

597. I. Koppel: Löslichkeit und Lösungsgleichgewichte des Ammonium-Chromi-Alaunes.

(Eingegangen am 25. October 1906.)

Die Thatsache, dass die in der Kälte bereiteten violetten Lösungen des Chromalaunes und des violetten Chromsulfates beim Erhitzen grün werden, ist bereits seit langem bekannt, und diese Umwandlung war Gegenstand vieler Untersuchungen und Hypothesen, die aber nur wenig die Erkenntniss des Wesens dieser Erscheinungen förderten. Erst nach dem Jahre 1878 ist es gelungen, zu einigermaassen sicheren Resultaten zu gelangen, indem gezeigt werden konnte, dass in den durch längeres Erhitzen »modificirten« Lösungen ein Theil der Schwefelsäure complex gebunden, ein anderer Theil frei, d. h. durch Hydrolyse abgespalten, vorhanden ist (Recoura).

In dem Bestreben, die Natur der in der modificirten, grünen Lösung enthaltenen Verbindung aufzuklären, hat man die näher liegende Frage nach Bedingungen und Verlauf der Umwandlung nur wenig berücksichtigt, und so findet man denn in der Literatur wohl eine grosse Anzahl von Angaben über das Verhalten der einzelnen Chromisalzlösungen, aber nirgends ist der Versuch gemacht, die allen nicht-complexen Chromisalzen gemeinsame Erscheinung der »Umwandlung« von einem Gesichtspunkte aus zu beschreiben.

Bei der Durcharbeitung der sehr umfangreichen Literatur über Chromisalze für das Kapitel »Chrom« in A begg's Handbuch der anorganischen Chemie kam ich nun zu der Ueberzeugung, dass eine einheitliche Beschreibung des Verhaltens aller Chromisalzlösungen möglich ist, wenn man die Annahme macht, dass die Umwandlung des »violetten« in das »grüne« Chromisalz ein je nach der Temperatur mehr oder weniger langsam verlaufender umkehrbarer Vorgang ist, der zu einem von der Temperatur ebenfalls stark abhängigen Gleichgewichte zwischen beiden Formen führt. Das Wesen der Umwandlung besteht darin, dass ein Theil der bei der violetten Form normal dissociirten Anionen mit dem Chrom zu einem Complex zusammentritt, der die »grüne« Form darstellt; dieser Complexbildung parallel geht meist eine Hydrolyse.

Diese Annahme gestattet nicht nur, die an den einzelnen Chromisalzen beobachteten Umwandlungen einheitlich zu beschreiben, sondern sie erklärt auch die Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Chromisalze auf Grund der verschiedenen Neigung der Anionen zur Complexbildung und führt schliesslich die zahlreichen in der Literatur vorhandenen Widersprüche über die Umwandlung der Chromisalze

auf eine mangelhafte Definition der untersuchten und beschriebenen Lösungen zurück.

In der That erkennt man, dass unter den angenommenen Voraussetzungen der Zustand einer Chromisulfatlösung in hohem Maasse von der Vorbehandlung abhängt, und da dieser Umstand fast nie ausreichend berücksichtigt wurde — höchstens in der Weise, dass man violette und grüne Lösungen unterschied —, so kann es nicht auffallen, dass die Angaben verschiedener Autoren über die messbaren Eigenschaften von Chromisalzlösungen bisweilen erheblich von einander abweichen. Besonders gilt dies z. B. für die zahlreichen Messungen von Absorptionsspectren der Chromisalzlösungen<sup>1)</sup>, die alle ohne genügende Definition der Lösungen ausgeführt sind. Hieraus ergibt sich die Aufgabe, die obigen Annahmen einer directen Prüfung zu unterziehen, um dadurch zu einer einwandfreien Messung der physikalischen Eigenschaften und der Umwandlungen der Chromisalzlösungen zu gelangen. Die in dieser Richtung bisher ausgeführten Versuche sollen hier mitgetheilt werden.

#### 1. Die Löslichkeit von Ammonium-Chrom-Alaun.

Das Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung wird in den meisten Fällen — wenn nicht besondere Umstände vorliegen — ziemlich schnell (in einigen Stunden) erreicht. Findet jedoch eine Umwandlung des gelösten Stoffes statt, wobei das Umwandlungsproduct in Lösung bleibt, so hängt die Art, wie sich das Gleichgewicht einstellt, von dem Verhältniss der Umwandlungsgeschwindigkeit zur Lösungsgeschwindigkeit ab. Ist erstere sehr gross — wie das wohl für die Hydratation von Salzen oder ihren Ionen zutrifft — oder ist sie überhaupt grösser als letztere, so tritt die Sättigung in derselben Weise ein, wie ohne nachfolgende Umwandlung. Ist dagegen die Umwandlungsgeschwindigkeit im Verhältniss zur Lösungsgeschwindigkeit sehr klein, so wird man bei Löslichkeitsversuchen zuerst in normaler Weise eine (scheinbar) gesättigte Lösung erhalten, und erst allmählich wird in dem Maasse, wie die Umwandlung in der Lösung fortschreitet, die Concentration sich bis zum endgültigen Gleichgewicht vergrössern. Ist endlich die Umwandlungsgeschwindigkeit von derselben Grössenordnung, aber kleiner als die Lösungsgeschwindigkeit, so findet eine continuirliche Concentrationszunahme bis zur Erreichung des Gleichgewichtes statt. Natürlich sind die letzteren beiden Fälle nur dem Grade nach verschieden.

<sup>1)</sup> Vergl. Kayser, Handbuch der Spectroskopie 3, S. 402 ff.

Wenn nun in einer violetten Chromisalzlösung thatsächlich eine langsamer als die Auflösung erfolgende Umwandlung des violetten Salzes in ein grünes Salz stattfindet — wobei es gleichgültig ist, ob eine oder mehrere grüne Verbindungen vorhanden sind, und welche Constitution sie haben —, so muss zunächst beim Rühren des violetten Chromisalzes mit Wasser Sättigung an violettem Salz eintreten. Durch die Umwandlung wird dann aber ein Theil des violetten Salzes fortgeschafft, sodass wieder Lösung — also Konzentrationszunahme an Chrom — stattfindet, und diese Vorgänge müssen sich wiederholen, bis in der Lösung zwischen der violetten und der grünen Form, die ja in manchen Fällen unbegrenzt löslich ist, Gleichgewicht vorhanden ist. Durch das Auftreten eines »Endwerthes« der Concentration wäre dann die Existenz eines Gleichgewichtes bewiesen, während man aus der Lösungsgeschwindigkeit — nach Auftreten der primären Sättigung in der normalen Zeitdauer — Schlüsse über die Umwandlungsgeschwindigkeit ziehen könnte.

Zur Prüfung dieser Folgerungen aus den obigen Annahmen wurde die Löslichkeit von Ammonium-Chrom-Alaun bestimmt, und zwar zunächst bei mittleren Temperaturen, weil bei niedrigen Temperaturen scheinbar die violetten Chromalaunlösungen dauernd haltbar sind.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurde der Ammonium-Chrom-Alaun in einem weiten Rohr im Thermostaten mit dem Meyerhoffer'schen Spiralrührer gerührt und der Lösung nach bestimmten Zeiten Proben zur Analyse entnommen. Zur Ermittlung der Concentration diente ein titrimetrisches Verfahren, bei dem das Chrom zuerst in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd in Chromat verwandelt wurde, worauf der Ueberschuss von Wasserstoffperoxyd mit Kaliumpermanganat und dieses selbst durch Erwärmen mit Cellulose (Papierfiltern) zerstört wurde. Schliesslich erfolgte in bestimmten Theilen der filtrirten Lösung nach dem Ansäuern die jodometrische Bestimmung des Chromates.

Die Ergebnisse von 6 Versuchsreihen bei 30° und 40° sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, deren Ueberschriften keiner näheren Erläuterung bedürfen. Die Zahlen sind in der dazu gehörigen Figur auf S. 3742 so dargestellt, dass den Abscissen die Rühdauer, den Ordinaten der Gehalt an  $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$  — wasserfreier Alaun auf 100 g Lösung — entspricht. Für die ersten hundert Stunden ist der Maassstab so gewählt, dass 1 Einheit = 0.5 mm = 1 Stunde ist; für die folgende Zeit wurde der Abscissenmaassstab um das Zehnfache verkleinert, um die Figur nicht unübersichtlich werden zu lassen.

Tabelle 1.  
Löslichkeit von Ammonium-Chrom-Alaun bei 30°.

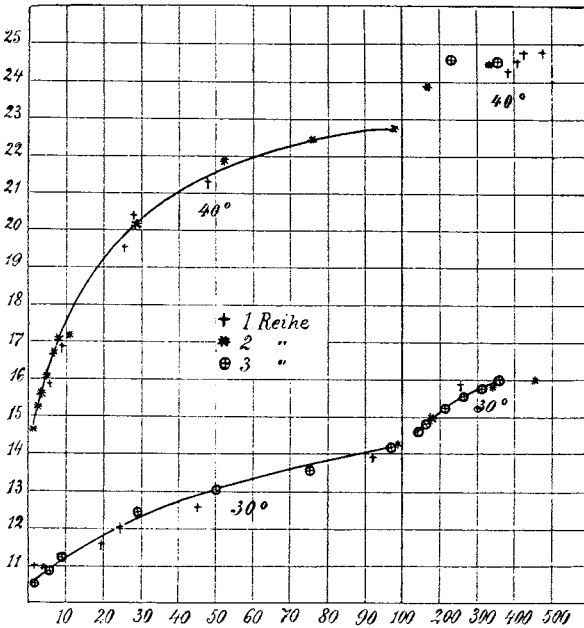
1. Reihe		2. Reihe		3. Reihe			
Rühr-dauer t		Rühr-dauer t	100 g Lösung enthalten		Rühr-dauer t		
Stdn.	Min.		(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g	(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g	(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g	(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g	
1	45	11.04	5	11.01	2	—	10.57
20	—	11.66	99	14.24	6	—	10.87
25	—	12.09	170	14.94	9	30	11.40
45	45	12.61	316	15.76	29	30	12.43
92	15	14.01	340	15.80	50	15	13.12
260	—	15.87	457	15.98	75	15	13.63
		Endwerth		Endwerth	98	15	14.18
					147	15	14.70
					169	30	14.90
					216	—	15.29
					266	15	15.58
					313	15	15.73
					362	45	16.03
					[815	30	17.58]

Tabelle 2.  
Löslichkeit von Ammonium-Chrom-Alaun bei 40°.

1. Reihe		2. Reihe		3. Reihe			
Rühr-dauer t		Rühr-dauer t	100 g Lösung enthalten		Rühr-dauer t	100 g Lösung enthalten	
Stdn.	Min.		(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g	(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g		(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g	(NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> in g
1	15	14.92	1	5	14.68		
2	15	15.20	2	—	15.07		
3	30	15.82	3	—	15.55		
4	45	15.91	4	—	15.93		
8	30	17.00	5	5	16.03		
25	15	19.63	6	—	16.78		
28	45	20.32	8	—	17.10		
48	—	21.44	10	35	17.25		
387	30	24.32	28	40	20.11		
409	45	24.63	52	—	21.92		
429	45	24.79	76	30	22.54		
478	—	24.77	98	—	22.78	242	24.73
		Endwerth	169	30	23.92	360	24.63
			337	—	24.51		Endwerth

Diese Zahlen zeigen zunächst, dass nach etwa 6—10 Stunden — der bei gewöhnlichen Salzen maximalen Sättigungsdauer — noch kein Gleichgewicht eingetreten ist; vielmehr nimmt die Concentration nach dieser Zeit noch ziemlich erheblich zu und erreicht erst viel später

einen Endwerth. Berücksichtigt man, dass die bei diesen langdauernden Versuchen nicht zu regulirende Rührgeschwindigkeit eine Rolle spielt, und dass Verdunstung der Lösung in den Apparaten nicht ganz ausgeschlossen war, so ist ein bemerkenswerther Anschluss der Werthe verschiedener Reihen an dieselbe Curve festzustellen, wie die Figur zeigt.



Diese lehrt auch, dass nach 300 Stunden bei 30° ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, indem alle Werthe zwischen 15.73 und 16.03 liegen, also praktisch constant sind<sup>1)</sup>. Bei 40° scheint das Gleichgewicht schon nach ca. 220 Stunden erreicht zu sein, denn alle späteren Werthe — mit einer Ausnahme — liegen zwischen 24.5 und 24.8 also durchaus innerhalb der durch die Analyse bedingten Fehlergrenzen.

Analoge Versuche, wie die geschilderten, wurden auch bei 0° an gestellt und zwar mit den folgenden Ergebnissen:

<sup>1)</sup> Der letzte in Tabelle 1, Reihe 3, verzeichnete Werth — 17.58 — wurde erhalten, als Reihe 3 nach 362 Stunden noch weitere 19 Tage unbeaufsichtigt fortgesetzt wurde. Der Werth scheint durch unbekannte Fehler ent stellt zu sein, weil in dem normalen Versuch 2 nach 300 Stunden praktisch bei 15.8 Con stanz eingetreten war.

Tabelle 3.  
Löslichkeit von Ammonium-Chrom-Alaun bei 0°.

Reihe 1.		Reihe 2.	
Rührdauer	100 g Lösung enthalten g (NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Rührdauer	100 g Lösung enthalten g (NH <sub>4</sub> )Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
2 Stdn. 30 Min.	3.82	4 Stdn. 20 Min.	3.85
20 » 30 »	3.68	23 » 30 »	3.76
45 » 30 »	3.73	115 » 30 »	3.81
—	—	214 » 15 »	3.78
Mittel 3.74		Mittel 3.80	

Selbst nach ziemlich langer Rührdauer ist also eine Zunahme der Löslichkeit bei 0° nicht zu bemerken, vielmehr bewegen sich die Zahlen um einen Mittelwerth, sodass nach den Löslichkeitsbestimmungen bei 0° eine Umwandlung nicht mehr stattzufinden scheint. Thatsächlich lässt sich aus dem elektrischen Leitvermögen (s. unten) jedoch noch eine geringe Aenderung der frischen violetten Lösung feststellen, die hier nicht zum Ausdruck kommt, weil das Gleichgewicht bereits sehr zu Gunsten der violetten Form verschoben ist und die Fehler der Löslichkeitsbestimmung überwiegen.

Die angeführten Versuche sprechen also durchaus für die oben angeführten Annahmen über die Umwandlung der Chromisalzlösungen; sie beweisen insbesondere das Auftreten von Gleichgewichten zwischen violetter und grüner Form des Chromalauns und damit die Umkehrbarkeit der bei niederer Temperatur langsam verlaufenden Umwandlung. Weiterhin geht daraus hervor, dass das Gleichgewicht sich mit zunehmender Temperatur zu gunsten der grünen Form verschiebt.

Angenähert kann man nämlich aus den Löslichkeitsversuchen bei 30° und 40° das Verhältniss der grünen und violetten Form in der Gleichgewichtslösung berechnen. Aus den Versuchen bei 0° ergibt sich, dass Sättigung der Lösung bereits nach etwa 2.5 Stunden eingetreten ist; nimmt man dieselbe Sättigungszeit für die höheren Temperaturen an, so würde — nach Interpolation aus den Curven — die an violetter Alaun allein gesättigte Lösung in 100 g bei 30° 10.6 g (NH<sub>4</sub>)Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, bei 40° 15.5 g (NH<sub>4</sub>)Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthalten. Die Differenzen dieser Werthe gegen die »Endwerthe« — 5.3 bei 30° und 9.3 bei 40° — müssen der in Lösung vorhandenen grünen Form entsprechen, und aus dem Verhältniss  $\frac{5.3}{15.9}$  und  $\frac{9.3}{24.7}$  ergibt sich dann der Procentgehalt an grünem Alaun in der Gleichgewichtslösung zu 33 pCt.

bei 30° und zu 37.5 pCt. bei 40°. Diese Rechnung ist jedoch aus verschiedenen Gründen nur eine orientirende Schätzung.

1. Ist die Annahme der Sättigungszeit eine ziemlich willkürliche; und da gerade in den ersten Stunden die Concentration sich erheblich ändert, so würden sich bei Annahme schnellerer oder langsamerer Sättigung andere Werthe ergeben, wie folgende Tabelle zeigt, in der t die angenommene Sättigungszeit in Stunden, A der nach dem angeführten Schema berechnete Gehalt an grünem Chromalaun in Procenten der gelösten Gesamtmenge ist:

30°		40°	
t	A	t	A
1	34	1	40.5
2.5	33	2.5	37.5
5	31.5	5	34.0
10	29.5	10	29.0

2. Es findet natürlich auch während der Auflösung Umwandlung statt, sodass der angenommene Sättigungswerth an violetterm Alaun zu hoch, der an grünem daher zu niedrig erscheint.

3. Da bei der Umwandlung nach Recoura's Untersuchungen freie Schwefelsäure entsteht und auch die grüne Form  $\text{SO}_4$ -Ionen liefert, so muss in Gegenwart des grünen Alauns die Löslichkeit des violetten verringert werden, sodass obige Berechnung wieder nur einen Minimalwerth für die grüne Form liefert. Im ganzen ergibt also die Rechnung eher zu niedere als zu hohe Werthe für den Gehalt der Gleichgewichtslösung an grünem Alaun.

Da hiernach eine einigermaassen zuverlässige Feststellung der Concentrationen der beiden Chromalaun-Formen noch nicht möglich ist, so musste auch auf den Versuch verzichtet werden, die Umwandlungsgeschwindigkeit zu berechnen; jedenfalls handelt es sich um eine zu einem Gleichgewicht führende Reaction, deren Kinetik auch rein rechnerisch nicht ganz einfach ist.

Nach dem geschilderten Verhalten sind die Lösungen von Ammonium-Chrom-Alaun den pseudo-binären Systemen zuzurechnen, deren ausführliche Theorie neuerdings von Bakhuis-Roozeboom und Aten<sup>1)</sup> entwickelt worden ist. Es handelt sich bei diesen um Systeme,

<sup>1)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. 53, 449 [1905]. — Als ich Hr. Bakhuis-Roozeboom nach dem Lesen dieser Arbeit gelegentlich die Bemerkung mittheilte, dass nach meiner Ansicht alle nicht complexen Chromsalzlösungen den pseudo-binären Systemen zuzurechnen seien, machte er mich freundlichst auf eine Untersuchung über die »Löslichkeit der isomeren Chromchloride«

die rein formal betrachtet aus 2 Componenten [im vorliegenden Falle  $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ ] bestehen, die aber das Verhalten ternärer Systeme zeigen, weil die beiden Componenten zur Bildung selbständiger Molekelarten (hier: grüner Chromalaun) Veranlassung geben, die sich mit den Componenten nur langsamer in das Gleichgewicht setzen, als das physikalische Gleichgewicht eintritt, und demnach wie ein dem 2-Componentensystem zugesetzter Fremdstoff wirken.

Das beobachtete Verhalten des Chromalauns bei der Auflösung und Sättigung, das, soweit ich sehe, bei anorganischen Stoffen bisher noch nicht bekannt war, könnte zu der Frage führen, wie für derartige Stoffe die »gesättigte Lösung« zu definieren sei, da ja die Sättigung an violetterm Alaun sehr bald eintritt und auch während der ganzen Umwandlungsperiode bestehen bleibt. Da aber über den Zustand des gelösten Stoffes bei der gewöhnlichen Definition der »gesättigten Lösung« keinerlei Annahmen gemacht werden, so scheint es mir am zweckmässigsten, auch hier ebenso zu verfahren, und demnach als »gesättigte Lösung« die »Gleichgewichtslösung« zu definieren, die ja auch allein unter allen Umständen mit Sicherheit herzustellen und zu erkennen ist, während alle nur an violetterm Alaun gesättigten Lösungen nur unter gewissen Bedingungen und auch dann nur vorübergehend zu erhalten sind. — Demnach dürften alle älteren Löslichkeitsbestimmungen an Chromsalzen nicht richtig sein.

Bei der nahen Verwandtschaft des Eisens mit dem Chrom lag es nahe, auch beim Eisensalaun nach analogen Löslichkeitserscheinungen zu suchen, besonders da ja auch die Eisenlösungen hydrolysiert sind.

Zwei Versuche bei  $30^\circ$  zeigten aber nichts dergleichen.

Rühdauer . . . . .	22	25.5	71	142.5	Stunden.
100 g Lösung					
enthalten g $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ .	37.33	37.41	37.70	37.45	»

Immerhin liegt noch die Möglichkeit vor, dass die Umwandlung in den ersten 20 Stunden stattfindet; dann aber wird sie nach diesem Verfahren kaum nachweisbar sein. Trotzdem möchte ich die Vermuthung aussprechen, dass auch bei den Ferrisalzen analoge Modificationen wie bei den Chromsalzen vorhanden sind. Dafür spricht die violette Farbe des Nitrates, der Alaune und eines natürlich vorkommen-

in den Amsterdamer Akademie-Berichten (Juni 1905) aufmerksam, die auf seine Veranlassung von diesem Gesichtspunkte aus durch Hrn. Olie jun. ausgeführt ist. Die Arbeit war mir entgangen, weil das Chemische Centralblatt jene Zeitschrift nicht referirt. Am Tage vor Absendung dieser Mittheilung ist die ausführliche Arbeit von Olie jun. in der Zeitschr. für anorgan. Chem. 51, 29 erschienen.



den Sulfates (Coquimbite)<sup>1)</sup>, also der Salze derjenigen Anionen, die auch beim Chrom in der violetten Form am stabilsten sind, während die übrigen Ferrisalze gelbe Farbe zeigen.

## 2. Gleichgewichte in Ammonium-Chrom-Alaun-Lösungen.

Da die Löslichkeitsbestimmungen nur sehr rohe Werthe für das Verhältniss von violettem und grünem Alaun in der Lösung lieferten, so versuchte ich auf anderem Wege hierüber Aufschluss zu erbalten. Eine directe analytische Trennungsmethode beider Formen ist zur Zeit nicht bekannt<sup>2)</sup>, deswegen musste eine physikalische Methode benutzt werden, und ich wählte die einfach ausführbare Messung des Leitvermögens. Bekannt ist, dass das Leitvermögen der grünen Lösungen sich von dem der violetten sehr wesentlich unterscheidet; es kann also der Gehalt einer Lösung bekannter Concentration an grünem Chromalaun aus dem Leitvermögen festgestellt werden, wenn das Leitvermögen der von grünem Salz freien violetten Lösung (rein violette Lösung) und der von violettem Salz freien grünen Lösung (rein grüne Lösung) gleicher Concentration bekannt sind, und wenn das Leitvermögen von Gemischen sich additiv aus denen der Componenten zusammensetzt. Zur Prüfung dieser Voraussetzung mussten alle Messungen bei 0° ausgeführt werden, weil bei höheren Temperaturen in den vom Gleichgewicht entfernten Lösungen die Messungen wegen der erhöhten Umwandlungsgeschwindigkeit unsicher werden. Ich verfuhr so, dass ich zuerst das Leitvermögen einer bei 0° bereiteten, rein violetten Chromalaunlösung möglichst schnell feststellte, dann dieselbe Lösung durch längeres Erhitzen auf 100° (im zugeschmolzenen Rohr) in die rein grüne Lösung überführte, möglichst schnell abkühlte und wieder die Leitfähigkeit bestimmte, jetzt aber in bestimmten kurzen Zeitintervallen, um wegen der Abkühlungszeit corrigiren zu können<sup>3)</sup>. Sodann wurden bestimmte Volumina der rein violetten und rein grünen Lösung gemischt und abermals das Leitvermögen möglichst schnell bestimmt.

In der That zeigte sich, dass das Leitvermögen der verdünnten Lösungsgemische sich ungefähr additiv aus den Constanten der Com-

<sup>1)</sup> Graham-Otto IV, 619.

<sup>2)</sup> Man könnte daran denken, die unvollkommene Fällbarkeit der Schwefelsäure in der modificirten Lösung für die Bestimmung des grünen Alaunes heranzuziehen, doch scheint mir der Weg unzuverlässig, weil beim Zusatz von Baryumchlorid Verschiebungen des Gleichgewichtes eintreten müssen.

<sup>3)</sup> Zwischen Herausnehmen der Lösung aus dem Wasserbade und der Messung vergingen meist 5 Minuten. Die Correctur ist nur bei der grünen Lösung erforderlich, weil bei 0° die violette Form sehr vorwiegt.

ponenten berechnen lässt, wie die folgenden Tabellen beweisen, in denen A violetten Chromalaun, B grünen Chromalaun, also 100 pCt. A eine rein violette, 100 pCt. B eine rein grüne Chromalaunlösung bedeutet, während unter a die an der Brücke abgelesenen Drahtlängen angegeben sind. Die absoluten Concentrationen der Lösungen sind fortgelassen, weil die zur Berechnung des Leitvermögens erforderlichen Capacitäten der benutzten Gefässe z. Th. nicht bestimmt wurden.

Zusammensetzung der Lösung	a gefunden	a additiv berechnet
100 pCt. A — 0 pCt. B	515.3	—
75 » A — 25 » B	551.6	546.5
50 » A — 50 » B	577.4	578
25 » A — 75 » B	612.5	610.2
0 » A — 100 » B	640.4	—
100 pCt. A — 0 pCt. B	245.3	—
50 » A — 50 » B	300	300.2
0 » A — 100 » B	356.0	—
100 pCt. A — 0 pCt. B	165.8	—
66.6 » A — 33.3 » B	192.5	193.2
0 » A — 100 » B	248	—
100 pCt. A — 0 pCt. B	101.6	—
50 » A — 50 » B	128.5	131.3
0 » A — 100 » B	162.0	—

Eine grössere Genauigkeit ist kaum zu erwarten, weil sich besonders das Leitvermögen der rein grünen Lösungen bei 0° sehr schnell ändert und somit dieser zur Berechnung des Leitvermögens der Gemische nothwendige Werth schon mit unvermeidlichen Fehlern behaftet ist, während andererseits auch das Leitvermögen der Gemische nicht sicher zu erhalten ist, da sie gleichfalls vom Gleichgewicht bei 0° stark abweichen.

Mit Hülfe dieser Methode wurde nun das Gleichgewicht einer bei 0° gesättigten Ammoniumchromalaunlösung bei 40° und 55° festgestellt.

Zu diesem Zwecke stellte ich durch Rühren bei 0° eine gesättigte Lösung her (3.80 g Alaun in 100 g Lösung) und bestimmte ihre Constanten, die in dem stark umrahmten Theil der obigen Tabelle wiedergegeben sind. Sodann wurden zwei Proben in zugeschmolzenen Röhren in Thermostaten von 40° und 55° eingesetzt und das Leitvermögen nach Abkühlen auf 0° von Zeit zu Zeit bestimmt.

Als das Leitvermögen sich mit der Zeit nicht mehr änderte, wurde der Versuch abgebrochen (nach ca. 20 Tagen). Es ergab sich als Endwerth

bei 40°:  $a = 298$ ,

» 50°:  $a = 312.8$ .

Daraus folgt mit Hilfe der obigen Daten, dass in einer Lösung, die 3.80 g Ammoniumchromalaun in 100 g enthält, im Gleichgewicht bei 40° 48 pCt. grüner Alaun, bei 55° 61 pCt. grüner Alaun enthalten sind. Aus den Löslichkeitsversuchen hatte sich oben für eine etwa 6—7 Mal so concentrirte Lösung ergeben, dass bei 40° im Gleichgewicht im Minimum von 30—40 pCt. grüner Alaun vorhanden sind.

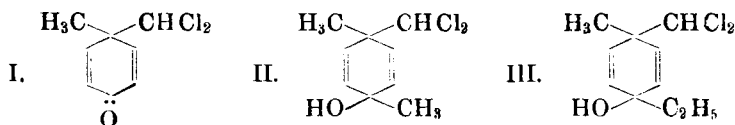
Weitere Versuche mit verdünnteren Lösungen gaben das unerwartete Resultat, dass zuerst der relative Gehalt an grünem Alaun mit der Verdünnung abnimmt, um dann wieder zu steigen. Ob dies durch unbekannte Fehler der Methode oder durch die Aufnahme von Alkali aus dem Glase<sup>1)</sup> bedingt ist, oder ob der Befund trotz seiner Unwahrscheinlichkeit richtig ist, vermag ich zur Zeit nicht zu entscheiden. Da überdies eine Untersuchung concentrirterer Lösungen von Chromalaun wegen seiner geringen Löslichkeit bei 0° nicht möglich ist, so soll die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Concentration an Chromisulfatlösungen weiter verfolgt werden.

Berlin N. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium. 23. October 1906.

### 598. K. Auwers: Weiteres über gechlorte Alkohole der Dihydrobenzol-Reihe und ihre Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Wie früher<sup>2)</sup> mitgetheilt worden ist, gehen die aus dem Keton I nach der Grignard'schen Methode erhältlichen Alkohole II und III



leicht unter Abspaltung von Wasser in labile Verbindungen über, die sich ihrerseits in isomere, stabile, aromatische Chloride umlagern.

Ganz anders liegen, wie neuere Versuche erkennen lassen, die Verhältnisse in der *o*-Reihe. Zwar entstehen auch aus dem Keton IV durch Einwirkung von Magnesiumjod-Methyl oder -Aethyl und Zer-

<sup>1)</sup> Es wurde mit Röhren aus gewöhnlichem Glase gearbeitet, in denen auch die Leitfähigkeit einer Chlorkalium-Lösung sich mit der Zeit etwas änderte. Natürlich müsste dieser Fehler sich bei den verdünntesten Lösungen am stärksten bemerklich machen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1861, 3902 [1903]; 38, 1697 [1905].