

- [18] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, London 1950, S. 60.  
[19] M. J. JANSSEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 931 (1963).  
[20] M. J. S. DEWAR & P. J. GRIDALE, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3548 (1962).  
[21] F. R. STORRIE & ST. H. TUCKER, *J. chem. Soc.* **1937**, 2255.  
[22] Methode vgl. C. W. HUFFMAN, *J. org. Chemistry* **23**, 727 (1958).  
[23] E. CHERBULIEZ & H. WENIGER, *Helv.* **29**, 2006 (1946).  
[24] C. M. SUTER, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 2584 (1929).  
[25] F. MAUTHNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 3593 (1906).  
[26] W. J. HICKINBOTTOM, *J. chem. Soc.* **1937**, 1119; O. FISCHER & H. SCHÜTTE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 3085 (1893).

## 128. Composés d'addition formés par le perchlorate d'argent avec des hydrocarbures aromatiques

par B. G. Torre-Mori, D. Janjic et B. P. Susz

(20 IV 64)

**I. Introduction.** – En étudiant l'abondante littérature sur les complexes formés entre ion  $\text{Ag}^+$  et composés aromatiques [1]<sup>1)</sup>, sur le composé  $\text{AgClO}_4$ -benzène en particulier [2], on remarque que le mode de liaison de ces complexes est encore mal connu, malgré la variété et l'étendue des études accomplies par cryoscopie [3], spectroscopie IR. [4] [5] et RAMAN [6] [7], détermination des constantes d'équilibre de solutions [8], mesure des propriétés thermodynamiques [5] [8], étude aux rayons X [9] et RNM. [10].

La constante d'équilibre des complexes  $\text{Ag}^+$ -hydrocarbures aromatiques, formés dans des mélanges  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ , a été calculée par ANDREWS & KEEFER [8] qui se sont appuyés sur des valeurs des coefficients d'absorption de ces solutions à longueur d'onde constante. Ces auteurs ne décrivent pas de bande de transfert de charge.

Cependant, une étude du spectre d'absorption UV. des complexes  $\text{AgClO}_4$ -benzène, *m*-xylène et *m*-ésitylène fait défaut. Pourtant, les courbes de potentiel en fonction de la distance  $\text{Ag}^+-\text{C}_6\text{H}_6$  prévues par MULLIKEN [11] suggèrent la présence d'une bande d'absorption de transfert de charge dans l'UV.

Nous avons tout d'abord étudié la composition des complexes  $\text{AgClO}_4$ -benzène, puis leur spectre d'absorption électronique dans l'ultra-violet, en relation avec la théorie des composés d'addition de MULLIKEN [12]. En effet, d'après l'analyse du spectre de diffraction X par SMITH & RUNDLE [9], la molécule de benzène se trouve placée dans le cristal entre deux ions  $\text{Ag}^+$ , son plan étant incliné sur la droite qui les joint, de telle manière que chaque ion se trouve proche de 2 atomes de carbone voisins du cycle, à des distances de 2,5 et 2,6 Å. L'excitation des électrons  $\pi$  permet alors leur interaction avec une orbitale de  $\text{Ag}^+$ .

Cette étude a été étendue à une série d'homologues du benzène, soit les toluène, *m*-xylène et *m*-ésitylène.

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1180.

## II. Partie expérimentale

1. *Provenance et constantes physiques des produits utilisés.* – *Perchlorate d'argent*: B. D. H. anhydre, P. M. 207,34. – *Benzène*: SIEGFRIED exempt de thiophène; purifié selon МЕСКЕ & ROOSWOG [13], Eb. 80, 10°. – *Toluène*: FLUKA, *puriss.*, Eb. 110,6°. – *m-Xylène*: FLUKA, *puriss.*, F. – 45°. – *Mésitylène*: FLUKA, *purum*, redistillé, Eb. 164°–165°. – *Méthanol*: MERCK, pour la spectroscopie UV. – *Sulfure de carbone*: MERCK, pour la spectroscopie IR. – *Dioxanne*: FLUKA, *purum*, Eb. 98–102°. – *Hexane*: FLUKA, *purum*, Eb. 68,8–69°. – *Cyclohexane*: FLUKA, *purum*, Eb. 79–81°.

2. *Préparation des composés d'addition.* Nous avons préparé en substance les complexes  $\text{AgClO}_4$ -benzène, -toluène et -*m*-xylène selon DAASCH [5], en dissolvant  $\text{AgClO}_4$  anhydre dans l'hydrocarbure aromatique considéré. On entraîne ensuite lentement l'hydrocarbure par un courant d'azote sec et saturé par cet hydrocarbure jusqu'à la formation de cristaux. Pour chaque préparation, nous avons répété cette opération à trois reprises sur les mêmes cristaux pour être certains que toute la phase cristalline possède la même composition et que le spectre d'absorption IR. est identique à celui que DAASCH [5] a donné. Nous avons ainsi obtenu des cristaux incolores, transparents, sous forme de lamelles minces. Cependant, les cristaux du complexe avec le benzène, laissés à l'air libre, ne fût-ce que quelques minutes, éclatent, deviennent opaques et se couvrent d'une poudre blanche de  $\text{AgClO}_4$ . Quant au complexe  $\text{AgClO}_4$ -*m*-xylène, il présente, en atmosphère xylénique saturée, une stabilité remarquable; ces cristaux se sont conservés à l'abri de l'air pendant une année.

En revanche, nous ne sommes pas parvenus à cristalliser le composé  $\text{AgClO}_4$ -mésitylène.

Comme les spectres d'absorption UV. des solutions des cristaux  $\text{AgClO}_4$ -benzène, -toluène, -*m*-xylène dans les hydrocarbures correspondants sont identiques aux spectres des solutions de  $\text{AgClO}_4$  dans ces hydrocarbures, nous avons admis l'existence du complexe  $\text{AgClO}_4$ -mésitylène d'après le spectre UV. de la solution de  $\text{AgClO}_4$  dans cet hydrocarbure.

3. *Composition.* L'analyse des cristaux fraîchement préparés de  $\text{AgClO}_4$ -benzène a été effectuée sur des prises successives dans la cage à gants et à l'abri de l'humidité. Les résultats n'étaient pas reproductibles. Ce composé étant peu stable, nous avons suivi l'évolution de ces cristaux au cours du temps par dosage semimicro (selon PREGL) de leur teneur en  $\text{Ag}^+$ . Les courbes de décomposition ont l'allure de celle donnée par la figure 1. Cette courbe présente deux paliers correspondant aux compositions stoechiométriques  $\text{AgClO}_4$ -benzène 1:2 et 1:1, qui sont d'ailleurs les formes le plus souvent décrites. Signalons que ces mêmes proportions stoechiométriques sont indiquées par KEEFER & ANDREWS [14] et PEYRONEL et coll. [15] pour les complexes  $\text{AgClO}_4$ -toluène et  $\text{AgClO}_4$ -*m*-xylène.

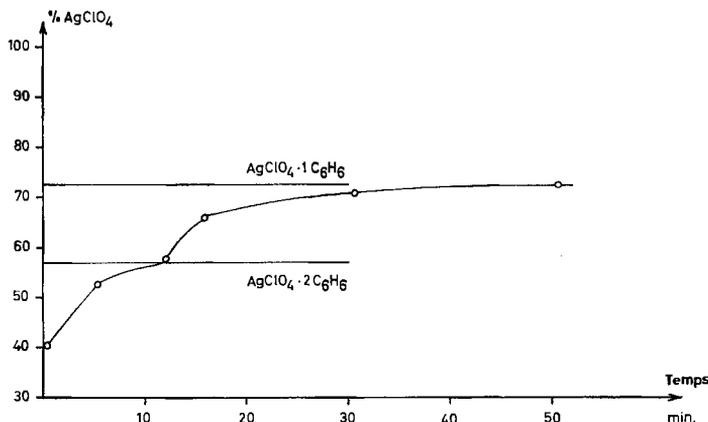


Fig. 1. Variation de la composition d'un cristal  $\text{AgClO}_4$ -benzène au cours du temps

4. *Etude optique UV. des solutions de  $\text{AgClO}_4$  dans les hydrocarbures aromatiques.* Les courbes d'absorption ont été obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM, Modèle SP 500 avec

photomultiplicateur électronique et cellules de mesure thermostatisées à  $\pm 0,5^\circ$ . Les cellules de quartz utilisées ( $l = 2$  mm) ont été calibrées, et obturées par du téflon. (Précision de la densité optique:  $\pm 2\%$ .)

Nous avons d'abord étudié le spectre d'absorption de solutions de  $\text{AgClO}_4$  dans le benzène dont les concentrations étaient de l'ordre indiqué dans le tableau 1, en plaçant dans la cellule de référence du benzène pur. Le spectre donne une bande d'intensité moyenne dans la région 2700–2800 Å, avec un maximum aigu situé à 2735–2740 Å, en dehors des absorptions propres du benzène et de  $\text{AgClO}_4$ .

Des cristaux du complexe  $\text{AgClO}_4$ -benzène présentent en solution benzénique la même bande d'absorption et le même coefficient d'extinction rapportés à la concentration de  $\text{AgClO}_4$ .

Or, TAUFEN [6] (effet RAMAN de solutions aqueuses de  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  et benzène) et KEEFER & ANDREWS [14] (absorption UV. de solutions aqueuses de  $\text{AgClO}_4$ -toluène) ont mis en évidence la formation de complexes. Mais ces auteurs ont utilisé des solutions aqueuses concentrées de perchlorate, et nous avons nous-mêmes vérifié que l'addition de petites quantités de  $\text{C}_6\text{H}_6$  à une solution aqueuse concentrée (60%) de  $\text{AgClO}_4$  fait apparaître la bande située à 2770 Å (référence optique: la solution de  $\text{AgClO}_4$ ), accompagnée de modifications légères de l'absorption du benzène. L'absence de cette bande dans les solutions aqueuses diluées provient du partage de  $\text{AgClO}_4$  entre le benzène et l'eau (HILL [3]) et dans notre dernier essai le passage du benzène dans la phase aqueuse a été favorisé par son affinité pour l'accepteur.

Le complexe, soit sous forme de cristaux soit en solution benzénique, est décomposé en présence de l'éther éthylique ou même de dissolvants non-polaires tels que le dioxanne ou les hydrocarbures aliphatiques: dans les deux cas, un précipité apparaît et la bande 2740 Å disparaît.

Le sulfure de carbone, bon dissolvant de ce complexe, ne se prête guère à l'étude de l'absorption UV., car il présente lui-même une absorption presque continue dans la région intéressante. Toutefois, une solution 0,01 M de cristaux  $\text{AgClO}_4$ -benzène dans  $\text{CS}_2$  montre un pic d'absorption très net à 2740 Å, lorsque l'on place dans le faisceau de référence une solution de benzène dans  $\text{CS}_2$  de même concentration que la solution étudiée. Ici encore, il s'agit d'une bande nouvelle, puisque le benzène en solution dans  $\text{CS}_2$  présente un maximum d'absorption à 2710 Å. Cependant, dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  anhydre, les complexes sont solubles avec dissociation partielle: nous avons retenu ce dissolvant pour l'étude de cet équilibre tout en nous rendant compte des perturbations apportées par la polarité d'un tel dissolvant.

Nous avons aussi étudié les spectres d'absorption des solutions de  $\text{AgClO}_4$  dans le toluène, le *m*-xylène et le mésitylène. Il se produit une absorption entre 2780 et 2900 Å, avec des maxima à 2800 Å (toluène), 2840 Å (xylène) et 2855 Å (mésitylène). Pour ce dernier hydrocarbure, la bande d'absorption est d'intensité beaucoup plus faible.

Le tableau 1 donne les  $\lambda_{\max}$  des divers complexes et les coefficients d'extinction  $\epsilon_{\max}$  calculés en admettant que la concentration moléculaire du complexe est égale à celle du perchlorate [ $\text{AgClO}_4$ ].

Tableau 1.  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon_{\max}$  des bandes de transfert de charge des complexes  $\text{AgClO}_4$ -hydrocarbures aromatiques

	$[\text{AgClO}_4]$ mole/l	$\lambda_{\max}$ Å	$\epsilon_{\max}$ mole $^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{AgClO}_4$ -benzène	0,03652	2740	128
$\text{AgClO}_4$ -toluène	0,03521	2800	133
$\text{AgClO}_4$ - <i>m</i> -xylène	0,03097	2840	146
$\text{AgClO}_4$ -mésitylène	0,04452	2855	92

Mc CONNELL, HAM & PLATT [16] ont présenté des corrélations intéressantes entre le potentiel d'ionisation ( $PI$ ) du donneur électronique et le nombre d'ondes  $\omega_{\max}$  de la bande de transfert de charge. Selon leur méthode, nous avons comparé les maximums d'absorption observés avec les valeurs des potentiels d'ionisation de chaque donneur (PRICE [17]). Nous obtenons (fig. 2) la droite de régression:  $PI = 6,092 \omega_{\max} - 147150 \text{ cm}^{-1}$ .

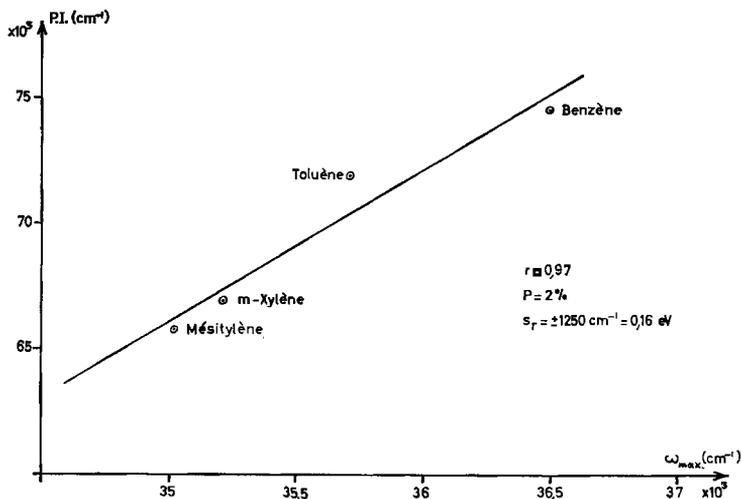


Fig. 2. Relation entre le potentiel d'ionisation PI du donneur et les fréquences d'absorption  $\omega_{max}$

	Benzène	Toluène	m-xylène	mésitylène
$\omega_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	36496	35714	35211	35026
PI (cm <sup>-1</sup> )	74528	71947	66946	65785

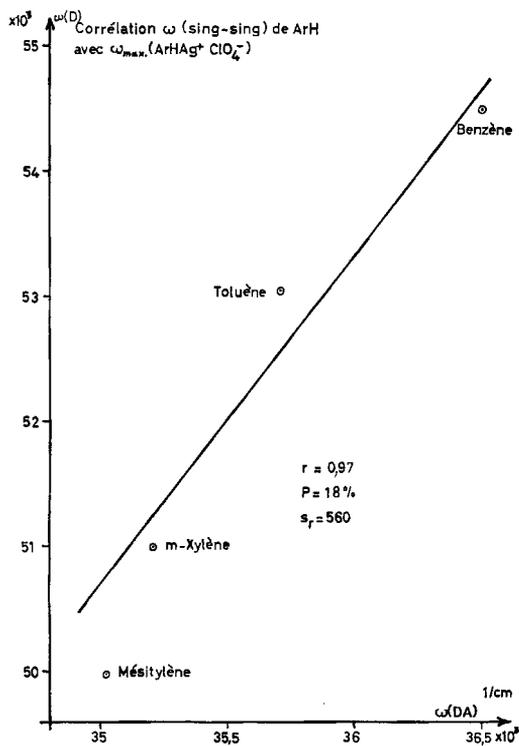


Fig. 3. Relation entre les fréquences de transition singlet-singlet  $\omega(D)$  du donneur [18] et les fréquences d'absorption  $\omega(DA)$  des complexes ( $A = AgClO_4$ )

La régression linéaire est excellente, avec un coefficient de corrélation  $r = 0,969$ , ce qui correspond à un seuil de probabilité  $P = 2\%$ . L'écart standard  $s_r$  autour de la droite de régression est égal à  $\pm 1250 \text{ cm}^{-1}$ .

Toujours selon McCONNEL et coll., nous avons aussi cherché la relation entre les plus hautes fréquences de transition électronique singlet-singlet permises des molécules du donneur (p. ex.  ${}^1E_{1U} \leftarrow {}^1A_{1U}$  de  $C_6H_6$ ) et les fréquences d'absorption  $\omega_{max}$  du complexe.

	Benzène	Toluène	<i>m</i> -xylène	mésitylène
$\omega(\text{DA}) \text{ cm}^{-1}$	36496	35714	35211	35026
$\omega(\text{D}) \text{ cm}^{-1}$	54500	53050	51000	49600

La droite de régression de la figure 3, soit  $\omega(\text{D}) = 2,648 \cdot \omega(\text{DA}) - 41980 \text{ cm}^{-1}$ , a été calculée en ne tenant compte que de trois premiers hydrocarbures. Le mésitylène s'en écarte quelque peu ( $\Delta\omega(\text{D}) = 780 \text{ cm}^{-1}$ ); ce comportement sera confirmé par la suite.

Les coefficients d'extinction molaire des composés étudiés ici paraissent faibles lorsqu'on les compare aux fortes extinctions présentées normalement par les complexes du benzène avec d'autres accepteurs. Cependant notre valeur de  $\epsilon_{max}$  est en bon accord avec une corrélation entre  $\epsilon_{max}$  et  $\omega_{max}$  d'autres complexes du benzène, de même type, comme le montre la figure 4, où l'on a tracé la droite de régression calculée à partir des valeurs indiquées par McCONNEL et coll. pour divers accepteurs. Cette régression, soit  $\epsilon_{max} = 128430 - 3,51740 \cdot \omega_{max}$ , permet de prévoir pour le complexe  $\text{AgClO}_4$ -benzène, la valeur  $\epsilon_{max} = 63$ , alors que nous avons mesuré  $\epsilon_{max} = 128$ . Le résultat est très satisfaisant, car cette droite de régression a un écart standard  $s_r = 1740$ .

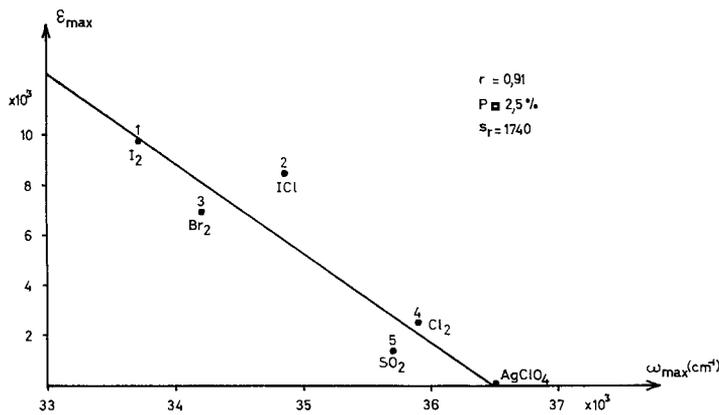


Fig. 4. Corrélation entre  $\epsilon_{max}$  et  $\omega_{max}$  des complexes du benzène

Ces corrélations nous engagent à considérer les bandes observées comme bandes de transfert de charge (TC), et à admettre que nous avons bien à faire à des complexes  $\pi$  selon MULLIKEN [12].

En particulier, la corrélation du potentiel d'ionisation en fonction de  $\omega_{max}$  nous paraît déterminante à cet égard. En comparant cette dernière corrélation avec l'équation connue:

$$h \omega_{TC} c = h \omega_{PI} c - E_A - W,$$

où  $h \omega_{PI} c$  = potentiel d'ionisation ou donneur,  $E_A$  = affinité électronique de l'accepteur,  $W$  = énergie de dissociation de l'état excité de transfert de charge, les énergies de dissociation de l'état fondamental à l'état excité étant négligées, on voit que  $W$  doit être une fonction linéaire du potentiel d'ionisation du donneur.

### III. Détermination des constantes d'équilibre $K_c$ des complexes en solution dans le méthanol anhydre

1. *Méthode de BENESI & HILDEBRAND.* Nous avons appliqué la méthode de BENESI & HILDEBRAND [19] au calcul des coefficients d'extinction  $\epsilon_c$  et aux constantes d'équilibre de formation  $K_c$  de l'équation:



$$K_c = \frac{[c]}{([\text{Ag}^+]_a - [c]) [\text{Ar}]}$$

où  $[c]$  = conc. molaire du complexe formé;  $[\text{Ag}^+]_a$  = conc. molaire totale de  $\text{AgClO}_4$  ajouté;  $[\text{Ar}]$  = conc. molaire totale de l'hydrocarbure aromatique.

La méthode demande que  $[\text{Ar}] \gg [\text{AgClO}_4] + [\text{Ar} \cdot \text{Ag}^+\text{ClO}_4^-]$ .

Lorsque les maximums d'absorption de ces solutions sont caractéristiques du complexe formé, on peut déterminer  $[c]$  à partir de la densité optique  $D = [c] \epsilon_c l$ . D'où, selon BENESI & HILDEBRAND:

$$\frac{[\text{Ag}^+]_a l}{D} = \frac{1}{K_c \epsilon_c} \frac{1}{[\text{Ar}]} + \frac{1}{\epsilon_c} \quad (1)$$

Tableau 2. Valeurs de  $[\text{Ag}^+]_a l/D$  en fonction de  $[\text{Ar}]^{-1}$  pour  $\lambda_{\max}$  de la bande de transfert de charge des complexes aux températures de  $1,4^\circ$  et  $20,0^\circ$

Nous estimons la précision des chiffres à  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ .

Hydrocarbure	$t = 1,4^\circ \pm 0,05^\circ$			$t = 20,0 \pm 0,05^\circ$		
	$[\text{Ar}]$ mole/l	$[\text{Ag}^+]_a$ mole/l	$\frac{[\text{Ag}^+]_a l}{D}$	$[\text{Ar}]$ mole/l	$[\text{Ag}^+]_a$ mole/l	$\frac{[\text{Ag}^+]_a l}{D}$
benzène 2710 Å	1,1534	0,04916	0,0182	1,7899	0,02375	0,0200
	1,0365	4832	207	0,4179	4598	341
	0,6798	5655	253	0,3971	1619	390
	0,6659	4299	342	0,3286	1792	407
	0,4470	2162	361	0,2849	1746	467
	0,3797	1795	436	0,2477	4138	508
toluène 2750 Å	0,7517	0,02598	0,0185	1,1580	0,05656	0,0177
	0,4421	2721	414	1,0546	4185	162
	0,4279	1903	191	0,5255	1827	212
	0,2883	1565	234	0,4208	3433	130
	0,2788	2375	225	0,3262	1486	223
	0,2158	3214	133	0,2328	3065	175
<i>m</i> -xylène 2790 Å	0,6368	0,03719	0,0172	0,8755	0,03430	0,0108
	0,5600	4670	138	0,3769	0,01087	141
	0,3597	1819	176	0,3618	2348	157
	0,3236	1964	139	0,3002	1039	158
	0,2975	1317	127	0,2452	2337	276
	0,2904	1741	169	0,0927	0619	183
mésitylène 2810 Å	0,8698	0,04930	0,0187	1,0983	0,05608	0,0154
	0,4396	1722	440	0,6128	3518	145
	0,4238	2065	115	0,4150	3584	138
	0,3789	2289	190	0,3958	2033	520
	0,3447	0906	196	0,3810	1671	106
	0,1626	1247	201	0,1160	0956	166

Nous avons étudié l'équilibre à deux températures, 1,4° et 20,0°, pour calculer ensuite l'enthalpie de formation du complexe.

Nous avons préparé des solutions de l'hydrocarbure dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  anhydre, dont une partie dans des dilatomètres étalonnés pour deux températures et contenant des masses déterminées de  $\text{AgClO}_4$ . Ces opérations sont faites dans la cage à gants (à l'abri de l'humidité). La lecture du volume était effectuée après séjour de 15 min dans un thermostat.

Le spectrophotomètre a été desséché par un courant d'azote déshydraté par passage dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pour empêcher toute condensation sur les parois des cellules. Après remplissage des cellules (référence: la solution de l'hydrocarbure), nous avons attendu 30 min pour assurer une bonne thermostatisation. La température a été mesurée à l'intérieur des cellules dans

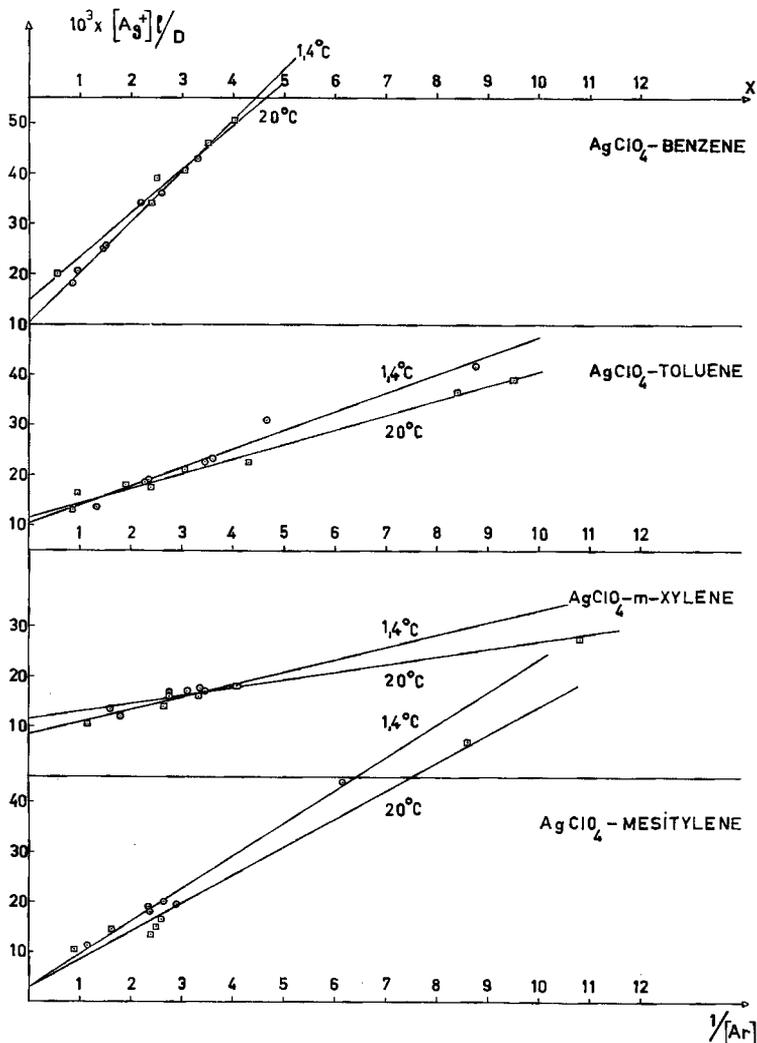


Fig. 5. Valeurs de  $[\text{Ag}^+]_a / D$  en fonction de  $[\text{Ar}]^{-1}$  pour  $\lambda_{\text{max}}$  de la bande de transfert de charge des complexes aux températures de 1,4° et 20,0°

le spectrophotomètre à l'aide d'un thermocouple Cu-Constantan. Les températures indiquées de 1,4° et 20,0° sont donc celles des solutions au cours des mesures.

La figure 5, qui reproduit les données du tableau 2, montre une variation de  $[Ag^+]_a \cdot l/D$  en fonction de  $1/[Ar]$ , suffisamment linéaire pour permettre l'application de l'équation de BENESI & HILDEBRAND [19] au calcul de  $\epsilon_c$  et de  $K_c$ . Nous avons donc calculé les droites de régression portées sur la figure 5. Leur ordonnée à l'origine vaut  $1/\epsilon_c$ , leur pente,  $1/K_c \cdot \epsilon_c$ . Leur coefficient de régression  $r$  est supérieur à 0,96, et leur seuil de probabilité  $P$ , inférieur à  $10^0/00$ , sauf pour le composé du *m*-xylène à 1,4° ( $r = 0,73$ ,  $P = 1\%$ ). Le résultat de ce calcul figure sur le tableau 3.

A partir des valeurs de  $K_c$ , nous avons calculé les valeurs de  $\Delta G$  et de  $\Delta H$  de chaque composé d'addition.

Tableau 3. Coefficients d'extinction, constantes d'équilibre,  $\Delta G$  et  $\Delta H$  des complexes de transfert de charge

	20,0° $\epsilon_c$ (l·mole <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> )	$K_c$ (l·mole <sup>-1</sup> )	1,4° $\epsilon_c$ (l·mole <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> )	$K_c$ (l·mole <sup>-1</sup> )	20,0° $\Delta G$ (cal·mole <sup>-1</sup> )	1,4° $\Delta H$ (cal·mole <sup>-1</sup> )
AgClO <sub>4</sub> -benzène	67,7	1,66	95,4	1,04	- 300	- 20
AgClO <sub>4</sub> -toluène	86,4	3,97	99,5	2,67	- 800	-540
AgClO <sub>4</sub> - <i>m</i> -xylène	98,4	6,07	114,1	3,62	-1050	-700
AgClO <sub>4</sub> -mésitylène	328	0,51	322	0,47	390	410

Remarquons toutefois que l'étude statistique des différences des ordonnées à l'origine et des pentes des droites de régression (fig. 5), aux deux températures étudiées, ne permet pas de donner pour tous les composés d'addition une signification certaine aux valeurs de  $\Delta H$  et à la variation de  $\epsilon_c$  en fonction de la température. Pour le *m*-xylène et le mésitylène, la valeur de  $\Delta H$  est dépourvue de signification statistique et n'est donnée ici qu'à titre d'indication. Pour les composés du benzène et du toluène, les valeurs de  $\Delta H$  correspondent à un seuil de probabilité de la différence des pentes de 15% et de 6%.

2. *Discussion des résultats.* Par la méthode de BENESI & HILDEBRAND, nous trouvons, comme DAASCH, que la formation du complexe AgClO<sub>4</sub>-benzène dans le méthanol est endothermique et exergonique. Cependant, pour  $\Delta H$  et  $\Delta G$  nous obtenons des résultats inférieurs en valeur absolue à ceux que cet auteur a indiqués, ses mesures ayant été faites en solution benzénique.

On voit que, dans la série des complexes avec le benzène, le toluène et le *m*-xylène, l'augmentation du nombre des groupes méthyle accroît la stabilité du complexe: leurs effets + *I* et d'hyperconjugaison augmentent l'affinité pour l'accepteur. D'autre part, la valeur plus faible observée pour la constante d'équilibre du complexe du mésitylène pourrait s'expliquer si la structure de ce complexe est semblable à celle que MULLIKEN a proposée pour AgClO<sub>4</sub>-benzène et que l'étude aux rayons X de SMITH & RUNDLE a confirmée: l'ion Ag<sup>+</sup> se trouve plus rapproché de deux atomes de C voisins dans le cycle aromatique. Il n'y aurait donc empêchement stérique par les groupes CH<sub>3</sub> que dans le cas du mésitylène, dépourvu de 2 C aromatiques voisins non substitués. La figure 6 montre la relation entre le coefficient d'extinction du complexe et la

constante d'équilibre pour les composés étudiés. Ici aussi, le benzène, le toluène et le *m*-xylène suivent les prévisions de ORGEL & MULLIKEN [20], alors que le mésitylène s'en écarte. La position aberrante du mésitylène est probablement aussi due à la formation de complexes de contact, qui donnent une surestimation des valeurs de  $\epsilon_c$ .

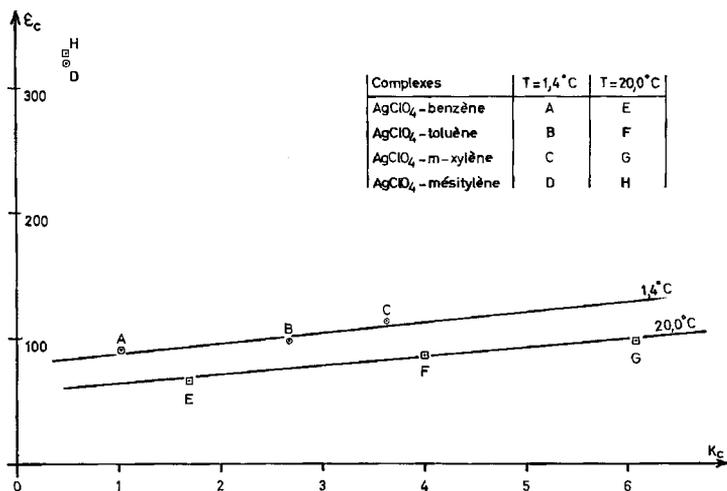


Fig. 6. Coefficient d'extinction  $\epsilon_c$  et constante d'équilibre de formation des complexes

#### SUMMARY

The authors have prepared the 1:1 adducts between  $\text{AgClO}_4$  and the hydrocarbons benzene, toluene and *m*-xylene. The electronic absorption spectra of their solutions in the corresponding hydrocarbon exhibit each an absorption band between 2770 Å and 2900 Å. The same bands are found in solutions of  $\text{AgClO}_4$  in the hydrocarbons mentioned and in mesitylene.

Various correlations tend to show that this band is due to a charge transfer between the electronic donor and the acceptor. Using the method of BENESI & HILDEBRAND, the authors have determined in anhydrous methanol solution at 1.4° and 20.0°C the coefficient of molecular extinction  $\epsilon_c$  and the thermodynamic data  $K_c$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta H$  of formation of these adducts.

The stability of the adducts is enhanced by the presence of methyl groups; mesitylene, however, presents steric hindrance.

Laboratoire de chimie physique  
de l'Université de Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. J. ANDREWS, Chem. Reviews 54, 713 (1954).
- [2] B. D. TILDESLEY & A. G. SHARPE, Research 6, 51 S, 2 S (1953); 7, 9-10 S. (1954).
- [3] A. E. HILL, J. Amer. chem. Soc. 43, 254 (1921).
- [4] G. KARAGOUNIS & O. PETER, Z. Elektrochem. 63, 1120 (1959).
- [5] L. W. DAASCH, Spectrochim. Acta 9, 726 (1959).
- [6] H. J. TAUFEN, M. J. MURRAY & F. F. CLEVELAND, J. Amer. chem. Soc. 63, 3500 (1941).
- [7] SH. SH. RASKIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR. 141, 900 (1961).

- [8] M. OGIMACHI, L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, J. Amer. chem. Soc. 78, 2210 (1956); L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, *ibid.* 71, 3644 (1949); 72, 5035 (1950).  
 [9] H. G. SMITH & R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. 80, 5075 (1958).  
 [10] D. GILSON & C. M. DOWELL, J. chem. Physics 39, 1825 (1963).  
 [11] R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 74, 811 (1952).  
 [12] R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 (1950).  
 [13] R. MECKE & K. ROSSWOG, Angew. Chem. 66, 75 (1954).  
 [14] R. M. KEEFER & L. J. ANDREWS, J. Amer. chem. Soc. 74, 642 (1952).  
 [15] G. PEYRONEL, G. BELMONDI, I. M. VEZZOSI, J. inorg. nucl. Chemistry 8, 577 (1958).  
 [16] H. McCONNEL, J. S. HAM & J. R. PLATT, J. chem. Physics 21, 66 (1953).  
 [17] W. C. PRICE, Chem. Reviews 47, 258 (1947).  
 [18] Mesures personnelles et Ultraviolet Spectral Data A.P.I., Research Project 44.  
 [19] H. A. BENESI & J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. 71, 2703 (1949).

## 129. Glaselektroden-Messkette mit Isothermenschnittpunkt bei pH = 7,0 zur pH-Messung unter extremen Bedingungen [1]<sup>1)</sup>

von Dorothee Wegmann und W. Simon

(28. IV. 64)

Die Potentialdifferenz  $E(T)$  in Funktion der Temperatur ist für eine Glaselektroden-Messkette zur pH-Messung gegeben durch:

$$E(T) = E_0(T) + (2,303 RT/F) \log a_a = E_0(T) - K(T) \cdot \text{pH}, \quad (1)$$

wobei  $E_0(T)$  eine von der Temperatur abhängige Potentialdifferenz ist, die im wesentlichen von den Potentialdifferenzen an den Grenzflächen Metall/Glaselektrodenfüllung

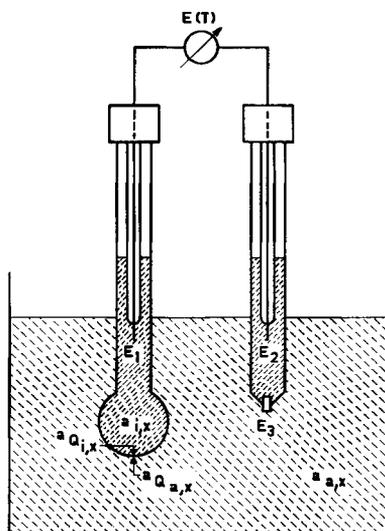


Fig. 1.  
Schematische Darstellung  
einer  
Glaselektroden-Messkette

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1187.