

Filtrier- und Auswaschbarkeit des Niederschlages wurden bestätigt.

Im Gegensatz zu *Kahane* wurde gefunden, daß bereits kleine Kaliummengen die Natriumbestimmung stören.

Bestätigt wurde ferner die Feststellung *Kahanes*, daß Ammonium- und Calciumsalze, selbst bei großem Überschuß, keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung ausüben. Bariumchlorid und -nitrat verursachen bei mehr als 10fachem, Strontiumchlorid und -nitrat erst bei mehr als 25fachem Überschuß größere Abweichungen. Durch diese Erfahrungen wird die Behauptung von *Alten* und *Weiland*, daß in Gegenwart geringer Mengen Ammonium- und Bariumsalze die Natriumbestimmung nach *Kahane* viel zu hohe Werte gibt, widerlegt. Auch Eisen- und Aluminiumchloride und -nitrate können in großem Überschuß ohne Schaden bei der Bestimmung zugegen sein.

Die Perchloration von Calcium, Strontium, Aluminium und Eisen verursachen einen Fehler, der bei technischen Analysen mit in Kauf genommen werden kann. Völlig

falsche Werte ergibt die Anwesenheit von Bariumperchlorat.

Die Natriumbestimmung nach *Kahane* wird durch Temperaturschwankungen nur sehr wenig beeinflußt. Es ist jedoch ratsam, die Fällung bei der Ablagerungstemperatur des Reagens vorzunehmen. Bewährt hat sich die Temperatur von 20°.

Die übliche Abtrennung des Chlorkaliums mit Alkohol verursacht Fehler durch Einschluß von Natrium.

Aufbauend auf den geschilderten Erfahrungen wurde ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, Natrium mit genügender Genauigkeit bei geringem Zeitaufwand in den normalerweise vorkommenden Kombinationen mit anderen Stoffen zu bestimmen.

Nach diesem wird das Kalium mit Überchlorsäure entfernt. Die übrigen störenden Stoffe werden mit Hilfe von Erdalkalisalzen beseitigt, welche nötigenfalls durch Ammonsalze und Ammoniak wieder gefällt werden können.

[A. 71.]

Spektralanalytische Bestimmung des Bleigehaltes von Handelszinn.

Von H. KRINGSTAD.

(Eingeg. 11. Juni 1935.)

Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie (Direktor: Dr. G. Lunde), Stavanger.

In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß die Verzinnung des zur Herstellung von Konservendosen verwendeten Weißblechs kleine Mengen von Blei enthält, die aber im allgemeinen so gering sind, daß sie für den Bleigehalt der Konserven keine Rolle spielen.

Untersuchungen verschiedener Qualitäten von Weißblech, die hier ausgeführt wurden, ergaben, daß der Bleigehalt der besten Sorten nur einige hundertstel % betrug²⁾.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Dr. E.S. *Hedges* wurde uns eine Reihe Proben der gewöhnlichen Handelszinssorten, die zur Herstellung von Weißblech verwendet werden, zur Verfügung gestellt. Diese Proben wurden zur gleichen Zeit im Laboratorium des „International Tin Research & Development Council“ sowohl auf Blei wie auf eine Reihe anderer Elemente analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen wurden uns später mitgeteilt.

Die Bestimmung des Bleis geschah auf spektralanalytischem Wege. Von jeder Probe wurden an verschiedenen Stellen Stückchen abgesägt und zu Elektroden von 6 mm Durchmesser mit planer Endfläche zugeschnitten.

Die Spektren der Zinnproben wurden in dem kondensierten Funken angeregt (Kapazität 0,022 mF, Selbstinduktion 0,0005 Hy). Als Gegenelektrode diente ein Goldstäbchen aus reinstem Gold (Dmr. 3 mm).

Zur Aufnahme der Spektren verwendeten wir den Spektrographen für Chemiker mit Quarzoptik (von der Firma C. Zeiss). Der Abstand des Funkens von dem Spalt betrug 6 cm, die Spaltbreite 0,03 mm.

Die quantitative Schätzung des Bleis erfolgte nach der Methode der Vergleichsspektren, indem die Spektren der Probe mit Spektren von Zinn-Blei-Legierungen bekannten Bleigehalten verglichen wurden.

Die Eichlegierungen wurden aus bleifreiem Zinn und Blei (p. a.) durch Zusammenschmelzen in evakuierten Glaskrüppeln hergestellt, indem der Bleigehalt von 1% bis auf 0,001% in $1/10$ -Stufen abnahm. Die Aufnahme der Spektren geschah in der Weise, daß das Spektrum des Probekörpers zwischen je zwei Spektren der aufeinander-

folgenden Stufen der Eichreihe unter bestmöglichem Gleichhalten der Entladungs- und Aufnahmebedingungen photographiert wurde.

Zum Intensitätsvergleich eigneten sich folgende Bleilinien: 2873,2, 2833,0, 2614,2, 2203,5.

Ergebnisse der Analysen.

Bezeichnung des Zinns	% Pb Spektralanalytisch (eigene Analysen)	% Pb Chemisch (Analysen des International Tin Research & Development Council)
Straits Tin.....	0,05	0,05230
English refined.....	0,07	0,07770
Banca*)	0,3; 0,4	0,48800
Chempuer.....	0,007	0,00585
Mellanear.....	0,03	0,03110
Chinese.....	0,5	0,50490
Billiton.....	0,01; 0,02	0,01890
Australien.....	0,05	0,05330
Straits.....	0,03; 0,04	—
Banca.....	0,02	—
Probe von A/S Norsk Blikvalseverk zugesandt	0,04	—

*) Der Bleigehalt dieser Probe von Banca-Zinn ist ungewöhnlich hoch. Es ist somit keine gute Durchschnittsprobe von Banca-Zinn, das gewöhnlich einen geringen Bleigehalt aufweist.

Die Übereinstimmung der spektralanalytisch und chemisch ermittelten Werte ist in Anbetracht dessen, daß ohne photometrische Hilfsmittel gearbeitet wurde, eine recht gute.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, schwankt der Bleigehalt in den verschiedenen Zinsorten stark und kann in einzelnen Fällen sogar bis 0,5% betragen. Die Verwendung dieses Zinns zur Verzinnung von Weißblech, das zur Herstellung von Konservenbüchsen dienen soll, ist als unzulässig zu betrachten. Vielmehr müßte man verlangen, daß der Bleigehalt nie 0,05% übersteigt. Im allgemeinen erfüllen auch die besten Weißblechqualitäten diese Forderung, nur ausnahmsweise ist der Bleigehalt höher gefunden³⁾.

Die direkte Bestimmung des Bleigehaltes in der Verzinnung von Weißblech mit Hilfe der Spektralanalyse führt bei Verwendung von Blechstreifen als Elektroden

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 536 [1935].

²⁾ G. Lunde und E. Mathiesen, Tidsskrift for Hermetikindustri 19, 346 [1933].

³⁾ 1. c.

nicht zum Ziel, da die dünne Zinnschicht gleich beim Überschlagen der ersten Funken verdampft, und der Funke sich in der Eisenplatte festfrißt. Man bekommt dann ein starkes Eisenspektrum, das bei Spektrographen kleiner Dispersion die Zinn- und Bleilinien verdeckt. Durch Verwendung einer rotierenden Scheibe aus dem zu untersuchenden Blech als die eine Elektrode gelang es, ein Spektrum der Zinnschicht zu erhalten, in dem nur die stärksten Liniengruppen des Eisenspektrums hervortraten.

Die Blechscheibe war an einer Messingscheibe, die mit Hilfe eines elektrischen Motors in schnelle Rotation gesetzt werden konnte, befestigt. Während des Überschlags des Funkens wurde die rotierende Platten-

elektrode unter der Goldelektrode hin und her bewegt, so daß der Funke immer an verschiedenen Stellen überschlug.

Durch Vergleich mit Spektren von Blechplatten bekannten Bleigehalts, die unter denselben Bedingungen aufgenommen wurden, konnte schnell eine Beurteilung des Bleigehaltes der Zinnschicht vorgenommen werden.

Wir danken dem „International Tin Research and Development Council“, das uns Proben verschiedener Zinnsorten für unsere Untersuchung zur Verfügung stellte und uns auch erlaubte die chemischen Analysen zum Vergleich mit unseren spektrographischen zu veröffentlichen.

[A. 69.]

Eine maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Von Dr. H. SIMMICH, Berlin.

(Eingeg. 9. Juli 1935.)

Wissenschaftliches Laboratorium der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Reichszollverwaltung.

Setzt man zu einer Lösung von primärem Natriumphosphat Silbernitratlösung im Überschuß hinzu, so fällt Silberphosphat aus, obwohl die Reaktion der Flüssigkeit gleichzeitig durch die frei werdende Salpetersäure stärker sauer wird. Die Fällung ist aber unvollständig; sie wird erst vollständig, wenn man zwei Äquivalente Alkali hinzufügt; sobald dieser Punkt erreicht ist, ändert sich die Reaktion der Flüssigkeit sprunghaft nach schwach alkalisch.

Hierauf läßt sich eine maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure aufbauen, bei der zwei Drittel der Phosphorsäure titriert werden. Dieses Verfahren, das vom Verf. schon vor längerer Zeit gefunden wurde, ist vor einiger Zeit von anderer Seite veröffentlicht worden¹⁾. Es erscheint jedoch angebracht, zu der Arbeit der französischen Autoren noch einige Ergänzungen mitzuteilen, die für die praktische Anwendung des Verfahrens wichtig sind. Soll die Bestimmung genauer sein als die Titration der Phosphorsäure als zweibasische Säure, die bekanntlich wegen des unscharfen Indicatorumschlages zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, so muß außer einem genügenden Überschuß an Silbernitrat (mindestens 3,5 Äquivalente) ein anderer Indicator als das a. a. O. angegebene Methylrot verwendet werden. Ein gut erkennbarer scharfer Farbumschlag ist nur mit Bromthymolblau zu erreichen. Hierauf ergibt sich folgende

Arbeitsvorschrift: Die Lösung oder die durch eine möglichst kleine Menge Mineralsäure in Lösung gebrachte Substanz wird mit einigen Tropfen Methylorangelösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure bzw. $\frac{n}{10}$ Lauge möglichst genau auf den Umschlagspunkt des Methylorange nach Gelb ($p_H = 4,4$) eingestellt. Dann wird Silbernitratlösung (4 bis 6 Teile $AgNO_3$ auf 1 Teil

¹⁾ Sanfourche u. Focet, Bull. Soc. chim. France [4] 53, 963; Chem. Ztbl. 1934, I, 522.

Analysensubstanz) und reichlich Bromthymolblau (1 cm^3 der 0,04%igen alkoholischen Lösung) zugesetzt und unter Umschwenken mit $\frac{n}{10}$ Lauge auf scharfen Farbumschlag nach Grün titriert. Durch nochmaligen Zusatz von etwas Silbernitratlösung überzeugt man sich, daß alle Phosphorsäure gefällt ist; war dies nicht der Fall, was sich auch durch unscharfen Farbumschlag bemerkbar macht, so wird die Flüssigkeit wieder gelb, und man titriert nunmehr mit weiteren Mengen $\frac{n}{10}$ Lauge zu Ende. Ist die Menge des Niederschlags sehr groß (bei mehr als etwa 0,3 g Substanz), so empfiehlt es sich, nach erfolgtem Farbumschlag abzufiltrieren und das Filtrat mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure zurücktitrieren.

Die erhaltenen Werte sind meist um einige Zehntelpunkte zu hoch. Calcium und Magnesium stören die Bestimmung nicht, dagegen dürfen große Mengen Chloride nicht vorhanden sein, da diese die Reaktion des primären Phosphates gegen Methylorange etwas nach der sauren Seite verschieben und außerdem zu viel Silber fällen. Interessant ist der störende Einfluß des Mangans. Bei Anwesenheit von mehr als etwa 0,2 mg Mn wird die Titration undurchführbar, da dann eine schwarze Fällung auftritt, die anscheinend aus reduziertem Silber und Braunstein besteht.

Beleganalysen:

Einwaage:	titriert:	gefunden:
0,0681 g KH_2PO_4	$10,05 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} NaOH$	0,0684 g KH_2PO_4
0,1361 g "	$20,05 \text{ cm}^3$	0,1365 g "
0,0462 g Na_2HPO_4	$6,53 \text{ cm}^3$	0,0464 g Na_2HPO_4
0,1990 g "	$28,00 \text{ cm}^3$	0,1988 g "
0,2029 g Na_2HPO_4 + 0,3 g $CaCl_2$	$28,45 \text{ cm}^3$	0,2020 g "
0,2000 g Na_2HPO_4 + 0,5 g $MgSO_4 \cdot 7aq.$	$28,10 \text{ cm}^3$	0,1995 g "

[A. 75.]

In meinem Buche: „Physikalischer und photographischer Nachweis der Erdstrahlen. Lösung des Problems der Wünschelrute“ und in mehreren Aufsätzen in der Zeitschrift: „Fortschritte der Medizin“ habe ich nachgewiesen, daß von natürlichen unterirdischen Wasseradern elektromagnetische Millimeter- bis Dezimeterwellen ausgehen, die bei hochempfindlichen Menschen direkt sichtbare unwillkürliche Muskelbewegungen auslösen, während weniger empfindliche zur Sichtbarmachung der unwillkürlichen Muskelbewegungen eines vergrößerten Anzeigers, der Wünschelrute, bedürfen. Die Gammastrahlung der Erdrinde, die eine milliardenmal kleinere Wellenlänge hat als die von mir entdeckten Strahlen, kommt für derartige physiologische Wirkungen nicht in Betracht und ist mit den bisherigen physikalischen Mitteln leicht festzustellen. Von der Richtigkeit meiner vorstehenden Angabe möge sich der Leser durch Nachschlagen in meinem Buche und meinen Aufsätzen in den „Fortschritten der Medizin“ überzeugen.

ZUSCHRIFTEN

Erdstrahlen und Wünschelrute.

Entgegnung

auf die Abhandlung von Prof. Dr. Trénel*).

Unter dem Titel: „Über den objektiven Nachweis der Einwirkung von ‘Erdstrahlen’ auf die Wünschelrute“ erschien am 16. März 1935 in Nr. 11 dieser Zeitschrift ein Aufsatz von Prof. Dr. M. Trénel, Leiter des Instituts für Bodenkunde an der Geologischen Landesanstalt in Berlin. In der Einleitung schreibt Trénel: „Dr. P. Dobler, Heilbronn, erhebt den Anspruch, die Einwirkung von ‘Erdstrahlen’ auf die Wünschelrute durch objektiven Nachweis einer über Quellen erhöhten Gammastrahlung der Erdrinde aufgeklärt zu haben.“

*.) Diese Ztschr. 48, 174 [1935].