

N°	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	
			Expression logarithmique
	CERIUM		
Ce... 2 (ou Ce...)	0,05 [M] <sup>0,03</sup>	1,67 × 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5,77</sup>
Ce... 12	0,52 [A] <sup>0,03</sup>	1,73 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4,76</sup>
Ce... 26	1,5 [A] <sup>0,1</sup>	1,5 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4,82</sup>
Ce... 32	5 [A] <sup>0,1</sup>	5 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4,30</sup>
Ce... 12	0,5 [B] <sup>0,03</sup>	1,67 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4,77</sup>
Ce... 26	0,5 [B] <sup>0,03</sup>	1,67 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4,77</sup>
Ce... 28	0,03 [B] <sup>0,03</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6,00</sup>
Ce... 26	1 [D] <sup>1</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6,00</sup>
Ce... 32	0,5 [D] <sup>2</sup>	2,5 × 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6,80</sup>

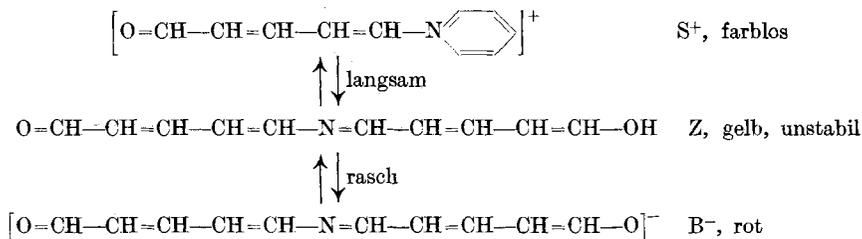
Genève, Laboratoire de Chimie analytique  
et de Microchimie de l'Université.

#### 45. Ein Indikator mit bemerkenswerten Eigenschaften

von G. Schwarzenbach.

(16. I. 43.)

Das Umschlagsintervall. 5-Pyridinium-glutacondialdehydperchlorat<sup>1)</sup>, ein Salz mit dem Kation der Konstitution S<sup>+</sup>, zeigt bei Zugabe von Alkalihydroxyd einen Farbumschlag von farblos nach Rot, wobei sich das Anion B<sup>-</sup> bildet:



Die Kurve I der Fig. 1 zeigt die Änderung der Farbtiefe als Funktion der Konzentration von {NaOH} bei 20°. Auf der Ordinate wurde dabei der dekadische Extinktionsmodul für eine Wellenlänge von ca. 5300 Å aufgetragen. Bei dieser Wellenlänge zeigt die Zwischenstufe Z keine Absorption. Die Farbstoffkonzentration war stets 1,8 × 10<sup>-5</sup> Formelgewichte im Liter. Als Abszisse wurde lg [OH] × f<sub>±</sub> aufgetragen, wobei [OH<sup>-</sup>] die Konzentration der {NaOH} (Anzahl

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach und R. Weber, Helv. 25, 1628 (1942).

Formelgewichte im Liter) und  $f_{\pm}$  ihren Aktivitätskoeffizient<sup>1)</sup> bedeuten. Da die Grösse  $[\text{OH}^-] \times f_{\pm}$  der Hydroxylionenaktivität gleichgesetzt werden darf, so gilt:

$$p_{\text{H}} = p_{\text{Kw}} + \lg [\text{OH}^-] \times f_{\pm},$$

und die Abszissenachse ist somit eine verschobene  $p_{\text{H}}$ -Skala.

Die Messungen wurden mit dem Leifo-Photometer ausgeführt. Da die mit Alkali entstehende Rotfärbung langsam ausbleicht (Hydrolyse zu Glutacondialdehyd), wurde die Extinktion zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen und diejenige zur Zeit der Mischung, die in die Fig. 1 eingetragen ist, durch Extrapolation erhalten.

$[\text{OH}^-]$	0,0098	0,01818	0,03636	0,0554	0,110	0,277	0,5544	0,984
$\varepsilon$	0,11	0,34	0,82	1,09	1,53	1,74	1,72	1,76

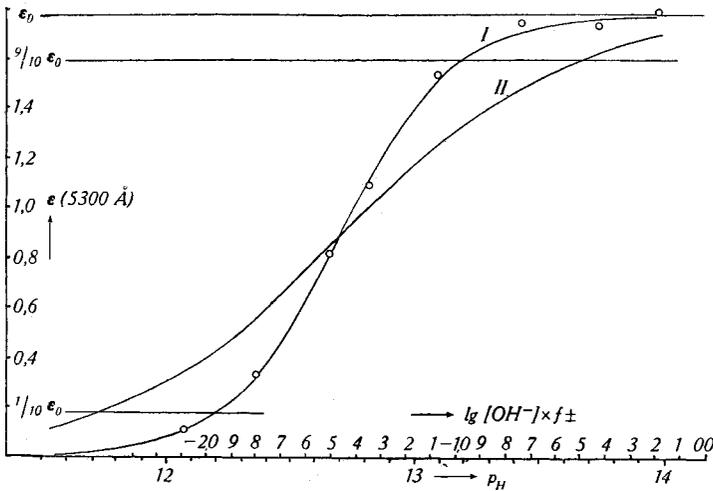


Fig. 1.

Messpunkte: Extinktionskoeff. des Pyridinium-glutacondialdehyd-perchlorates.

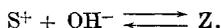
$$\left. \begin{array}{l} \text{Kurve I: } \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon} = \left(\frac{K}{H}\right)^2 \\ \text{Kurve II: } \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon} = \frac{K}{H} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \varepsilon_0 = 1,76 \\ \lg K = -12,7 \end{array}$$

Man erkennt aus der Fig. 1 sofort, dass der Indikator S<sup>+</sup> ein aussergewöhnlich kleines Umschlagsintervall besitzt. Die beiden Punkte, bei denen die Intensität des Rot 10% bzw. 90% der maximalen beträgt, liegen nur 0,96  $p_{\text{H}}$ -Einheiten auseinander. Die Kurve II zeigt zum Vergleich das Verhalten eines normalen Indikators mit derselben Indikatorkonstante und dem üblichen Umschlagsintervall von etwa 2  $p_{\text{H}}$ -Einheiten.

<sup>1)</sup> Nach den Messungen von L. P. Hall, Am. Soc. 51, 731 (1929).

Zwei Hydroxylionen in einem Schritt. Ein so rascher Farbwechsel wie der in Kurve I illustrierte, ist nur dann möglich, wenn die farblose Kationsäure<sup>1)</sup> S<sup>+</sup> direkt mit der roten Anionbase B<sup>-</sup> im Gleichgewicht steht und Z als Zwischenstufe in bemerkbarer Konzentration gar nicht auftritt. Die saure Partikel S<sup>+</sup> verbraucht somit zwei Hydroxylionen in einem Schritt. Das erste dieser OH<sup>-</sup>-Ionen wird angelagert, aber erst bei so hohen p<sub>H</sub>-Werten, dass dabei das Reaktionsprodukt, die Säure Z, nur als Salz mit dem Anion B<sup>-</sup> existiert. Im gleichen Schritt mit der Anlagerung des OH<sup>-</sup>-Ions an S<sup>+</sup> wird also ein Proton aus Z abgespalten und damit ein zweites OH<sup>-</sup>-Ion verbraucht.

Das Ionengleichgewicht. Die Anwendung des M.W.G. auf den Vorgang



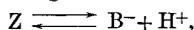
lautet, wenn die eingeklammerten Grössen Aktivitäten bedeuten:

$$\frac{(Z)}{(S^+)(OH^-)} = \frac{(H^+)(Z)}{(S^+) \cdot K_w} = K'$$

Wir wollen das Produkt

$$K' \cdot K_w = K_1$$

die erste Dissoziationskonstante der zweibasischen Säure<sup>1)</sup> S<sup>+</sup> nennen. Mit Berücksichtigung der Folgereaktion



erhalten wir dann:

$$\frac{(H^+)(Z)}{(S^+)} = K_1 \tag{I}$$

$$\frac{(H^+)(B^-)}{(Z)} = K_2 \tag{II}$$

$$\frac{(H^+)^2(B^-)}{(S^+)} = K_1 \cdot K_2 = K^2 \tag{III}$$

Wenn, wie oben behauptet worden ist, die Addition des Hydroxylions an S<sup>+</sup> erst oberhalb des Puffergebietes der Säure Z erfolgt, so ist

$$K_2 \gg K_1$$

Dieser Sachverhalt bedingt, dass Z instabil ist und in S<sup>+</sup> und B<sup>-</sup> disproportioniert:



denn wenn wir die Gleichung II durch I dividieren, so erhalten wir in IV das Gleichgewicht der Disproportionierung:

$$\frac{(S^+)(B^-)}{(Z)^2} = K_2/K_1 \tag{IV}$$

<sup>1)</sup> S<sup>+</sup> ist keine Protonsäure, welche Protonen abgeben kann, sondern im gleichen Sinne eine Säure wie CO<sub>2</sub>, eine Partikel, welche Basen anzulagern vermag. Wegen diesem Säurebegriff s. *G. N. Lewis*, *J. Franklin Inst.* **226**, 293 (1938); *W. F. Luder*, *Chem. Rev.* **27**, 547 (1940).

Wenn also  $K_2$  viel grösser ist als  $K_1$ , so wird die Konzentration von Z vernachlässigbar, so dass die Lösung nur  $S^+$  und  $B^-$  enthält und man schreiben darf:

$$\text{Farbstoffkonzentration} = c = [S^+] + [B^-] \quad (V)$$

Vernachlässigen wir nun die Aktivitätskoeffizienten  $f_+$  und  $f_-$  der Ionen  $S^+$  und  $B^-$ , so wird aus der Gleichung III in Berücksichtigung von V folgendes:

$$(H^+)^2 \frac{[B^-] \times f_-}{(c - [B^-]) \times f_+} = (H^+)^2 \frac{\epsilon}{\epsilon_0 - \epsilon} = K^2 \quad (VI)$$

Dabei ist  $\epsilon$  der Extinktionsmodul der Lösung (prop.  $[B^-]$ ) und  $\epsilon_0$  der maximal mögliche Extinktionsmodul in stark alkalischer Lösung (prop. c). In der Tat gehorcht der Farbumschlag genau dieser letzten Gleichung VI, nach welcher die in Fig. 1 durch die Messpunkte gelegte Kurve I berechnet worden ist. Das Pyridinium-glutacondialdehyd-Kation ist somit das bisher einzige Beispiel eines Indikators, der zweibasisch in einem Schritt ist und ein Umschlagsintervall von nur einer einzigen  $p_H$ -Einheit besitzt. Allerdings ist von einigen Chinolinium- und Thiazoliumsalzen, z. B. dem Aneurin, bekannt<sup>1)</sup>, dass sich bei Alkalizugabe ebenfalls ein Ring öffnet und ein Kation direkt in ein Anion übergeht. Doch ist in diesen Fällen die Reaktion nicht von einer sichtbaren Farbänderung begleitet.

Die Beständigkeit der Zwischenstufe Z. Die Schlussfolgerung, welche wir aus der Umschlagskurve I der Fig. 1 gezogen haben, lässt sich auch noch dadurch beweisen, dass man zeigt, dass beim Farbwechsel farblos  $\rightleftharpoons$  rot die gelbe Zwischenstufe Z nicht auftritt. Die Farbe einer Lösung mit der Alkalikonzentration 0,012 ( $\lg [OH^-] \times f_{\pm}$  ist dabei  $-1,96$ ), in welcher der Indikator zu 10 % in der roten Form vorliegt, ist nämlich identisch mit einer stark alkalischen Lösung, die 10 mal weniger Farbstoff, aber dafür zu 100 % in der roten Form enthält.

Die Zwischenstufe Z ist der 5-Aza-nona-1,3,5,7-tetraen-dialdehyd, den man durch rasches Ansäuern der roten alkalischen Lösungen gewinnen und krystallisieren kann. Dass dies möglich ist, rührt davon her, dass sich das Gleichgewicht  $S^+ \rightleftharpoons Z$  langsam, dasjenige  $Z \rightleftharpoons B^-$  aber momentan einstellt. Die Geschwindigkeit der Einstellung des ersten dieser Gleichgewichte hängt nun derart vom  $p_H$ -Wert der Lösung ab, dass bei  $p_H = 11-13$ , also im Gebiet des Farbumschlages, die Einstellung innerhalb weniger Sekunden erfolgt und mit fallenden  $p_H$ -Werten immer langsamer wird. Nach vorläufigen Versuchen von Dr. Weber durchläuft die Geschwindigkeit der Einstellung bei  $p_H = 5$  ein Minimum, um in saureren Lösungen wieder grösser zu

<sup>1)</sup> L. Michaelis und M. P. Schubert, Chem. Rev. 22, 468 (1938). Die Autoren dieses Artikels sind von mir seinerzeit auf diese Tatsachen aufmerksam gemacht worden.

werden. Wird die rote alkalische Lösung rasch mit Essigsäure angesäuert, so gelangt man sehr rasch zu  $p_H$ -Werten, bei denen der Übergang  $Z \rightarrow S^+$  praktisch bei gewöhnlicher Temperatur nicht vor sich geht und die gelbe Stufe  $Z$  stabil ist. (Beim Erwärmen wird aber auch hier die gelbe Lösung farblos.) Anders ist es, wenn man die rote alkalische Lösung mit Phenol oder Natriumhydrogencarbonat auf ca.  $p_H = 11$  abpuffert, indem sich hier das Gleichgewicht  $Z \rightleftharpoons S^+$  innerhalb weniger Sekunden einstellt und die Lösung farblos wird.

Salzfehler. Ein Indikator wie der hier beschriebene, ist nicht nur wegen seinem kleinen Umschlagsintervall von praktischem Interesse, sondern auch deshalb, weil er einen besonders kleinen Salzfehler besitzen muss. Einfach geladene Anionen und Kationen besitzen in erster Näherung dieselben Aktivitätskoeffizienten:

$$f_+ = f_-$$

wodurch diese Grössen in der Gleichung VI herausfallen. Die Konzentrationskonstante  $K_c$  ist somit identisch mit der thermodynamischen Aciditätskonstanten  $K$  und hängt nicht von der ionalen Stärke der Lösung ab:

$$(H^+)^2 \frac{[B^-]}{[S^+]} = K_c^2 = K^2 \quad (VII)$$

Die oben erwähnte Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten ist demnach gerechtfertigt. Als experimenteller Beleg hierfür kann gelten, dass die Messpunkte in Fig. 1 so schön auf der berechneten Kurve liegen, obschon die ionale Stärke stark variiert.

Alkoholfehler. Besonders stark kann man die Ionenaktivitäten durch Verändern der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels beeinflussen. Darauf ist die bekannte Veränderung der Aciditätskonstanten ( $K_c$ )<sup>1)</sup> von Säuren durch Zusatz von Alkohol und der Alkoholfehler<sup>2)</sup> der Indikatoren zurückzuführen. Die Aktivitäten sowohl von Kationen als auch von Anionen werden durch Alkoholzusatz stark erhöht. Wenn als Bezugspunkt für die Aktivitäten die unendlich verdünnte wässrige Lösung gewählt wird, so bleibt die Konstanz von  $K$  in den folgenden Gleichungen auch bei Alkoholzusatz erhalten, während  $f_+$  und  $f_-$  auf das 1000fache anwachsen können. Damit sinkt  $K_c$  für die Molekelsäure (Gleichung VIII) und steigt für die Kationsäure (Gleichung IX).

$$(H^+) \frac{[B^-] \times f_-}{[S]} = K = K_c \times f_- \quad (VIII)$$

$$(H^+) \frac{[B]}{[S^+] \times f_+} = K = K_c / f_+ \quad (IX)$$

<sup>1)</sup> E. Larsson, „Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung“, Dissertation Kopenhagen 1924; L. Michaelis und M. Mizutani, Z. physikal. Ch. **116**, 135, 350 (1925); G. Schwarzenbach, Helv. **13**, 870 (1930).

<sup>2)</sup> I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem. **35**, 2732 (1931); I. M. Kolthoff und L. S. Guss, Am. Soc. **60**, 2518 (1938); **61**, 330 (1939); **62**, 249 (1940).

Ein Indikator, dessen saure Form eine umgeladene Molekel ist, schlägt also bei Gegenwart von Alkohol bei höheren  $p_H$ -Werten um, während umgekehrt ein Indikator, dessen basische Form eine umgeladene Molekel ist, in Alkohol bei niedrigeren  $p_H$ -Werten die Farbe wechselt. In Fig. 2 sind zwei solche Beispiele dargestellt, nämlich Methylorange als Kationsäure<sup>1)</sup> und Bromphenolblau als Molekelsäure<sup>2)</sup>. Als Ordinate wurde dabei die Änderung des  $p_{K_c}$ -Wertes gegenüber dem Wert in Wasser aufgetragen. Unser Indikator liefert in dieser Figur die mittlere, mit einem horizontalen Stück beginnende Kurve C.

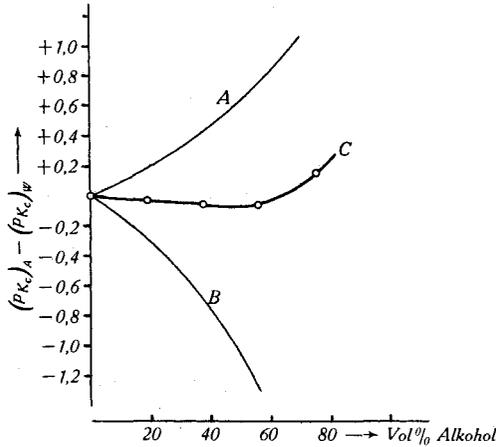


Fig. 2.

Indikatorexponenten in Alkohol ( $p_{K_c/A}$ ) gegenüber denjenigen in Wasser ( $p_{K_c/W}$ ).

Kurve A: Molekelsäure (Bromphenolblau)

Kurve B: Kationsäure (Methylorange)

Kurve C: Pyridinium-glutacondialdehyd-Kation.

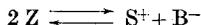
Zur Messung der einzelnen Punkte wurde in alkoholischer Lösung soviel Alkali zugegeben, bis der Indikator zur Hälfte in der roten Form vorlag ( $\epsilon = \epsilon_0/2$ ). Dann wurde der  $p_H$ -Wert dieser Lösung mit der Wasserstoffelektrode gemessen, gegenüber einer ges. Kalomelektrode unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentiale (E).

Alkohol, Vol%	E bei $\epsilon_0/2$	$(E - E_w)/0,058$
0	0,981 = $E_w$	0
18,7	0,979	-0,034
37,5	0,977	-0,069
56,2	0,977	-0,069
75,0	0,990	+0,154

<sup>1)</sup> Das Proton verlässt das rote Zwitterion der sauren Stufe des Methylorange von einer positiv geladenen Ammoniumgruppe. Deshalb verhält sich dieser Indikator gegenüber Alkohol wie eine Kationsäure.

<sup>2)</sup> Umgerechnet aus den Dissoziationskonstanten in Alkohol von I. M. Kolthoff, R. 42, 251 (1923), Tabelle S. 273.

Man erkennt in der Fig. 2 sehr deutlich, dass sich auch in dieser Beziehung unser Indikator weder als Kationsäure noch als Molekelsäure verhält. Er hat nicht nur einen besonders kleinen Salzfehler, sondern auch, bei nicht zu hohen Alkoholkonzentrationen, praktisch keinen Alkoholfehler. Dies gilt aber nur bis zu einer Alkoholkonzentration von ca. 60 Vol%. Von da ab rückt der Indikatorexponent deutlich nach oben. Das rührt davon her, dass in hochprozentigem Alkohol die beiden OH-Ionen nicht mehr in einem einzigen Schritt verbraucht werden. Eine in 75-proz. Alkohol aufgenommene Umschlagskurve ist fast so flach wie die Kurve II in Fig. 1. Auch kann man nun deutlich das Auftreten der gelben Zwischenform Z von Auge erkennen, indem der Farbwechsel vorerst nach Orange und erst von da nach Rot führt. Durch Alkoholzusatz ist also aus der eigenartigen zweibasischen Säure, die in einem Schritt neutralisiert wird, eine solche geworden, welche stufenweise neutralisiert wird. Dies hängt damit zusammen, dass die Konstante  $K_c^2$  der Gleichung VII nach III das Produkt zweier Konstanten bedeutet, von denen die eine bei Alkoholzusatz grösser und die andere kleiner wird. Dadurch wird aber das Verhältnis  $K_2/K_1$  der Gleichung IV kleiner und somit beginnt Z aufzutreten. Die Stufen, die in wässriger Lösung einen einzigen Schritt bilden, fallen so in alkoholischer Lösung auseinander. Damit verschiebt sich auch das Gleichgewicht



bei Alkoholzusatz nach links, also wie das allgemein üblich ist, zuungunsten der Ionen.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

## 46. Über die Goldführung der Meere

von Walter Stark.

(21. I. 43.)

### Einleitung.

Die erste Nachricht über Gold im Meere stammt schon aus dem Jahre 1787. Diese rührt von keinem Geringeren her, als von dem berühmten französischen Chemiker *Proust*. 1850 bestätigen *Durocher*, *Malaguti* und *Sarzeaud*<sup>1)</sup> die Entdeckung, sie fanden ausserdem Silber im Meerwasser und gaben dafür die Zahlenwerte 10 mg Ag/t an. 1866 teilt auch ein amerikanischer Chemiker, *Sterry Hunt*, Professor an der Harvard-Universität, mit, er habe Gold im Meerwasser gefunden. 1872 analysierte der Engländer *M. E. Sonstadt*<sup>2)</sup> ausführlich Meerwasser aus der Ramsay-Bai neben der Isle of Man. Er findet Gold in Mengen „unter 1 grain (64 mg) pro Tonne“. Der Präsident der Society of Chemical

<sup>1)</sup> *Durocher* und *Malaguti*, Ann. chim. [3] **28**, 129 (1850); C. r. **49**, 463, 536 (1859).

<sup>2)</sup> *E. Sonstadt*, Chem. News **26**, 159 (1873); **74**, 316 (1896).