

## 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 Abhandlung<sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1254.

Ich wiederholte die ganze Arbeit, indem ich nicht nur vorher nicht erwärmte Alaune dem Studium unterwarf, sondern mich auch zu gleicher Zeit in dieselben Bedingungen wie bei meiner ersten Arbeit zurücksetzte, um den Werth meiner früher angegebenen Resultate wieder feststellen zu können. Ich beeile mich die neuen Resultate anzugeben, da sie beweisen, dass eine kleine Aenderung in der physikalischen Zusammensetzung eines Salzes einen noch grösseren Einfluss auf die Ausdehnung hat, als man es selbst bis jetzt ausgesprochen.

Bevor ich jedoch die Bedingungen angebe, unter welchen die Ausdehnung der Salze gemessen wurde, erkläre ich, dass ich keineswegs behaupte, dass meine jetzigen Zahlen die physikalische Ausdehnung, welche nur durch Wärme und durch keine andere chemische Ursache der Volumveränderung hervorgerufen wird, ausdrücken sollen. Ich gebe nur die Volumänderung der Alaune an, welche diese beim Erhitzen erfahren, ohne den Theil, der einer eventuellen Dissociation zuzuschreiben wäre, zu berücksichtigen.

Es wurde auf folgende Weise verfahren:

1. Das Volumen der chemisch reinen Alaune wurde mittelst eines Pyknometers in Xylol und nicht in Oel bestimmt. Ich habe Xylol anstatt Oel angewendet, weil dieser Kohlenwasserstoff bei niedriger Temperatur dünnflüssiger ist, als Oel, und man deshalb die Luft, die sich auf dem Salze condensirt, vollkommen im Vacuum vertreiben kann, ohne dass Erwärmen dabei nöthig ist.

2. Es wurde den Alaunen eine bestimmte constante Temperatur gegeben dadurch, dass man sie im Pyknometer während drei Stunden in einem Trockenschrank liess, der durch Aether-, Aceton- oder Alkoholdampf erhitzt wurde; das Pyknometer stand in einem Gefäss ganz in Xylol eingetaucht, in welchem sich ein feines Thermometer befand. Es wurde alsdann herausgenommen und gewogen.

3. Jedesmal, nachdem das Pyknometer einer die gewöhnliche überschreitenden Temperatur ausgesetzt worden war, wurde es entleert und wieder mit frischem vorher nicht erwärmten Alaune (von demselben Gewicht) gefüllt.

4. Jede Bestimmung wurde bei jeder Temperatur drei Mal wiederholt.

5. Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung wurde ermittelt, indem man das Pyknometer, mit Xylol allein gefüllt, zehn Mal bei derselben Temperatur abwog; die Ausrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab den Fehler  $\pm 0.000366$  g, bei einem mittleren Gewicht von 13.9301 g.

Die Resultate sind folgende; sie schliessen die des Thalliumalauns ein, mit dem ich mich bei meiner ersten Arbeit nicht beschäftigt hatte. Die Zahlen beziehen sich durch Berechnung auf Vol. = 1 bei  $0^{\circ}$  und auf die angegebenen Temperaturen.

Ausdehnungstabelle.

Temperatur	Ammonium-Aluminiumalaun	Kalium-Aluminiumalaun	Rubidium-Aluminiumalaun	Cäsium-Aluminiumalaun	Thallium-Aluminiumalaun	Kalium-Chromalaun
0	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
10	1.000067	1.000072	1.000025	1.000048	1.0001353	1.000507
20	1.000136	1.000148	1.000063	1.000097	1.000267	1.001008
30	1.000204	1.000224	1.000098	1.000145	1.000396	1.001503
40	1.000275	1.000299	1.000442	1.000945	1.000551	1.002039
50	1.000652	1.000475	1.001118	1.002577	1.001883	1.003092
60	1.001367	1.002375	—	1.004189	1.002477	1.004820
70	1.002251	1.004991	—	1.005800	1.004178	—

Der wahrscheinliche Fehler beträgt pro 10°:

$$\pm 0.0000022 \quad \pm 0.0000021 \quad \pm 0.0000020 \quad \pm 0.0000019 \quad \pm 0.0000019 \quad \pm 0.0000023$$

Dichtigkeitsstabelle.

Temperatur	Ammoniumalaun	Kaliumalaun	Rubidiumalaun	Cäsiumalaun	Thalliumalaun	Kaliumchromalaun
0	1.6413	1.7530	1.8852	1.9852	2.3256	1.8308
10	1.6412	1.7529	1.8851	1.9850	2.3253	1.8282
20	1.6411	1.7528	1.8850	1.9849	2.3250	1.8278
30	1.6410	1.7527	1.8849	1.9848	2.3247	1.8274
40	1.6409	1.7525	1.8843	1.9833	2.3243	1.8269
50	1.6401	1.7523	1.8830	1.9800	2.3212	1.8259
60	1.6391	1.7489	—	1.9767	2.3184	1.8202
70	1.6377	1.7444	—	1.9737	2.3159	—
Wahrscheinlicher Fehler bei:						
20	$\pm 0.0001$	$\pm 0.0001$	$\pm 0.0001$	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0001$	$\pm 0.0009$

Diese Zahlen beweisen genügend, dass die Alaune sich ungleich ausdehnen, wenn man sie vorher nicht während einiger Zeit erwärmt hat, und dass die Ausdehnung von 0 bis 20° eine sehr regelmässige, aber eine sehr schwache (nur für Chromalaun nicht) ist. Diese Ausdehnung ist geringer als diejenige aller anderen Körper, deren Ausdehnungscoefficient bekannt ist,<sup>1)</sup> ja die des Cäsiumalauns ist ungefähr 5 Mal kleiner bei 0 bis 20° als die des gewöhnlichen Glases.

Ueber 40° wird die Ausdehnung plötzlich eine sehr starke.

<sup>1)</sup> Vergl. Physik.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, S. 68 u. ff.

Ich gehe jetzt zu den Controlversuchen über, die ich mit vorher bei 60 bis 70° in Oel erhitzten Alaunen, die ebenfalls im Vacuum, bis jede Gasentwicklung aufgehört hatte, geblieben waren, angestellt habe. Man wird sehen, dass man das in meiner ersten Abhandlung enthaltene Resultat aufrecht halten kann, nämlich, dass die Alaune sich von 0 bis 50° alle ungefähr gleich ausdehnen. Es wäre also überflüssig, die neuen Zahlen anzugeben; Folgendes jedoch zwingt mich zur Wiedergabe: Bei Controlirung der Berechnung meiner ersten Arbeit bemerkte ich, dass ich einen Fehler bei der Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten des Glases des gebrauchten Pyknometers begangen hatte. Dieser constante Fehler ändert nicht den relativen, aber den absoluten Werth der auf Volumeinheit zurückgeführten Resultate. Ich muss ihn also berichtigen, damit eine eventuelle Controle meiner Versuche anzustellen ist.

Ausdehnungstabelle.

Temperatur	Ammonium- alaun	Kalium- alaun	Rubidium- alaun	Thallium- alaun	Kalium- chromalaun
0	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
10	1.000482	1.000519	1.000440	1.000558	1.000478
20	1.000960	1.001013	1.000897	1.001086	1.000961
30	1.001465	1.001567	1.001327	1.001583	1.001434
40	1.00162	1.002076	1.001700	1.001779	1.001898
50	1.00163	1.002602	1.001981	1.001925	1.002348
Wahrscheinlicher Fehler bei 50°:					
	± 0.000174	± 0.000170	± 0.000175	± 0.000172	± 0.000170

Dichtigkeitstabelle.

Temperatur	Ammonium- alaun	Kalium- alaun	Rubidium- alaun	Thallium- alaun	Kalium- chromalaun
0	1.6427	1.7602	1.8705	2.3226	1.8293
10	1.6419	1.7593	1.8697	2.3213	1.8284
20	1.6411	1.7584	1.8688	2.3200	1.8275
30	1.6403	1.7575	1.8681	2.3189	1.8266
40	1.6401	1.7566	1.8673	2.3184	1.8258
50	1.6400	1.7556	1.8668	2.3181	1.8250
Wahrscheinlicher Fehler:					
	± 0.0004	± 0.0002	± 0.0004	± 0.0005	± 0.0004

Also, in den Grenzen der Beobachtungsfehler bleibend, dehnen sich die Alaune gleichmässig aus, wenn sie vorher erhitzt worden sind. Sind sie aber nicht erwärmt worden, so ist die Ausdehnung 2 bis 8 mal kleiner.

Eine Erklärung dafür wäre folgende: Abgesehen davon, dass sie durch Erwärmen Krystallwasser verlieren, könnte man annehmen, dass die Hitze eine Dissociation hervorruft, so dass jeder Alaun sich verhalten würde, als bestände er aus einer Aneinanderlagerung von Aluminium- oder Chromsulfat, schwefelsaures Kalium, Ammonium u. s. w. und Wasser. Da nun die isomorphen Alkalisulfate gleiche molekulare Ausdehnung haben,<sup>1)</sup> so ist es auch möglich, dass das Ganze sich gleichmässig ausdehnen wird. Als Schluss dieser Hypothese wäre dann anzunehmen, dass die vorher erhitzten Alaune sich dem Zustande der Dissociation nähern, worin sie sich befinden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind.

## 109. Hugo Erdmann: Phenylisocrotonsäure und Salpetersäure. I. Phenylnitroäthylen.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Erdmann.)

Vor einem Jahre berichtete ich<sup>2)</sup> in Gemeinschaft mit R. Fittig über die Synthese des  $\alpha$ -Naphthols aus Phenylisocrotonsäure, worüber ich bald nachher detaillirtere Rechenschaft ablegte.<sup>3)</sup> Seitdem ist es mein Bestreben gewesen, an Substitutionsprodukten der Phenylisocrotonsäure und der ihr nahe verwandten Phenylparaconsäure dieselbe Condensation auszuführen, um auf diesem Wege die Constitution von Naphthalinderivaten aufzuklären. Es ergab sich dabei als erste Nothwendigkeit das genauere Studium der Derivate genannter Säuren, und wenn die eben angedeutete Aufgabe, die ich mir gestellt, noch nicht über diese Vorarbeiten hinausgelangt ist, so haben doch die letzteren bereits interessante Resultate ergeben; von denen ich im Folgenden Einiges mittheile.

Rothe rauchende Salpetersäure wirkt bei Zimmertemperatur unter heftiger Verpuffung auf Phenylisocrotonsäure ein; bei 0° löst sie dieselbe unter Kohlensäureentwicklung. Man vermeidet diese Zersetzung, wenn man bei Temperaturen unter 0° arbeitet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte, XV, 1940, b.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 43.

<sup>3)</sup> »Condensationen und Metamorphosen der Phenylcrotonsäuren«, Dissertation, Strassburg 1883.