

**211. Fr. Hein (mit H. Farl und H. Bär):
Über die Einwirkung der Chromhaloide auf Äthyläther und über
Komplexederivate der Chromdihalogenäthylate.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 16. April 1930.)

Gelegentliche Beobachtungen bei der Verarbeitung von wasser-freiem Chrom(III)-chlorid ließen erkennen, daß dieses je nach der Herkunft entweder völlig unlöslich in absolut. Äther war bzw. zu einem geringen Teil sich darin auflöste. Die Lösungen besaßen eine blaßrote Farbe¹⁾. Zur Klärung der Angelegenheit reinigten wir käufliches sublimiertes Chrom(III)-chlorid verschiedener Provenienz durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure, wobei schließlich kein Chrom mehr in Lösung ging, und stellten dann fest, daß derartig behandelte Präparate sich als völlig unlöslich in Äther erwiesen²⁾. Welche Verunreinigung hatte nun die ursprüngliche geringe Löslichkeit verursacht? Wir vermuteten Chrom(II)-chlorid, das ja nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol, Aceton usw. die Auflösung des Chrom(III)-salzes ermöglicht. Dahingehende Versuche bestätigten unsere Mutmaßung. Sowohl durch Chlorierung von Chrom, wie auch durch partielle Reduktion von reinem Chrom(III)-chlorid erhaltene $\text{CrCl}_3\text{-CrCl}_2$ -Gemische lösten sich in Äther zum Teil beträchtlich auf, und es entstanden schöne, pfirsichblüten- bis tiefpermanganat-farbige Lösungen, die sich unter Luft- und Feuchtigkeits-Ausschluß lange Zeit hielten. Es fiel auf, daß grobmechanische Zumischung des CrCl_2 bei weitem nicht die Wirkung erzielte, die auftrat, wenn das Salz im Entstehungsakt mit dem Chrom(III)-chlorid innigst verwachsen konnte. Wir möchten diesen so lösungsfähigen Zustand durch den Ausdruck „molekulares Gemisch“ der beiden Salze besonders kennzeichnen³⁾.

Je nach der Zusammensetzung dieser Gemische, die wir vorteilhaft auf reduktivem Wege mittels H_2 aus CrCl_3 herstellten, wobei nach Bedarf die Reduktionsdauer variiert wurde, veränderte sich nicht nur die Farbe, sondern auch die Konzentration der Extrakte. Beides durchschritt ein Maximum bei einer Mischung anscheinend mittlerer Zusammensetzung⁴⁾, sehr CrCl_2 -reiche Produkte führten schließlich nur noch zu ziemlich verdünnten und mißfarbigen Lösungen.

Der Vollständigkeit halber angestellte Versuche ergaben nun aber, daß bemerkenswerterweise sogar das Chrom(II)-chlorid für sich, durch Reduktion von sublimiertem Chrom(III)-chlorid mit Wasserstoff auf trocknem Wege gewonnen, in Äther löslich war, und zwar mit schwach braunvioletter bis olivgrüner Farbe⁵⁾.

Den Analysen zufolge war in diesen Lösungen das Verhältnis $\text{Cr} : \text{Cl}$, wie zu erwarten, 1 : 2. Überraschend war es, daß aber auch die rotvioletten, aus den Chromchlorid-Gemischen dargestellten Äther-Extrakte Cr und Cl

¹⁾ vergl. auch Weichsfelder, A. 447, 64.

²⁾ Zur Sicherheit vorgenommene Verdampfungsproben führten zum gleichen Ergebnis: es blieb keine Spur von Rückstand.

³⁾ Ob darin Verbindungen von CrCl_2 und CrCl_3 untereinander vorliegen, bleibe dahingestellt. ⁴⁾ Diese wurde bisher noch nicht näher festgelegt.

⁵⁾ Später ergab sich, daß auch auf anderem Wege, z. B. durch Glühen mit NH_4Cl , erhaltenes CrCl_2 gleichfalls mit Äther reagierte.

praktisch im gleichen Verhältnis enthielten, und nur in stärker konzentrierten Lösungen war der relative Cl-Gehalt ein wenig größer. Chrom(III)-chlorid konnte darin also nur in untergeordnetem Maße vorhanden sein.

Gegen Feuchtigkeit waren diese Lösungen sehr empfindlich: wurden sie längere Zeit der Luft ausgesetzt, so trübten sie sich und nahmen eine grüne Färbung an. Wasser brachte vorübergehend die gleichen Erscheinungen hervor, doch entfärbte sich die Äther-Schicht dann schnell, und die grüne Chromverbindung ging völlig in das Wasser über. Beim Eindunsten der Äther-Extrakte hinterblieben völlig amorphe, gelatinöse, glasartig aufzutrocknende, veränderliche Rückstände, die in Äther wieder löslich waren, an der Luft aber gleichfalls bald grün wurden und sich in Wasser mit grüner Farbe lösten. Gasförmiges Ammoniak und Amine, wie Anilin, Piperidin und Pyridin, erzeugten in den ätherischen Lösungen charakteristische Fällungen, die an der Luft und über Schwefelsäure zum Teil recht beständig und, frisch bereitet, in Wasser meist leicht löslich waren.

Da Chrom(II)-chlorid ein starkes Reduktionsmittel ist, wurde erwartet, daß auch diese Äther-Extrakte ausgesprochene Reduktions-Eigenschaften besäßen. Dies war aber nicht der Fall. Weder Fehlingsche, noch ammoniakalische Silberoxyd-Lösung⁶⁾ wurden nennenswert reduziert, und Jod- sowie Farbstoff-Lösungen (Methylenblau, Indigo) behielten ihre Färbungen unverändert bei. Auch die Einwirkung von Wasser hatte keine Erscheinungen zur Folge, die auf Zersetzung von Cr(II)-Salzen schließen ließen. Desgleichen bewirkte Zusatz von Salzsäure + Palladiumchlorid keine Wasserstoff-Entbindung, die bei Gegenwart von Cr(II)-chlorid unbedingt zu erwarten gewesen wäre. Die wäßrigen Lösungen der Amin-Komplexe ließen ebenso wenig eine Reduktionswirkung erkennen, und quantitative Messungen mit Jod- und KMnO₄-Lösungen zeigten, daß nicht einmal spurenweise Cr(II)-Salz zugegen sein konnte⁷⁾.

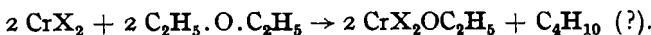
Aus diesen Befunden mußte nun aber gefolgert werden, daß das CrX₂ vom Äther gar nicht als solches, sondern unter Übergang in eine Cr(III)-Verbindung aufgenommen wird. Die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte nicht direkt erschlossen werden, da, wie gesagt, beim Eindunsten der Äther-Extrakte nur undefinierte und wegen ihrer wechselnden Beschaffenheit unhandliche Rückstände erhalten wurden. Einblick in die Verhältnisse gewährten aber die bereits erwähnten Fällungen, die beim Behandeln der Äther-Lösungen mit Aminen entstanden und als zum Teil recht gut definierte Komplexverbindungen erkannt wurden. Als integrierender Bestandteil all dieser Komplexe wurde das Chrom-dihalogen-äthylat, CrX₂OC₂H₅, festgestellt, in welchem also tatsächlich das gleiche Chrom-Halogen-Verhältnis wie im CrX₂ besteht und zugleich das Chrom dreiwertig ist. Diese Substanz entsteht demnach bei der Wechselwirkung zwischen CrX₂ bzw. dem CrX₂-CrX₃-Gemisch und Äther und vermag sich darin zu lösen; daneben scheint

⁶⁾ Nur in einem einzigen Fall wurde bisher beobachtet, daß ein bei Zimmer-Temperatur hergestellter Extrakt (Dauer mehrere Monate im zugeschmolzenen Gefäß unter N₂) nach Entfernung der geringen Mengen Acetaldehyd (s. später) augenblicklich eine ammoniakalische Silberoxyd-Lösung unter Abscheidung einer schwarzen Fällung — nicht Spiegel — reduzierte.

⁷⁾ Dies kann auch nicht durch eine besondere Schutzwirkung von komplex gebundem Äther erklärt werden, denn die gleichen Lösungen schieden ja mit Leichtigkeit Chromoxydhydrat ab. Außerdem waren Ätherate des CrX₂ nicht faßbar.

nur in den konzentrierten tieffarbigen Extrakten noch CrX_3 , sicherlich solvatisiert, enthalten zu sein.

Bezüglich der Entstehung des Chrom-dihalogen-äthylates liegt es zunächst nahe, anzunehmen, daß es aus dem CrX_3 gemäß der Gleichung $\text{CrX}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ gebildet wird. Wir mußten aber diese Möglichkeit fallen lassen, da es uns nicht gelang, das hiernach zu erwartende Chloräthyl nachzuweisen. Dagegen sprach auch der Umstand, daß die aus reinem Chrom(II)-haloid entstehenden Lösungen das gleiche Chrom-dichlor-äthylat enthielten, dessen Bildung in den „Gemisch“-Extrakten somit gleichfalls auf das CrX_2 zurückgeführt werden mußte. Vermutlich setzt sich dieses etwa nach folgendem Schema mit dem Äther um:



Unmittelbar analoge Reaktionen sind bisher noch nicht beschrieben worden, obgleich es sonst nicht an Beispielen für Äther-Zersetzung durch Metallhaloide usw. fehlt⁸⁾. Bemerkenswert ist, daß wir in den Extrakten auch Acetaldehyd feststellen konnten, über dessen Bildung wir fürs erste nur Mutmaßungen äußern können. Wir halten eine Äther-Zersetzung für wahrscheinlich, evtl. nach $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_6$, wobei das CrX_2 nur mittelbar, als Katalysator, beteiligt ist.

Ätherate der Chromhaloide konnten übrigens nicht gefaßt werden, vermutlich entsteht dasjenige des CrX_2 nur intermediär, um dann alsbald in das Chrom-dihalogen-äthylat überzugehen.

Die Äther-Lösungen des Chrom-dichlor-äthylates leiten nicht den elektrischen Strom, dieses bzw. sein Ätherat stellt somit in Äther einen Nicht-elektrolyten dar, d. h. die Halogenatome befinden sich in direkter, nicht-ionogener Bindung. Dies wurde durch das Verhalten zu Phenyl-magnesiumbromid bestätigt, mit dem erwartungsgemäß Phenylchromverbindungen entstanden⁹⁾.

Versuche mit wasser-freiem Chrombromid ergaben, daß dieses in reinem Zustande ebenso wie das Chlorid äther-unlöslich ist. Dagegen führten die $\text{CrBr}_2\text{-CrBr}_3$ -Gemische zu tiefbraunen Extrakten, die ebenso wie die Lösungen aus reinem Chrombromid überwiegend nur Chrom-dibrom-äthylat enthielten. Die Auflösung erfolgte im übrigen viel schneller als bei den Chloriden, z. T. waren die Lösungen auch erheblich konzentrierter. Mit Aminen entstanden Komplexsalze, die in ihrer Zusammensetzung bis auf eine Ausnahme durchaus den analogen Chlorverbindungen entsprachen.

Chromjodid-Gemische lieferten mit Äther ebenfalls braune Extrakte, in welchen z. T. aber neben $\text{CrJ}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ noch freies Jod und andere Chromverbindungen gelöst waren. Amine fällten daraus gleichfalls charakteristische Komplexverbindungen.

Bisherige Versuche mit anderen Äthern ergaben, daß das Dioxan und der Benzyl-äthyl-äther gleichfalls mit Chrom(II)-chlorid bzw. $\text{CrCl}_2\text{-CrCl}_3$ -Gemischen reagieren, aromatische Äther aber, wie Phenetol und Anisol, in welchen der aromatische Rest direkt am Äther-Sauerstoff

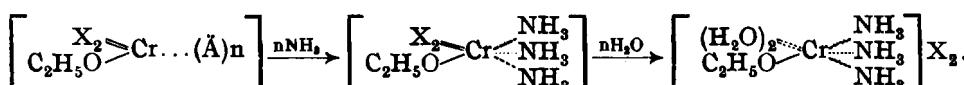
⁸⁾ A. Benrath, Journ. prakt. Chem. [2] 72, 225 [1905]; Kipping, C. 1928, I 802; Bedson, A. 180, 236.

⁹⁾ vergl. Fr. Hein, J. Reschke u. F. Pintus, Beziehung zwischen Komplex-Konstitution und Bildung metallorganischer Derivate bei Chromsalzen, B. 60, 679 [1927].

sitzt, sich völlig passiv — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — verhalten.

Etwas eingehender haben wir uns dann noch mit den Amin-Komplexen der Chrom-dihalogen-äthylate befaßt. Diese leiteten sich im wesentlichen von 2 Typen ab: Mit Ammoniakgas entstanden Triammine $\text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, 3 NH_3 von graublauer Farbe, die zum Teil noch Äther enthielten und, frisch bereitet, sich rasch in Wasser auflösten.

Diese wässrigen Lösungen waren rotviolett und wurden bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Tagen grün, um sich schließlich unter Abscheidung von graugrünem Chromoxydhydrat zu entfärben. Beim Erhitzen trat dies natürlich binnen wenigen Minuten ein. Aus Leitfähigkeits-Messungen und kryoskopischen Untersuchungen an frisch hergestellten Lösungen ergab sich, daß das Ammoniakat in Wasser in 3 Ionen dissoziiert. Dies wird wahrscheinlich durch Hydratation des ursprünglich nicht elektrolytisch konstituierten Komplexes bedingt¹⁰⁾:



Koordinations-theoretisch bietet die Verbindung nichts Ungewöhnliches, da das Chrom darin ja seine übliche Koordinationszahl 6 betätigt. — Erwähnenswert ist noch, daß der Alkohol, der bei der Totalhydrolyse auftreten muß, mittels der Jodoform-Reaktion auch tatsächlich nachgewiesen werden konnte. Beim trocknen Erhitzen im indifferenten Gasstrom (N_2) zerfällt das Salz höchst wahrscheinlich gemäß der Gleichung: $\text{CrCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, 3 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{CrOCl} + 2\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$. Von den Zerfallsprodukten wurden alle bis auf das Äthylen direkt nachgewiesen; eine Prüfung auf Chloräthyl fiel hier ebenfalls negativ aus.

Das Ammoniakat erfordert auch vom kolloidchemischen Standpunkt ein gewisses Interesse, da die Totalhydrolyse geeignet konzentrierter Lösungen zu einem Chromoxydhydrat-Koagulat führt, das infolge seiner besonderen Abscheidungsart die gesamte Lösung zu einer festen Gallerte erstarren läßt. Die Festigkeit dieser Gallerten ist so groß, daß man ruhig, wie bei erstarrter Gelatine, die Gefäße umkehren kann, ohne ein Herausfließen des Koagulats befürchten zu müssen. Erst nach längerem Stehen bei Zimmer-Temperatur zeigen die Chromhydroxyd-Gallerten Synärese, indem sie eine farblose Flüssigkeit abscheiden. Viscositäts- und Leitfähigkeits-Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ließen die übliche Abhängigkeit der Koagulationsvorgänge von Konzentration und Temperatur erkennen.

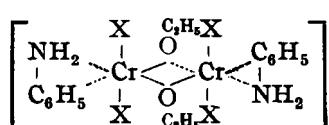
Anilin, Pyridin und Piperidin lieferten Di-amin-Komplexe vom Typ $\text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, 2 Am, die durchweg grün waren, sich aber in ihrer Beständigkeit und Wasser-Löslichkeit unterschieden. Speziell das Dianilinat zeichnete sich, ebenso wie ein gleichfalls leicht erhältliches grünes Mono-anilinat $\text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ durch Haltbarkeit und Wasser-Löslichkeit aus. Hier waren die wässrigen Lösungen zum Unterschied vom Ammoniakat bei gewöhnlicher Temperatur auch über längere Zeit durchaus beständig und

¹⁰⁾ Wegen der Unlöslichkeit des Ammoniakates in anderen Medien konnte die Nicht-elektrolyt-Natur bisher noch nicht direkt erwiesen werden.

eigneten sich daher besonders für eine nähere Untersuchung. Auch Anilin bzw. stärkere Anilin-Äther-Lösungen vermochten diese Komplexe gut zu lösen.

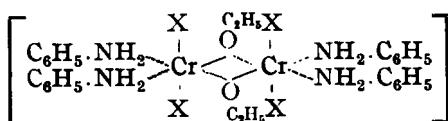
Valenzchemisch erfordern beide Anilinate ein erhöhtes Interesse, da die Zahl der Liganden bei monomolarer Formulierung nicht dem gewohnten Koordinationsverhalten des Chroms entspricht und auf mehrkernige Komplexe schließen lässt. In der Tat zeigten die fürs erste untersuchten Lösungen des Mono-anilinates Leitfähigkeiten und Molgrößen, wie sie nur bei Annahme eines bimolaren Komplexes $[\text{CrX}_2\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2]_2$ möglich erscheinen, der in Wasser — sicher nach vorangegangener Wasser-Einlagerung — in 5 Ionen dissoziieren kann: $[\text{Cr}_2\text{X}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2] \rightarrow [\text{Cr}_2(\text{OH}_2)_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2] \text{X}_4$.

Auch bei der Formulierung des Doppelkomplexes stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man die Koordinationszahl 6 für das Chrom zum Ausgangspunkt macht und nicht etwa eine so unwahrscheinliche, beim 3-wertigen Chrom bisher noch nicht beobachtete Zähligkeit wie 5 diskutieren will. Man ist gezwungen, nicht nur eine diol-artige Bindung der beiden Kernatome (Cr) durch die Äthylatgruppen anzunehmen, sondern muß auch noch eine Restaffinitäts-Betätigung der Phenylgruppen der Aniline zu den Cr-Atomen in Betracht ziehen. Für die koordinative Betätigung der Phenylgruppen liegen schon Beispiele vor; neuartig wären aber unseres Wissens die OC_2H_5 -Gruppen als Öl-Brücken-Bildner, doch wüßten wir nicht, was ernstlich dagegen eingewendet werden könnte. Das Formelbild würde dann ungefähr folgendermaßen aussehen:

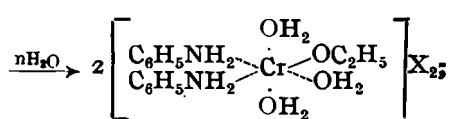


Hier könnte man an der Zweizähligkeit des Anilins gegenüber demselben Cr-Atom Anstoß nehmen; doch scheint die andere Möglichkeit, koordinative Bindung des Anilins an beide Cr-Atome, noch fremdartiger, einmal weil dann eine 4-fache Brücken-Bindung zwischen den Kernen bestehen müßte (bisher sind höchstens 3-fache Kernbrücken bekannt), zum andern würden die beiden Anilin-Brücken die Cr-Atome gewissermaßen in *peri*-Stellungen verknüpfen, was auch nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Dem Di-anilinat scheint eine ähnliche Konstitution zuzukommen, indeß tritt hierin das Anilin nur 1-zählig auf:



In Wasser scheint nicht nur das Halogen durch H_2O -Einlagerung ionogen



zu werden, sondern auch die Brückenbindung aufgespalten zu werden: denn die Leitfähigkeits- und Molgewichts-Messungen deuten auf einen 3-ionigen Elektrolyten hin.

Beschreibung der Versuche.

Bezüglich der Darstellung der $\text{CrCl}_2\text{-CrCl}_3$ -Gemische kann im wesentlichen auf die Dissertation von H. Farl¹¹⁾ hingewiesen werden. Bei

¹¹⁾ Über die Einwirkung der Chromhaloide auf Äthyläther und über Komplexverbindungen des hierbei entstehenden Chrom-dihalogen-äthylates, Leipzig 1929.

der Chlorierungsmethode wurde aluminothermisches Chrom nach Moissan¹²⁾ mit Cl₂ behandelt. Zur Vermeidung von Oxydationen etc. wurden vor der eigentlichen Reaktion das Reaktionsgefäß und der Chlor-Generator durch reines CO₂ völlig von Luft befreit. Mitentstandenes FeCl₃ und AlCl₃ wurden durch Sublimation abgetrennt. Bei Chargen von ca. 5 g gepulverten Chroms wurde bei mäßiger Rotglut 1—5 Stdn. lang chloriert.

Hauptsächlich wurden die Gemische aber ebenso wie das reine CrCl₂ in Anlehnung an Moberg³⁾ durch Reduktion von reinem sublimiert. CrCl₃ mit Wasserstoffgas hergestellt. Besondere Sorgfalt wurde dabei der Reinheit des Wasserstoffs gewidmet. Die Reaktions-Temperatur wurde meist nicht über 570° gesteigert, da sonst die Reaktionsprodukte leicht an- bzw. zusammenbackten und so unbrauchbar für die Extraktionsversuche wurden. Die Reduktionsdauer wurde nach Bedarf variiert. Bei der Darstellung reinen Chrom(II)-chlorids wurde natürlich so lange reduziert, bis keine merkliche HCl-Bildung mehr stattfand.

Die Äther-Lösungen wurden auf verschiedene Weise hergestellt. Teils brachten wir die frisch bereiteten Präparate von CrCl₂-CrCl₃ bzw. CrCl₂ in völlig mit reinstem Äther gefüllte Glasstöpsel-Flaschen und ließen die Auflösung bis zur Sättigung unter gelegentlichem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur vor sich gehen, teils extrahierten wir die Salze unter gelindem Erwärmen (Wasserbad) am Rückflußkühler (eingeschliffen), wobei Luft bzw. Feuchtigkeit durch Überleiten von reinem und trocknem CO₂ oder N₂ ferngehalten wurden. Um hierbei genügend konzentrierte Lösungen zu erhalten, mußte die Extraktion auf mehrere Tage ausgedehnt werden, während bei gewöhnlicher Temperatur sogar unter Umständen Wochen erforderlich waren. Zur Abtrennung vom unlöslichen Salz wurden die Extrakte dann unter Luft-Abschluß filtriert, wozu wir uns einer Filterheber-Apparatur bedienten, wie wir sie in unseren Mitteilungen über metallorganische Verbindungen des öfteren erwähnt haben¹³⁾. Ausgenommen bei den ersten Versuchen wurden die Filtrate hierauf zur Entfernung des während der Auflösung entstandenen Acetaldehyds im Vakuum etwa bis zur Hälfte eingeengt, wobei die Vorlage mit Äther-Kohlensäure gekühlt wurde, und dann je nach Erfordernis noch wieder mit reinem Äther verdünnt. Die fertigen Extrakte wurden, soweit sie nicht sofort zur Verarbeitung gelangten, unter Luft-Abschluß aufbewahrt. Die Entnahme der Analysen-Proben erfolgte in ähnlicher Weise, wie dies beispielsweise bei luft-empfindlichen Leitfähigkeits-Lösungen etc. üblich ist¹⁴⁾. Bei einigen Versuchen wurde die Extraktion auch in zugeschmolzenen Gefäßen (Schlenk) vorgenommen, um möglichst unabhängig von äußeren Einflüssen zu sein.

Zur Charakterisierung der rotvioletten-permanganat-farbigen Lösungen aus Präparaten, die durch Chlorierung von Chrom erhalten waren, seien folgende Zahlen angeführt:

Konzentrat. in Mol/l ¹⁵⁾ ...	1/22.3	1/20.2	1/19.1	1/27.1	1/17.9
Cr : Cl	1 : 2.0	1 : 2.0	1 : 1.96	1 : 1.98	1 : 2.18

¹²⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 23, 1852. ¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 43, 114 [1848].

¹³⁾ vergl. z. B. Wagler, Dissertat., Leipzig 1925.

¹⁴⁾ vergl. u. a. Fr. Hein u. H. Meininger, Ztschr. anorgan. Chem. 145, 106.

¹⁵⁾ Extraktionsdauer 3 Tage, nur beim letzten Versuch 2 Woch.:n bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch die durch Reduktion mit H_2 erhaltenen Chromchlorid-Gemische führten, wie gesagt, bei sehr variabler Zusammensetzung, bedingt durch verschiedene Reduktionsdauer, im wesentlichen zu Extraktten von Chrom(II)-chlorid, und nur in einigen Fällen extrem langer H_2 -Einwirkung bei Rotglut wurden gelegentlich Lösungen erhalten, in welchen das Cl/Cl -Verhältnis unter 2 sank.

Reduktions-Dauer u. -Temp.		Farbe der Lösung	Cr:Cl
1 Stde.	540°	rotviolett	1:2.0
2 Stdn.	540°	"	1:2.0
3 "	540°	"	1:2.0
4 "	540°	schwach rosa	1:2.0
5 "	540°	schwach olivgrün ¹⁶⁾	1:2.0

Untersuchung des Extraktions-Rückstandes: Um festzustellen, ob im Falle des reinen Chrom(II)-chlorids auch die Rückstände mit dem Äther eine Verbindung eingegangen waren, wurde nach dem Abheben der ätherischen Lösung der Bodenkörper unter Kohlendioxyd filtriert, mit absol. Äther gewaschen, auf der Fritten-Nutsche über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und dann zur Analyse gebracht.

0.0705 g Sbst.: 0.1616 g AgCl, 0.0431 g Cr_2O_3 . — 0.1320 g Sbst.: 0.3030 g AgCl, 0.0816 g Cr_2O_3 .

$CrCl_2$. Ber. Cl 57.5, Cr 42.5. Gef. Cl 56.7, 56.7, Cr 41.8, 42.3.

Erwähnenswert ist noch, daß bei den Gemisch-Extraktionen, die zu den konzentrierteren, tieffarbigen Lösungen führten, die Rückstände nach genügend langer Behandlung mit Äther praktisch nur noch aus grauweißem $CrCl_2$ bestanden.

Zur Prüfung auf Chloräthyl wurde bei den Warm-Extraktionen das Schutzgas (N_2 bzw. H_2) durch kochende $1/10\text{-n}$. alkohol. Kalilauge¹⁷⁾ geleitet. Die schließlich gelb werdende Absorptionsflüssigkeit ergab nach dem Ansäuern mit verd. Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung.

Nachweis von Acetaldehyd: Beim Versetzen des aus den Extraktten abdestillierten Äthers (s. S. 1423) mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung trat Silber-Abscheidung ein. Trocknes Ammoniakgas fällte aus den Äther-Destillaten Aldehyd-Ammoniak. Entsprechend diesen Befunden zeigten auch die ursprünglichen Extrakte schwach reduzierende Wirkungen.

Teilchengröße des Chrom-dichlor-äthylats in Äther: Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden in einem elektrisch geheizten Siedeapparat nach Beckmann unter gereinigtem Kohlendioxyd ausgeführt. Der verwendete Äther war über Natrium getrocknet. Da infolge der großen Empfindlichkeit des Äther-Siedepunktes gegenüber atmosphärischen Druck-Schwankungen die Messungen leicht ungenau werden, wurde noch, um bei jeder Ablesung an der Lösung auch den jeweiligen Siedepunkt des Äthers nachprüfen zu können, ein weiterer Siedeapparat in den Heizstromkreis eingeschaltet.

20 ccm Lösung mit 0.1807 g Sbst.: $\Delta = 0.173^0$, 20 ccm einer anderen Lösung mit 0.1513 g Sbst.: $\Delta = 0.120^0$. Für $CrCl_2 \cdot OC_2H_5$ Molgew. ber. 168, gef. 154 bzw. 186.

Diese Werte streuen zwar sehr, was auf den wechselnden Gehalt an Verunreinigungen zurückzuführen ist, die während der Extraktion entstehen,

¹⁶⁾ Reduktionsprodukt reines $CrCl_2$. ¹⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 116, 313 [1925].

lassen aber doch deutlich erkennen, daß das $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ nur momomolar gelöst sein kann. Die Konzentration wurde durch Bestimmung des Chromgehaltes in gemessenen Volumina der Extrakte ermittelt.

Die Leitfähigkeit wurde in der üblichen Weise gemessen. Bei 25° war für die Lösung $\chi = 8.04 \times 10^{-7}$, der verwandte Äther besaß das gleiche Leitvermögen.

Chrom(III)-bromid und $\text{CrBr}_2 \cdot \text{CrBr}_3$ -Gemische wurden nach Moissan¹⁸⁾ durch Bromierung von Goldschmidt-Chrom bei heller Rotglut hergestellt. Das Brom war mit Phosphorpentooxyd getrocknet; zur Vermeidung von Chromoxyd-Bildung wurde der gesamte Apparat zudem vor der Reaktion mit reinem Kohlendioxyd entlüftet. Die Extraktion wurde wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen durchgeführt.

Für Konzentration und Zusammensetzung seien 2 Beispiele gegeben: Lösung I, $c = n/8.01$, $\text{Br:Cr} = 2.08:1$, Lösung II, $c = n/29.8$, $\text{Br:Cr} = 1.98:1$.

Chromjodid-Gemische wurden durch Jodierung von Elektrolyt-Chrom im Hochvakuum gewonnen¹⁹⁾. Die Äther-Extrakte wurden bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Luft etc. mußte dabei sorgfältig ausgeschlossen werden, da sonst alsbald Ausscheidung gelbbrauner Niederschläge eintrat.

Amin-Komplexe der Chrom-dihalogen-äthylate.

I. Ammoniakate: a) $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, 3NH_3 , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O.C}_2\text{H}_5$: In eine aus Chromchlorid-Gemisch wie oben bereitete und von Acetaldehyd befreite, ätherische Lösung des $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ wurde reines, trocknes Ammoniakgas nach Vertreiben der überstehenden Luft solange eingeleitet, bis die Flüssigkeit farblos war und der entstandene graublaue Niederschlag sich abgesetzt hatte. Unter tunlichstem Luft-Abschluß wurde der Niederschlag auf einer Glasfilter-Nutsche abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und dann über konz. Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das trockne, pulverige amorphe Salz war von hellblaugrauer Farbe und löste sich, frisch bereitet, leicht und restlos in Wasser auf. Erst beim Erwärmen der wässrigen Lösung fiel Chromhydroxyd aus.

Chlor und Chrom wurden in der üblichen Weise, Stickstoff nach Pregl bestimmt. 0.0900, 0.0695 g Sbst.: 0.1030, 0.0792 g AgCl , 0.0262, 0.0201 g Cr_2O_3 . — 4.402, 4.160 mg Sbst.: 0.631 ccm N (22°, 757 mm), 0.587 ccm N (23°, 763 mm).

Ber. Cl 27.8, Cr 20.3, N 16.5. Gef. Cl 28.3, 28.2, Cr 19.9, 19.8, N 16.4.

Wurde der Rückstand der I. Extraktion erneut mit Äther behandelt, so entstand ein Auszug mit gleichen Eigenschaften, denn mit Ammoniak wurde der gleiche Niederschlag wie oben erhalten.

Es muß erwähnt werden, daß gelegentlich die Extrakte der Chromchlorid-Gemische auch Ammoniakat-Fällungen lieferten, die weniger Äther enthielten und nach allem Gemische des Halbathers mit äther-freiem Komplexsalz darstellten. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß aus den Extrakten des reinen Chrom(II)-chlorides (meist) nur das äther-freie Ammoniakat erhalten wurde.

¹⁸⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 25, 4082 Anm.

¹⁹⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen mit Fr. J. Hölder.

14.735, 12.940 mg, 0.0812, 0.0507 g Sbst.: 5.260, 4.390 mg, 0.0282, 0.0173 g Cr_2O_3 . — 0.0734 g Sbst.: 0.0954 g AgCl . — Der Stickstoff wurde durch Überdestillieren des Ammoniaks in $n/1$ -Salzsäure nach der üblichen Kjeldahl-Methode bestimmt: 0.1463 g Sbst. verbraucht. 1.99 ccm $n/1$ -HCl.

$\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 3\text{NH}_3$. Ber. Cr 23.8, N 19.2, Cl 32.4.
Gef. .. 24.4, 23.2, 23.8, 23.4, .. 19.1, .. 32.2.

Oxydationsstufe des Chroms im Ammoniakat: Nachdem Versuche erwiesen hatten, daß Fehlingsche Lösung unter den angewandten Bedingungen (20 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade) schon für sich etwas Cu_2O abscheidet, benutzten wir weiterhin nur Kaliumpermanganat- bzw. Jod-Lösungen.

Eine abgewogene Probe des Ammoniakates wurde in ausgekochtem Wasser gelöst und mit 10 ccm einer $n/10$ -KMnO₄-Lösung (Titer = 1.014) und 15 ccm verd. Schwefelsäure versetzt, 30 Min. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen und dann zur Ermittlung des unverbrauchten KMnO₄ mit Oxalsäure zurücktitriert. Bei einer Einwage von 0.0688 g Substanz wurden 10.30 ccm $n/10$ -Oxalsäure (Titer = 0.990) benötigt, während das gleiche Volum Permanganat-Lösung für sich 10.25 ccm $n/10$ -Oxalsäure verbrauchten.

Auch Jod-Lösungen wurden bei Zimmer-Temperatur nicht merklich reduziert:

0.073 g Sbst. + 30 ccm Wasser + 10 ccm verd. Schwefelsäure + 10 ccm J₂-Lösung (Titer = 0.1035) wurden nach 1 Woche zurücktitriert mit 10.25 ccm $n/10$ -Na₂S₂O₃. Ein Ansatz mit 0.0848 g Sbst. nach 1 Woche und ein Versuch mit 0.1228 g Sbst. nach 2 Wochen gleichfalls mit je 10.25 ccm $n/10$ -Na₂S₂O₃-Lösung. Probeversuche mit je 10.0 ccm Jod-Lösung (Titer = 0.1035), und den bei den Hauptversuchen verwandten Zusätzen von Wasser und Schwefelsäure, die über die gleichen Zeiträume (bis $2\frac{1}{2}$ Wochen) ausgedehnt wurden, erwiesen die Konstanz des Jod-Titers unter den gewählten Bedingungen.

Thermische Zersetzung des $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 3\text{NH}_3$: 0.1326 g Sbst. wurden in einem Glühschiffchen unter Stickstoff 2 Std. auf 100—120° erhitzt. Die Abgase wurden durch $1/10$ -n. alkohol. Kalilauge geleitet. Die Substanz lieferte ein weißes Sublimat, das aus Ammoniumchlorid bestand, und einen hellgrünen Rückstand. In der alkohol. Kalilauge konnte kein Cl⁻-Ion — evtl. von Chloräthyl herrührend — nachgewiesen werden. Gewichtsverlust = 0.0660 g, entspr. 49.8 %, ber. 53.8 %. Beim Glühen ging der Rückstand in Chromoxyd über (0.0444 g entspr. 23 % Cr, ber. 23.8%).

Die Molgewichts-Bestimmung wurde hier und auch weiterhin in Wasser kryoskopisch durchgeführt.

Abgewog.	Lösungs- mittel	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molgew.	ber. 219,
Sbst.			gef.	
0.1252 g	20.0 g	0.178°	65.4	bei totaler
0.2489 g	20.0 g	0.351°	66.0	Dissoziation 73

Die Leitfähigkeit wurde auch in Wasser bei 20° gemessen²⁰⁾.

v.....	33	66	132	264	528	1056	2112
$\times \cdot 10^6$.	6085	3191	1690	909	475	251	130
λ	202.8	212.8	225.4	242.3	267.8	282.7	292.7

b) $\text{CrBr}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O.C}_2\text{H}_5$: Auch die braune Lösung des Chrom-dibrom-äthylates, die in gleicher Weise wie oben vom Acetaldehyd befreit worden war, lieferte mit Ammoniakgas einen blaugrauen Niederschlag, der nach dem Absaugen und 1-maligen Waschen mit absol. Äther über konz. H_2SO_4 im Vakuum gewichtskonstant gemacht wurde.

²⁰⁾ Spezif. Leitvermögen des benutzten Wassers $\times = 6.8 \times 10^{-6}$.

Von dem in Wasser leicht löslichen Salz ergaben 5.235 mg 0.579 ccm N (21°, 750 mm) und 6.260 mg Sbst. 1.395 mg Cr₂O₃.

Ber. Cr 15.1, N 12.2. Gef. Cr 15.3, N 12.7.

Daneben wurden aus anderen Extrakten auch Fällungen erhalten, die mehr oder weniger äther-frei waren, bzw. noch das Triammin des Chrom(III)-bromides enthielten.

c) CrJ₂·OC₂H₅, 3NH₃ entstand beim Einleiten von trocknem Ammoniak in den ätherischen Extrakt des Chromjodid-Gemisches bzw. des Chrom(II)-jodides als grauvioletter, wasser-löslicher Niederschlag, der wie die anderen Ammoniakate isoliert wurde.

0.0860 g Sbst.: 0.0968 g AgJ. — 0.0678 g Sbst.: 0.0132 g Cr₂O₃.

Ber. J 63.2, Cr 12.9. Gef. J 61.0, Cr 13.3.

2. Anilinate: a) CrCl₂·OC₂H₅, C₆H₅·NH₂ fällt als hellgrüner Niederschlag bei Versetzen des Chromchlorid-Gemisch-Extraktes mit einer 5-proz. ätherischen Anilin-Lösung. Löst sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder mit grüner Farbe auf.

Zur Analyse wurde das über konz. H₂SO₄ gewichtskonstant gemachte Präparat in Wasser gelöst und nach Zusatz von verd. HNO₃ darin Chlor und Chrom wie üblich ermittelt.

0.0956 g Sbst.: 0.1054 g AgCl, 0.0272 g Cr₂O₃. — 6.680, 6.710 mg Sbst.: 0.313 ccm N (20°, 749 mm), 0.308 ccm N (19°, 749 mm).

C₈H₁₂NCrCl₂O. Ber. Cr 19.8, Cl 27.2, N 5.4. Gef. Cr 19.5, Cl 27.3, N 5.4, 5.3.

Aus Extrakten, die in merklichem Maße Chrom(III)-chlorid enthielten, entstanden naturgemäß nicht so gut definierte Produkte, und am sichersten war wieder die Verwendung von Lösungen des reinen Chrom(II)-chlorides.

Bei der eingehenden Analyse eines daraus präparierten Anilinates wurde auch die Äthoxylgruppe nach Zeisel bestimmt.

0.1352, 0.0958 g Sbst.: 0.1469, 0.1060 g AgCl. — 20.615, 12.660, 19.860 mg Sbst.: 6.155, 3.735, 5.685 mg Cr₂O₃. — 0.2022 g Sbst.: 0.1901 g AgJ (nach Zeisel).

Gef. Cl 26.9, 27.4, Cr 20.3, 20.2, 19.6, C₈H₅O 18.1, ber. 17.2.

Das Molgewicht wurde wiederum in Wasser kryoskopisch ermittelt.

Abgewog.	Lösungs- mittel	Gefrierpunkts- Erniedrigung	Molgew. gef.	
Sbst.				
0.1093 g	20 g	0.091°	111.7	ber. 522, bei tota- ler Dissoziation
0.2025 g	20 g	0.171°	110.1	
0.3060 g	20 g	0.251°	113.4	104

Leitfähigkeit in Wasser bei 20° (spezif. Leitfähigkeit des Wassers = 4.7×10^{-6}).

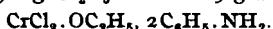
v.....	156	313	625	1250	2500	5000
$\times 10^6$.	2338	1251	702	385	207	111
λ	363.4	390.8	438.6	481.4	518.0	554.6

Die wäßrigen Lösungen des Anilinates sind sehr gut haltbar. Viscositäts-Messungen bei 20° ließen während einiger Wochen keinerlei Veränderungen wahrnehmen.

b) CrCl₂·OC₂H₅, 2C₆H₅·NH₂: Wird die Fällung mit reinem Anilin statt der ätherischen Lösung durchgeführt, der Niederschlag nach dem Abfiltrieren in möglichst wenig Anilin gelöst, wobei eine tiefgrüne Lösung entsteht, und hierauf die filtrierte Lösung unter Röhren in überschüssigen Äther eingegossen, so entsteht als gleichfalls hellgrüne Fällung das Di-anilinat,

das wie oben über konz. H_2SO_4 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0.1236, 0.0987 g Sbst.: 0.1007, 0.0805 g AgCl. — 22.825, 23.625 mg Sbst.: 4.960, 5.045 mg Cr_2O_3 . — 0.2169 g Sbst.: 0.1426 g AgJ (nach Zeisel).



Ber. Cl 20.2, Cr 14.8, C_8H_5O 12.8. Gef. Cl 20.6, 20.2, Cr 14.9, 14.6, C_8H_5O 12.6.

Gelegentlich wurden hier auch Präparate erhalten, die durch etwas HCl (ca. $\frac{1}{5}$ Mol.) verunreinigt waren. Vermutlich war die Säure durch Hydrolyse des Chromsalzes in den Äther-Extrakt gelangt.

c) $CrBr_2 \cdot OC_2H_5 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$: Aus der ätherischen Lösung des Chromdibrom-äthylates fällt 5-proz. Anilin-Lösung in Äther einen grünen, im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Das abfiltrierte und mit Äther gewaschene Produkt wurde über konz. H_2SO_4 im Vakuum gewichtskonstant getrocknet. Es war in Wasser mit grüner Farbe löslich.

6.811, 6.171 mg Sbst.: 6.750, 6.110 mg CO_2 , 2.900, 2.180 mg H_2O . — 12.690, 13.240 mg Sbst.: 12.980, 13.580 mg AgBr.

Ber. C 27.4, H 3.4, Br 45.7. Gef. C 27.0, 27.0, H 3.8, 4.0, Br 43.5, 43.7.

d) $CrBr_2 \cdot OC_2H_5 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2$: Diese Verbindung wurde in gleicher Weise wie das entsprechende Chlorsalz aus dem ätherischen Aufguß des Chrom(II)-bromides durch Fällen mit reinem Anilin hergestellt. Zur Reinigung wurde wiederum in der eben zureichenden Menge Anilin gelöst und die filtrierte dunkelgrüne Lösung in viel Äther eingerührt. Der bläulichgrüne Niederschlag wurde wie oben isoliert und zur Analyse gebracht.

0.1111 g Sbst.: 0.0924 g AgBr. — 0.0491 g Sbst.: 0.0084 g Cr_2O_3 .

Ber. Br 36.1, Cr 11.7. Gef. Br 35.4, Cr 11.7.

Das Salz war übrigens im Gegensatz zur Chlorverbindung nicht in Chloroform löslich.

Die Molgewichts-Bestimmung in Wasser auf kryoskopischem Wege lieferte folgende Werte:

Abgewog. Sbst.	Lösungs- mittel	Gefrierpunkts- Erniedrigung	Molgew. gef.	Ber. 44.3
0.1052 g	20 g	0.072°	135.9	bei totaler elektro-
0.1886 g	20 g	0.127°	138.1	lytischer Dis-
0.2800 g	20 g	0.187°	139.1	soziation 148

Die Leitfähigkeit wurde in Wasser ($\kappa = 3.4 \times 10^{-6}$) bei 20° ermittelt.

v.....	125	250	500	1000	2000	4000
$\times 10^6$	1398	722	384	206	110	59
λ	174.7	180.6	192.1	206.2	214.9	236.1

e) $CrJ_2 \cdot OC_2H_5 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot \frac{1}{2}C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$: Die Chromjodid-Gemisch-Extrakte mit Äther wurden wegen ihrer Luft-Empfindlichkeit unter Stickstoff hergestellt und sofort mit Anilin gefällt. Bemerkenswerterweise blieb das Filtrat wie bei der Ammoniakat-Fällung braun, enthielt aber kein Chrom mehr, sondern nur noch Jod. Das Anilinat war ein grünliches, in Wasser schwer lösliches Präparat, dessen Lösung in salpetersäure-haltigem Wasser erst in der Hitze mit Silbernitrat einen Niederschlag lieferte.

0.1270 g Sbst.: 0.1040 g AgJ. — 0.0463 g Sbst.: 0.0063 g Cr_2O_3 .

Ber. J 44.3, Cr 9.1. Gef. J 44.3, Cr 9.3.

War der Extrakt nicht aus frisch bereitetem Chrom(II)-jodid hergestellt, so entstanden Anilinate von wesentlich anderer, komplizierterer Zusammensetzung.

3. $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$: Zu der wie üblich bereiteten Äther-Lösung des Chrom-dichlor-äthylats wurde unter Luft-Abschluß so lange 10-proz. ätherische Pyridin-Lösung hinzugegeben, bis völlige Entfärbung der Lösung eingetreten war. Das Pyridin war über Ätzkali getrocknet und dann durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Die graugrüne Fällung wurde unter Kohlendioxyd filtriert, mit absol. Äther gewaschen, noch äther-feucht über Schwefelsäure in das Vakuum gebracht und nach kurzem Trocknen sofort gewogen, da sie sonst, ebenso wie über Chlorcalcium bzw. an der Luft, unter Abgabe von Pyridin schnell klebrig wurde. Zwecks Fernhaltung der Luft und Beschleunigung der Isolierung etc. wurde eine Glasfilter-Nutsche mit Schliffkappe verwandt, deren Trichterrohr zudem mit einem Glashahn versehen war. Das Salz war nur in salpetersäure-haltigem Wasser löslich.

0.0910, 0.0864 g Sbst.: 0.0770, 0.0667 g AgCl , 0.0214, 0.0177 g Cr_2O_3 .

Ber. Cl 21.8, Cr 15.9. Gef. Cl 19.1, 20.9, Cr 14.0, 16.1.

4. $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5, 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$: Frisch unter Stickstoff bereiteter ätherischer Extrakt von Chrom(II)-chlorid wurde solange mit einer 4-proz. Lösung von Piperidin (über Ätzkali getrocknet) versetzt, bis völlige Entfärbung eingetreten war. Der grüne Niederschlag wurde wie die Anilinate isoliert und getrocknet. Das Salz war nur in angesäuertem Wasser löslich.

0.0900, 0.1129 g Sbst.: 0.0790, 0.0988 g AgCl , 0.0202, 0.0262 g Cr_2O_3 .

Ber. Cl 21.0, Cr 15.4. Gef. Cl 21.7, 21.7, Cr 15.2, 15.8.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Überlassung von Hilfsmitteln bestens gedankt:

212. Rudolf Lang und Josef Messinger: Diphenylaminblau als Indicator bei der fällungs-maßanalytischen Bestimmung von Chlor-, Brom- und Silber-Ion in saurer Lösung.

[Aus d. Institut für analyt. Chemie d. Deutsch. Technisch. Hochschule in Brünn.]
(Eingegangen am 30. April 1930.)

Nach Fajans¹⁾ läßt sich das Ende einer Fällungsreaktion mit Hilfe gewisser Farbstoff-Indicatoren erkennen. Im Äquivalenzpunkte oder in unmittelbarer Nähe desselben erfährt das sich einstellende Adsorptions-Gleichgewicht eine jahe Änderung, wobei der Indicator je nach seiner Farbstoffnatur und der Art der Fällungsreaktion in die Phasen-Grenzschicht eintritt oder dieselbe verläßt, welcher Vorgang von einer plötzlichen wahrnehmbaren Farbenänderung begleitet ist. Die bisher für die Argentometrie bekannt gewordenen Adsorptions-Indicatoren erweisen sich nur in neutraler oder schwach saurer Lösung verwendbar. Ein in beliebig stark saurer Lösung brauchbarer Indicator wird durch Säure in seiner Konstitution und seinen Dissoziations-Verhältnissen nicht verändert werden dürfen, wird also ein basischer Farbstoff sein müssen. Ferner muß der

¹⁾ Fajans u. Hassel, Ztschr. Elektrochem. 29, 495 [1923]; Fajans u. Wolff, Ztschr. anorgan. Chem. 187, 221 [1924].