur est calculée sur la densité optique en prenant la moyenne des résultats des trois mesures effectuées sur trois solutions de même concentration en cobalt. Nous constatons que

Tableau VIII. *Dosage du cobalt dans les microcuves MG-4, volume 0,3 ml*

Co ⁺⁺ µg/ml	volume ml	Co ⁺⁺ absolu µg	T %			D	D _m	erreurs relatives %
			1ère mesure	2ème mesure	3ème mesure			
0,05	0,3	0,015	97,85	97,85	97,87	0,009438		– 2
0,05	0,3	0,015	97,80	97,85	97,85	0,009442	0,009556	– 2
0,05	0,3	0,015	97,75	97,72	97,78	0,009788		+ 2
0,01	0,3	0,003	99,45	99,53	99,48	0,002222		– 21
0,01	0,3	0,003	99,20	99,15	99,33	0,003362	0,002791	+ 20
0,01	0,3	0,003	99,32	99,35	99,42	0,002788		– 1

Les colonnes 4, 5 et 6 représentent les déterminations de la transmission sur une même solution.

l'erreur faite lors du dosage de 0,003 μg de cobalt est d'environ $\pm 20\%$. Ces erreurs proviennent surtout des prises. Avec un matériel plus précis (micropipettes de 5 λ , 10 λ , et de 20 λ), il nous sera certainement possible de diminuer ces erreurs et de travailler sur des volumes plus faibles encore.

III. Etudes des interférences

SHIPMAN et coll.¹⁰⁾ en ont fait l'étude approfondie, mais en travaillant avec des quantités de cobalt de l'ordre de 40 μg . Les ions gênants trouvés sont les suivants: $\text{Fe}^{\text{II}} > 400$, $\text{Fe}^{\text{III}} > 60$, $\text{Ce}^{\text{IV}} > 100$, $\text{Cr}^{\text{III}} > 400$, $\text{Cr}^{\text{VI}} > 14$, $\text{Ni}^{\text{II}} > 2400$, $\text{Sn}^{\text{II}} > 1000$, $\text{VO}^{\text{II}} > 1000$, $\text{Cu}^{\text{II}} > 300\text{-}1000$.

CHARLOT & BÉZIER¹¹⁾ donnent: $\text{Fe}^{\text{III}} > 1000$, $\text{Ni}^{\text{II}} > 25$, $\text{Cu}^{\text{II}} > 100$, $\text{Ti}^{\text{IV}} > 100$, $\text{W}^{\text{VI}} > 100$ pour 1 μg de cobalt.

Nous avons vérifié si les observations faites par ces auteurs étaient encore valables pour des quantités de cobalt de l'ordre de quelques 10^{-2} μg . Nous avons tout d'abord effectué une étude sur divers éléments en l'absence de cobalt, en les faisant réagir avec le nitroso-sel R et en mesurant l'absorption, à la longueur d'onde de 520 $\text{m}\mu$, du complexe obtenu.

La densité optique D obtenue est donnée dans la colonne 3 du tab. IX. Dans les colonnes 4 à 6, nous avons l'élément considéré en présence de quantités croissantes de cobalt et dans les colonnes 7 à 9 le cobalt seul. La marche à suivre est exactement celle décrite à la page 2335. Résultats tab. IX.

Tableau IX. *Interférence due à divers ions*

éléments	$\mu\text{g}/\text{ml}$	D	D en présence de $\text{Co}=0,014$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	D en présence de $\text{Co}=0,030$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	D en présence de $\text{Co}=0,065$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	D Co seul 0,014 $\mu\text{g}/\text{ml}$	D Co seul 0,030 $\mu\text{g}/\text{ml}$	D Co seul 0,065 $\mu\text{g}/\text{ml}$
Ni ^{II}	12	0	0,0030	0,0066	0,0164	0,0035	0,0070	0,0164
Cu ^{II}	13	0	0,0026	0,0057	0,0149	0,0030	0,0066	0,0163
Fe ^{II}	11	0,0026	—	—	—	—	—	—
Fe ^{III}	11	0	0,0034	0,0066	0,0164	0,0030	0,0066	0,0164
Cr ^{III}	10	0,0237	—	—	—	—	—	—
Mn ^{II}	10	0	—	—	—	—	—	—
Zn ^{II}	10	0	—	—	—	—	—	—
Pb ^{II}	10	0	—	—	—	—	—	—

A première vue (colonne 3), seuls gênent le Fe^{II} et le Cr^{III} . Les complexes de Ni^{II} , Cu^{II} , Fe^{III} sont détruits lors du traitement à l'acide nitrique. En fait, les valeurs trouvées (colonnes 4 à 6) sont le plus souvent trop faibles. Cette observation a été faite également par les auteurs susmentionnés. L'erreur relative augmente lorsque la concentration en cobalt diminue. En présence de Ni^{II} (12 $\mu\text{g}/\text{ml}$) par exemple, elle passe de 0% à - 16% lorsque la teneur en cobalt varie de 0,065 $\mu\text{g}/\text{ml}$ à 0,014 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Les auteurs expliquent ce phénomène en supposant la formation d'un complexe mixte, Co-ions gênants - réactif, qui serait détruit par le traitement à l'acide nitrique, étant moins stable que le complexe Co-réactif, ce qui a pour effet de faire repasser

¹⁰⁾ W. H. SHIPMAN, *Analyt. Chemistry* **27**, 1240 (1955).

¹¹⁾ G. CHARLOT & D. BÉZIER, *Analyse Quantitative Minérale*, Masson, Paris 1955, p. 501.

¹²⁾ W. H. SHIPMAN & J. R. LAI, *Analyt. Chemistry* **28**, 1151 (1956).

en solution une certaine quantité de cobalt. Ils proposent une série de méthodes pour éviter cet inconvénient, notamment l'adjonction de fluorure de potassium avant le développement de la coloration. Nous avons fait quelques essais, mais l'acide fluorhydrique formé attaque les cuves. Certains auteurs¹²⁾ proposent l'adjonction de sels d'aluminium ou d'acétate de magnésium pour éviter cette attaque. Dans nos conditions de travail, nous remarquons qu'environ 1000 fois plus de Fe^{III} , de Ni^{II} et de Cu^{II} ne provoquent que de faibles erreurs. D'ailleurs avant la détermination de la densité optique, nous effectuons des séparations telles qu'il ne reste que des quantités très faibles d'éléments étrangers dans la solution, de sorte qu'un agent complexant ne s'impose pas dans notre méthode de travail.

Nous remercions le *Fonds National Suisse, Commission pour la Science Atomique*, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

RÉSUMÉ

Une étude complète a été faite concernant le dosage de traces de cobalt (jusqu'au nanogramme) par spectrophotométrie au moyen du nitroso-sel R (nitroso-1-naphtol-2-disulfonate-3,6 de sodium) dans des macro- et des microcuvettes. Les erreurs ont été déterminées et deux nouvelles microcuvettes sont décrites. Le procédé proposé permet de doser $3 \cdot 10^{-9}$ g de cobalt dans un volume de 0,3 ml.

Laboratoire de chimie Minérale,
de chimie analytique et de Microchimie de
l'Université de Genève

253. Die Acidität der schweren Halogenwasserstoffe und der Perchlorsäure in Essigsäure als Lösungsmittel

von G. Schwarzenbach und P. Stensby

(3. IX. 59)

A. Allgemeines

Dass sich die Zunahme des sauren Charakters, den man beim Vergleich von HCl mit HF feststellt, beim Übergang zu HBr und HI noch weiter fortsetzt, kann nicht anhand der wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffe gezeigt werden. Die Wassermolekel ist nämlich eine genügend starke Base, um sogar die gelöste HCl praktisch völlig in das Oxoniumsalz zu verwandeln. Alle drei schweren Halogenwasserstoffe sind deshalb starke Elektrolyte, und Lösungen derselben Molarität C_{HX} enthalten dieselbe Wasserstoffionenkonzentration, die einfach mit C_{HX} identisch ist.

Anders muss es in einem weniger basischen Lösungsmittel als Wasser sein, z. B. in reinem 100-proz. Eisessig. Bei der Ionisation eines Protonendonators entsteht darin das Acetacidium-Ion $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ ($= \text{AcOH}_2^+$). Wegen der gegenüber H_2O kleineren Tendenz der Essigsäuremolekel, ein Proton anzulagern, liegt das Gleichgewicht weniger weit auf Seite der Dissoziationsprodukte und die betreffende Säure