

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

3.  $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 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  $\text{AgCl}$ , 0.0214, 0.0177 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

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

4.  $\text{CrCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ : 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  $\text{AgCl}$ , 0.0202, 0.0262 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

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 Fajans<sup>1)</sup> 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 jähe 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

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

Indicator erheblich stärker als  $H^+$  und als eventuell vorhandene reaktionsfremde Schwermetall-Ionen am Niederschlagssol adsorbiert werden. Schließlich müßte die Adsorptionspotential-Kurve<sup>2)</sup> für das fällende oder gefällte Kation sehr angenähert in ihrem Wendepunkte von der für das Indicator-Kation geschnitten werden.

Diese Bedingungen werden offenbar erfüllt, wenn man Chloride in beliebig stark schwefelsaurer Lösung mit Silbernitrat titriert und Diphenylaminblau als Indicator zusetzt. Zu Beginn der Fällung wird der Farbstoff am Chlorsilbersol vollständig adsorbiert, wobei der Niederschlag eine grüne Färbung annimmt. Mit dem Fortschreiten der Reaktion zeigt sich an der Einfallstelle der Silber-Lösung immer mehr vorübergehende Violettfärbung, bis sich schließlich im Äquivalenzpunkte die Lösung über dem Niederschlage dauernd violett färbt. Bei weiterem Zusatz von Silber-Lösung nimmt die Intensität der Violettfärbung solange zu, bis der gesamte Farbstoff aus der Phasen-Grenzschicht durch Silber-Ion verdrängt ist und der Niederschlag rein weiß erscheint. Titriert man nun mit Alkalichlorid-Lösung, so kehrten sich der Vorgang und die ihn begleitenden Erscheinungen um.

Hervorzuheben ist, daß der Farbenwechsel nicht wie bei den meisten anderen Adsorptions-Indicatoren an dem mehr oder weniger fein verteilten Niederschlag, sondern nur in der Lösung erkennbar auftritt. Darum ist hier der Erreichung des Klarpunktes, der eine scharfe Beobachtung der Lösung ermöglicht, Aufmerksamkeit zu schenken. Beträgt das Lösungsvolumen vor der Titration etwa höchstens 40 ccm, dann tritt der Klarpunkt gegen Ende der Titration nach kurzem Umschütteln rasch ein, und die Farbe der Lösung ist deutlich zu erkennen. Bei größerem Volumen der zu titrierenden Lösung (100–150 ccm) setzt man zweckmäßig Bariumnitrat zu; der ausfallende, schwere Bariumsulfat-Niederschlag zwingt auch das Chlorsilber zum raschen Absetzen. Auch in salpetersaurer, sulfat-freier Lösung bewirkt Bariumnitrat raschere Koagulation des Chlorsilbersols, jedoch läßt sich nach unserer Meinung das Titrationsende in Gegenwart von Bariumsulfat schärfer beobachten.

Zur Bestimmung von 0.015 bis etwa 0.17 g Chlorid-Chlor kann die folgende Arbeitsvorschrift gelten: Die 0.5- — 5-n. schwefelsaure Alkalichlorid-Lösung, deren Volumen nicht mehr als 40 ccm beträgt, versetzt man mit 10 ccm frisch bereiteter Diphenylaminblau-Lösung und titriert unter kräftigem Umschwenken mit  $n_{10}$ -Silbernitrat-Lösung bis zum ersten, bleibenden, violetten Farbton der Lösung. Beträgt das Volumen der Lösung über 40 bis gegen 150 ccm, dann setzt man vor der Titration außerdem etwa 0.5 g gelöstes Bariumnitrat hinzu. Die Indicator-Lösung bereitet man durch Vermischen von 3 Tropfen Diphenylamin-Lösung (1 g  $(C_6H_5)_2NH$  in 100 ccm  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$  gelöst) mit 10 ccm 5-n.  $H_2SO_4$  und 1 ccm  $n_{10}$ - $K_2Cr_2O_7$ -Lösung.

Wir haben nach dieser Vorschrift zahlreiche Analysen einer  $n_{10}$ -KCl-Lösung, deren Chlorid-Gehalt wir durch elektrometrische Titration mit  $n_{10}$ - $AgNO_3$ -Lösung kontrollierten, ausgeführt, ohne daß die Ergebnisse Abweichungen aufwiesen, die die Ablesefehler überstiegen (Beleganalysen I, II, III). Ein Mitreißen von ungefällt bleibendem Chlor-Ion durch Chlorsilber findet somit in merklichem Umfange nicht statt. Auch die 10-fach

<sup>2)</sup> Das Adsorptions-Potential wird hier als konzentrations-abhängiger Faktor einer Arbeitsgröße aufgefaßt. Eine Methode zur Messung von Adsorptions-Potentialen kennt man noch nicht; vergl. L. Michaelis, Die Wasserstoff-ionen-Konzentration, 2. Aufl., 1922.

verdünnte Chlorid-Lösung ließ sich mit  $n/100$ -Silber-Lösung bei kleinem Volumen auf den Tropfen genau bestimmen, wenn man etwas weniger Indicator (1 ccm) anwandte (Beleganalysen IV). Wie weit man die Vergrößerung des Titrationsvolumens und die Verdünnung der Maßlösung treiben darf, ohne die Versuchsfehler-Grenze wesentlich zu überschreiten, wird noch zu untersuchen sein.

Wir stellten weiter fest, daß die Titration in beliebig stark salpetersaurer, dann in überchlorsaurer, phosphorsaurer, flußsaurer und oxalsaurer Lösung, ferner wenn Jodsäure zugegen war, störungsfrei verlief. Ohne Einfluß waren ebenso Erdalkali-, Mangan-, Aluminium- und Ferrisalze.

Es ist auch die direkte Titration von salpetersaurer Silber-Lösung mit Alkalichlorid möglich, doch muß man etwas weniger Indicator nehmen und in der Nähe des Äquivalenz-Punktes sehr kräftig schütteln, da man sonst leicht übertitriert. Offenbar stellt sich das Adsorptions-Gleichgewicht in dieser Titrations-Richtung weniger rasch ein. Man fällt daher besser mit überschüssigem Chlorid und mißt mit Silberlösung zurück.

So wie Chloride lassen sich auch Bromide mit Diphenylaminblau als Indicator argentometrisch titrieren. Zweckmäßig verschärft man hier den Endpunkt dadurch, daß man gegen das Ende der Fällung noch etwas Indicator zufügt.

Jodide, Rhodanide und Cyanide lassen sich analog nicht bestimmen. Jodid und Rhodanid reduzieren den Indicator<sup>3)</sup>, während Cyansilber den Indicator noch adsorptiv festhält, wenn schon ein großer Überschuß an Silber-Ion vorhanden ist.

#### Beleganalysen.

- I.  $H_2SO_4$ -Konzentrat. 0.5-n., Reaktionsvol. 40 ccm, kein  $Ba(NO_3)_2$ .  
Angewendet ccm 0.1-n. KCl: 4.10, 10.25, 20.10, 30.35, 40.12.  
Verbraucht ccm 0.1-n.  $AgNO_3$ : 4.12, 10.24, 20.10, 30.36, 40.13.
- II.  $H_2SO_4$ -Konzentrat. 5-n., Reaktionsvol. 40 ccm, kein  $Ba(NO_3)_2$ .  
Angewendet ccm 0.1-n. KCl: 5.08, 10.15, 20.15, 30.22, 40.20.  
Verbraucht ccm 0.1-n.  $AgNO_3$ : 5.10, 10.15, 20.16, 30.22, 40.21.
- III.  $H_2SO_4$ -Konzentrat.  $1/1$ -n., Reaktionsvol. 150 ccm, 0.5 g  $Ba(NO_3)_2$ .  
Angewendet ccm 0.1-n. KCl: 10.00, 20.05, 30.25, 40.10.  
Verbraucht ccm 0.1-n.  $AgNO_3$ : 10.00, 20.04, 30.27, 40.13.
- IV.  $H_2SO_4$ -Konzentrat.  $1/1$ -n., Reaktionsvol. 20 ccm, kein  $Ba(NO_3)_2$ .  
Angewendet ccm 0.01-n. KCl: 4.99, 10.03, 15.01, 20.00.  
Verbraucht ccm 0.01-n.  $AgNO_3$ : 5.01, 10.02, 15.03, 20.05.

<sup>3)</sup> In darauf bezüglichen Versuchen wurde der Bichromat-Überschuß der Indicator-Lösung vor deren Zugabe zu der Jodid- und Rhodanid-Lösung durch arsenige Säure reduziert.