

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. SIMMICHE, 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].

Trénel baut seine „Widerlegung“ auf ganz falscher Grundlage auf, und es erübrigts sich, auf Einzelheiten einzugehen.

Vielleicht empfiehlt es sich, um Verwechslungen der „Erdstrahlen“ mit der „Erdstrahlung“ vorzubeugen, die Bezeichnung „Erdstrahlen“ ganz zu vermeiden und für die unerforschte Strahlung zwischen Ultrarot und kürzesten Hertzischen Wellen die Benennung: „elektromagnetische Millimeter- bis Dezimeterwellen“ einzuführen. Für die von der Erdrinde ausgehende radioaktive Strahlung kann der Name „Gammastrahlung“ beibehalten werden.

Dr. Paul E. Dobler, Heilbronn.

Erwiderung

von Prof. Dr. M. Trénel, Leiter des Institutes für Bodenkunde an der Geologischen Landesanstalt Berlin.

Die Behauptung Dr. Doblers, daß meine Versuche „auf ganz falscher Grundlage“ aufgebaut sind, ist schlechthin unverständlich, wie aus folgendem hervorgeht:

1. Auf S. 48 der in Rede stehenden Arbeit wird von Herrn Dr. Dobler wörtlich ausgeführt:

„I. Curie und F. Joliot ist es gelungen, beim Bor, Magnesium und Aluminium künstliche Radioaktivität mit Hilfe von Polonium-Alphastrahlen zu erzeugen Es liegt die begründete Vermutung nahe, daß diese verstärkte Schwärzung (nämlich der photographischen Platte; Anmerkung von mir) auf künstliche Radioaktivität zurückzuführen ist, daß künstliche Radioaktivität nicht nur (von mir gesperrt) durch Alphastrahlen, sondern auch durch Erdstrahlen erzeugt werden kann. An Stelle der Alpha-Teilchen kann ein anderer (von mir gesperrt) Impuls, eine

elektromagnetische Welle, z. B. die neue Strahlung, auftreten und durch Resonanz eine Atomzertrümmerung herbeiführen. So ist zu erklären, daß bei meinen Versuchen die Schwärzung verstärkt wird, wenn das auf der photographischen Platte liegende Aluminium von elektromagnetischen Wellen zwischen Ultrarot und kürzesten Hertzischen Wellen, z. B. der Strahlung bewegten Wassers, getroffen wird.“

Dr. Dobler äußert also nur Vermutungen und behauptet hier nicht, wie in seiner vorstehenden Entgegnung, einen Nachweis geführt zu haben.

2. In seiner Patentanmeldung über den gleichen Gegenstand äußert sich Dr. Dobler im dritten Absatz — diesmal ganz eindeutig — folgendermaßen:

„Versuche haben ergeben, daß in Erdlöchern über Quellen eine auffallend größere Schwärzung der photographischen Schicht auftritt, die wahrscheinlich auf eine erhöhte Gammastrahlung zurückzuführen ist.“

Wie also aus den angeführten eigenen Worten von Herrn Dr. Dobler hervorgeht, ist mein Versuchsplan durchaus nach seinen Vermutungen angelegt. Meine Versuche mit radioaktiver Substanz erbringen den Nachweis, daß die Vermutungen von Herrn Dr. Dobler über die Kausalität einer im Aluminium künstlich erzeugten Radioaktivität auf Irrtum beruhen.

Über die andere Vermutung Dr. Doblers, daß die Strahlung bewegten Wassers den Effekt auf die photographische Platte bewirkt, habe ich in der Umgebung von Heilbronn an von Herrn Dr. Dobler genau bezeichneten Stellen in seiner Gegenwart Versuche ausgeführt, über die ich in einer der nächsten Nummern dieser Zeitschrift berichten werde.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium im Physikal.-chemischen Institut der Universität. Berlin, den 14. Mai 1935.

R. G. Schultz: „Einiges über die Grundlagen der Crackprozesse.“

Der Crackprozeß, der vor allem zur Gewinnung von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen dient, hat in den Ländern, die Erdöl produzieren, eine gewaltige Bedeutung erlangt. In U. S. A. werden in mehr als 350 Crackanlagen täglich etwa $\frac{1}{4}$ Million t Öl diesem Prozeß unterworfen. Um so merkwürdiger ist es, daß nicht nur die Mechanismen dieses Prozesses bis heute noch weitgehend ungeklärt sind, sondern daß auch die Betriebsführung und Verarbeitung auf möglichst günstige Zusammensetzung der Endprodukte nur empirischen Regeln folgt. Die Vorgänge beim Cracken lassen sich als Reaktionen der Desintegration, Isomerisation und Polymerisation auffassen. Technisch ist die Desintegration, die zu den niedrig siedenden Bestandteilen führt, erwünscht, die Isomerisation relativ nebensächlich, die Polymerisation dagegen unerwünscht. Die Möglichkeit, durch Desintegration Benzin herzustellen, begründete das technische Cracken, die Notwendigkeit, die Polymerisation durch Wasserstoffanlagerung zu vermeiden oder gar im Sinne der Benzinerstellung rückläufig zu machen, schuf die industrielle Hochdruckhydrierung.

Eine wissenschaftliche Behandlung des Crackprozesses stößt auf prinzipielle Schwierigkeiten wegen des Fehlens geeigneter Bezugsgrößen. Schon der Umsatz läßt sich nicht eindeutig definieren. Für den Einzeltvorgang läßt sich auf Grund der verschiedenen Bindungsenergien keine brauchbare Aussage machen, weil diese nur in den wenigen Fällen überhaupt bekannt sind. Die Crackregeln, wie sie von O. Schmidt, Crigee u. a. aufgestellt sind, geben keine Deutung des Mechanismus; ihr Wert beruht darauf, daß sie das unübersichtliche Tatsachenmaterial etwas ordnen. Z. T. sind allerdings aus diesen Crackregeln Folgerungen über das Wesen der Prozesse gezogen worden, die sich nach der vom Vortr. durchgeföhrten thermodynamischen Betrachtungsweise als sehr unwahrscheinlich ausschließen lassen.

Im Anschluß an A. W. Francis, der zuerst die thermodynamischen Stabilitäten der einzelnen Kohlenwasserstoffe

für ihr Entstehen und Verschwinden im Crackprozeß in Betracht zog, hat Vortr. vor allem auf Grund neuerer Daten, die hauptsächlich in dem Buche von Parks und Huffman, „Free energy of some organic compounds“, zusammengestellt sind, Stabilitätsdiagramme aufgestellt, aus denen sich erkennen läßt, wie die Gleichgewichte der Prozesse liegen und wie sie sich mit der Temperatur verschieben. Aus diesen Diagrammen lassen sich eine Reihe von empirischen Befunden und im Zusammenhang damit einige Crackregeln verstehen. Es hat sich nämlich ergeben, daß die Crackreaktionen in sehr vielen Fällen tatsächlich zu den bei der betreffenden Temperatur stabilen Verbindungen führen. Natürlich ist von dieser Betrachtungsweise nicht zu erwarten, daß sie alle schwedenden Fragen zu klären imstande sein wird. Die Crackreaktion führt ja nie bis zur Einstellung des endgültigen Gleichgewichtszustandes. Alle Probleme der Reaktionskinetik bleiben zudem unbeantwortet. Immerhin lassen sich folgende Aussagen auf Grund der thermodynamischen Stabilitäten machen: Der primäre Zerfall von Paraffinen erfolgt im eigentlichen Crackgebiet zwischen 400° bis 550° im wesentlichen nach der Gleichung: $C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n}$, führt also zu einem gesättigten und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff. Eine von Haber aufgestellte Regel besagt, daß in dieser Reaktion m kleiner ist als n. Sie steht in Übereinstimmung mit dem Stabilitätsdiagramm und läßt sich aus diesem ableiten. Der in letzter Zeit häufig vorgeschlagene primäre Zerfall eines Paraffins nach der Gleichung $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$ ist in diesem Temperaturgebiet sehr unwahrscheinlich. Erst für große Werte von n oder für hohe Temperaturen würde dieser Zerfall möglich. Aber auch dann besteht Konkurrenz mit anderen wahrscheinlicheren Reaktionen. Das im Crackprozeß stets auftretende H_2 entstammt hauptsächlich den Dehydrierungsreaktionen von Naphthenen und den Kondensationsreaktionen der Aromaten, die sich ebenfalls thermodynamisch in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung erfassen lassen. Die Olefine neigen bei tieferen Temperaturen zur Polymerisation, während oberhalb von 450° eher der Zerfall stattfindet. Die Bildung von Acetylen, wie sie von Berthelot vorgeschlagen wurde, ist bei den Temperaturen des Crackgebietes thermodynamisch äußerst unwahrscheinlich.

Für das allgemeine Verhalten der Kohlenwasserstoffe lassen sich folgende Gesichtspunkte in Übereinstimmung mit der Erfahrung angeben: Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden mit steigender Temperatur immer beständiger. Die