

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 Bleilinen 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 Überschlagens 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. Hiernach 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

Analysensubstanz) und reichlich Bromthymolblau (1 cm³ 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 zurückzutitrieren.

Die erhaltenen Werte sind meist um einige Zehntelprozente 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 cm ³ $\frac{n}{10}$ NaOH	0,0684 g KH_2PO_4
0,1361 g „	20,05 cm ³ „	0,1365 g „
0,0462 g Na_2HPO_4	6,53 cm ³ „	0,0464 g Na_2HPO_4
0,1990 g „	28,00 cm ³ „	0,1988 g „
0,2029 g Na_2HPO_4 + 0,3 g $CaCl_2$	28,45 cm ³ „	0,2020 g „
0,2000 g Na_2HPO_4 + 0,5 g $MgSO_4 \cdot 7aq.$	28,10 cm ³ „	0,1995 g „

[A. 75.]

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

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.“

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 vergrößernden 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.

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