

It is clear that some of the desirable properties in KeH, that is, properties which would lead to a high distribution constant in favor of the organic, phase tend to be mutually exclusive. For example, the relative solubility of the metal chelate in the organic phase should be high, whereas the relative solubility of the chelating agent in the organic phase would better be lower so as to increase the amount of chelating ion in the water phase. It is to be expected that these two desiderata will be affected in opposite directions by structural changes in KeH.

Perhaps one of the most important characteristics of the chelating agent is its acid dissociation constant. While it is true that, in general, the chelation constant representing the stability of the metal chelate compound (equation 6) varies inversely with the acid strength, there are factors determining the chelate stability independent of those factors determining acid strength¹. It is thus possible to select a chelating agent having a fairly high acid dissociation constant so as to produce fairly high concentrations of the chelating ion in the water phase, $\text{Ke}^-(\text{w})$, without losing the intrinsic ability of the agent to form a chelate compound.

The particular group of compounds which have been most successful are represented by the beta-diketones

of the structure² $\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CF}_3$, the CF_3 group being introduced to increase the acidity of the enol form without destroying the resonance in the metal chelate compound. A very useful organic solvent is benzene.

The method of operation is relatively simple. The elements may be arranged in the order of the value of their equilibrium constants, K (equations 2 and 3). In order to isolate any particular element from such a mixture it is necessary only to adjust the hydrogen ion concentration and the chelating group concentration such that all the elements having values of the constant larger than the desired element plus the desired element are removed from the water phase into the organic phase. This is then followed by a re-extraction of the organic phase by a water phase having a somewhat higher acid concentration such that the desired element is the only one re-extracted into the water phase since it must, of necessity, have the lowest value of K of all the elements in the organic phase.

If the K values are sufficiently widely separated in any particular mixture, substantial purity of the element can be obtained in a single cycle, that is, once into the organic phase and once returned to the aqueous phase. However, if the values of K are too close together to allow such a separation in a single cycle, it is quite clear how a multiple cycle arrangement may be achieved and a fractionation of the elements accomplished in much the

same way as a fractional distillation is accomplished except that in this case the two phases are both liquid.

M. CALVIN

Department of Chemistry and Radiation Laboratory,
University of California, Berkeley, California¹, February
1, 1950.

Zusammenfassung

Eine allgemeine Methode für die Trennung von Metallen durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln wird beschrieben. Die Methode besteht in der Bildung von nichtionisierenden, und daher in organischen Lösungsmitteln löslichen Chelat-Verbindungen der Metalle mit bestimmten β -Diketonen. Die Trennung hängt von der Verschiedenheit mehrerer Eigenschaften der einzelnen metallischen Chelate ab. Die Grundlagen für die Auswahl der β -Diketone für bestimmte Metalle werden angegeben.

¹ The work described in this paper was sponsored by the Atomic Energy Commission.

Polarographische Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Schwermetallkomplexe der Nitrilotriessigsäure¹

Da eine direkte Bestimmung von Komplexbildungskonstanten der Nitrilotriessigsäure von größeren Werten als 10^8 aus den p_H -Titrationskurven anfänglich auf gewisse Schwierigkeiten stieß², versuchte I. KÖSSLER, diese Konstanten polarographisch zu bestimmen. Es hat sich gezeigt, daß die polarographische Stromspannungskurve der Lösungen von Metallsalzen bei der Anwesenheit von Nitrilotriessigsäure zwei Stufen zeigt, von denen die positivere der Reduktion der freien Metallionen, die zweite der direkten Reduktion des Komplexes zuzuschreiben ist. Unter der Voraussetzung, daß die Zerfall- und Bildungsgeschwindigkeiten des Komplexes nicht zu groß sind, entspricht die Höhe der ersten Reduktionsstufe der Konzentration der freien Metallionen in der Lösung. In diesem Falle wäre es möglich, die Komplexbildungskonstanten in einer gepufferten Lösung zu bestimmen, da

$$K_{MX} = \frac{[\text{MX}']}{[\text{M}^{++}] \cdot [\text{X}''']} = \frac{[\text{MX}'] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^{++}] \cdot [\text{HX}'] \cdot K_X} = \frac{(i_d - i_l) \cdot [\text{H}^+]}{i_l \left[c_s - c_m \left(1 - \frac{i_l}{i_d} \right) \right] K_X}$$

wo c_s die Gesamtkonzentration der Nitrilotriessigsäure, c_m die Gesamtkonzentration des Metallions, K_X die dritte Dissoziationskonstante der Nitrilotriessigsäure, i_l die Stufenhöhe der freien Metallionen bei der Anwesenheit von Nitrilotriessigsäure, i_d die Stufenhöhe bei der Abwesenheit von Nitrilotriessigsäure bezeichnet.

Bei den Versuchen wurde die Wasserstoffionenkonzentration durch Pufferlösungen von verschiedenem

¹ M. CALVIN and K. WILSON, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2003 (1945). – M. CALVIN and R. H. BAILES, J. Amer. Chem. Soc. 68, 949 (1946). – R. B. DUFFIELD and M. CALVIN, J. Amer. Chem. Soc. 68, 557 (1946). – M. CALVIN and N. C. MELCHIOR, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3270 (1948); J. Amer. Chem. Soc. 70, 3273 (1948).

² J. C. REID and M. CALVIN, J. Amer. Chem. Soc., in press.

¹ Diese Mitteilung stellt eine Zusammenfassung von Teilergebnissen der Dissertationen von Ivo KÖSSLER (1948) und JIRÍ KORYTA (1949) dar. Beide Arbeiten werden gemeinsam in «Collection of Czechoslovak Chemical Communications» veröffentlicht werden.

² G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, Helv. chim. acta 31, 331 (1948).

p_H konstant gehalten. Aus beiden Arbeiten folgt, daß bei der tropfenden Quecksilberelektrode die oben angeführte Voraussetzung nicht erfüllt ist und daß die erste Stufe um den Betrag des kinetischen Stroms erhöht wird, der durch die Geschwindigkeit des Zerfalls von Komplex



bestimmt ist (vgl. R. BRDÍČKA und K. WIESNER¹). Diese Tatsache wurde nicht nur durch die Diskrepanz der Werte der Komplexbildungskonstante bestätigt, die bei verschiedenen Wasserstoffionen- bzw. Komplexkonzentrationen erhalten wurden, sondern auch durch andere Kriterien, wie z. B. durch den Umstand, daß die Höhe der ersten Stufe nicht entsprechend der ILKOVIČ-Schen Gleichung der zweiten Wurzel der Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers proportional ist; auch die Temperaturabhängigkeit der Stufenhöhe und die Verschiebung des Halbstufenpotentials sprechen für diese Annahme. Die oszillographischen Kurven² sowie die polarographischen Kurven, die bei der anodischen Oxydation der Amalgame in der Lösung des Komplexons erhalten wurden, zeigen, daß die Geschwindigkeit der Komplexbildung die übliche Geschwindigkeit der Ionenreaktionen nicht erreicht.

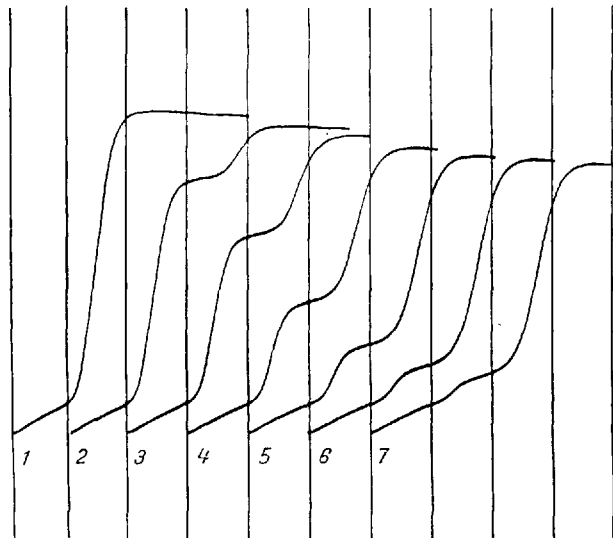


Abb. 1. Stromspannungskurven von Cd-Komplexon I, erhalten mit Hilfe der Hg-Strahlelektrode. Die erste Kurve zeigt die kathodische Stufe von freien Cd^{++} -Ionen; an den anderen Kurven erscheint die Cd-Komplexonstufe, die mit der steigenden analytischen Komplexkonzentration (c_s) wächst.

Die Lösung enthält 10^{-3} m $CdBr_2$, $p_H = 4,28$ (Acetatpuffer), die Ionenstärke wird durch entsprechende KCl-Konzentration auf $\mu = 0,2$ gehalten.

Kurve Nr.	1	2	3	4	5	6	7
$c_s \cdot 10^4$	0	3,92	7,69	14,81	27,59	48,49	78,05

Die Tatsache, daß bei wachsender Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers der kinetische Anteil an der Stufenhöhe vermindert wird, hat J. KORYTA dazu geführt, anstatt der tropfenden Quecksilberelektrode eine modifizierte strömende Quecksilberelektrode anzuwenden. Das Prinzip dieser Elektrode besteht darin, daß der Quecksilberstrahl, der aus einer verhältnismäßig breiten konischen Kapillare (von ca. 0,1 mm innerem Mündungsdurchmesser) austritt, durch ein Glasplätt-

chen unterbrochen wird. Diese Elektrode hat den Vorteil, daß sich die Diffusionsschicht an der Elektrodenoberfläche so schnell erneuert, daß die kinetischen Ströme an ihr nicht mehr in Erscheinung treten, wie J. KORYTA an mehreren Beispielen gezeigt hat. (Siehe Abb. 1.)

Mit dieser Methode hat er in Lösungen von verschiedener Ionenstärke folgende Komplexbildungskonstanten ermittelt:

$$\begin{aligned} \text{für } \mu &= 0,1 \log K_{CdX} = 9,16 \\ \text{für } \mu &= 0,2 \log K_{CdX} = 8,85 \\ \text{für } \mu &= 0,3 \log K_{CdX} = 8,61 \\ \text{für } \mu &= 0,2 \log K_{PbX} = 10,68 \\ \text{für } \mu &= 0,2 \log K_{ZnX} = 10,35 \end{aligned}$$

Mit Rücksicht auf die Grenzen der Ablesungsgenauigkeit, an polarographischen Stromspannungskurven können durch diese Methode Komplexbildungskonstanten von Nitrilotriessigsäure bis zur Größenordnung von 10^{11} bestimmt werden.

Der Wert von $\log K_{ZnX} = 10,35$ für $\mu = 0,2$ steht in guter Übereinstimmung mit demjenigen, welcher auf Grund der potentiometrischen Messungen von H. ACKERMANN und G. SCHWARZENBACH¹ bestimmt wurde. Diese Autoren fanden für $\mu = 0,1$, $\log K_{ZnX} = 10,49$.

J. KORYTA und I. KÖSSLER

Physikalisch-chemisches Institut der Karls-Universität und Institut der analytischen Chemie II der Technischen Hochschule, den 1. Dezember 1949.

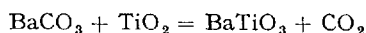
Summary

An attempt to measure the equilibrium constant with regard to the complex formation of nitrilotriacetic acid (SCHWARZENBACH's complexone I) with some heavy metals has been carried out by means of the polarographic method. The metallic ions bound in the complex are deposited at a more negative potential than the free cations, so that two separate waves appear on the current-voltage curve. However, the heights of these waves are not proportional to the respective concentrations, because of the interference of kinetic factors that are involved in the reduction process. These factors were eliminated by using a streaming mercury electrode with which the following constants of complex formation have been found: $\log K_{CdX} = 9.16$, $\mu = 0.1$; $\log K_{CdX} = 8.85$, $\mu = 0.2$; $\log K_{CdX} = 8.61$, $\mu = 0.3$; $\log K_{PbX} = 10.68$, $\mu = 0.2$; $\log K_{ZnX} = 10.35$, $\mu = 0.2$; μ denotes the ionic strength of the solution.

¹ H. ACKERMANN und G. SCHWARZENBACH, *Helv. chim. acta* 32, 1543 (1949).

The Synthesis of Barium Titanate

Experiments have been made in order to explain the mechanism of the reaction



the product of which, ferroelectric barium titanate, is well known. Pure $BaCO_3$ and TiO_2 (the latter obtained by hydrolysis of $TiCl_4$ —rutile structure) were mixed in molar ratio 1:1, pressed to cylindric disks and heated at temperatures of 100, 200, ... 1,200, and 1,300° C during 3 hours.

Preliminary differential thermal analysis confirmed the fact that TiO_2 facilitates the dissociation of $BaCO_3$ which in this case lies distinctly below 1,000° C, while for pure $BaCO_3$ a temperature of 1,300° C is required.

¹ R. BRDÍČKA und K. WIESNER, *Coll. Czech. Chem. Com.* 12, 138 (1947).

² J. HEYROVSKY, *Z. phys. Chem.* 193, 77 (1943).