

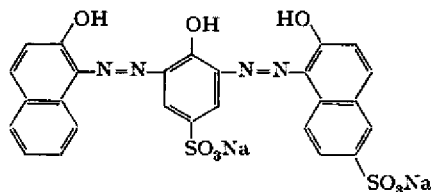
9. Etude spectrophotométrique du chélate de cobalt (II) avec le noir acide d'alizarine SN¹⁾ et mise au point d'une méthode colorimétrique de dosage de traces de cobalt

par D. Monnier, A. et M. Marcantonatos

(24. VII. 65)

Nous nous sommes proposé d'établir une méthode colorimétrique de dosage de traces de cobalt par le noir acide d'alizarine SN (v. formule ci-dessous). Ce colorant est proposé dans la littérature comme indicateur métallique pour le titrage complexométrique par l'EDTA, surtout du calcium [1] [2] [3] ainsi que du baryum, strontium, cadmium, zinc, nickel, manganèse et thorium [2]. Avec le cobalt, nous avons trouvé que ce réactif donne, en milieu neutre, un chélate coloré dont les solutions présentent une extinction maximum à 545 nm. Une acidification modifie les propriétés absorbantes des solutions du complexe: il se forme un autre complexe dont les solutions présentent deux maximums d'absorption situés à 275 et 600 nm, alors que l'extinction du réactif est fortement diminuée par son passage à la forme acide. En se basant sur ces propriétés et en recherchant, d'une part, les conditions optimales de formation du chélate et, d'autre part, les facteurs pouvant influencer sur la sensibilité de cette réaction de complexation, il nous a été possible de mettre au point une méthode colorimétrique permettant de doser, avec une bonne précision, 0,025 à 0,6 $\mu\text{g/ml}$ de cobalt dans un volume total de 10 ml.

Réactifs. a) Noir acide d'alizarine SN (NAASN) Standard FLUKA A.G.



b) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. MERCK; c) hydroxyde de potassium p.a. MERCK; d) acide chlorhydrique ($d = 1,19$) p.a. MERCK; e) acide acétique ($d = 1,05$) p.a. MERCK; f) α -picoline pour chromatographie MERCK; g) pipéridine puriss. p.a. FLUKA A.G.; h) N-N'-diméthylformamide puriss. FLUKA A.G.; i) eau bidistillée dans du quartz

Appareillage. Spectrophotomètre BECKMAN, modèle DU; cuves de quartz²⁾, $l = 1$ cm.

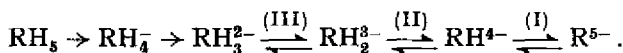
A. Etude spectrophotométrique de NAASN. - a) *Propriétés indicatrices de pH du NAASN.* Nous avons établi les spectres d'absorption, dans le visible, de 20 solutions de réactif à la concentration de $3 \times 10^{-5} \text{M}$ et de pH allant de 1,22 à 13,7. La force ionique I est maintenue constante et égale à 0,1. Pour des pH supérieurs à 13, la valeur de I est env. 0,3.

¹⁾ Nommé également: noir de chrome palatin S ou mordant noir C.I. 25 (CIMN 25).

²⁾ Toutes les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à la température ambiante à l'aide de cuves de 1 cm d'épaisseur.

Les tampons utilisés sont les suivants: pH 1,2-2,3: HCl + KCl; pH 3,0-5,8: $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COOK} + \text{KCl}$; pH 6,1-8,0³⁾: HCl- α -picoline + KCl; pH 8,5-11,6: HCl-pipéridine + KCl; pH 12-13,7: KOH + KCl.

Les différentes étapes d'ionisation du NAASN peuvent être représentées par:



(Dans les conditions où nous travaillons, les particules RH_5 et RH_4^- n'existent pas.)

En milieu acide et jusqu'à un pH de 5,4, nous sommes en présence de la forme RH_3^{2-} , de couleur rouge. Les spectres, dans le visible, sont constitués par des bandes d'absorption dont les maximums se situent autour de 500 nm. La transition à la forme RH_2^{3-} , de couleur bleue, s'effectue dans un intervalle de 1,1 unité de pH et s'accompagne d'une augmentation de l'intensité et d'un déplacement bathochrome des bandes d'absorption. La forme RH_2^{3-} est prédominante pour $6,5 \leq \text{pH} \leq 11,8$. Pour ces valeurs de pH, les spectres présentent un maximum intense aux environs de 650 nm et un autre, beaucoup moins intense, autour de 510 nm, indiquant la présence de faibles quantités de RH_3^{2-} selon l'équilibre (III). La particule RH^{4-} , de couleur pourpre, se forme à partir d'un pH ~ 12 et prédomine pour $\text{pH} \geq 13$. Le virage $\text{RH}_2^{3-} \rightarrow \text{RH}^{4-}$ s'effectue ainsi dans un intervalle de 1 unité de pH. Il est accompagné d'une diminution de l'intensité des bandes d'absorption et d'un déplacement, hypochrome d'environ 25 nm, de leurs maximums. Le dernier hydrogène phénolique n'est ionisable (selon I) qu'à partir de valeurs de pH probablement supérieures à 14.

b) *Détermination des constantes de dissociation du NAASN.* Nous considérons les constantes K_1, K_2, K_3 , définies par:

$$K_1 = \frac{[\text{R}](\text{H})}{[\text{RH}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{RH}](\text{H})}{[\text{RH}_2]}, \quad K_3 = \frac{[\text{RH}_2](\text{H})}{[\text{RH}_3]},$$

et valables pour une force ionique constante et égale à $I = 0,1$. K_3 et K_2 ont été déterminées au moyen de l'expression $D = f(\text{pH})$. D'une façon générale, pour un polyacide RH_J , la relation [4]:

$$D = l \sum_{j=0}^{j=J} \epsilon_j [\text{R H}_j] = l C_R \sum_{j=0}^{j=J} \epsilon_j \beta_j (\text{H})^j / \sum_{j=0}^{j=J} \beta_j (\text{H})^j, \quad (1)$$

où D = densité optique de la solution à une longueur d'onde donnée, l = épaisseur de la cuve, ϵ_j = coefficient d'extinction moléculaire d'une particule quelconque,

$$C_R = \sum_{j=0}^{j=J} [\text{RH}_j] = [\text{R}] \sum_{j=0}^{j=J} \beta_j (\text{H})^j = \text{concentration totale},$$

$$\beta_j = [\text{RH}_j] / [\text{R}] (\text{H})^j = \text{constante globale de stabilité de RH}_j,$$

$$\beta_0 = 1.$$

est valable si la loi de BEER est suivie pour chaque espèce RH_j . Dans le cas du NAASN, partant de l'équation (1) où $J = 3$ et posant $D = \epsilon_s \cdot C_R \cdot l$, on obtient:

$$\epsilon_s = \frac{\epsilon_1(\text{H})/K_1 + \epsilon_2(\text{H})^2/K_1K_2 + \epsilon_3(\text{H})^3/K_1K_2K_3}{1 + (\text{H})/K_1 + (\text{H})^2/K_1K_2 + (\text{H})^3/K_1K_2K_3} = \frac{D}{l \cdot C_R}, \quad (2)$$

³⁾ Ce tampon et les suivants contiennent également des traces d'EDTA pour masquer les éventuelles réactions parasites, dues aux impuretés métalliques.

ϵ_0 étant le coefficient d'extinction moléculaire de la solution, D la densité optique à $\lambda = 650$ nm, K_1, K_2, K_3 les constantes définies ci-dessus et $\epsilon_3, \epsilon_2, \epsilon_1$, les coefficients d'extinction molaires de RH_3, RH_2 et RH .

La relation (2) peut être facilement transformée et on obtient l'équation proposée par LUNN & MORTON [5], qui se simplifie dans notre cas pour les conditions

$$pK_2 \gg pK_3 \quad \text{et} \quad pK_1 \gg 14 \quad \text{en}$$

$$\epsilon_s = \frac{\epsilon_3(\text{H}) + \epsilon_2 K_3}{(\text{H}) + K_3} \quad \text{ou} \quad (\epsilon_s - \epsilon_3)(\text{H}) = K_3 \epsilon_2 - K_3 \epsilon_s \quad (3)$$

pour $1 < \text{pH} < 7$,

$$\text{et en } \epsilon_s = \frac{\epsilon_2(\text{H}) + \epsilon_1 K_2}{(\text{H}) + K_2} \quad \text{ou} \quad (\epsilon_s - \epsilon_2)(\text{H}) = K_2 \epsilon_1 - K_2 \epsilon_s \quad (4)$$

pour $9 < \text{pH} < 14$.

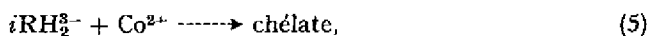
Dans le tableau I nous donnons les valeurs obtenues par résolution graphique des équations (3) et (4) (1re méthode), et par les abscisses de la courbe $D = f(\text{pH})$ pour lesquelles $\Delta^2 D / (\Delta(\text{pH}))^2 = 0$ (2me méthode). Ces valeurs concordent avec celles données par ROSS & REILLEY [3].

Tableau I. Constantes de dissociation du NAASN ($I = 0, I$), à temp. ambiante

	pK_3	pK_2
1re méthode	5,78	12,83
2me méthode	5,80	12,85
littérature [3]	5,79	12,80

B. Etude spectrophotométrique du chélate NAASN-Co^{II} en milieu acide.—

a) *Préparation et étude spectrale des solutions acides du chélate.* En milieu neutre ($\text{pH} \approx 7$) le chélate se forme probablement selon la réaction:



car l'espèce RH_2^{3-} domine, les rapports $[\text{RH}_2^{3-}]/[\text{RH}_3^{2-}]$ et $[\text{RH}_2^{3-}]/[\text{RH}^{4-}]$ étant à $\text{pH} = 7$ de $10^{1,2}$ et $10^{5,8}$.

En milieu acide le complexe ne se forme pas, la forme prédominante RH_2^{3-} n'a qu'un pouvoir chélatant négligeable. Aussi, pour obtenir des solutions acides du complexe, nous avons préparé ce dernier en milieu neutre, puis ramené les solutions au pH voulu.

Les courbes d'absorption des solutions acides du chélate, en fonction de la longueur d'onde, présentent deux bandes caractéristiques dont les maximums se situent à 275 et 600 nm (fig. 1). Ces bandes, obtenues pour différents pH acides, ont évidemment une analogie de forme très marquée et des maximums très voisins. Dans nos conditions de travail, il n'y a probablement qu'un seul complexe, sans formation de particules intermédiaires, ou du moins celles-ci ne se manifestent pas dans les spectres. En effet, les spectres d'absorption, établis pour des solutions renfermant une quantité donnée de cobalt et des quantités variables de NAASN, choisies de sorte que $[\text{NAASN}]/[\text{Co}]$ varie de 1 à 7, présentent des bandes identiques dont les maximums se situent dans un intervalle de 4 nm.

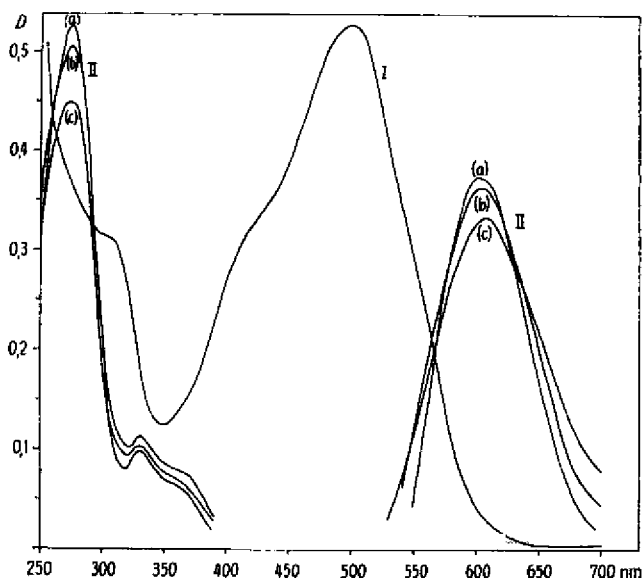


Fig. 1. Spectres d'absorption du réactif et de son chélate avec le cobalt (II)

I: Spectre d'absorption de la solution du NAASN ($[\text{NAASN}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $\text{pH} = 2,45$)

II: Spectres d'absorption des solutions du chélate ($[\text{NAASN}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $[\text{Co}] = 10^{-6} \text{M}$, $I = 0,1$)
(a) $\text{pH} = 3,90$; (b) $\text{pH} = 2,45$; (c) $\text{pH} = 1,22$

b) *Courbes d'étalonnage.* Les courbes représentant la variation de la densité optique en fonction de la concentration de cobalt, montrent que les solutions acides du chélate obéissent à la loi de BEER. Elles ont été établies (tableau II, fig. 2) à 4 pH acides pour un rapport conc. molaire du réactif/conc. maximum de cobalt = 7. La force ionique des solutions est de 0,1. Chaque point des courbes de la fig. 2 est la moyenne arithmétique de 5 mesures parallèles et il est accompagné de l'erreur relative $E\% = t \cdot s_m \cdot 100/D$.

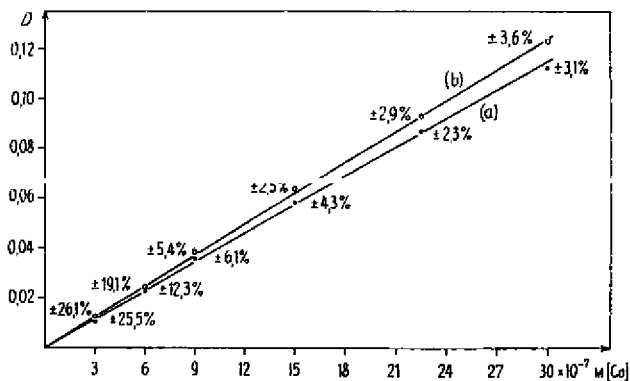


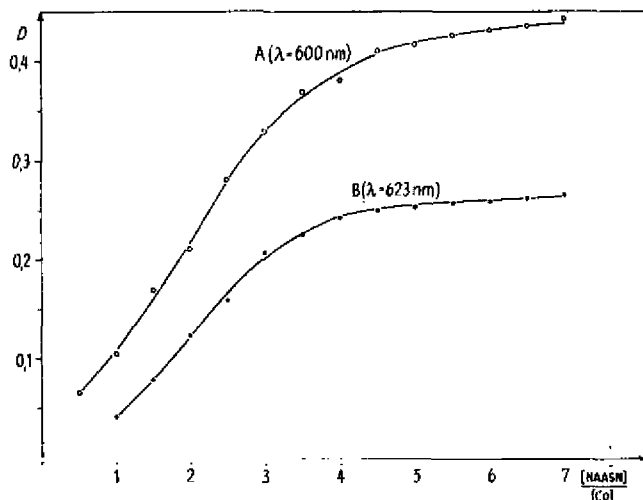
Fig. 2. Courbes d'étalonnage pour des concentrations de cobalt (II) comprises entre $3 \cdot 10^{-7} \text{M}$ et $3 \cdot 10^{-6} \text{M}$
(a) $\text{pH} = 1,0$; (b) $\text{pH} = 3,0$

Tableau II. Courbes d'étalonnage pour des concentrations de cobalt (II) comprises entre 10^{-6} M et $1,8 \cdot 10^{-5}$ M

[Co]	pH = 3,0			pH = 4,0		
(M)	$D \pm s_m$	$\pm ts_m$	E%	$D \pm s_m$	$\pm ts_m$	E%
10^{-6}				$0,037 \pm 0,0008$	$\pm 0,0022$	$\pm 5,9$
$3 \cdot 10^{-6}$	$0,123 \pm 0,0029$	$\pm 0,0081$	$\pm 6,6$	$0,114 \pm 0,0037$	$\pm 0,0102$	$\pm 8,9$
$6 \cdot 10^{-6}$	$0,241 \pm 0,0028$	$\pm 0,0078$	$\pm 3,2$	$0,235 \pm 0,0046$	$\pm 0,0128$	$\pm 5,4$
$9 \cdot 10^{-6}$	$0,360 \pm 0,0039$	$\pm 0,0108$	$\pm 3,0$	$0,350 \pm 0,0071$	$\pm 0,0197$	$\pm 5,6$
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,477 \pm 0,0059$	$\pm 0,0164$	$\pm 3,4$	$0,465 \pm 0,0070$	$\pm 0,0194$	$\pm 4,2$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	$0,712 \pm 0,0067$	$\pm 0,0186$	$\pm 2,6$	$0,690 \pm 0,0078$	$\pm 0,0216$	$\pm 3,1$

[Co]	pH = 1,9			pH = 1,1		
(M)	$D \pm s_m$	$\pm ts_m$	E%	$D \pm s_m$	$\pm ts_m$	E%
10^{-6}	$0,036 \pm 0,0012$	$\pm 0,0033$	$\pm 9,2$	$0,032 \pm 0,0009$	$\pm 0,0025$	$\pm 7,8$
$3 \cdot 10^{-6}$	$0,120 \pm 0,0028$	$\pm 0,0077$	$\pm 6,4$	$0,108 \pm 0,0019$	$\pm 0,0053$	$\pm 4,9$
$6 \cdot 10^{-6}$	$0,235 \pm 0,0039$	$\pm 0,0108$	$\pm 4,6$	$0,217 \pm 0,0028$	$\pm 0,0078$	$\pm 3,6$
$9 \cdot 10^{-6}$	$0,348 \pm 0,0065$	$\pm 0,018$	$\pm 5,2$	$0,312 \pm 0,0042$	$\pm 0,0116$	$\pm 3,7$
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,465 \pm 0,0067$	$\pm 0,0186$	$\pm 4,0$	$0,400 \pm 0,0048$	$\pm 0,0133$	$\pm 3,3$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	$0,685 \pm 0,0071$	$\pm 0,0197$	$\pm 2,9$	$0,620 \pm 0,0051$	$\pm 0,0141$	$\pm 2,3$

D = densité optique, moyenne arithmétique de cinq essais parallèles ($\lambda = 600$ nm); s_m = erreur-type = S/\sqrt{N} , (S = écart-type, N = nombre d'essais); $\pm ts_m$ = limites de confiance ($t(95\%) = 2,776$); $E\% = t \cdot s_m \cdot 100/D$ = erreur relative

Fig. 3. Variation de la densité optique en fonction du rapport $[NAASN]/[Co]$

A. Solution aqueuse, pH = 3, $I = 0,1$, $[Co] = 10^{-6}$ M, $[NAASN] = 5 \cdot 10^{-6}$ à $7 \cdot 10^{-6}$ M

B. 30% H_2O dans le diméthylformamide, $pH_{app} \sim 0,78$, $[Co] = 5 \cdot 10^{-6}$ M, $[NAASN] = 5 \cdot 10^{-6}$ à $3,5 \cdot 10^{-6}$ M

c) *Etablissement de la formule du chélate.* - La méthode de variations continues n'a pas donné de résultats très précis, car la détermination de l'abscisse du maximum de la courbe de Job n'est pas aisée. Ceci provient du fait que le complexe contient plus

d'un ligand et qu'il n'est pas très stable, comme le montre la courbe A de la figure 3, représentant la variation de la densité optique à 600 nm en fonction du rapport [NAASN]/[Co], pour [Co] = constante. En choisissant 3 gammes de concentration totale différente, la méthode de JOB donne:

$$\text{NAASN/Co} = 3,3 \pm 0,4.$$

La méthode du quotient de pente [6]:

$$\frac{\text{pente de } D_{600} = f([\text{Co}], \text{ pour } [\text{NAASN}] = \text{const} \gg [\text{Co}])}{\text{pente de } D_{600} = f([\text{NAASN}], \text{ pour } [\text{Co}] = \text{const} \gg [\text{NAASN}])} = \frac{i}{s} = \frac{3,35}{1}$$

nous oriente aussi en ce qui concerne la formule et la stabilité du chélate.

Pour confirmer ces résultats et pour en déterminer la constante de stabilité, nous avons eu recours à la «méthode de la ligne droite» [7] [8], basée sur l'équation de v. ASMUS, valable pour les complexes pas très stables et en solution suffisamment diluée:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a_0 \cdot b_0^n \cdot \varepsilon \cdot v_0}{V^{n+1} \cdot K_d} \cdot \frac{1}{m} - \left(\frac{b_0}{V}\right)^n \frac{1}{K_d} \quad (6)$$

n = nombre de ligands du complexe

K_d = constante apparente de dissociation du complexe ($K_d = [\text{A}][\text{B}]^n/[\text{AB}_n]$)

ε = coefficient d'extinction moléculaire du complexe, à la longueur d'onde de l'absorption maximum

m = module d'extinction ($m = D/l$)

a_0, b_0 = concentrations des solutions de départ, respectivement du métal et du complexant

$v_0(\text{constant})$ = volume de la solution de concentration a_0 , contenue dans un volume total constant V

v (variable) = volume de la solution de concentration b_0 , contenue dans un volume total constant V

$1/v^n = f(1/m)$ est une droite, le coefficient de $1/m$ étant constant de même que le 2me terme de (6), si n est le nombre de ligands du complexe. On opère donc par tâtonnement, en faisant varier n jusqu'à ce qu'on obtienne une droite (fig. 4).

La constante K_d peut, d'autre part, être facilement déterminée par l'intersection de la droite obtenue avec l'axe des ordonnées et par la pente, à condition que ε soit connu. Appliquée au système «NAASN + Co», cette méthode a donné une constitution de 3/1 (NAASN/Co) (fig. 4).

d) Détermination de la constante conditionnelle (apparente) de stabilité du chélate. La valeur de l'intersection avec l'axe des ordonnées (fig. 4) de la droite obtenue pour $n = 3$ est $1/v^3 = -10^{-11} \text{ l}^{-1}$ et $K_d = 10^{-14} \text{ mole}^3 \cdot \text{l}^{-3}$.

D'autre part, la pente de $1/v^n = f(1/m)$ pour $n = 3$ est de $5,02 \cdot 10^{10} \text{ l}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le calcul donne $K_d = 0,86 \cdot 10^{-14} \text{ mole}^3 \cdot \text{l}^{-3}$.

La valeur de la constante de stabilité, obtenue par la moyenne des K_d , est $K = 1,07 \cdot 10^{14} \text{ mole}^{-3} \text{ l}^3$ ($I = 0,1$, temp. ambiante).

e) Influence de divers solvants. La sensibilité de la réaction colorée de l'ion cobalt avec le NAASN augmente lorsque le milieu est constitué d'un mélange d'eau et d'un des solvants organiques suivants: diméthylformamide, acétone, tétrahydrofurane, diméthoxy-1,2-éthane, dioxanne et méthoxy-2-éthanol. L'influence de ces solvants se traduit également par un léger effet bathochrome. Pour un pH apparent de 1,0 la densité optique est optimale pour des solutions à environ 30% d'eau. Elle dépend, d'autre part, de la nature du solvant. Dans le tableau III nous donnons les longueurs

d'onde des maximums d'absorption et les valeurs des coefficients d'extinction moléculaires; ceux-ci sont valables pour des solutions à 30% d'eau et pour un pH apparent de 1,0. Avec le diméthylformamide nous obtenons la sensibilité la plus élevée et les résultats les plus reproductibles. Ce solvant peut modifier quelque peu la stabilité du chélate, mais ne semble pas avoir d'effet sur sa constitution (fig. 3, courbe B).

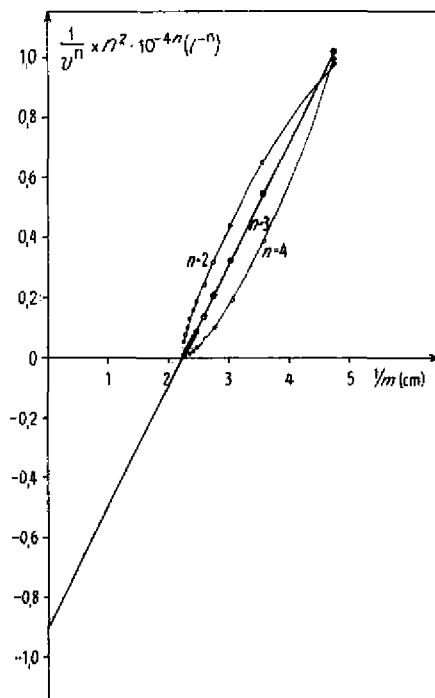


Fig. 4. Détermination de la constitution du chélate NAASN-CoII selon la méthode de v. ASMUS [7]
 $a_0 = 10^{-3} \text{ M}$ de cobalt, $b_0 = 10^{-3} \text{ M}$ de NAASN, $v_0 = 10^{-4} \text{ l}$, $l' = 10^{-2} \text{ l}$, $v = 2 \cdot 10^{-4}$ à $7 \cdot 10^{-4}$,
 $\epsilon = 43000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$

Tableau III. Coefficients d'extinction moléculaires du chélate Co-NAASN (30% H₂O dans solvant organique, pH apparent = 1,0)

Solvant	H ₂ O	diméthyl- formamide	tétrahydro- furanne	acétone	diméthoxy- 1,2-éthane	dioxanne	méthoxy-2- éthane!
ϵ	37000	54500	52400	51350	51330	48000	46660
λ (nm)	600	623	620	614	618	612	610

C. Dosage de traces de cobalt par le NAASN. - a) Dosage de 0,025 à 0,6 $\mu\text{g/ml}$ de cobalt.

Mode opératoire: dans un ballon jaugé de 10 ml on introduit 1 ml d'une solution aqueuse contenant 0,25 à 6 μg de cobalt, 1 ml de réactif à 0,0238% de NAASN dans l'eau et 5 ml de diméthylformamide. Après homogénéisation on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique 1N. On complète au trait de jauge avec du diméthylformamide et on mesure la densité optique à 623 nm par

rapport à un blanc que l'on prépare de la même façon, mais en ajoutant à la place de la solution d'échantillon 1 ml d'eau.

Au tableau IV figurent les valeurs d'une courbe d'étalonnage établie pour des quantités de cobalt comprises entre 0,05894 $\mu\text{g/ml}$ et 0,5894 $\mu\text{g/ml}$. La figure 5 représente, d'autre part, une courbe d'étalonnage pour des quantités de cobalt comprises entre 0,01179 $\mu\text{g/ml}$ et 0,1179 $\mu\text{g/ml}$. Chaque point est la moyenne arithmétique de cinq dosages parallèles; il est accompagné de la valeur de l'erreur relative.

Tableau IV. Courbe d'étalonnage pour des quantités de cobalt comprises entre 0,05894 $\mu\text{g/ml}$ et 0,5894 $\mu\text{g/ml}$

[Co] mole/l	$D \pm s_m$	$\pm ts_m$	E%
10^{-6}			
(0,05894 $\mu\text{g/ml}$)	$0,058 \pm 0,00151$	$\pm 0,00419$	$\pm 7,2$
$2 \cdot 10^{-6}$	$0,121 \pm 0,00113$	$\pm 0,00314$	$\pm 2,6$
$4,5 \cdot 10^{-6}$	$0,258 \pm 0,00168$	$\pm 0,00466$	$\pm 1,8$
$7 \cdot 10^{-6}$	$0,372 \pm 0,00248$	$\pm 0,00688$	$\pm 1,8$
10^{-5}	$0,540 \pm 0,00160$	$\pm 0,00444$	$\pm 0,82$

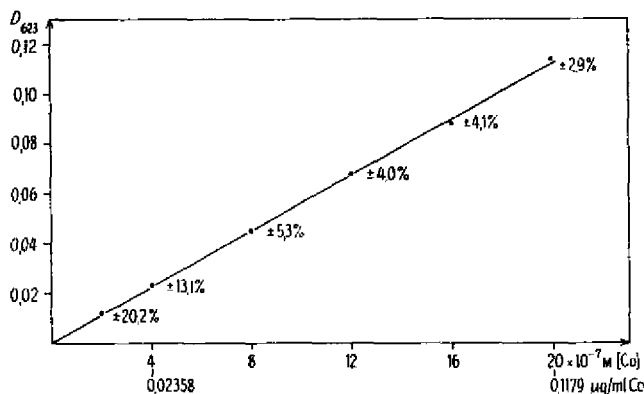


Fig. 5. Courbe d'étalonnage pour des quantités de cobalt comprises entre 0,01179 $\mu\text{g/ml}$ et 0,1179 $\mu\text{g/ml}$

b) *Ions gênants.* Des essais effectués avec les ions Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Rb^+ , V^{5+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} ont montré que pour une concentration en cobalt 10^{-5} M ne gênent en concentration égale que Cu^{2+} , Fe^{2+} et V^{5+} , en concentration 10 fois plus grande, outre les précédents, Al^{3+} et Mo^{6+} , en concentration 100 fois plus grande, outre les précédents, Cd^{2+} .

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

SUMMARY

In aqueous medium the metallochromic indicator Acid Alizarine Black SN reacts with cobaltous ions to form a coloured chelate. By acidifying, a new chelate is formed and the extinction of the reagent in the region of maximum absorption of the new chelate decreases. The indicator properties of the reagent are investigated and its dissociation constants determined by two different methods. Continuous variation,

slope ratio and straight line methods show that in acid medium the reagent-cobalt (II) ratio in the chelate formed is 3:1. Its conditional stability constant has been evaluated by the straight line method. Several organic solvents, of which dimethylformamide is the most suitable, increase the sensitivity of the coloured reaction. A colorimetric method for the determination of 0,025 to 0,6 μg of cobalt per ml with a precision of $\pm 13\%$ and $\pm 1\%$, respectively, is described.

Laboratoires de chimie minérale
et analytique de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. BELCHER, R. A. CLOSE & T. S. WEST, *Chemist-Analyst* 46, 86 (1957); 47, 2 (1958); *idem*, *Talanta* 7, 239 (1958); G. F. KIRKBRIGHT & W. I. STEPHEN, *Analyt. chim. Acta* 27, 294 (1962).
 [2] R. A. CLOSE & T. S. WEST, *Analyt. chim. Acta* 23, 261 (1960).
 [3] G. ROSS, D. A. AIKENS & C. N. REILLEY, *Analyt. Chemistry* 34, 1766 (1962).
 [4] H. IVRING, H. S. ROSSOTTI & G. HARRIS, *Analyst* 80, 83 (1955).
 [5] A. K. LUNN & R. A. MORTON, *Analyst* 77, 718 (1952).
 [6] A. E. HARVEY & D. L. MANNING, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4488 (1950).
 [7] E. V. ASMUS, *Z. analyt. Chem.* 178, 104 (1960).
 [8] F. J. LANGMYHR & T. STUMPE, *Analyt. chim. Acta* 32, 535 (1965).

10. Recherches sur les arômes

12^e communication [1]

Sur l'arôme des fraises fraîches. Identification des acides volatils et de quelques autres composés

par B. Willhalm, E. Palluy et M. Winter

(31. VII. 65)

Lors de recherches antérieures les acides volatils suivants ont été trouvés dans la fraise: acétique [2] [3] [4], *n*-butyrique et isobutyrique [4], *n*-valérique [4], caproïque [2] [4] et cinnamique [2] [3] [5]. Dans le présent travail, nous avons examiné les acides volatils faisant partie de l'arôme des fraises fraîches. Le produit de départ pour notre analyse a été obtenu par extraction à l'éther d'un distillat aqueux renfermant l'arôme des fraises fraîches (voir [6], tableau 1). Après concentration partielle de cet extrait étheré, les acides ont été séparés avec de l'hydrogénéocarbonate de sodium aqueux, mis en liberté par acidulation et enrichis par extraction en continu à l'éther. Après concentration les acides ont été séparés au moyen de la chromatographie en phase gazeuse. Les acides suivants ont été identifiés: formique (1,5%), acétique (2,2%), propionique (1,1%), *n*-butyrique (1,1%), isobutyrique (8,1%), (+)- α -méthylbutyrique (40%) et caproïque (40%), un faible pourcentage (3,3%) restant non identifié. La présence de l'acide (+)- α -méthylbutyrique ainsi que des acides formique et propionique n'a pas encore été signalée dans l'arôme de fraise. Les concentrations relatives indiquées sont celles que nous avons déterminées dans notre fraction. Ces valeurs ne correspon-