

# Polarographische Bestimmung des Antimons in Hartblei

Von Dr. R. KRAUS und Dr. J. V. A. NOVÁK

Aus dem analytischen Laboratorium der Chemischen Werke Aussig-Falkenau G. m. b. H., Werk Aussig

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung des Antimons in Hartblei zu entwickeln, erschien erfolgversprechend wegen der Lage der Abscheidungspotentiale der in Frage kommenden Elemente<sup>1)</sup>:

Cu(II) .....	-0,08 V	Pb(II) .....	-0,46 V
Sb(III) .....	-0,21 V	Sn(II) .....	-0,47 V

As ist unbestimmt, folgt aber in schwachsaurer Lösung nach dem Antimon<sup>2)</sup>; seine Lage ändert sich mit der Acidität (s. d.).

Das Abscheidungspotential des Antimons liegt also in neutraler oder saurer Lösung im „polarographischen Spektrum“ in deutlichem Abstande vor dem Blei und auch vor dem Zinn; ebensowenig ist eine Störung durch geringe Cu-Mengen zu befürchten. Trotz dieser günstigen Lage ist im Schrifttum kein quantitatives polarographisches Sb-Bestimmungsverfahren für Blei bekannt. Ja, über die Reduzierbarkeit des 5wertigen Antimons an der Quecksilber-Tropfkathode sind überhaupt keine Angaben zu finden und das 3wertige Antimon gibt nach V. Bayerle<sup>3)</sup> „Stufen, die nur als eine qualitative Anzeige zu betrachten sind, da die Lösungen stark hydrolysiert sind“. Auch bei der Methode von M. Kalousek<sup>4)</sup> zur Bestimmung der Verunreinigungen in Blei kann man Sb polarographisch nur qualitativ nachweisen.

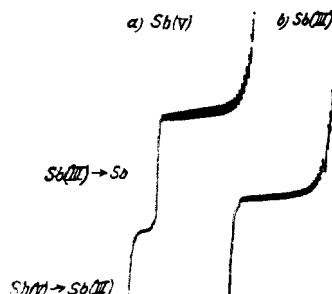
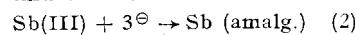


Abb. 1. Sb(V) und Sb(III) in konz. HCl. Empfindlichkeit:  $1/_{70}$ .

Wie Voruntersuchungen ergeben, läßt sich die störende Hydrolyse durch höhere Acidität hintanhalten; in konz. HCl wird nicht nur Sb(III), sondern auch Sb(V) polarographisch reduziert. Die mit chemisch reinem 5wertigen Antimon erhaltenen Kurven a des Polarogramms 1 zeigen<sup>4)</sup> 2 Stufen, u. zw.  
 $Sb(V) + 2\ominus \rightarrow Sb(III)$  (1)

und anschließend



Ist nur Sb(V) zugegen, so verhalten sich — wie Kurve a des Polarogramms andeutet — die Höhen der beiden Stufen wie 2:3. Liegt lediglich Sb(III) vor (Kurve b), so entsteht selbstverständlich nur die 2. Stufe. Bei einem Gemisch von Sb(V) + Sb(III) erhält man in der 2. Stufe nicht nur die dem Sb(III), sondern auch die dem Sb(V) entsprechende Sb-Menge, d. h., die Höhe der zweiten Stufe ist stets der gesamten in Lösung befindlichen Antimon-Menge proportional.

Für den besonderen Fall der Sb-Bestimmung in Hartblei wurde die optimale Acidität der Grundlösung neben Blei aus folgenden HCl-Konzentrationen — ausgedrückt in g-Äqu./l — ermittelt:

Polarogramm 2: 1,0, 1,5, 2,5, 4,0, 6,0, 9,0, 12,0.

Polarogramm 3: 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0.

Um das Adsorptionsmaximum vollständig zu unterdrücken, setzten wir stets  $0,1 \text{ cm}^3$  0,5%iger Gelatine-Lösung je  $5 \text{ cm}^3$  der mit Salzsäure aufgefüllten Hartblei-Lösung hinzu.

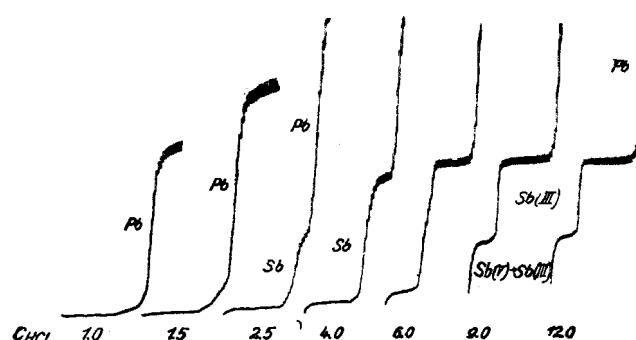


Abb. 2. Sb(V) in Hartblei in Salzsäure verschiedener Konzentration I. Empfindlichkeit:  $1/_{100}$ .

<sup>1)</sup> Heyrovsky: Polarographie, Wien, Springer, S. 202, 203.

<sup>2)</sup> Ebenda, S. 332.

<sup>3)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 514 [1925]. Heyrovsky, S. 330.

<sup>4)</sup> Sämtliche Polarogramme wurden mit dem Mikropolarographen System Heyrovsky, von der Firma Nejedly, Prag, durchgeführt.

In den ersten drei Kurven des Polarogramms 2 (1,0-, 1,5- und 2,5-n HCl) ist die Anwesenheit des Antimons durch kleine Stufen angedeutet, die nicht ausgewertet werden können. Die Gründe sind: zu starke Hydrolyse; außerdem wird die Sb-Stufe durch Adsorption des Antimon-Salzes am ausgeschiedenen Bleichlorid zurückgedrängt, denn die Sb-Stufe tritt mit steigender HCl-Konzentration in dem Maße deutlicher hervor, wie das Bleichlorid gelöst wird. Bei den Kurven 4,0- und 6,0-n HCl sieht man zwar schon hohe Stufen, jedoch keine Trennung von Sb(V) und Sb(III). Bei den Kurven 9,0- und 12,0-n HCl (bei 12,0-n HCl war die Hartblei-Lösung mit konz. HCl aufgefüllt) endlich erscheinen die beiden Stufen getrennt.

Eine weitere Unterteilung der Säure-Konzentration zeigt Polarogramm 3, dessen 5 Kurven den Übergang von der einfachen zur doppelten Antimon-Stufe bei einer HCl-Konzentration von 6,5-n deutlich erkennen lassen. Als

zweckmäßig erwies sich eine HCl-Konzentration von etwa 8-n.

Einfluß anderer Metalle. Edlere Metalle, deren Abscheidungspotential vor dem Antimon liegt, können stören. Das benachbarte Ag scheidet in HCl-saurer Lösung aus, doch bleibt der Einfluß des Kupfers zu berücksichtigen. Dazu wurden  $5 \text{ cm}^3$  einer Lösung von 0,02% Sb in 8-n HCl mit steigenden Mengen 1%iger Cu<sup>++</sup>-Lösung laut Polarogramm 4 wie folgt versetzt:

Kurve	cm <sup>3</sup> Cu <sup>++</sup> -Lösung	Konzentrationsverhältnis Cu:Sb
a	0,00	0 : 1
b	0,01	0,1 : 1
c	0,02	0,2 : 1
d	0,05	0,5 : 1
e	0,10	1,0 : 1

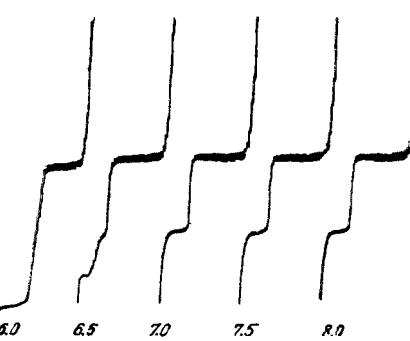


Abb. 3. Sb(V) in Hartblei in Salzsäure verschiedener Konzentration II. Empfindlichkeit:  $1/_{100}$ .

Das Kupfer wird bekanntlich in zwei Stufen, u. zw.  $Cu^{++} \rightarrow Cu'$  und  $Cu' \rightarrow Cu$  reduziert. Die erste Cu-Stufe koinzidiert mit der ersten Sb-Stufe, was aber nicht stört, da diese sowieso nicht zur Sb-Bestimmung herangezogen wird. Die zweite Cu-Stufe hingegen bildet sich ungefähr 0,1 V nach der 2. Antimon-Stufe aus und stört nur dann, wenn die Konzentration des Cu die des Sb erreicht bzw. übersteigt.

Arsen. As(III) gibt zunächst eine Stufe, die mit der 1. Antimon-Stufe (Sb(V)) koinzidiert. Da aber nur die 2. Antimon-Stufe ausgewertet wird, würden nicht zu große As(III)-Mengen nicht stören. Nach der Oxydation mit Brom kann As nurmehr in 5wertiger Form vorliegen; diese ist an der Quecksilber-Tropfkathode nicht reduzierbar und deshalb ebenfalls ohne Einfluß.

Auf eine durch Wismut zu erwartende Störung machte uns Prof. Heyrovsky aufmerksam. Tatsächlich gibt Bi eine von der HCl-Konzentration praktisch unabhängige Stufe, die (in 8-n HCl) mit der zweiten Antimon-Stufe fast zusammenfällt. Da aber die in Hartblei vorhandenen Bi-Mengen i. allg. sehr gering sind (<0,1%), kann man sie für die analytische Kontrolle vernachlässigen.

## Arbeitsweise.

0,2 g Probe in einem 50-cm<sup>3</sup>-Kölbchen in  $15 \text{ cm}^3$  konz. HCl erwärmen, nach vollständiger Auflösung des Pb einige Tropfen elementares Brom zugeben und damit das Sb lösen; Br-Überschuß verkochen. Abkühlen und das Ganze mit einer Salzsäure, welche durch Mischen von 2 Volumteilen konz. HCl mit 1 Vol.-Teil Wasser

hergestellt ist, auf 50 cm<sup>3</sup> auffüllen. Die HCl-Konzentration ist dann etwa 8-n. 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden hierauf mit 0,1 cm<sup>3</sup> 0,5%iger Gelatine-Lösung versetzt und im elektrolytischen Gefäß nach etwa 1 min langem Durchleiten von H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>, polarographiert. Man braucht das Polarogramm nur von 0—0,4 V aufzunehmen. Die Sb-Konzentration wird durch Vergleich der 2. Stufe mit jener einer Sb-Standardlösung, die unter den gleichen Bedingungen vorbereitet wurde, errechnet. Bei Gehalten von 2—5% Sb im Hartblei arbeite man mit einer Galvanometer-Empfindlichkeit von 1/50—1/100. Dauer der Bestimmung einschl. Aufschluß ~ 1/2 h.

#### Herstellung der Sb-Standardlösung.

0,1 g Sb-Metall reinst, Kahlbaum, im 500-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit 20 cm<sup>3</sup> konz. HCl und einigen Tropfen Brom lösen; Brom kochen, abkühlen lassen und mit Salzsäure 2:1 zur Marke auffüllen. Zum Polarographieren nimmt man wieder 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung und setzt 0,1 cm<sup>3</sup> 0,5%ige Gelatine-Lösung zu.

Konzentration der Standardlösung Cs = 0,02 g Sb/100 cm<sup>3</sup>

#### Auswertungsbeispiele der Polarogramme.

a) Antimon-Gehalt eines Antimon(III)-chlorids von Merck. 1,012 g Antimon(II)-chlorid mit verd. Salzsäure 1:3 gelöst, Lösung auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Bei der jodometrischen Titration wurden für 20 cm<sup>3</sup> dieser Lösung 18,1 cm<sup>3</sup> 0,1-n-J-Lösung verbraucht. Man erhält

$$\frac{18,1 \cdot 5 \cdot 121,76 \cdot 100}{2 \cdot 10^4 \cdot 1,012} = 54,4\% \text{ Sb.}$$

Bei der polarographischen Bestimmung 10 cm<sup>3</sup> der Antimon(III)-chlorid Lösung im 250-cm<sup>3</sup>-Kölbchen mit Salzsäure 2:1 zur Marke auffüllen; für 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wieder 0,1 cm<sup>3</sup> 0,5%ige Gelatine-Lösung anwenden.

Konzentration der Probelösung m = 0,0405 g Probe/100 cm<sup>3</sup>.

Es wurden Probe- und Standardlösungen dreimal nebeneinander polarographiert (Polarogramm 5<sup>3</sup>).

	Probe	1	2	3
Wellenhöhe der Probe h <sub>m</sub>		34,1 mm	34,2 mm	34,2 mm
Wellenhöhe des Standards h <sub>s</sub>		31,0 mm	31,0 mm	31,1 mm
Verhältnis h <sub>m</sub> /h <sub>s</sub>		1,10	1,04	1,10
% Sb = C <sub>s</sub> /m · h <sub>m</sub> /h <sub>s</sub> · 100		54,3	54,5	54,3
Mittelwert		54,4% Sb.		

Der polarographische Wert stimmt mit dem jodometrisch ermittelten Gehalt überein.

<sup>3)</sup> Da die Sb(V)/Sb(III)-Stufe gänzlich fehlt, ist kein Sb(V) vorhanden.

b) Antimon-Gehalt einer Probe Hartblei: Polarogramm 6. Konzentration der Probelösung: m = 0,4 g Probe/100 cm<sup>3</sup>.

Probe und Standardlösung wurden wieder in 3 Paaren nebeneinander polarographiert:

Probe	1	2	3
h <sub>m</sub> .....	35,5 mm	35,4 mm	35,3 mm
h <sub>s</sub> .....	32,3 mm	32,2 mm	32,1 mm
h <sub>m</sub> /h <sub>s</sub> .....	1,099	1,099	1,10
C <sub>s</sub> /m · h <sub>m</sub> /h <sub>s</sub> · 100 .....	5,50	5,50	5,50
Mittelwert .....	5,50% Sb.		

Die Titration nach György hatte 5,45% Sb ergeben.

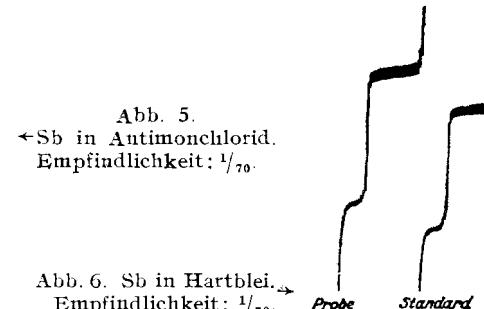


Abb. 5.  
←Sb in Antimonchlorid.  
Empfindlichkeit: 1/70.

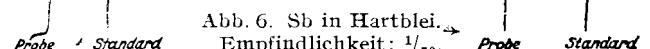


Abb. 6. Sb in Hartblei. →  
Empfindlichkeit: 1/70.

Das beschriebene Verfahren zur polarographischen Antimon-Bestimmung in Hartblei ist vornehmlich zur raschen und dabei sehr genauen Betriebskontrolle geeignet. Es hat gegenüber den üblichen titrimetrischen Verfahren nach Györy<sup>6)</sup> den Vorteil, daß die Reduktion des Sb sowie etwaige Trennungen von As, Cu, Fe wegen der günstigen Lage der Abscheidungspotentiale entfallen können. — Über das Verhalten von Sb(V) und Sb(III) an der Quecksilber-Tropfelektrode wird noch an anderer Stelle berichtet.

Wir danken Herrn Professor J. Heyrovsky an dieser Stelle für das den Untersuchungen gewidmete Interesse.

Eingeg. 2. September 1943. [A. 39.]

<sup>6)</sup> Vgl.: Analyse der Metalle, 1. Bd., Schiedsverfahren, Berlin 1942, S. 54, 55 und 99.

## RUNDSCHAU

**Eine neue allgemeine Methode zur Synthese aromatischer Aldehyde** beschreibt L. Bert. Man kondensiert aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1,3-Dichlor-propen (nach Friedel-Crafts oder über die Aryl-Hg-Verbindung) zum  $\omega$ -Chlorallyl-Derivat, lagert dieses durch alkoholisches Kali in den entsprechenden Äther des Zimtalkohols um und oxydiert (O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>) zum Aldehyd. So wurden z. B. Cumin- und Salicylaldehyd gewonnen. — (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 215, 187 [1942].) (189)

**Über „200 Jahre Chemie an der Universität Erlangen“<sup>1)</sup>,** die am 4. November 1743 gegründet wurde, berichten F. Henrich u. R. Pummerer in einem dem 200-Jahres-Jubiläum der Universität Erlangen gewidmeten Sonderheft der Zeitschrift „Deutschlands Erneuerung“. Der Aufsatz bringt eine knappe Charakteristik von allen in Erlangen je tätig gewesenen Dozenten: Stadtphysikus J. Fr. Weismann (geb. 1678, gest. 1760) entdeckte u. a. das „Erlanger Blau“ (= Berliner Blau) und hielt außer medizinischen als erster auch chemische Vorlesungen, ebenso wie sein Nachfolger H. Fr. Delius; J. Ch. Dan. Schreber hatte bereits 1791 die Phlogistontheorie überwunden; unter G. Fr. Hildebrand, der 1808 die noch heute bestehende „Physikalisch-Medizinische Sozietät Erlangen“ mitbegründete, wurde 1796 die Chemie als selbständiges wissenschaftliches Fach anerkannt.

Weiter wirkten bzw. wirkten in Erlangen G. Bischof, J. S. Chr. Schweigger, W. Osann, K. W. G. Kastner, E. Fr. v. Gorup-Besanez, Jak. Volhard, Emil Fischer, L. Knorr, Otto Fischer, Ed. Hepp, Th. Curtius, C. Paal, M. Busch, F. Henrich, A. Gutbier, E. Jordis, W. Dilthey, G. Scheibe, Erich Lange, E. Rosenhauer, R. Pummerer, R. Scholder, A. Meuwesen, H. Kroepelin, A. Rieche, R. Meister, H. Rudy. Die chemische Technologie vertritt K. Andress.

Der erste Dozent des Faches Pharmazie (seit 1825), das vorher von Medizinern und Chemikern vertreten wurde, war E. W. Martius; ihm folgten H. Zöller, A. Hilger, E. Beckmann, C. Paal, M. Busch, R. Dietzel.

Es wäre sehr erwünscht, wenn jede deutsche Fakultät unserer deutschen Hochschulen die Geschichte ihrer Lehrstühle in dieser Weise festhielte. Die VDCh-Arbeitsgruppe für Geschichte der Chemie vertritt seit längerem die Auffassung, daß solche Niederschriften, soweit sie nicht schon bestehen, ein nobile officium der Emeriti wären. — (Deutschlands Erneuerung 1943, Heft 7/9, S. 224.) (185)

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Monographie von A. Schleebach: Entwicklung d. chem. Forsch. an d. Universität Erlangen von ihrer Gründung (1743) bis zum Jahre 1820 (besprochen diese Ztschr. 50, 936 [1937]).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Bayerische Akademie der Wissenschaften

Mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung

Sitzung vom 9. Juli 1943.

R. Tomaschek: Untersuchung von katalytisch wirksamen Aluminiumhydroxyden mit Hilfe der Linienfluoreszenzmethode.

Es werden die Fluoreszenzspektren von mit Europium versetzten Aluminiumhydroxyden verschiedener Erhitzungstemperatur bei Ziminertemperatur untersucht. Es ergeben sich diffuse Spektren, deren Diskussion zu der Vorstellung führt, daß in diesen Systemen sich molekulare Hohlräume ausbilden, für deren Beschaffenheit sich Hinweise ergeben. Die Untersuchung an zwei verschiedenen unaktivierten Kontaktten verschiedener Wirkungsweise auf Al(OH)<sub>3</sub>-Basis zeigt die Möglichkeit der Charakterisierung und Unterscheidung der Kontakte. Es ergibt sich die Vorstellung, daß Kontakte derartiger Konstitutionen eine Doppelstruktur haben, die in einer porösen Grobstruktur und einer davon unabhängigen molekularen Hohlräumstruktur besteht.

W. Meißner (gemeinsam mit G. Schubert): Zur Abgrenzung der supraleitenden reinen Metalle gegenüber den anderen Elementen.

K. Clusius zeigte 1932, daß bei graphischer Darstellung der Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewicht die Supraleiter in einem gürtelartigen Bereich liegen. Durch Auffindung neuer Supraleiter seit 1932 hat sich aber dieser schmale Bereich sehr erweitert. H. Welker wies mündlich darauf hin, daß es zweckmäßig sei, zur Abgrenzung der Supraleiter statt des Atomvolumens den einem Leitungselektron im Metall zur Verfügung stehenden Raum zu verwenden. — Um dies zu prüfen, wurden die Zahlen der freien Elektronen je Atom zugrunde gelegt, wie sie sich nach einer Regel von Hume-Rothery ergeben, und die Ionenradien benutzt, die L. Pauling wellenmechanisch für Ionenverbindungen von Metallen berechnete. In dem danach entworfenen Diagramm für das der Loschmidt'sche Zahl von Elektronen zur Verfügung stehende Volumen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl liegen die Supraleiter bei kleinen Ordinatenwerten auf abfallenden Kurvenästen, und zwar meist in der Reihenfolge ihrer Sprungpunkte, wobei die Supraleiter mit den höchsten Sprungpunkten am tiefsten liegen. Nur bei den Supraleitern Quecksilber, Thallium und Blei ist die Reihenfolge eine andere. Es bleibt abzuwarten, ob sich die Sachlage bei Auffindung neuer Supraleiter ändert.