

tigkeit in grösserer Menge erhalten. Die Ueberführung desselben in  $\alpha$ -Naphthylphenylcarbinol bietet keinerlei Schwierigkeiten. Man reducirt in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam, destillirt den Alkohol ab, wäscht das zurückbleibende, rothe Oel gut mit Wasser aus, löst mit Aether, trocknet und fractionirt. Ueber  $360^{\circ}$  geht das Carbinol als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch über, welches nach längerem Stehen fest wird. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht, in Ligroin sehr schwer löslich; es scheidet sich aus den Lösungsmitteln meistens in weissen, warzigen Krystallen ab, welche constant bei  $86.5^{\circ}$  schmelzen:

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O$	Gefunden
C	87.17	87.33
H	5.98	5.89.

Mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid bildet das Carbinol prächtig blauviolett gefärbte Condensationsprodukte.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass bei unvollständiger Reduction des  $\alpha$ -Naphthylphenylketons auf Wasserzusatz ein krystallinischer Körper gefällt wird, der wahrscheinlich dem Benzhydroläther entsprechend zusammengesetzt ist. Aus ätherischer Lösung erhält man gut ausgebildete Nadeln, die bei  $61^{\circ}$  schmelzen.

Wenn man Phosphorsäureanhydrid auf  $\alpha$ -Naphthylphenylcarbinol und Benzol im zugeschmolzenen Rohre oder im Oelbad längere Zeit bei  $120^{\circ}$  einwirken lässt, erhält man nicht, wie zu erwarten stand, Naphtyldiphenylmethan, sondern  $\alpha$ -Naphthylphenylketon. Das Benzol wurde bei der Condensation überhaupt nicht angegriffen, was durch einen Versuch ohne Benzol leicht zu constatiren war. Dass das Produkt wirklich  $\alpha$ -Naphthylphenylketon war, wurde durch den Schmelzpunkt und das Verhalten einer mit Natriumamalgam reducirten Probe gegen concentrirte Schwefelsäure festgestellt.

Die genauere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs wird fortgesetzt.

## 102. Alfred Polis: Ueber den kubischen Alaun und die Accommodation der Chromalaune.

(Eingegangen am 26. Februar 1880.)

Vor nunmehr 100 Jahren wurde von Sieffert<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, dass aus einer mit Kalk gekochten Alaunlösung der Alaun in Würfeln aus einer solchen Lösung krystallisire. Seitdem sind von verschiedenen Forschern Versuche angestellt worden, die Bedingungen

1) Sieffert, Taschenbuch 1780, 6.

klar zu stellen, unter welchen der Alaun in Würfeln, sogenannter kubischer Alaun, entstehe. Als Resultat einer Reihe von Beobachtungen ergab sich, dass Alaun bei Gegenwart von Alkalien, Alkalicarbonaten oder Thonerdehydrat aus der Lösung in Würfeln krystallisire, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht über 50° erhitzt werde. Dass das Gelingen dieser hier kurz angedeuteten Operation nicht immer leicht zu bewerkstelligen ist, geht daraus hervor, dass v. Hauer<sup>1)</sup> und Otto<sup>2)</sup>, welche sich viel mit der Erzeugung künstlicher Krystalle befasst haben, nach der von Herrn H. Kopp<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Methode zunächst keinen Würfelalaun erhalten konnten. v. Hauer<sup>4)</sup> hat nach einer andern Methode Alaun in Form von Würfeln erhalten und ebenso sind Otto's fortgesetzte Versuche nicht erfolglos geblieben.

Kubischer Alaun, nach den eben angedeuteten Methoden bereitet, stellt mehr oder weniger trübe Würfel dar, welche bei einer Kantenlänge über 8 mm fast ganz undurchsichtig sind, noch grössere Krystalle erscheinen rein weiss, ihre Oberfläche ist gewöhnlich rauh, selten glänzend.

Seit mehreren Jahren mich mit der Darstellung künstlicher Krystalle befassend, bin ich der Frage näher getreten, welche wohl die Bedingungen seien, um kubischen Alaun am besten zu erhalten und dessen Verhalten zu andern Alaunen bezüglich ihres Ueberwachsens festzustellen. Ausgedehnte Versuche, welche ich in dieser Richtung unternahm, haben mich zu einer Reihe von Beobachtungen geführt, welche theilweise ganz von denen anderer Forscher abweichen.

Zunächst werde ich die Bedingungen mittheilen, unter welchen ich Krystalle im Allgemeinen zu ziehen pflege. Nachdem sich aus der Lösung durch freiwillige Verdunstung oder durch Abkühlung, was von der Natur des betreffenden Körpers abhängt — beim Alaun ist jeder Krystall durch Verdunstenlassen der Lösung erhalten worden — kleine Krystalle ausgeschieden haben, wird je einer an einem mit Alkohol und Aether entfetteten Haare aufgebunden, hierauf die Lösung entweder auf kleine Bechergläser von ca. 100—120 ccm Inhalt vertheilt, oder auch, was seltener geschieht, die ganze Lösung in ein grosses Glas gegossen und in einen Raum wo möglichst constante Temperatur herrscht gebracht. Die Temperatur des Kellers, in welchem ich sämtliche Krystallisationen vornehme, schwankte während 247 Tagen, der Zeit der Versuche über die Alaune, von 9.8—11.9°, wie mir ein dort angebrachtes Maximum-Minimum-Thermometer an-

1) v. Hauer, Wiener Akad. Ber. 40, 595.

2) Otto, Lehrbuch III. Aufl. 2, 578.

3) Herm. Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 122.

4) v. Hauer, Journ. pr. Chem. 94, 242.

gab. Wenn die Lösung die Kellertemperatur angenommen hat, etwa nach 3—4 Stunden, so nehme ich das Auskrystallisirte heraus, da dieses sehr störend wirkt und hänge dann die Krystalle in dieselbe, sei es entweder immer nur je einen in ein kleines, mit Lösung gefülltes Glas, welche Methode den Vorzug verdient, oder mehrere, 6—8 Stück, in ein grösseres, welche Krystallisationsgefässe sich unter Exsiccatoren befinden. Die Krystalle werden hier der Ruhe überlassen und erst wenn sie die gewünschte Grösse haben herausgenommen. Das Ansetzen von kleinen Krystallen geschieht gewöhnlich nur dann, wenn zu rasches Wachsthum erfolgt; bei allen hier anzuführenden Krystallen haben sich niemals kleine Krystalle an das Hauptindividuum angelagert, weil eben nur ein sehr langsames Wachsthum gestattet wurde. Die hier angegebenen Bedingungen innehaltend, möglichst langsames Wachsenlassen, constante Temperatur, Schutz vor Staub und mögliche Ruhe, habe ich eine Anzahl von Krystallen von solcher Schönheit und Durchsichtigkeit erhalten, wie sie sich wohl in wenigen Sammlungen finden werden.

Zunächst wurden die Versuche des Herrn H. Kopp<sup>1)</sup> wiederholt. Gesättigte Alaunlösungen wurden mit Kali oder kohlensaurem Kali versetzt, unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen und zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. An den ursprünglichen Krystallen fand sich vorwiegend  $\infty 0 \infty$ , untergeordnet 0 und  $\infty 0$ , an einem Exemplar fand sich 202; die  $\infty 0$  und 0 Flächen traten mit zunehmender Vergrösserung der Krystalle immer mehr zurück bis endlich reine Würfel resultirten. Während eines 26 bis 35 tägigen Wachsthums blieben die Krystalle, welche eine Kantenlänge von ca. 6—7 mm hatten, vollständig klar. Nach dieser Zeit trat mit zunehmendem Wachsthum eine immer stärker werdende Trübung ein, welche den Krystall zuletzt fast undurchsichtig erscheinen liess. Drei Krystalle, bei welchen eben die Trübung begonnen, wurden herausgenommen, auf das Sorgfältigste von anhängender Mutterlauge befreit und in wohl verschlossenen Gefässen aufgehoben; aber auch hier setzte sich die Trübung noch weiter fort.

Sechs auf diese Weise dargestellte Krystalle zeigten alle dasselbe Verhalten bei fortgesetztem Wachsthum; alle wurden sie trübe und zuletzt undurchsichtig. Die Dauer des Wachsthums variierte zwischen 60 und 98 Tagen; ihre Grösse zwischen 8—15 mm Kantenlänge. Die Oberflächen der kleinsten Würfel waren ziemlich eben, die der grösseren rauh.

Die v. Hauer'sche Methode, der Lösung von Alaun so lange Ammoniak hinzuzufügen, bis eine bleibende Trübung eintritt, und

<sup>1)</sup> Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 122.

dann zur Krystallisation hinzustellen, liefert bezüglich der Durchsichtigkeit der Würfel bessere Resultate.

Einige sich bei freiwilliger Verdunstung ausscheidende Krystalle waren ganz farblos, zeigten ausser Würfel auch noch untergeordnete Octaëder und sehr schwach Rhombendodekaëder, abweichend wie v. Hauer beobachtet, dessen Krystalle reine Würfel darstellten. Zwölf Krystalle wurden aufgehängt. Nach 43 tägigem Wachstum, während welcher Zeit die Würfel absolut klar geblieben, begann bei dem grössten Krystalle, dessen Kantenlänge ca. 8 mm betrug, eine schwache Trübung, welche sich auch bald bei den andern von fast derselben Grösse einstellte. Drei der wenig getrübtten Krystalle wurden herausgenommen, sorgfältig getrocknet und aufgehoben, bis heute ist keine weitere Trübung eingetreten. Die übrigen neun blieben 80—94 Tage in der Lösung hängen, hatten sich während dieser Zeit auch noch stärker getrübt, blieben aber noch so durchsichtig bei 11—13 mm Kantenlänge, dass man durch sie hindurch lesen konnte. Zum Unterschiede mit den nach der Methode des Herrn Kopp dargestellten, zeigten die Würfel eine viel ebenere Oberfläche und einige waren ziemlich glänzend.

Da auch diese Methode keine ungetrübtten Krystalle zu erhalten gestattete, so versuchte ich dieses Ziel durch Hinzufügen anderer Körper zu erreichen. Versetzen der Lösung mit Kalk und Thonerdehydrat lieferten keine bessern Resultate. Als ich hingegen die Alaunlösung mit Soda versetzte, erhielt ich Würfel von grosser Schönheit und Durchsichtigkeit, welche sich beim Aufbewahren nicht im geringsten ändern.

250 g Alaun wurden in 800 ccm Wasser bei 25—30° gelöst, dann 45 g Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) hinzugefügt und die klare Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Krystalle aus, an welchen das Octaëder bedeutend vorherrschte, ausserdem aber auch Würfel und Rhombendodekaëder auftraten. 10 dieser Krystalle wurden aufgehängt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Krystalle wuchsen 20 Tage lang als farblose Octaëder weiter, ohne dass sich eine Vergrösserung der Würfelflächen durch das blosse Auge hätte constataren lassen. Nach dieser Zeit jedoch trat eine sichtbare Vergrösserung der Würfelflächen und demgemäss ein Zurücktreten der Octaëder- und Rhombendodekaëderflächen ein, bis nach 42—49 Tagen sämtliche Krystalle in den Mittelkrystall von Würfel und Octaëder übergegangen waren; sämtliche Krystalle blieben farblos. Zwei dieser Krystalle wurden aufgehoben; dieselben haben bis heute ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit beibehalten. Die acht übrigen wachsen weiter unter steter Ausdehnung der Würfelflächen, bis sie nach 74—92 Tagen reine, farblose, glänzende an der Luft haltbare Würfel repräsentiren

von 12—14 mm Kantenlänge. An dem in dem Krystall sitzenden Haare kann man leicht erkennen, dass derselbe aus einem Octaëder entstanden ist.

Dieser Versuch wurde noch zweimal in derselben Weise wiederholt, nur dass ich 50 und 55 g Natriumcarbonat anwandte; beide Male traten die eben angedeuteten Erscheinungen ein, nur dass in dem Masse, als die Lösung basischer war, auch nach kürzerer Zeit die Würfelausbildung begann. Im übrigen waren die Krystalle farblose, schön glänzende Würfel bis zu 18 mm Kantenlänge.

Es ist gar nicht nothwendig, wie ich später gesehen habe, die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse zur Erzielung guter Krystalle innezuhalten. Als einfachstes und bequemstes Verfahren möchte ich das folgende empfehlen.

Eine gewisse Menge Alaunlösung wird mit Soda versetzt bis ein bleibender Niederschlag entsteht; man setzt dann noch ein Drittel oder die Hälfte Alaunlösung hinzu, vermeidet jede Erwärmung und lässt krystallisiren. In dem Krystallisationsgefässe scheiden sich Octaëder in Combination mit Würfel und Rhombendodekaëder ab, das Verhältniss der Ausdehnung der Würfelflächen zu den Octaëderflächen hängt von dem angewandten Quantum Soda ab. Von diesen Krystallen bindet man einige auf und lässt krystallisiren bei möglichst constanter Temperatur und möglichst langsam; zunächst erhält man Mittelkrystalle und endlich reine, farblose Alaunwürfel. Es ist weniger anzurathen den Alaun erst dann aufzubinden, wenn bereits eine Ausdehnung der Würfelflächen begonnen hat oder gar reine Würfel zum Weiterwachsen zu bringen, denn dann tritt leicht Trübung ein, obwohl ich aus reinen kleinen Würfeln grosse, durchsichtige Exemplare gezogen habe — dies war mir aber nur möglich, wenn die Krystalle sehr langsam wuchsen, in 170—220 Tagen. Ferner ist anzurathen jeden einzelnen Krystall in ca. 120—150 ccm Lösung zu hängen, weil man ja häufig einen anderen Krystall in einer schon benutzten Lösung weiter wachsen lässt, denn bei einem gewissen Punkte krystallisirt schwefelsaures Natron aus, welches sich mit grosser Vorliebe auf den Krystallflächen ablagert und dadurch den Krystall zerstört.

Interessant erschien mir die Frage, wie sich die von mir dargestellten, farblosen Alaunwürfel zu andern Alaunlösungen verhalten und in welcher Weise ein Fortwachsen der Würfel eintrete, eine Frage, welche schon von Hrn. H. Kopp<sup>1)</sup> theilweise gelöst wurde. Zuerst wurden farblose Kalialaunoctaëder in eine bereits Würfelalaun erzeugende Lösung hineingehängt; sofort begann die Ausbildung der

<sup>1)</sup> H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 122, auch diese Berichte XII, 901, woselbst die zugehörigen Abbildungen beigegeben sind.

Würfelflächen; auf diese Weise kann man schöne Mittelkrystalle erhalten.

Hr. Kopp versuchte einen nach seiner Methode dargestellten Alaunwürfel in einer wässrigen, aber octaëdrischen, Alaun ausscheidenden Lösung weiterwachsen zu lassen. Das zuletzt ausgebildete Octaëder liess aber keinen Würfel erkennen. Zum gleichen Resultate führten meine Versuche, doch werde ich gleich einen etwas andern Weg angeben, und zwar mit Chromalaun, der sich zur Demonstration des eben Gesagten ausgezeichnet eignet.

Am interessantesten gestaltet sich das Verhalten des kubischen Alauns zu den Chromalaunen. Hr. H. Kopp hat bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Ueberwachsen von kubischem Alaun mit Chromalaun folgende Beobachtungen gemacht. Weisse oder nur durchscheinende Alaunwürfel in eine Lösung von Chromalaun gehängt, vergrössern sich in der Weise, dass nicht etwa der Chromalaun zunächst die Form des Alaunwürfels annehmend, parallel den Flächen des Würfels mit der Tendenz octaëdrisch zu werden, weiter wachse, sondern es lagern sich auf den Würfelflächen des Kalialauns kleine Chromalaunoctaëder ab, welche alle eine und dieselbe Richtung haben bei stetiger Vergrösserung schliesslich ein reines Chromalaunoctaëder resultiren lassen. Ein Durchschneiden des Krystalls senkrecht zu einer Axe ermöglicht das Sichtbarwerden des einkrystallisirten Würfels.

Als ich den reinen, farblosen Würfelalaun in eine Lösung von Kalichromalaun hineinhing, bemerkte ich, dass sofort eine Vergrösserung des Krystalls als Würfel eintrat, ein Würfel von Chromalaun anscheinend, der jedoch kleine, untergeordnete Octaëderflächen zeigte.

Hr. H. Kopp sagt in der oben citirten Abhandlung: „Für den Chromalaun lassen sich nicht die Umstände herstellen, unter welchen er in Würfeln oder auch nur mit vorherrschenden Würfelflächen krystallisire.“ Die Bedingungen, unter welchen Chromalaun in Würfeln krystallisirt, sind somit angegeben, allerdings ist die Aufgabe nicht ganz gelöst, denn die Chromalaunwürfel, wie ich sie erhalten, sind nur accommodirte, da der in dem Krystall sitzende Kern, der Kalialaunwürfel, ihnen die Würfelform aufzwingt.

Es drängt sich hier die Frage auf, weshalb Hr. Kopp sowohl als ich nach der von ihm angegebenen Methode Chromalaunwürfel nicht erhalten konnte, aus welchem Grunde sich auf dem kubischen Kalialaun sofort kleine Octaëder anlagerten und nicht wie bei meinen Versuchen, eine Accommodation des Chromalauns eintritt.

Der Grund hierzu muss in den verschiedenen Beschaffenheit der Oberflächen des Kernes liegen. Mit Kali erhaltene Alaunwürfel sind nach meinen Erfahrungen, besonders als grössere Krystalle, stets rauh, gestatten daher nur schlecht eine Ueberwachsung parallel zur Richtung der Würfelflächen. Dass dies nur der Grund sein kann, geht

daraus hervor, dass, wenn man kleine Würfel von Kalialaun, wie sie Hr. Kopp darstellt, welche bei einer Kantenlänge von 4—7 mm noch farblos und mit glatter Oberfläche erhalten werden können, in die Chromalaunlösung hängt, sich letzterer accommodirt, das Weiterwachsen allerdings wie immer mit fortwährender Octaëderausbildung geschieht. Sonst wüsste ich keine Gründe anzugeben, denn grosse, rauhe Kalialaunwürfel lassen auch beim langsamsten Wachsthum stets Octaëder auf ihren Flächen ablagern, während glatte, durchsichtige Krystalle sofort die Accommodation des Chromalauns gestatten. Nach 10tägigem Wachsthum betrug die Dicke der angewachsenen Chromalauschichte 0.8 mm, eine entsprechende Ausdehnung der Octaëderflächen. Nach 37 Tagen hat ein anderer Krystall sich schon so vergrössert, dass er einen schönen Mittelkrystall zwischen Würfel und Octaëder darstellte, in welchem als Kern ein Würfel von Kalialaun enthalten ist.

Nach 59 Tagen ist ein anderer Krystall zum Octaëder herangewachsen, bei welchem  $\infty 0$ ,  $\infty 0 \infty$  nur untergeordnet auftreten. Schneidet man einen solchen Krystall senkrecht zu einer Axe durch, wie es Herr Kopp gethan, so sieht man den Würfel, der, weil er selbst durchsichtig ist und den fast schwarzen Chromalaun zur Unterlage hat, nicht so gut sichtbar ist, als der von Herrn Kopp dargestellte Krystall, in welchem sich der weisse Würfel stark von dem schwarzen Chromalaun abhebt. Der Durchschnitt des von mir dargestellten Krystalls gleich einem Quadrat von Ebenholz, dessen innerer Kern sich nur durch verschiedenen Glanz auszeichnet.

Um des Durchsägens der Krystalle behufs Demonstration der Isomorphismusverhältnisse der Alaune, speciell zwischen kubischem und octaëdrischen Alaunen überhoben zu sein, suchte ich den innern Kern mit einer durchsichtigen Hülle zu umgeben. Zwei Wege wurden eingeschlagen, welche beide sehr befriedigende Resultate gaben.

#### I. Versuch: Ueberwachsen eines Chromalaunoctaëders mit einem Würfel von farblosem, kubischen Alaun.

In eine bereits nur kubischen Alaun ausscheidende Lösung, aus welcher schon vorher reine Würfel gezogen worden waren, wurde ein Chromalaunoctaëder hineingehängt. Nach 17 Tagen hatte sich bereits eine ca. 2mm dicke Schicht von farblosem, kubischen Alaun auf dem Octaëder abgelagert; es zeigte sich, dass der Krystall die grösstmöglichen Würfelflächen enthielt, denn die Ecken des Chromalaunoctaëders lagen in den Ebenen der Würfelflächen.

Nach 31 Tagen hatte ein anderer Krystall die Form des Mittelkrystalls erreicht. Derselbe wurde aufgehoben, Kantenlänge 10mm. Der Krystall ist ein wenig verzerrt, die äussere Hülle von kubischem

Alaun ist farblos und gestattet eine ganz genaue Betrachtung des innern Octaëders.

Ein anderes Octaëder von Chromalaun, demselben Versuche unterworfen, war nach 68 Tagen zum vollständigen Würfel ausgebildet, zeigte 0, ∞0 nur schwach; auch bei diesem Krystall ist die Hülle vollkommen farblos und erlaubt daher eine genaue Musterung ihres innern, schwarzen Kernes.

## II. Versuch: Ueberwachsen eines Kalichromalaunwürfels mit einem Octaëder von Kalialaun.

Ein Würfel von Kalichromalaun, dessen Kern natürlich ein Kalialaunwürfel war, wuchs in einer wässerigen Lösung von Alaun während 36 Tagen weiter. So erhielt ich ein farbloses Octaëder, dessen Kern einen Würfel von Chromalaun darstellt.

Sämmtliche hier angeführten Versuche beziehen sich auf Kalialaun,  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , und auf Kalichromalaun,  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ .

Ausser diesen wurden mit in den Bereich der Untersuchung gezogen zunächst der Selensäurekalialaun,  $K_2SeO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , welchen ich direct in farblosen Würfeln aus einer mit Soda versetzten Lösung erhielt.

Ferner der Ammoniumchromalaun  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , welchen ich gerade wie den Kaliumchromalaun accommodirte, mit welchem auch gute Ueberwachungen mit kubischem und octaëdrischem Kalialaun gemacht wurden.

Die Accommodation des Thalliumchromalauns  $Tl_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  gelang erst beim fünften Versuche.

Die Versuche über kubischen Thalliumalaun sind noch nicht beendet, doch gedenke ich sie in nächster Zeit mittheilen zu können.

Aachen, im Februar 1880.

## 103. Th. Weyl und Bischoff: Ueber den Kleber.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Wie seit Beccari (1766) bekannt ist, bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf fein gemahlenes Mehl Kleber. Dieser Körper gehört seinen Reactionen und seiner procentischen Zusammensetzung nach zu den Eiweissstoffen.

Ist nun der Kleber als solcher im Mehle präformirt oder entsteht derselbe erst unter dem Einflusse des Wassers aus einer „kleberbildenden Substanz?“

Bei der Untersuchung der Eiweissstoffe des Weizenmehls fand der eine von uns <sup>1)</sup> hauptsächlich eine Globulinsubstanz, welche er

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiolog. Chem. I, 96.