

hergestellt ist, auf 50 cm³ auffüllen. Die HCl-Konzentration ist dann etwa 8-n. 5 cm³ dieser Lösung werden hierauf mit 0,1 cm³ 0,5%iger Gelatine-Lösung versetzt und im elektrolytischen Gefäß nach etwa 1 min langem Durchleiten von H₂ oder N₂ 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 arbeitet man mit einer Galvanometer-Empfindlichkeit von $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$. Dauer der Bestimmung einschl. Aufschluß $\sim \frac{1}{2}$ h.

Herstellung der Sb-Standardlösung.

0,1 g Sb-Metall reinst, Kahlbaum, im 500-cm³-Meßkolben mit 20 cm³ konz. HCl und einigen Tropfen Brom lösen; Brom verdampfen, abkühlen lassen und mit Salzsäure 2:1 zur Marke auffüllen. Zum Polarographieren nimmt man wieder 5 cm³ dieser Lösung und setzt 0,1 cm³ 0,5%ige Gelatine-Lösung zu.

Konzentration der Standardlösung C_s = 0,02 g Sb/100 cm³

Auswertungsbeispiele der Polarogramme.

a) Antimon-Gehalt eines Antimon(III)-chlorids von Merck. 1,012 g Antimon(III)-chlorid mit verd. Salzsäure 1:3 gelöst, Lösung auf 100 cm³ aufgefüllt. Bei der jodometrischen Titration wurden für 20 cm³ dieser Lösung 18,1 cm³ 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 cm³ der Antimon(III)-chlorid-Lösung im 250-cm³-Kolben mit Salzsäure 2:1 zur Marke auffüllen; für 5 cm³ dieser Lösung wieder 0,1 cm³ 0,5%ige Gelatine-Lösung anwenden.

Konzentration der Probelösung m = 0,0405 g Probe/100 cm³.

Es wurden Probe- und Standardlösungen dreimal nebeneinander polarographiert (Polarogramm 5^a).

Probe	1	2	3
Wellenhöhe der Probe h _m	34,1 mm	34,2 mm	34,2 mm
Wellenhöhe des Standards h _s	31,0 mm	31,0 mm	31,1 mm
Verhältnis h _m /h _s	1,10	1,104	1,10
% Sb = C _s /m · h _m /h _s · 100	54,3	54,5	54,3
Mittelwert	54,4% Sb.		

Der polarographische Wert stimmt mit dem jodometrisch ermittelten Gehalt überein.

* 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 cm³.

Probe und Standardlösung wurden wieder in 3 Paaren nebeneinander polarographiert:

Probe	1	2	3
h _m	35,5 mm	35,4 mm	35,3 mm
h _s	32,3 mm	32,2 mm	32,1 mm
h _m /h _s	1,099	1,099	1,10
C _s /m · h _m /h _s · 100	5,50	5,50	5,50
Mittelwert	5,50% Sb.		

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

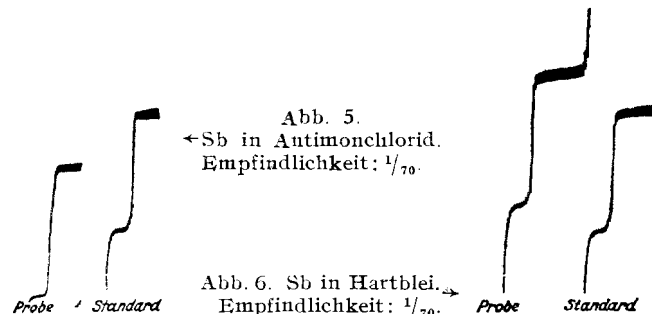


Abb. 5. Sb in Antimonchlorid. Empfindlichkeit: $\frac{1}{70}$.

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 György⁶ 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.]

⁶) 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-Dichlorpropen (nach Friedel-Crafts oder über die Aryl-Hg-Verbindung) zum ω -Chlorallyl-Derivat, lagert dieses durch alkoholisches Kali in den entsprechenden Äther des Zimtalkohols um und oxydiert (O₃, CrO₃, KMnO₄ oder HNO₃) zum Aldehyd. So wurden z. B. Cumin- und Salicylaldehyd gewonnen. — (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 215, 187 [1942].) (139)

Über „200 Jahre Chemie an der Universität Erlangen“⁽¹⁾, 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 gewesen 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. Schreiber 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.) (135)

¹) Vgl. dazu die Monographie von A. Schleebach: Entwicklung d. chem. Forschg. 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 Zimmertemperatur 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 inaktivierten Kontakten verschiedener Wirkungsweise auf Al(OH)₃-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 Hohlraumstruktur 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'schen Zahl von Elektronen zur Verfügung stehende Volumen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl liegen die Supraleiter bei kleinen Ordinatenwerten auf abfallenden Kurven, 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.