

Aber auch die Annahme, dass wir es mit einer Fettsäure zu thun haben, ist nicht wohl zulässig. Dagegen spricht der ungemein schwach saure Charakter derselben, die Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether, ihre leichte Oxydirbarkeit, sowie die bei der Oxydation entstehenden Produkte.

Wir glauben daher, dass die von uns vertretende Ansicht über die Constitution dieser eigenthümlichen Säure nicht ohne einige Berechtigung ist, und hoffen dieselbe durch weitere Versuche in Bälde bestätigen zu können.

Stuttgart, Februar 1877.

Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

118. Alex. Naumann: Ueber Zersetzung von geschmolzenem krystallisirtem Kalialaun bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren.
(Eingegangen am 12. März.)

Die nachbeschriebenen Versuche nebst den einschlägigen Analysen ergeben, dass krystallisirter Kalialaun in einem verschlossenen Gefässe bei 100° nach dem Schmelzen sich allmählich dissociirt, indem er zunächst nach und nach Krystallwasser abgibt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form, wie bereits vor einigen Jahren gelegentlich mitgetheilt wurde¹⁾, und dass sodann in dem flüssigen Theil unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers sich auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser abscheidet, entsprechend den über Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° bereits mitgetheilten Untersuchungsergebnissen²⁾.

Erhitzt man frisch umkrystallisirten lufttrockenen Kalialaun in einem zugeschmolzenen Glasrohr im siedend heissen Wasserbad, so schmilzt er zunächst zu einer klaren Flüssigkeit. Meist erst nach einigen Stunden lässt sich dann der Beginn einer Trübung beobachten, die mit der Zeit zunimmt und die Absetzung eines dem Anseheine nach amorphen Körpers im Gefolge hat. Nach mehreren Tagen ist die über letzterem stehende Flüssigkeit allmählich wieder klar geworden und lassen sich auf dem Absatz und an der Glaswand auch kleine Krystallblättchen erkennen.

gebildete Bromwasserstoff durch Füllen mit Silbernitrat bestimmt. Es wurden 8.19 Gr. Ag Br = 3.47 Gr., d. h. die Hälfte des angewandten Broms erhalten. Es geht wohl daraus hervor, dass das Brom nur substituierend, nicht aber addirend, eingewirkt hat. C. H.

¹⁾ Alex. Naumann, Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872, S. 48; Jahresber. für Chemie f. 1872, 241.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1630; Jahresber. für Chemie f. 1875, 13.

Mengt man dem frisch umkrystallisirten Alaun ein Körnchen entwässerten Alaun bei, so wird letzterer beim Schmelzen des ersteren nicht aufgelöst, sondern verursacht eine raschere Trübung. Diese raschere Ausscheidung erfolgt auch, wenn man Alaun anwendet, welcher längere Zeit und besonders in Pulverform der Luft ausgesetzt war. Es entsteht dann von Anfang ab eine etwas trübe Lösung mit geringem Bodensatz.

Lässt man durch vorsichtiges Umkehren des Glasrohrs die Flüssigkeit von dem Absatz ablaufen, so erstarrt der Ablauf beim Erkalten zu einer häufig zunächst durchscheinenden Masse, die dann mit der Zeit oder bei starken Erschütterungen des Rohrs, wie beim Durchbrechen desselben zwischen Absatz und Ablauf, in eine grösstentheils opake weisse Masse übergeht, unter Wärmeentbindung und Volumänderung, so dass dadurch das Rohr der Länge nach zersplittert werden kann. — Auch der beim Ablafen der Flüssigkeit von dieser immerhin durchtränkt gebliebene Absatz erwärmt sich bei solchen Anlässen, nimmt ein mehr weiss-trockenes Ansehen an und wird sehr hart.

Zum Erweis der hierbei anfänglich stattfindenden Abspaltung von Wasser unter Scheidung in einen wasserreicheren flüssigen und einen wasserärmeren festen Theil wurden 10 Gr. Alaun im zugeschmolzenen Rohr nur 30 Stunden auf 100° erhitzt. Die über dem gebildeten Absatz stehende Flüssigkeit war noch schwach getrübt und fand sich nach dem Umkehren des Rohrs über Nacht zu einer opaken weissen Masse erstarrt, welche von durchscheinenden Streifen durchzogen war. Beim Durchschneiden des Rohrs zwischen Ablauf und Absatz wurde keine weitere Aenderung bemerkt. Nach späteren Wägungen betrug der Absatz 4.517 Gr. oder 45.17 pCt. und der Ablauf 5.483 Gr. oder 54.83 pCt. des angewandten Alauns. Beim Liegen an der Luft nahm nun das Rohrstück mit Ablauf an Gewicht ab und das Rohrstück mit Absatz an Gewicht zu, wie die nachstehenden, aus den häufigeren Wägungen beispielweise herausgegriffenen Zahlen veranschaulichen:

	Gewichtsabnahme des Ablaufs.	Gewichtszunahme des Absatzes.
Nach 6 Tagen	2.55 pCt.	0.55 pCt.
- 20 -	6.86 -	1.68 -
- 48 -	9.47 -	2.94 -

Diese Gewichtsänderungen an der Luft können wesentlich nur einerseits durch Abgabe und andererseits durch Aufnahme von Wasser verursacht sein. Die geringere Zunahme des Absatzes im Vergleich mit der Abnahme des Ablaufs erklärt sich durch die bekannte Langsamkeit, mit welcher entwässert Alaun das abgegebene Wasser wieder aufnimmt.

Die Abspaltung von Wasser wird auch durch den Umstand bestätigt, dass sich in dem Ablauf, welcher in dem Rohrstück längere Zeit der Luft ausgesetzt war, zum Theil vollkommen ausgebildete Alaunkrystalle in einer Höhlung fanden. In dem Absatz und auch in unmittelbar nach dem Schmelzen wieder erstarrtem Alaun konnten solche nicht beobachtet werden. Die Entstehung derselben ist auf das Vorhandensein von überschüssigem Wasser und die allmähliche Verdunstung dieses Lösungswassers zurückzuführen.

Die weiteren Vorgänge bei dieser Dissociation des Alauns und die nähere Zusammensetzung von Absatz und Ablauf wurden in folgender Weise ermittelt. Von frisch umkrystallisirtem lufttrockenen Kalialaun wurden 15 Gr. in ein Glasrohr eingeschmolzen und letzteres in siedend heisses Wasser gebracht. Der Alaun schmolz zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit ohne Bodensatz; nach 3 Stunden zeigte sich eine deutliche Trübung; nach 5 Stunden war die Flüssigkeit undurchsichtig und sah gallertartig aus, in Folge der Ausscheidung eines anscheinend amorphen Körpers; nach 23 Stunden hatte sich bis zu $\frac{2}{3}$ des ganzen Volums ein Absatz gebildet und die überstehende Flüssigkeit war noch getrübt; nach 2 Tagen war der Absatz auf $\frac{1}{3}$ des ganzen Volums zusammengesunken; nach 4 Tagen war die Flüssigkeit klar, auf dem Absatz und an der Glaswand hatten sich auch Krystallblättchen ausgeschieden; bei weiterem achttägigen Erhitzen zeigte sich keine bemerkenswerthe Veränderung.

Das Glasrohr wurde nun aus dem Wasserbad genommen und umgedreht, um die Flüssigkeit möglichst vom Absatz ablaufen zu lassen. Nachdem der Ablauf zu einer weissen Masse erstarrt war, wurde zwischen dieser und dem Absatz das Glasrohr durchschnitten. Der Absatz wurde in dem Rohrstück mit Wasser übergossen, damit der Alaun sein Krystallwasser wieder vollständig aufnehme. Durch nachherige Verdunstung an der Luft war das Gewicht des Absatzes nebst Rohrstück nach 4 Monaten constant geworden und zeigte auch während weiterer 4 Jahre nur solche Schwankungen, die sich auf den wechselnden Feuchtigkeitsgrad der Luft zurückführen liessen. In dem Rohrstück mit Absatz befanden sich dann 8.5 Gr. Substanz bei 15 Gr. ursprünglich angewandten Alauns.

Diese aus dem Absatz durch Wiederaufnahme von Wasser entstandene Substanz wurde analysirt. Zunächst blieben 6 pCt. bei mehrtägigem Behandeln mit kaltem Wasser ungelöst. Dieser in Wasser unlösliche Körper, welcher selbst in erwärmter starker Salzsäure sich nur sehr langsam, dagegen in Natronlauge sich leicht löst, darf als die basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser angesprochen werden, welche sich nach meiner früheren oben angeführten Untersuchung aus wässerigen Alaunlösungen beim Erhitzen allmählich absetzt. Die in Wasser gelösten 94 pCt. der Substanz enthielten in 100 Theilen:

	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Gelöste Substanz . . .	33.82 pCt.	10.9 pCt.	9.6 pCt.
Krystallisirter Alaun . .	33.7 -	10.8 -	9.9 -

Sonach zeigt der Absatz, nach Wiederaufnahme des abgegebenen Wassers und abgesehen von den 6 pCt. der in Wasser unlöslichen basischen Verbindung, die Zusammensetzung des krystallisirten Alauns.

Die sonach auch für den Ablauf, nach Abgabe des überschüssigen Wassers, zu erwartende gleiche Zusammensetzung ergab sich ebenfalls bei der Analyse. Das Rohr mit Ablauf war gleichfalls 4 Jahre lang lose verstopft aufbewahrt worden. Der gepulverte Ablauf zeigte vor der Analyse an der Luft in mehreren Tagen keine bemerkenswerthen Gewichtsschwankungen. Er gab nur 0.06 pCt. in Wasser unlöslicher Substanz, welche geringe Beimengung der oben erwähnten Ausscheidung von Krystallblättchen an der Glaswand zuzuschreiben ist. Im Uebrigen enthielt er:

	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
Gelöster Ablauf . .	33.3 pCt.	10.5 pCt.	> 8.5 pCt. ¹⁾
Krystallisirter Alaun .	33.7 -	10.8 -	9.9 -

Sonach finden die Einzelergebnisse der angestellten Untersuchungen ihren entsprechenden Ausdruck in dem vorangestellten Haupt-Ergebniss.

Die Menge der secundär entstehenden, in Wasser unlöslichen basischen Verbindung hängt von der Dauer des Erhitzens ab. Während dieselbe in dem vorbeschriebenen Versuche nach zwölfstägigem Erhitzen 6 pCt. des Absatzes und gegen 3 pCt. des gesammten angewandten Alauns ausmachte, betrug sie bei dem weiter oben beschriebenen Versuche, nach nur 30stündigem Erhitzen, etwa 0.8 pCt. des ursprünglichen Absatzes und etwa 0.36 pCt. des angewandten Alauns.

Die Zersetzung des Alauns in geschlossenen Gefässen findet in geringem Maasse auch schon bei 78° statt, bei welcher Temperatur der krystallisirte Kalialaun die feste Form noch beibehält, aber nicht bei 34°. In einem Glasröhrchen eingeschmolzener Alaun wurde 7 Stunden lang in siedendem Aether erwärmt; er schmolz hierauf in siedendem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit; es hatte somit bei 34° eine Zersetzung nicht stattgefunden. War er aber 7 Stunden lang in siedendem Alkohol erhitzt worden, so zeigte sich bei der nachherigen Schmelzung in siedendem Wasser eine starke Trübung, als Folge einer bei 78° allmählich stattfindenden theilweisen Zersetzung des festen krystallisirten Kalialauns.

Giessen, 9. März 1877.

¹⁾ Minimalgrenze in Folge eines zufälligen Verlustes.