

nach Monaten und auch aus anderen Lösungsmitteln nicht krystallisirende Glasmasse zurück. Er ist eine starke Säure, welche die Carbonate leicht zersetzt und sehr lösliche Salze bildet. Durch Ueberführung in Baryumsalz wurde eine sehr geringe Menge freier Oxalsäure eliminirt; die Analyse des Salzes gab aber kein befriedigendes Resultat und machte den Eindruck, als ob es sich um ein nicht leicht zu trennendes Gemenge handele, welches jedenfalls der Hauptsache nach aus Oxalamidopropionsäuren besteht, da durch Spaltung mittelst Salzsäure wieder Oxalsäure und Alanin daraus erhalten werden kann.

Es sind diese Arbeiten seit Kurzem wieder aufgenommen worden und es wird gerade jetzt versucht, ob mit Bernsteinsäureäther oder mit Sebacylsäureäther leichter zu reinigende Produkte erzielt werden können. Mit höheren Amidosäuren scheint dies nicht zu gelingen. Asparaginsäure gab auch nach vieltägigem Kochen mit Oxaläther keine entsprechende und auch keine unter Abscheidung von Kohlensäure sich bildende Verbindung. — Die Lösung von Leucin findet unter allmählicher Entwicklung von Kohlensäure nur äusserst langsam statt (1g in 10—12 Stunden) und führt zu einer gefärbten Flüssigkeit, woraus eine krystallisirte Oxalamidocaprionsäure bis jetzt nicht abgeschieden werden konnte. Hierher gehört auch die von A. Piutti im hiesigen Laboratorium untersuchte Phtalamidobenzoesäure (*Gazzetta chimica* XIII, 329), deren Verbindungen sich wohl leichter mittelst des Phtalsäureäthers erhalten lassen werden.

Florenz, Universitätslaborium.

107. W. Spring: Differentialdilatometer und dessen Anwendung bei Untersuchungen über die Entstehung der Alaune¹⁾.
(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich mich vor einiger Zeit²⁾ mit der Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten der Alaune beschäftigte, bemerkte ich, dass, wenn man die krystallisirten Salze, ohne sie vorher einige Zeit erwärmt zu haben, anwendet, keine Uebereinstimmung in den Resultaten zu erzielen ist; von einer Bestimmung zur anderen gab derselbe Alaun Ausdehnungscoefficienten, die vom einfachen bis zum dreifachen und oft noch mehr hinaus unter einander abwichen. Erwärmt man aber die Salze vorher während einiger Stunden in einem Olivenölbad bei circa 50—60°, so hören die Schwankungen bei den Bestimmungen auf und

¹⁾ Ausföhrlich in den *Bulletins de l'Académie de Belgique* (3), T. VI, No. 12.

²⁾ Diese Berichte XV, 1254a.

man findet, dass jedes Salz sich nicht nur constant ausdehnt, sondern dass zwischen 0° und 50° beinahe alle Salze denselben Ausdehnungscoefficienten besitzen. Man findet die Zahlen, die bei jenen Bestimmungen gefunden worden waren, in der von mir in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung.

In hatte mir vorgenommen, die Ursache zu erforschen, welche die Differenzen bei der Ausdehnung der Alaune hervorruft, je nachdem man die Alaune vorher erhitzt hat oder nicht, als die Arbeit von E. Wiedemann über die Ausdehnung der Wasser enthaltenden Salze erschien¹⁾. Hr. Wiedemann zeigte, dass die Alaune und andere Salze, in deren Constitution Wasser eintritt, Wasser verlieren, wenn man sie über eine gewisse Grenze erhitzt und sich alsdann in Salze anderer Zusammensetzung verwandeln; es war also möglich, dass die Unregelmässigkeiten bei der Ausdehnung dieser Salze von der durch Wärme verursachten Aenderung in der Zusammensetzung herrührten.

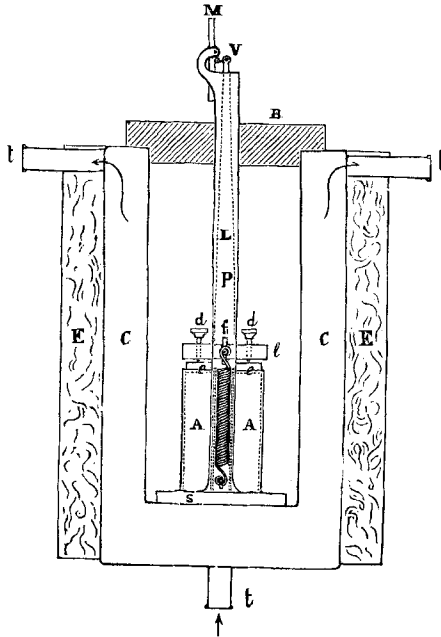
Wenn man die Alaune einige Stunden im Vacuum bei 70° erwärmt, so gehen sie in Salze über, die weniger Wasser enthalten, zu gleicher Zeit beständiger sind und sich auch regelmässiger ausdehnen müssen. In den Wiedemann'schen Versuchen wurden die Salze in Quecksilber oder Oel derart eingetaucht, dass das durch die Dissociation, welche die Wärme verursacht, frei gewordene Wasser mit dem theilweise entwässerten Salze in Contact blieb. Dadurch konnte die Dissociation gehemmt und selbst über eine gewisse Temperatur vollständig verschoben werden. Es schien mir deshalb von Nutzen nachzusehen, auf welche Weise das Volumen der hydratisirten Salze sich ändert, wenn man das Hydratwasser durch die Hitze frei entweichen lässt. Es liess sich ja vermuthen, dass die bei niederen Temperaturen beobachtete regelmässige Volumenänderung nicht in der eigentlichen Wärmeausdehnung der Salze ihr Begründen findet, sondern als Resultate jener Ausdehnung und der durch die beginnende Dissociation herbeigeführten Contraction aufzufassen ist. Mit solcher Hypothese wäre es unmöglich, mit unseren jetzigen Hilfsmitteln den wahren Ausdehnungscoefficient der wenig beständigen hydratisirten Salze zu bestimmen.

In dieser Absicht führte ich eine Vergleichung der Ausdehnung der Alaune mit Hilfe folgenden Apparates aus, welcher ermöglicht, diese Vergleichung ausserhalb einer Flüssigkeit (Quecksilber oder Oel) vorzunehmen.

CC,EE ist ein aus doppelter Hülle bestehender Trockenschrank, in welchem durch Acetondampf oder den Dampf eines anderen Körpers eine constante Temperatur erreicht wird. Man giebt den Sub-

¹⁾ Annalen der Physik Bd. XVII, S. 561.

stanzen, deren Ausdehnung man vergleichen will, durch Pressung die Form eines Cylinders von gleicher Höhe A, A' . Diese beiden Cylinder stehen aufrecht auf einem Messingsockel s ; auf dem oberen Theil desselben ruht ein mittelst Feder und Schrauben verbundener kleiner Messingbalken l . Dieser Balken kann sich frei auf und ab in der Ebene der Cylinder bewegen, ebenso eine Schaukelbewegung ausführen.



Es ist leicht zu ersehen, dass, wenn die zwei Cylinder A und A' sich gleich ausdehnen, der Balken l sich einfach parallel heben wird, aber wenn die Ausdehnung eine ungleiche ist, so wird der Balken noch eine Schaukelbewegung ausführen.

Es muss diese Schaukelbewegung bestimmt werden; da sie nun sehr klein ist, muss man sie leicht sichtbar machen. Zu diesem Zwecke befindet sich in der Mitte des Balkens l ein Stab L (auf der Figur punktirt, da er sich hinter der Rahmenfügung P befindet). Das Ende V dieses Stabes ist mittelst einer Zugstange mit einem beweglichen Spiegel verbunden. Um eine geringe Verschiebung des Spiegels bestimmen zu können, bedient man sich des Poggendorff'schen Fernrohrs.

Es ist selbstverständlich, dass, wenn der Balken selbst parallel gehoben wird, auch der Stab L sich in die Höhe bewegen wird; da diese Bewegung sehr gering ist, wird der Spiegel M keine Verschiebung

erfahren; wird im Gegentheil l eine Schaukelbewegung gegeben, so gering diese auch sein kann, so reisst sie den Spiegel sofort mit sich. Man kann an der Grösse der Axendrehung des Spiegels die Differenz der Ausdehnung der Cylinder A und A' bestimmen.

Es kann auch durch das Differentialdilatometer die lineare Ausdehnung α eines Cylinders L bestimmt werden, wenn zur Vergleichung die lineare Ausdehnung β eines Cylinders L' bekannt ist, denn es ist leicht ersichtlich, dass:

$$\alpha = \frac{L_L - L'_L}{L_0} + \beta.$$

Der Apparat wurde mittelst eines Cylinders aus reinem Zink und eines anderen aus reinem Zinn empirisch graduirt; es fand sich hieraus, dass 1 mm der Poggendorff'schen Eintheilung = 0.000224 mm des Cylinders. Man kann, wenn nöthig, die Empfindlichkeit noch vermehren.

Es wurde alsdann die Ausdehnung des Messings bestimmt, welche

$$\alpha = 0.000018484$$

ergab.

Dieser Coëfficient variirt bei den verschiedenen Beobachtern von 0.0000185 bis zu 0.00001875.

Für den Ausdehnungscoëfficienten des Cadmiums wurden gefunden: 0.00002922 anstatt 0.00003069 (Fizeau).

Nachdem ich mit dem Apparat jene Versuche angestellt hatte, unternahm ich eine Vergleichung der Ausdehnung bei den Alaunen.

1. Ammonaluminiumalaun und Kaliumalaun verglichen.

Sobald die Temperatur steigt, zieht sich der Kaliumalaun im Verhältniss zum Ammoniumalaun zusammen. E. Wiedemann beobachtete diese Contraction nur bei ungefähr 50°, da er seine Versuche in Quecksilber anstellte; in freier Luft dagegen ist die Contraction bei jeder Temperatur merkbar.

Ausserdem hört die Dissociation des Salzes, welches die Ursache der beobachteten Contraction ist, nicht sofort auf, wenn die Temperatur nicht mehr gesteigert wird, sondern sie setzt sich vor und nach dem Erkalten bis zu Ende fort. Es ist zu bemerken, dass die Dissociation nicht direkt am Salze sichtbar war, denn das Salz hatte, ob schon während einiger Zeit der Wärme ausgesetzt, sein ursprüngliches Aussehen behalten.

Folgende Zahlen geben die Grösse der Contraction an:

Temperatur	Verringerung der Länge des Cylinders
16.2	0 mm
54.2	0.00468 mm
19.3	0.01404 mm.

2. Ammoniumalaun mit Thalliumalaun verglichen.

Der Thalliumalaun zieht sich, obschon in geringerem Maasse als der Kaliumalaun, im Verhältniss zum Ammoniumalaun zusammen. Während des Erkaltens verringert dieser Alaun noch langsam sein Volumen, aber dieses Volumen kehrt nicht bei denselben Temperaturen zu den ursprünglich angegebenen Zahlen zurück. Dadurch, dass der Alaun während einiger Zeit erhitzt worden ist, haben seine Dimensionen eine dauernde Verminderung erlitten.

3. Ammonalaun mit Chromalaun verglichen.

Das Resultat war ein erstaunliches. Eine durch ziemlich niedrige Temperatur hervorgerufene Dissociation brachte eine solche Contraction des Alauns zu Stande, dass die Eintheilung des Fernrohrs nicht mehr genügte, um dieselbe zu messen.

4. Ammoniumalaun mit einem Zinkcylinder verglichen.

Auch der Ammoniumalaun zieht sich stark durch die Hitze zusammen.

— Kurz zusammengefasst, erleiden die Alaune eine verschiedene Volumenänderung, je nachdem man sie in einer Flüssigkeit, worin sie unlöslich sind, oder an freier Luft erhitzt.

In einer Flüssigkeit erwärmt, scheinen sie sich gleichmässig auszudehnen, so lange die Temperatur nicht über 50° steigt, an der Luft dagegen erfahren sie eine Dissociation bei der geringsten Temperaturerhöhung. Die daraus entstandene Contraction genügt, um die durch die Hitze hervorgebrachte Dilatation zu verdecken.

108. W. Spring: Ueber die Ausdehnung der Alaune.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in meiner vorhergehenden Mittheilung angegebenen Resultate machen es nicht unwahrscheinlich, dass die in meiner ersten Abhandlung¹⁾ veröffentlichten Ausdehnungscoefficienten der Alaune nicht Körpern von der allgemeinen Formel $M_2(SO_4)_3, A_2SO_4, 24H_2O$, sondern theilweise deshydratisirten Alaunen entsprechen. Es schien mir deshalb von Wichtigkeit zu wissen, ob die Ausdehnung der eigentlichen Alaune, d. h. solcher, die nicht vorher auf 60—70° erwärmt worden sind, in den von mir vor zwei Jahren angegebenen Zahlen ihren Ausdruck findet.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1254.