

Vergleicht man nun die Reihenfolge der Elemente, wie sie durch die Kernladung (oder „Ordnungszahl“ im Sinne Moseley) bedingt ist mit derjenigen, die das nach steigendem A.G. angeordnete System darstellt, so müssen, grob betrachtet, beide Folgen identisch sein. Der Schwerpunkt liegt aber oben auf dem  $\sim$ -Zeichen (ungefähr gleich). Hierdurch entstehen geringfügige Abweichungen der Moseleyschen von der nach steigendem A.G. geordneten Reihe. Es erscheint bei Moseley K hinter A, Ni hinter Co, Te hinter J, wie das chemische Verhalten dieser Elemente es im Gegensatz zum A.G. fordert.

Ein kleiner Schritt noch und wir haben, was wir suchen: den Ersatz für das A.G. als ordnendes Prinzip im System der Elemente. Wir vermuten ihn in der Moseleyschen Ordnungszahl.

Soll diese unsere Erwartungen erfüllen, so muß sie auch den verschiedensten Bleiarten ihre Plätze anweisen. Man hat also das charakteristische Röntgenspektrum dieser Körper zu untersuchen, um ihre Ordnungszahl zu finden. Diese Messungen wurden von Siegbahn und Stenström durchgeführt und zeigten das Resultat, daß allen drei Bleiarten dieselbe Ordnungszahl zukommt, wie es bei der Gleichheit der Eigenschaften dieser Elemente zu erwarten ist.

Wir sind nun am Ziele: wir ordnen die Elemente nach der Moseleyschen Ordnungszahl und erhalten dadurch eine auf physikalischer Grundlage aufgebaute Reihenfolge, die sich mit der empirisch vom Chemiker aufgestellten, dem periodischen System vollkommen deckt.

Das Unbefriedigende, was in der Empirie des periodischen Systems lag, ist damit bis zu einem gewissen Grade behoben. Immerhin bleibt noch aufzuklären, wohnun die periodische Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Elemente gerade von ihrer Kernladung (= Ordnungszahl) rührt.

In diesem Zusammenhange werden uns nun auch die obengenannten radioaktiven Verschiebungssätze verständlich.

1. Eine  $\alpha$ -Strahlumwandlung besteht darin, daß der Körper aus seinem Atomkern ein  $\alpha$ -Teilchen, also den (doppelt positiv) geladenen Kern eines Heliumatoms verliert. Ein herangeschleudertes  $\alpha$ -Teilchen entzieht also dem Atomkern zwei positive Ladungseinheiten. Nach der Umwandlung hat also der Kern zwei positive Ladungseinheiten weniger, seine Ordnungszahl ist um zwei Einheiten verringert.

2. Bei der  $\beta$ -Strahlumwandlung wird ein Elektron (einfach negativ geladenes Teilchen) ausgesandt. Der übrigbleibende Kern erscheint also mit einer einfachen  $+$ -Ladungseinheit mehr als vor dem Zerfall, seine Ordnungszahl ist um eine Einheit gestiegen. Die Übereinstimmung dieser Folgerungen mit den experimentell festgestellten Verschiebungssätzen bestätigt die Richtigkeit der Atomtheorie.

Das neue System zeigt ein Neues, nämlich, daß an eine Stelle mehrere Körper (ich vermeide den Ausdruck „Elemente“) zu stehen kommen.

Solche Körper nennt man „Isotopen“ und die Gruppe, zu der sie zusammentreten, eine „Plejade“.

Solcher Plejaden hat man nun noch mehrere gefunden: beim Tl, Bi, Po, Em, Ba, Ac, Th, Pa, U.

Welche Bedeutung das Herausschälen des Isotopenbegriffes für unser Weltbild hat, ersehen Sie daran, daß es nunmehr möglich ist, die Abweichungen von der Ganzzahligkeit der A.G., die dem alten Herrn Prout fast die Unvergeßlichkeit gekostet hätten, durch Isotopie zu erklären.

Haben wir nämlich ein Isotopengemisch vor uns, so können wir die einzelnen Isotopen nicht voneinander trennen, sehen also das Gemisch für ein „Element“ an. Die Bestandteile haben aber sehr wohl verschiedenes A.G. Bestimmen wir das A.G. des Gemisches, so werden wir das Mittel der A.G. der Bestandteile finden, und dies Mittel ist sicher nicht (oder nur zufällig) ganzzahlig, selbst wenn den Bestandteilen ganzzahliges A.G. zukommt.

Soweit war Prout noch nicht vergessen, als daß nicht alsbald nach der Aufstellung des Isotopenbegriffes eine Reihe von Forschern diese Folgerungen gezogen hätten.

Es gilt jetzt, von einem Element, von dem man vermutet, daß es ein Isotopengemisch darstellt — also vornehmlich die Elemente mit gebrochenem A.G., wie z. B. Chlor — nachzuweisen, daß es in der Tat aus einem Gemisch besteht. Die Bestandteile müssen dann getrennt werden und ihr A.G. einzeln bestimmt werden.

Ganz unmöglich ist das nicht, aber sehr schwierig.

Man kann zur Trennung der Isotopen im Prinzip alle die physikalischen Vorgänge verwenden, in denen das A.G. eine maßgebende Rolle spielt, also vor allem die Diffusion. Es ist ja

Diffusionsgeschw.  $\propto \frac{1}{\sqrt{\text{Dichte}}}$ . (In der Dichte steckt das Atomgewicht.)

Es haben in allerneuester Zeit Versuche von Harkins und Brooker, die schon jahrelang im Gang sind und bei denen täglich 1000 l HCl fraktioniert wurden, zur Zerlegung des Cl in drei Isotopen geführt, deren A.G. bestimmt wurde zu

35, 37 und 39 (wenig).

Auch Jod soll zerlegt sein (Kohlweiler).

Daß H und O keine Isotopengemische sind, haben Stern und Volmer durch Diffusionsversuche nachgewiesen. Hevesy destillierte unter gewissen Bedingungen Hg fraktioniert und erhielt Proben, deren Dichte sich um 3 $\frac{1}{100}$  voneinander unterschieden.

Soweit die effektive Trennung der Isotopen.

Leichter ist es, Isotopen in einem Gemisch nur nachzuweisen. Das könnte durch spektroskopische Messungen gelingen, denn Merton,

ferner Harkins und Aronberg haben nachgewiesen, daß z. B. die Blei-Isotopen verschiedene Emissionsspektren haben. Der Unterschied beträgt für die Pb-Linie

$$\lambda = 4058 \quad 0,005 \pm 0,0007 \text{ \AA} \\ (\text{bei Pb und Pb}) \\ 207 \quad 206$$

Die eleganteste Methode zur Erkennung der Isotopen und gleichzeitigen Bestimmung ihres Atomgewichts ist zweifellos die von Thomson erdachte, von Aston ausgestaltete Kanalstrahlenanalyse im sogenannten Messungsspektrographen. Auf die Methode will ich hier nicht eingehen; sie beruht darauf, daß die Ablenkung der Kanalstrahlen im Magnetfeld umgekehrt proportional ist  $m v$ , die im elektrischen Feld umgekehrt  $m v^2$  ( $m$  = Masse,  $v$  = Geschwindigkeit der Teilchen).

Die Tafel zeigt alle Ergebnisse über Isotopenforschung. Die meisten (bis einschl. Hg) stammen von Aston, mit Bestätigung bei Chlor durch die direkten Messungen von Harkins. Die Isotopengemische höheren Atomgewichts als Hg sind von der Radioaktivität her bekannt.

| Ordnungszahl | Symb. | Atgew. | Atgew. der Isotopen          |
|--------------|-------|--------|------------------------------|
| 1            | H     | 1,008  |                              |
| 2            | He    | 4,00   |                              |
| 3            | Li    | 6,94   | 6, 7                         |
| 5            | B     | 11,0   | 10, 11                       |
| 6            | C     | 12,0   |                              |
| 7            | N     | 14,0   |                              |
| 8            | O     | 16,0   |                              |
| 9            | F     | 19,0   |                              |
| 10           | Ne    | 20,2   | 20 (90%) 22 (10%)            |
| 11           | Na    | 23,0   |                              |
| 14           | Si    | 28,3   | 28, 29, 30 (?)               |
| 15           | P     | 31,0   |                              |
| 16           | S     | 32,06  | überw. 32                    |
| 17           | Cl    | 35,46  | 35 (3–4fach) 37, 39 (?)      |
| 18           | A     | 39,88  | 40, 36                       |
| 19           | K     | 39,10  | 39, 41                       |
| 33           | As    | 75     |                              |
| 35           | Br    | 79,92  | 79, 81                       |
| 36           | Kr    | 81,92  | 78, 80, 82, 83, 84, 86       |
| 37           | Rb    | 85,45  | 85, 87                       |
| 53           | J     | 126,92 |                              |
| 54           | X     | 130,2  | 129, 131, 132, 134, 136      |
| 55           | Cs    | 132,8  |                              |
| 80           | Hg    | 200,6  | 197 bis 200, 202, 204        |
| 81           | Tl    | 204,0  | 204, 206, 208, 210           |
| 82           | Pb    |        | 206, 207, 208, 210, 212, 214 |
| 83           | Bi    |        | 208, 210, 212, 214           |
| 84           | Po    |        | 210, 212, 214, 216, 218      |
| 85           | ?     |        |                              |
| 86           | Sm    |        | 218, 220, 222                |
| 87           | ?     | ?      |                              |
| 88           | Ra    |        | 224, 225, 97; 228            |
| 89           | Ac    |        | 226, 228                     |
| 90           | Th    |        | 226, 228, 230; 232, 15; 234  |
| 91           | Pa    |        | 230, 234                     |
| 92           | U     |        | 234, 238, 2                  |

Dem Analytiker möchte ich zum Schluß etwa aufsteigende Zweifel an der ferneren Brauchbarkeit seiner Küsterschen Tabellen zerstreuen. Solange Sie mit den gewöhnlichen Reagentien bantieren, an denen ja die Tabellen berechnet worden sind, ist keine Besorgnis vonnöten. Daß Sie mit mittleren Molekulargewichten von Gemischen rechnen können, zeigt Ihnen jede Dampfdichtebestimmung, bei der Sie ja das Molekulargewicht der Luft — also eines unzweifelhaft aus den verschiedensten Bestandteilen zusammengesetzten Gemisches — im Mittel zu 28,8 ansetzen und zu vernünftigen Resultaten kommen.

Vorsicht ist erst am Platze, wenn Sie mit Uranblei arbeiten. Sie dürfen dann nicht die Berechnungen so führen, als hätten Sie Pb vor sich. Vorsicht wäre auch nötig, wenn etwa die Amerikaner Salzsäure in den Handel brächten, die aus Harkinschem getrennten Chlor hergestellt wäre. Dies ist aber kaum zu befürchten, denn der Preis dieser Salzsäure wäre doch wohl zu hoch. [A. 222.]

## Methode zur direkten Wasserbestimmung in Mischsäuren.

Von E. BERL und W. v. BOLTENSTERN.

(Eingeg. 29.9. 1921.)

Bei der Cellulosenitraterzeugung bildet nach Untersuchungen, hauptsächlich von Lunge und seiner Schule (Lunge und Weintraub, Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 441; 1899; Lunge und Bebie, ebenda 14, 511; 1901; Berl und Klaye, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 2, 382; 1907) und anderen Forschern, unter andern Rassow

und v. Bongé (diese Zeitschr. 21, 732 [1908]) der absolute Wassergehalt der Mischsäuren den wichtigsten Faktor, der den Stickstoffgehalt der erzeugten Nitrocellulosen bestimmt. Ähnlich, wenn auch nicht so ausschlaggebend, liegen die Verhältnisse bei der Erzeugung von Glycerintrinitrat und von Polynitroderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlingen. Hiernach ergibt sich die Forderung, diesen für die Erreichung einer gewissen Qualität wichtigsten Bestandteil der Mischsäuren möglichst direkt zu bestimmen. Durch keine der bisher bekannten Analysenmethoden (vgl. Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1921, Bd. I, S. 878 und Berl und v. Boltens, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 19; 1921) ist diese technisch wichtige Forderung erfüllt, da bei diesen sich indirekt der Wassergehalt durch Abziehen der direkt bestimmten Einzelbestandteile von 100 ergibt.

Im folgenden wird eine Methode beschrieben, die auf der Messung der Verdünnungswärme von Mischsäuren mit Wasser beruht. Diese ist innerhalb bestimmter Grenzen abhängig vom Wassergehalt der Säuren, wodurch dieser direkt bestimmbar wird. In vorliegender Arbeit wird die experimentelle Durchführung dieser Analysenmethode geschildert. Über die rein rechnerische Behandlung des Problems soll im Zusammenhang mit anderen Messungen später berichtet werden.

Das Prinzip der hier eingeschlagenen calorimetrischen Methode hat Howard (Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 3; 1910) bei der Analyse von Oleum angegeben. Weitere Untersuchungen über Oleumanalyse auf gleicher Grundlage rühren von Richmond und Merreywether (Chem. Zentralbl. 1917, II, 771) und Curtis und Miles (ebenda 1920, IV, 63) her.

Die Apparatur<sup>1)</sup> (Fig. 1) besteht aus einem versilberten, gut evakuierten zylindrischen Weinholdgefäß (D) von mindest 40 mm Durchmesser und 300 mm Höhe. Zwecks guter Isolierung wird das Gefäß in einen Kasten mit Kieselgur, Baumwolle oder ähnlichem Isoliermaterial eingepackt. Als Verschluss des Gefäßes dient ein paraffinierter Korkstopfen oder besser noch ein eingeschliffener Glasstopfen. Dieser hat vier Bohrungen, eine für das Thermometer (T), eine zweite zum Einlaufenlassen der Mischsäure (E) und zwei für den Rührer (R). Das Thermometer soll in  $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$  genau eingeteilt sein, einen Meßbereich von etwa  $0^{\circ}$ – $50^{\circ}\text{C}$  besitzen und mindestens bis zur halben Tiefe der Flüssigkeit in das Gefäß hineinreichen. Die Mischsäure läßt man aus einer Glashahnbürette mit möglichst feiner Auslaufspitze durch das Einlaufrohr (E) in das Gefäß einlaufen. Das Einlaufrohr, das oben etwas aus dem Kork- oder Glasstopfen herausragt, ist nach unten kapillar ausgezogen und taucht einige Millimeter in die Flüssigkeit ein. Der Rührer (R) besteht aus zwei Glas- oder Aluminiumplättchen, die für das Einlaufrohr und das Thermometer Aussparungen haben und miteinander starr verbunden sind. Um jede Reibung innerhalb der Apparatur zu vermeiden, erhält der Rührer doppelte Führung in zwei Glasröhren. Der Antrieb des Rührwerks geschieht durch einen Exzenter, wie man ihn bei den Calorimetern anwendet. Die Tourenzahl soll 60–80 in der Minute betragen. Es ist darauf zu achten, daß der Rührer die Flüssigkeit rasch und gut durchmischt und keinerlei Reibungen innerhalb der Apparatur auftreten.

Die Arbeitsweise ist folgende: Man füllt mit einer Pipette 200 ccm destilliertes Wasser von einer Temperatur, die etwa um die Hälfte der zu erwartenden Temperaturerhöhung unterhalb der Zimmertemperatur liegt, in das trockene Weinholdgefäß ein, setzt die Apparatur zusammen und stellt das Rührwerk an. Nach 3–4 Minuten kann der Versuch beginnen. Der Temperaturgang wird mit einer Lupe am Thermometer von Minute zu Minute genau abgelesen und notiert. Ist er regelmäßig geworden, so kann der eigentliche Versuch beginnen. Man läßt nun aus der Bürette die Menge von 20,0 ccm der zu analysierenden Mischsäure, die so weit wie möglich dieselbe Temperatur wie das Wasser im Weinholdgefäß haben muß, langsam zufließen und zwar so, daß die Gesamteinlaufzeit 75 Sekunden beträgt. Nunmehr wird das Thermometer wieder von Minute zu Minute genau abgelesen, bis der Temperaturgang wieder einige Minuten gleichmäßig geworden ist. Die Berechnung des wahren Temperaturunterschiedes geschieht in der gleichen Weise wie bei der Heizwertbestimmung mit der Mahler-Berthelot-Bombe (vgl. Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1921, Bd. I, S. 438).

Beispiel für eine Messung:

200 ccm Wasser.

20,0 ccm Mischsäure:  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HNO}_3} = 3:1$ ; 0,1%  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; Temp.  $14,98^{\circ}\text{C}$

Einlaufzeit der Säure: 75"

|             |                     |                     |
|-------------|---------------------|---------------------|
| Vorversuch: | 0' 15,26            | } im Mittel:        |
|             | 1' 15,28 $\pm 0,02$ |                     |
|             | 2' 15,30 $\pm 0,02$ |                     |
|             | 3' 15,32 $\pm 0,02$ |                     |
|             |                     | + 0,02 <sup>0</sup> |

<sup>1)</sup> Zu beziehen von Ehrhardt & Metzger, Darmstadt.

Hauptversuch: 4' — Säure einlaufen lassen.

|     |       |              |        |
|-----|-------|--------------|--------|
| 5'  | 26,73 | } im Mittel: |        |
| 6'  | 26,68 |              | - 0,05 |
| 7'  | 26,62 |              | - 0,06 |
| 8'  | 26,58 |              | - 0,04 |
| 9'  | 26,53 |              | - 0,05 |
| 10' | 26,48 |              | - 0,05 |

Scheinbare Temperaturdifferenz:  $\frac{26,73^{\circ}\text{C} - 15,32^{\circ}\text{C}}{11,41^{\circ}\text{C}}$

Korrektur für Minute 3–4 =  $\frac{-0,02 + 0,05}{2} = + 0,01^{\circ}\text{C}$

" " " 4–5 =  $\frac{+0,05}{1} = + 0,05^{\circ}\text{C}$

Wahre Temperaturdifferenz:  $+ 11,47^{\circ}\text{C}$ .

Diese Temperaturerhöhung entspricht nach Eichkurve . . . . . einem Wassergehalt von . . . . . %.

Die Eichkurve stellt man sich zweckmäßig in der Weise her, daß man von einer möglichst nitrosetfreien und von organischer Substanz freien Säure, die vorher mehrmals genau analysiert ist (vgl. Berl und v. Boltens, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 19; 1921), ausgeht. Durch Verdünnen einer genau gewogenen Menge dieser Säure mit bekannten Wassermengen stellt man sich Säuren von verschiedenem Wassergehalt her. Durch Kontrollanalyse überzeugt man sich bei einigen Proben von der Richtigkeit der berechneten Zusammensetzung. Diese Methode der Säureherstellung hat den Vorteil, daß dabei das relative Verhältnis von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{HNO}_3$  nicht geändert wird. Nunmehr werden mit diesen einzelnen Säuren Messungen in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die ermittelten Temperaturpunkte werden in ein Koordinatensystem, auf dessen Ordinate die Celsiusgrade, auf dessen Abszisse der Wassergehalt in Prozenten aufgetragen ist, eingetragen und durch eine Kurve miteinander verbunden. Aus dieser Eichkurve lassen sich dann die Versuchswerte genau ablesen.

In der Praxis wird man normale Betriebssäuren mit genau bekannten Gehalten an  $\text{N}_2\text{O}_5$  und organischer Substanz den Eichkurven zugrunde legen.

Der Nitrogehalt der Mischsäuren ist in der Weise zu berücksichtigen, daß für jedes Prozent  $\text{N}_2\text{O}_5$ , das mehr oder weniger in der zu analysierenden Säure vorhanden ist als in der zur Herstellung der Eichkurve verwendeten Säure, 1% von dem gefundenen Wassergehalt in Abzug zu bringen oder zuzuzählen ist.

Für verschiedene Säureverhältnisse  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$  sind verschiedene Eichkurven aufzustellen. Z. B. stellt man sich in der Praxis der Cellulosenitratfabrikation zweckmäßig eine Eichkurve für eine Durchschnittsnitriersäure und eine Durchschnittsabgangssäure her.

Der Gehalt an organischer Substanz beeinflusst die Messungsergebnisse nicht, d. h. Säuren mit gleichem Säureverhältnis und gleichem Wassergehalt geben bei Anwesenheit und Abwesenheit von organischer Substanz gleiche Wärmetönungen. Darin liegt gegenüber den früher angewandten Methoden der Mischsäureuntersuchung, bei denen die organische Substanz als Wasser oder  $\text{N}_2\text{O}_5$  angesehen wurde (vgl. Berl und v. Boltens, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 19; 1921), ein großer Vorteil.

Die Genauigkeit der Messungen ist groß. Bei Verwendung eines in  $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$  eingeteilten geeichten Thermometers lassen sich mit der Lupe  $0,03^{\circ}\text{C}$  genau ablesen, diese entsprechen für eine normal zusammengesetzte, wasserhaltige Nitriersäure einem durchschnittlichen Wassergehalt von 0,05–0,06%. Man erzielt also eine Genauigkeit, wie sie bei den indirekten Methoden niemals erreicht wird. Durch Änderung der Versuchsbedingungen läßt sich die Genauigkeit noch steigern, je nach der Menge der Mischsäure, die man in das Wasser einlaufen läßt. Es empfiehlt sich aber, nicht zu große Mengen von Mischsäuren zu verwenden, weil bei großen Temperaturerhöhungen die Abstrahlung der Apparatur zu groß wird, worunter die Genauigkeit der Messung leidet.

Ein Hauptvorteil dieser Methode liegt neben der Möglichkeit der direkten Wasserbestimmung besonders noch darin, daß die Wasserbestimmung sich in sehr kurzer Zeit durchführen läßt, was besonders dann von Vorteil ist, wenn es sich um die rasche Ausführung einer großen Zahl von Säureanalysen handelt, wie sie z. B. bei der Erzeugung von Cellulosenitrat täglich vorgenommen werden müssen.

## Versuche.

### 1. Versuchsreihe:

Aufstellung einer Eichkurve für Mischsäure, frei von organischer Substanz. Säureverhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$  ungefähr 3:1. 2500 g Mischsäure wurden aus 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil konzentrierter  $\text{HNO}_3$  hergestellt.

Die wiederholte genaue Analyse ergab:

72,78%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 23,26%  $\text{HNO}_3$ ; 0,12%  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; 3,84%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3,13 : 1$ .

Nunmehr wurden 20 Proben dieser Säure von je 125,0 g ausgewogen. Zu den einzelnen Proben wurden steigend  $1 \times 1,5$  bis  $20 \times 1,5$  ccm Wasser aus einer Bürette zugegeben und die prozentische Zusammensetzung der Säure errechnet.

Die Messungen mit diesen Säureproben wurden in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt.

Die gefundenen Werte sind in Fig. 2 zusammengestellt.

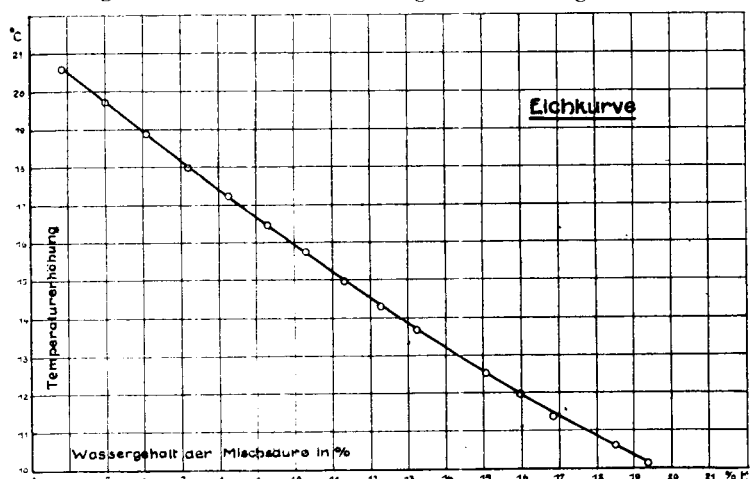


Fig. 2.

## 2. Versuchsreihe:

Änderung des Säureverhältnisses  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$

|      | $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ | % $\text{N}_2\text{O}_5$ |
|------|--|--------------------------|
| I.   | 3,26 : 1                               | 0,25                     |
| II.  | 3,16 : 1                               | 0,09                     |
| III. | 2,09 : 1                               | 0,20                     |
| IV.  | 4,17 : 1                               | 0,10.                    |

Die Ergebnisse sind in Fig. 3 graphisch wiedergegeben. Es geht

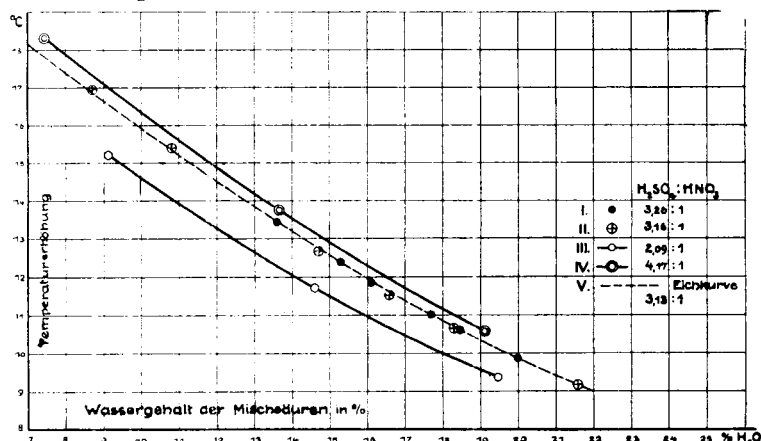


Fig. 3.

daraus hervor: Je größer das Verhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ , um so größer werden bei gleichbleibendem Wassergehalt der Mischsäuren die Verdünnungswärmen, dennach die festgestellten Temperaturerhöhungen. Mit steigendem Wassergehalt der Säuren nehmen diese Temperaturerhöhungen ab.

Die Kurve V in Fig. 3 gibt nochmals die Werte der 1. Versuchsreihe zum Vergleich. Man kann daraus ersehen, daß geringe Änderungen im Säureverhältnis keine nennenswerten Abweichungen hervorgerufen.

## 3. Versuchsreihe:

Versuche mit stark nitrosen Säuren.

|      |  |                                       |
|------|--|---------------------------------------|
| I.   | $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ (als $\text{N}_2\text{O}_5$ freie $\text{HNO}_3$ berechnet) = 2,93 : 1; | 1,95% $\text{N}_2\text{O}_5$ .        |
| II.  | $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ (als $\text{N}_2\text{O}_5$ freie $\text{HNO}_3$ berechnet) = 3,05 : 1; | 2,76 — 2,56% $\text{N}_2\text{O}_5$ . |
| III. | $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ (als $\text{N}_2\text{O}_5$ freie $\text{HNO}_3$ berechnet) = 3,09 : 1; | 1,44 — 1,29% $\text{N}_2\text{O}_5$ . |

Vergleicht man die für diese Säuren gefundenen Werte (Fig. 4) mit den Werten der 1. Versuchsreihe (in der Figur gestrichelt eingezeichnet), so fällt auf, daß sie um so tiefer unterhalb der Versuchsergebnisse mit nitrosen Säuren liegen, je höher ihr Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist. Dies bedeutet, daß ein Gehalt an, vorzugsweise als Nitrosylschwefelsäure ( $\text{SO}_3\text{NH}$ ), gebundenem  $\text{N}_2\text{O}_5$  den Wassergehalt zu hoch erscheinen läßt.

Wie aus Fig. 5 hervorgeht, besteht annähernd die Beziehung, daß je 1%  $\text{N}_2\text{O}_5$  den Wassergehalt um 1% zu hoch erscheinen läßt.

Bei Zugrundelegung einer Eichkurve mit Säuren von gleichem Nitrogehalt wird eine Korrektur für den  $\text{N}_2\text{O}_5$ - oder  $\text{SO}_3\text{NH}$ -Gehalt nicht vorgenommen.

## 4. Versuchsreihe:

Untersuchungen über den Einfluß von organischer Substanz.

Verschiedene Mischsäuren wurden mit feingepulverter, kristallisierte Oxalsäure versetzt. Das Säureverhältnis wurde konstant gehalten.

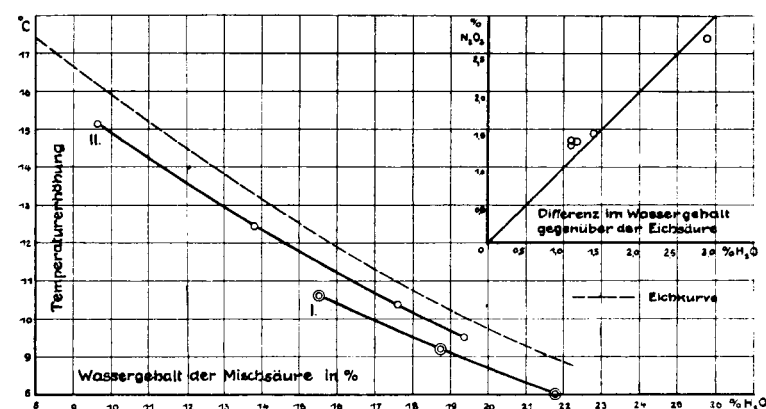


Fig. 4 u. 5.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Säuren war:

|    | $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ | $(\text{COOH})_2$ |
|----|--|-------------------|
| 1. | 3,16 : 1                               | 0,01              |
| 2. | "                                      | 1,00              |
| 3. | "                                      | 1,00              |
| 4. | "                                      | 1,00              |
| 5. | "                                      | 2,04              |

In Fig. 6 sind unter Zugrundelegen der Eichkurve Fig. 2 die ge-

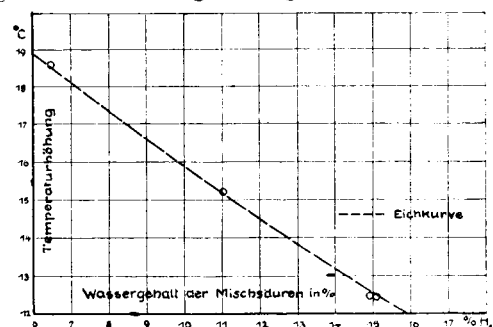


Fig. 6.

fundenen Werte eingetragen. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß ein Gehalt an organischer Substanz die Versuchsergebnisse nicht beeinflusst.

Darmstadt, im September 1921.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule.

[A. 221.]

## Zur Geschichte der Alchemie.

Von Geh.-Rat Prof. Dr. EILHARD WIEDEMANN in Erlangen.

(Eingeg. 23./9. 1921.)

(Schluß von Seite 523.)

## IV. Über chemische Apparate bei den Arabern.

In einer früheren Arbeit (Beitr. aus der Geschichte der Chemie von P. Diergart S. 234) habe ich einige Angaben über chemische Apparate veröffentlicht. Das folgende soll diese ergänzen. In der oben erwähnten Gothaer Handschrift (Nr. 1347) [s. S. 522] sind verschiedene Gefäße erwähnt. Zunächst kommt häufig vor ein Topf ('*agūz*', wörtlich auch altes Weib), in dessen Innerem (*baṭn*) die Substanzen gemischt werden, dann werden drei- und viereckige und chinesische Gefäße genannt. Eigentümliche Ausdrücke sind Becher (*qadah*) des Trocknens (*tagṭif*) und Verwesens (*ta'fin*), sowie Flaschen (*qarūra*) und Brunnen (*bi'r*) des Verwesens. Es bedeutet dies wohl nur, daß in diesen Vorrichtungen die Substanzen trockneten und verwesten. Die letztere Operation spielt ja in der Alchemie eine besondere Rolle.

Ferner werden zahlreiche Öfen (*aṭūn* oder *tannūr*) erwähnt, so ein Ofen mit gemäßigttem Feuer (*mu'tadil al nār*); erhitzt wird nicht nur im Ofen, sondern auch auf der Platte (*balāṭ*). In dem Ofen des Glases oder Glasers (*zagāg* oder *zaggāg*) brennt das Feuer der Glaser; es ist wohl das heißeste, das vorkommt; man schmilzt in ihm Mischungen, die vorher im dritten Feuer erhitzt sind und es werden nur noch ein erstes und viertes Feuer genannt. Hierher gehört auch der große Ofen des Email (*mīnā*). Außerdem gibt es Öfen der *Mārijā*,