

## Aluminiumsulfate.

Von C. Hlawatsch (Wien).

Zwei Eigenschaften sind es, die die Aluminiumsalze und namentlich die Sulfate des Aluminiums kennzeichnen, nämlich die Leichtigkeit einer Hydrolyse in wässriger Lösung und die Bildung von Doppelsalzen, wahrscheinlich beides in Zusammenhang mit dem schwachen elektropositiven Charakter des Aluminiums, wozu noch der verhältnismäßig schwache elektronegative der Schwefelsäure kommt.

Wir treffen daher in der Natur nur ein einziges neutrales, einfaches Sulfat neben mehreren, wenig gut charakterisierten, basischen Salzen an, deren Zusammensetzung und Kristallform meist nicht genau bekannt ist; dann zahlreiche Doppelsalze mit Metallen der Kaligruppe und des Magnesiums mit ihren Isomorphen (K, Rb,  $\text{NH}_4$ , Cs, Tl) bzw. (Mg, Zn, Fe, Mn, als Beimengung auch Cu, Ni und Co), die Na-Salze stehen gewissermaßen zwischen beiden. Da die meisten Verbindungen kristallwasserhaltig sind und dasselbe an trockener Luft leicht verlieren, so treten sie oft nur als pulverförmige Massen auf und ihre Identität mit bekannten, chemischen Produkten ist manchmal mehr eine Annahme, als durch Analyse bewiesen.

Der folgende, allgemeine Teil befaßt sich zunächst nur mit den chemischen Eigenschaften der einfachen Aluminiumsulfate in wässriger Lösung und betrifft

die Doppelsalze nur insofern, als die Reaktionen derselben sich nur auf das Al-Salz beziehen, während an anderer Stelle die Eigenschaften der Alaungruppe zusammengefaßt werden sollen. Die Salze mit Fe und Cu werden in den betreffenden Abteilungen von anderen Autoren behandelt.

### A. Allgemeines.

a) **Hydrolyse.** Sowohl neutrales Al-Sulfat als Alaun reagieren in wässriger Lösung auf Lackmustinktur sowie auf ähnliche Farbstoffindikatoren sauer.<sup>1)</sup> Sie besitzen ferner die Eigenschaft, Lösungen von rechtsdrehendem Zucker zu invertieren; bei starker Verdünnung, namentlich beim Kochen, bildet sich ein Niederschlag; ferner zersetzen diese Lösungen solche von Salzen schwacher Säuren, auch wenn sie neutral reagieren, wie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Jodate und dgl., mit Zn usw. entwickeln sie H.

Dabei entstehen entweder basische Sulfate oder reines Al-Hydroxyd. Fügt man zu einer Lösung eines Al-Sulfates ein Alkali, etwa  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so entsteht ein Niederschlag, der sich zunächst beim Umrühren wieder löst; diese Löslichkeit ist abhängig von der Konzentration und der Temperatur und zwar löst eine konzentriertere Lösung leichter als eine verdünnte, in der Kälte mehr als in der Wärme.<sup>2)</sup>

So findet L. Kayser<sup>3)</sup> bei K-Alaun:

mol/l $\text{Al}_2\text{O}_3$	mol/l $\text{K}_2\text{SO}_4$	Zusatz		$p_{\text{H}}$	Abscheidung nach	
		$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$		60'	120'
0,05	0,05	0,01	—	2,46	—	feine Trübung
0,02	0,02	0,01	—	2,40	—	minimale Trübung
0,01	0,01	0,01	—	2,34	—	—
0,005	0,005	0,01	—	2,28	—	—
0,02	0,02	—	—	3,50	feine Trübung	schwache Trübung
0,02	0,02	—	0,02	3,00	starke Trübung	sehr starke Trübung
0,02	0,02	—	0,1	2,90	sehr starke Trübung	Bodensatz
0,01	0,01	0,01	—	2,34	—	—
0,01	0,01	0,01	0,05	2,45	schwache Trübung	starke Trübung
0,01	0,01	0,03	0,05	2,01	minimale Trübung	schwache Trübung
0,01	0,01	0,05	0,05	1,71	—	—

Es genügt also bei einem Verhältnis von  $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$  eine Wasserstoffkonzentration von 2,34, um eine Abscheidung zu verhindern. Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verhindert  $p_{\text{H}}$  (?!), bewirkt aber eine Vermehrung der Abscheidung. Wenn  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{SO}_4 = 1:6$ , so muß  $p_{\text{H}}$  bei 1,7 liegen, wenn alles Al in Lösung bleiben soll;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zeigen eine solche Wirkung nicht. Diese Ergebnisse finden ihre Anwendung bei der Trennung von Al und Ti mittels Hydrolyse.

<sup>1)</sup> Auf Methylorange nicht. B. S. Proctor, New Remedies 11, 338; Z. f. anal. Chem. 24, 237 (1885).

<sup>2)</sup> S. U. Pickering, Ch. N. 45, 121 (1882).

<sup>3)</sup> L. Kayser, Z. anorg. u. allg. Chem. 138, 56 (1924).

Der Hydrolysequotient wurde von H. Ley,<sup>1)</sup> L. Kahlenberg, D. J. Davis und R. E. Fowler,<sup>2)</sup> L. Bruner<sup>3)</sup> und C. Kullgren<sup>4)</sup> mittels Inversion bestimmt. Nach ersterem wird bei gewöhnlicher Temperatur an einer 7%igen Saccharoselösung keine Änderung der Polarisationssebene bewirkt, wohl aber eine solche der Leitfähigkeit; ist  $\mu$  die Leitfähigkeit bei Gegenwart von Zucker,  $\mu'$  ohne diesen,  $V$  die Verdünnung, so ist bei:

$V$	$\mu$	$\mu'$	$\mu/\mu'$
32	108,6	127,3	0,853
128	113,9	133,6	0,852

was H. Ley auf eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit zurückführt. Eine 15%ige Saccharoselösung mit 10 ccm der entsprechenden sauren Lösung wurden im Thermostaten auf 100° erhitzt und dann auf 17 $\frac{1}{2}$ ° abgekühlt und die Rechtsdrehung gemessen.

Ist  $\alpha_0$  die anfängliche,  $\alpha_0'$  die entsprechende Linksdrehung,  $\alpha$  die Rechtsdrehung nach dem Versuch,  $t$  die Zeit der Erwärmung,  $k$  die Inversionskonstante, so ist:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$$

bei einer Verdünnung 128 war:  $\alpha_0 = 12,64$ ,  $\alpha_0 + \alpha_0' = 16,93$ .

$t$	$\alpha + \alpha_0'$	$k$
20'	8,95	0,0138
30	6,13	0,0147
40	4,57	0,0142
20	9,87	0,0114
40	6,27	0,0118

$k$  ist kleiner als bei  $\text{AlCl}_3$ ; für  $V$  256:  $\alpha_0 = 12,47^\circ$ ,  $\alpha_0 + \alpha_0' = 16,71^\circ$ .

Ist nun nach demselben Autor  $p$  gleich der Zahl der hydrolytisch abgespaltenen Säure in Prozent,  $V$  die Verdünnung (Anzahl der Liter, in denen 1 Mol g-Äqu. des Salzes gelöst ist), 17,92 der Wert  $k_V$  für verdünnte HCl, so ist:

$$p = \frac{k 100 V}{17,92}$$

Bei der Verdünnung 128 wird  $k = 0,0157$ ,  $p = 11,2$ ,  
256 „  $k = 0,0122$ ,  $p = 17,4$ .

L. Kahlenberg, D. J. Davis und R. E. Fowler fanden bei einer Temperatur von 55,5° bei einer 0,5 normalen Lösung  $h = 0,52$ , bei  $v/12 = 1,56$ . Sie bestimmten genauer die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse für eine Lösung von  $\frac{1}{2}$  g-mol Rohrzucker und  $\frac{1}{12}$  g-mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $t$  ist die Zeit,  $\alpha$  der Drehwinkel.

<sup>1)</sup> H. Ley, Z. f. phys. Chem. **30**, 208—221 (1899); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2194 (1897).

<sup>2)</sup> L. Kahlenberg, D. J. Davis u. R. E. Fowler, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 19 (1899).

<sup>3)</sup> L. Bruner, Z. f. phys. Chem. **32**, 134 (1900).

<sup>4)</sup> C. Kullgren, ebenda **85**, 473 (1913).

$t$ in Std.	$\alpha$	$\alpha - \alpha_t$	$C$	$C$ Mittel
0	22,54	—	—	0,03036
3,5	16,39	6,15	0,02884	
6	12,32	10,22	0,03058	
10	7,26	15,28	0,03244	
21	-0,26	22,80	0,03028	
24	-1,64	24,18	0,03055	
37	-4,82	27,36	0,03001	
55	-6,44	29,98	0,02980	
$\infty$	-7,12	29,66	—	

$C$  wurde nach der Formel

$$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$$

berechnet, wobei  $A$  die Menge Rohrzucker zu Beginn,  $x$  die invertierte ist.

L. Bruner fand für die Temperatur von  $40^\circ$ :

$V$	12	20	40
$h$	1,3	1,4	1,7%

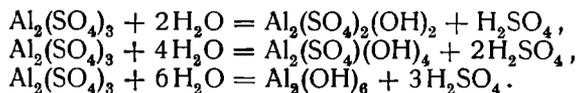
C. Kullgren bestimmte auf gleiche Weise die Inversion bei 100 und  $85\frac{1}{2}^\circ$ , die Inversionskonstanten sind nach obiger Formel auf den Beginn korrigiert.

Temp. in $^\circ\text{C}$	$V$	$K_{\text{korr.}}$ mit $10^5$ multipl.	Hydrol.-%
85,5	64	498	8,39
100	16	5115	5,115
"	64	2410	9,64
"	256	1448	23,17
"	1024	753,5	48,22

$$\frac{h \text{ (für } 100^\circ\text{)}}{h \text{ (für } 85,5^\circ\text{)}} = 1,15.$$

C. Kullgren nimmt für die Al-Salze eine Hydrolyse an, bei der 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kommen.

H. G. Denham<sup>1)</sup> bestimmte die Dissoziation mittels elektrolytischer Leitfähigkeit und nimmt ebenfalls eine mehrstufige Hydrolyse nach folgenden Reaktionen an:



Ist  $x$  die Verdünnung des hydrolysierten Teiles,  $v$  die des gesamten Salzes,  $K_w$  die Dissoziation  $\text{H}\cdot\text{HO}$ ,  $K_b$ , die des Salzes  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 + (\text{SO}_4)$  usw., so gilt im ersten Falle die Formel:

$$\frac{x^3}{(1-x)v^2} = \frac{K_w^2}{4K_b} = K_1,$$

<sup>1)</sup> H. G. Denham, Journ. chem. Soc. **93**, 41 (1908).

im zweiten:

$$\frac{x^5}{(1-x)v^4} = \frac{K^4}{256 K_{b_2}} = K_2,$$

im dritten:

$$\frac{x^4}{(1-x)v^3} = \frac{K_w}{216 K_{b_2}} = K_3.$$

Aus den Messungen ergibt sich  $100x = 0,52$ .

In folgender Tabelle ist  $v$  die molare Verdünnung, EMF die elektromotorische Kraft des verwendeten Elements,  $II'$  das absolute Potential der Wasserstoffelektrode,  $H$  die Wasserstoffkonzentration, die Temperatur ist  $25^\circ$ .

$v$	EMF	$II'$	$H \cdot 10^3$	$100x$	$K_1 \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$
4	0,4354	0,1246	0,261	0,522	0,88	0,68
8	0,4439	0,1161	0,187	0,748	0,66	0,71
16	0,4505	0,1095	0,145	1,160	0,62	0,85
32	0,4541	0,1059	0,126	2,016	0,82	1,30
64	0,4585	0,1016	0,106	3,492	0,98	1,86
256	0,4672	0,0928	0,075	9,600	1,48	4,00

$K$  ist berechnet nach der Formel:

$$\frac{x^3}{(1-x)v} = \frac{K_w}{2 K_{b_1}}$$

Al hat danach einen zur Stellung in der elektrochemischen Reihe enorm hohen Hydrolyseungskoeffizienten.

G. Powarnin<sup>1)</sup> findet, daß Al-Sulfat schwächer hydrolysiert wird als Cr-Sulfat; freie  $(SO_4)''$ -Ionen, Alkalien und Formalin drängen die Hydrolyse zurück, Saccharose nicht, Cl schwächer als  $SO_4$ .

Nach Carrara und Vespignani<sup>2)</sup> ist  $h$  aus der Katalyse von Methylacetat berechnet für  $V = 5$  Liter  $2,6\%$ .

Aus dem Leitvermögen bei  $25^\circ$ .

$V$	11	22	34
$h$	3,5	3,9	5,5%

A. Reynoso<sup>3)</sup> beobachtete die Ätherifizierung von Alkohol bei  $200^\circ$  durch  $KAl$ -,  $NH_4Al$ -,  $KFe$ -, und  $KCr$ -Alaun.

R. Kremann und K. Hüttinger<sup>4)</sup> fanden bei der Spaltung von Amylacetat durch das Al-Sulfat eine Reaktionsgeschwindigkeit von 0,0026 bei basischem, 0,0022 bei reinem Sulfat bei  $40^\circ$ , daraus berechnen sie den Dissoziationsgrad  $\mu = 0,959$ , die Wasserstoffionenkonzentration zu 0,0037 bei basischem, 0,0031 bei reinem Sulfat. Die basische Lösung wurde durch Sättigung einer neutralen Lösung mit  $Al(OH)_3$  erhalten.

Die Zersetzung von Seifen bzw. die Umkehr aus dem öligen in die wässrige Phase wurde von S. S. Bhatnagar<sup>5)</sup> untersucht; um  $n$ -Millimol in

<sup>1)</sup> G. Powarnin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1033; Chem. ZB. 1910, I, 240.

<sup>2)</sup> Carrara u. Vespignani, Gazz. chim. It. [II] **30**, 50 (1896).

<sup>3)</sup> A. Reynoso, Journ. prakt. Chem. **69**, 56 (1856).

<sup>4)</sup> R. Kremann und K. Hüttinger, J. geol. R.A. Wien **58**, 637 flg. (1908).

<sup>5)</sup> S. S. Bhatnagar, Journ. chem. Soc. **109**, 61 (1921).

je 10 ccm H<sub>2</sub>O-Lösung des betreffenden fettsauren Salzes in die wäßrige Phase überzuführen, waren *m*-Millimol Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> erforderlich.

Na-Oleat		K-Stearat		Li-Stearat		Na-Linarat	
<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>
0,080	0,014	0,086	0,018	0,09	0,015	0,083	0,028
0,101	0,017	0,10	0,026	0,12	0,021	0,112	0,038
0,150	0,025	0,15	0,027	0,16	0,028	0,125	0,042
0,162	0,027	0,25	0,048	0,20	0,03	0,18	0,061
0,210	0,036	0,30	0,056				

An Li-Stearat wurde noch folgende Beobachtung gemacht. Von 0,12 Millimol Li-Stearat waren in der

Paraffinphase	Wässrige Phase	Al-Sulfat beim Inversionspunkt
2	18	0,030
5	15	0,028
8	12	0,024
10	10	0,021
11	9	0,018
13	7	0,012
15	5	0,010

Eine Emulsion von 0,101 Mol Na-Oleat in 20 ccm und auf *V* verdünnt, benötigten Al-Sulfat bei der Inversionsphase:

<i>V</i>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$
Al-Sulfat	0,014	0,025	0,040	0,057

Salze dreibasischer Metalle zeigten einen stärkeren Effekt als die zweibasischer, die zur Phasenumkehr nötige Menge Al-Sulfat wächst mit dem Volumen der wässrigen Phase.

Katalytische Wirkungen beobachteten ferner J. B. Senderens<sup>1)</sup> bei der Reaktion von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Alkohol, die bei Gegenwart von Al-Sulfat bei niedriger Temperatur verläuft, als ohne dasselbe, und P. Rohland<sup>2)</sup> als Beschleunigung der Hydratation von CaO, CaSO<sub>4</sub> und Portlandzement.

Die Hydrolyse einer wässrigen Lösung verfolgte direkt A. Naumann.<sup>3)</sup> Er kochte eine bei 12° gesättigte Alaunlösung durch 7 Tage, filtrierte; einen Teil des Filtrates kochte er noch 1 Monat nach dem Filtrieren, einen zweiten verdünnte er und kochte ihn dann. Der Verlauf der Zersetzung wurde durch Titrieren mit KOH bis zum Wiederauflösen des Niederschlags verfolgt. In der Tabelle ist *a* die Menge des verbrauchten Alkalis für eine Lösung von 50 g Alaun in 2 Liter Wasser bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags, *b* bis zum Wiederauflösen desselben, *c* die Menge des gebildeten Niederschlags in Gramm, *t* die Zeit des Kochens in Stunden.

<sup>1)</sup> J. B. Senderens, C. R. **151**, 392 (1910).

<sup>2)</sup> P. Rohland, Z. anorg. Chem. **31**, 438 (1902).

<sup>3)</sup> A. Naumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1630 (1875).

Nach 7 Tagen waren in der Lösung statt 6 Äquiv.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur mehr 4,62, nach dem ersten Versuch nach 1 Monat nur mehr 4,58, nach dem zweiten 4,41.

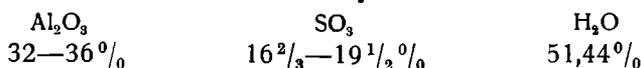
$t$	$a$	$b$	$c$
0	0,1	4,4	0
18	0,49	3,97	2,53
24	0,45	3,90	2,54
30	0,6	3,75	3,86
72	0,9	3,65	3,82
144	0,9	3,40	5,66

Nach C. Jurisch<sup>1)</sup> kann aber neutrales Sulfat beliebig verdünnt werden; wenn 366 g im Liter gelöst sind, kann  $\frac{2}{3}$ , wenn nur 36,6 g nur  $\frac{1}{3}$  der Säure mit NaOH abgesättigt werden.

Durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde die Bildung eines Niederschlages verringert, aber erst durch 150 ccm n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ganz aufgehoben. Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vermehrte die Zersetzung (vgl. die Versuche von L. Kayser auf S. 327).

Aus den Versuchen von H. G. Denham usw. geht hervor, daß die Hydrolyse stufenweise erfolgt und es ist daher erklärlich, daß mit Alkalien oder Salzen sehr schwacher Säuren, wie Kohlensäure, Fällungen wechselnder Zusammensetzung erhalten werden. So hat nach J. J. Berzelius' Lehrbuch der Chemie der mit  $\text{NH}_3$  erhaltene Niederschlag die Zusammensetzung  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ . A. Maus<sup>2)</sup> erhielt  $\frac{2}{3}$  schwefelsaure Tonerde, wenn er konzentrierte, heiße Al-Sulfatlösung des neutralen Salzes mit  $\frac{1}{3}$  schwefelsaurer Tonerde digerierte, heiß filtrierte und bei gelinder Wärme eintrocknen ließ; konzentrierte Sulfatlösung, mit  $\text{CaCO}_3$  digeriert, gibt eine Lösung, die beim Erhitzen oder Verdünnen getrübt wird.

H. Bley<sup>3)</sup> erhielt durch Fällen mit ungenügenden Mengen Alkali sauer reagierende Niederschläge; setzte er kaustisches Ammon zu einer kalten Al-Sulfatlösung in ungenügender Menge, so bekam er Niederschläge der Zusammensetzung:



Alle die Niederschläge aber, die H. Bley mit kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien teils in der Kälte, teils in der Siedehitze erhielt, werden von ihm selbst als Gemenge bezeichnet, aus der Beschreibung ist nicht ersichtlich, ob es sich um kristallisierte Substanz handelt oder um die Adsorption durch das gefällte, kolloidale Tonerdehydrat.

J. Löwe<sup>4)</sup> erhielt durch Einwirkung von Zink, das er auf ein Platinblech legte, unter Wasserstoffentwicklung aus einer Alaunlösung einen feinkristallinen Niederschlag von der Zusammensetzung  $49,214 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $23,769 \text{ SO}_3$ ,  $26,594 \text{ H}_2\text{O}$ , was ungefähr  $5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{OH}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  entspricht (ber.:  $49,175 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $23,19 \text{ SO}_3$ ,  $26,907 \text{ H}_2\text{O}$ ). Kocht man die Alaunlösung einige Zeit mit metallischem Zink, so entsteht ein Niederschlag, der in verdünnter HCl unlöslich, in starker auch in der Wärme nicht vollständig löslich

<sup>1)</sup> C. Jurisch, Fabrik d. Al-Sulfates, Pap.-Ztg. 16, 2326 (1891).

<sup>2)</sup> A. Maus, Pogg. Ann. 11, 80 (1827).

<sup>3)</sup> H. Bley, Journ. prakt. Chem. 39, 1 (1846).

<sup>4)</sup> J. Löwe, Journ. prakt. Chem. 79, 429 (1860).

ist und einen Gehalt an Zink aufweist. Der reine Niederschlag, schwach gegläht, ist ebenfalls in starken, kochenden Säuren unlöslich.

H. Debray<sup>1)</sup> erhielt auf ähnliche Weise mit Zink und Platin in der Kälte eine Gallerte [auch Gmelin-Friedheim<sup>2)</sup> einen körnigen Niederschlag von 46,3—46,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,7—21,3 SO<sub>3</sub>, 33,0—32,2 H<sub>2</sub>O], hingegen eine kristallinische Verbindung durch Eintragen von CaCO<sub>3</sub> in eine überschüssige Alaunlösung; der erstere Niederschlag besaß die Zusammensetzung unter I, der letztere die unter II angeführte:

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
I	32,3	18,5	49,2
II	30,9	18,0	51,1

Diese Niederschläge waren wahrscheinlich nicht homogen.

C. F. Rammelsberg<sup>3)</sup> erhielt eine angeblich kristallinische Verbindung durch jahrelanges Stehenlassen einer gesättigten Lösung von Al(OH)<sub>3</sub> in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die in 30,8 Teilen kochenden und in 144 Teilen Wassers mittlerer Temperatur löslich war; die Analyse hatte ergeben Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26,666, SO<sub>3</sub> 27,469, H<sub>2</sub>O 45,865%, woraus er die Formel:



ableitet.

R. Phillips<sup>4)</sup> bekam auf gleiche Weise ein nicht kristallisiertes Produkt; die Lösung hatte nach mehrmaliger Ausscheidung die Dichte 1,12; in der Lösung wie im Niederschlag verhielten sich die Gewichte von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SO<sub>3</sub> wie 1:1 (5,37 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5,27 SO<sub>3</sub> in Lösung, 40,92 bzw. 40,0 im Niederschlag), was einem Verhältnis 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2SO<sub>3</sub> entspricht. Bei Verdünnung mit H<sub>2</sub>O schied sich ein Niederschlag aus, beim Kochen wurde die Lösung dick, der entstandene Niederschlag löste sich aber in der Kälte wieder. Fällt man Alaun mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so bleibt auch nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der SO<sub>4</sub>-Reaktion noch ein Gehalt von 7,36% SO<sub>3</sub> im Niederschlag. Die oben erwähnte, basische Lösung scheidet ein basisches Salz nur aus, solange kein Al-Hydrat zugegen ist.

K. J. Bayer<sup>5)</sup> erhält ein auch in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wenig oder unlösliches Produkt, wenn er das aus dem Aluminat mit CO<sub>2</sub> gefällte Hydroxyd in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löste und dann mit einem Überschusse von Al(OH)<sub>3</sub> kochte. Die Zusammensetzung soll sein: 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O. Gmelin-Friedheim<sup>6)</sup> gibt an, daß eine Lösung von Alaun oder Al-Sulfat mit Alkalicarbonat versetzt, solange der sich bildende Niederschlag wieder löst und dann zum Kochen erhitzt, die Zusammensetzung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O besitzt, ebenso, wenn man 5 Mol KOH auf 80 g Alaun, in 1½ Liter Wasser gelöst, zusetzt und den Niederschlag 24 Stunden in der Lösung stehen läßt. Der Niederschlag hat in ersterem Falle: 48,91 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19,82 SO<sub>3</sub>, in letzterem 49,95 bis 48,89 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18,75—20,45 SO<sub>3</sub>.

Fällt man die Lösung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so bleibt sie so lange klar, bis  $\frac{3}{5}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 1 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> kommen; bei  $\frac{3}{2}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällt etwa die Hälfte, erst bei  $\frac{12}{5}$  die Gesamtmenge des Al.

<sup>1)</sup> H. Debray, Bull. soc. chim. [2. Ser.] 7, 10—31 (1867).

<sup>2)</sup> Gmelin-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl., II, 2, S. 611.

<sup>3)</sup> C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 43, 583 (1838).

<sup>4)</sup> R. Phillips, Ann. Phil. 4, 280 (1822).

<sup>5)</sup> K. J. Bayer, Chem.-Ztg. 11, 38.

<sup>6)</sup> Gmelin-Friedheim, Hdb. anorg. Chem. 7. Aufl., II, 2, S. 657.

Nach J. Thomsen<sup>1)</sup> beginnt eine konstante Fällung erst, wenn 1 Mol Alaun mit  $\frac{3}{2}$  Mol Natron versetzt wird, die Lösung reagiert dann noch sauer, erst bei 5 Mol Na-Hydrat neutral, bei  $5\frac{1}{2}$  alkalisch.

Nach A. u. L. Lumière und A. Seyewetz<sup>2)</sup> muß zu 100 g Alaun eine der Menge von 5,134 g  $H_2SO_4$  entsprechende Menge  $Na_2CO_3$  zugesetzt werden, um einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen.

R. Kremann und K. Hüttinger<sup>3)</sup> erhielten eine Substanz der Zusammensetzung:  $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + 12H_2O$ , wenn sie dilut verteiltes  $Al(OH)_3$  in Al-Sulfatlösung eintrugen; die Löslichkeit nimmt anfangs mit sinkender Konzentration des Sulfates zu und erreicht bei  $60^\circ$  ein Maximum bei einem Gehalt von  $38\%$   $Al_2(SO_4)_3$ , bei  $20^\circ$  bei einem solchen von  $32\%$ , bei  $40^\circ$  bei  $28\%$  (ob hier nicht eine Verwechslung der Temperatur vorliegt?); der Bodenkörper ist  $(Al_2SO_4)_3 + 16H_2O$ , dann sinkt die Löslichkeit bis zu einem Gehalt von  $7,5\%$  Al-Sulfat bei  $60^\circ$  und  $8,5\%$  bei  $20^\circ$ , der Bodenkörper ist hier  $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + 12H_2O$ ; von diesem Punkte ab nimmt die Löslichkeit rascher ab, wahrscheinlich durch Bildung eines basischen Sulfates (siehe Fig. 82).

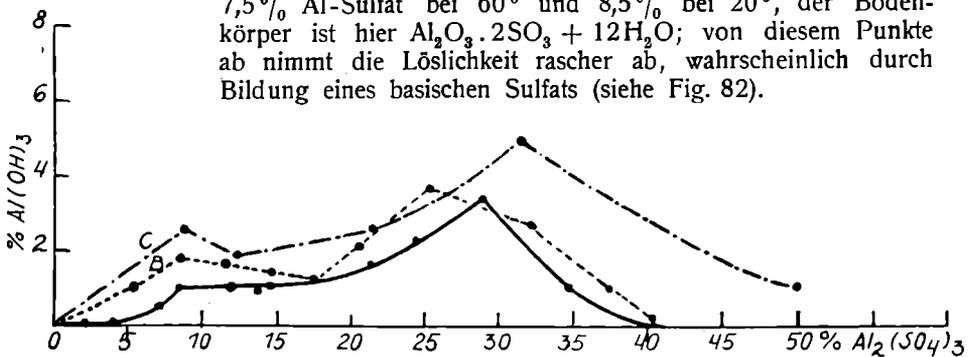


Fig. 82.

Die Figur ist nach den Tabellen gezeichnet und mit der Originalfigur nicht identisch.

Nach O. Schmatolla<sup>4)</sup> fällt  $CaCO_3$  aus Sulfatlösung in der Kälte  $Al_2O_3 \cdot SO_3$ ; ein Ammonsalz mit wenig  $NH_3:Al_2O_3 \cdot \frac{1}{12}SO_3$ , Ätzalkali in der Siedehitze  $Al_2O_3 \cdot \frac{1}{24}SO_3$ ,  $NH_3$  in großem Überschuß in stark verdünnter Sulfatlösung mit etwas Ammonsalz  $Al_2O_3 \cdot \frac{1}{46}SO_3$ . Alle diese Niederschläge können durch Nachwaschen mit reiner  $NH_3$ -Lösung vom  $SO_3$  befreit werden. n-KOH-Lösung fällt bis zur intensiven Färbung von Phenolphthalein  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{7}$   $SO_3$  auf  $1Al_2O_3$ . Löst man den mit wenig  $NH_3$  erhaltenen Niederschlag in wenig Essigsäure, so kann die Schwefelsäure mit Ca-Acetat erst nach Zusatz weiterer  $H_2SO_4$ , dann aber zur Gänze gefällt werden.

F. S. Williamson<sup>5)</sup> findet, daß 1 Mol Alaun mit 2—4 Mol KOH einen Niederschlag konstanter Zusammensetzung:  $(Al_2(SO_4)_3Al_2O_3)_4 \cdot 15H_2O$  gibt, der über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur weniger als  $10\%$ , bei  $150^\circ$  aber alles Wasser abgibt, bei niedriger Temperatur aber  $\frac{1}{3}$  des Wassers wieder aufnimmt.

E. Grobet<sup>6)</sup> erhielt aus verdünnter Lösung durch Zusatz von NaOH

<sup>1)</sup> J. Thomsen, Pogg. Ann. **134**, 498 (1871).

<sup>2)</sup> Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. **27**, 1074 (1902).

<sup>3)</sup> R. Kremann u. K. Hüttinger, J. geol. R.A. Wien **58**, 637 flg. (1908).

<sup>4)</sup> O. Schmatolla, Z. f. angew. Chem. 1903, 202.

<sup>5)</sup> F. S. Williamson, Journ. of phys. Chem. **27**, 284; Chem. ZB. 1923, III, 1596.

<sup>6)</sup> E. Grobet, Journ. d. chim. phys. **19**, 331 (1921).

folgende Verbindungen:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{ONa})_3 + 1 \text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , durch Fällung aus konzentrierter Lösung hingegen das basische Salz:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{Al}(\text{OH})_3$  neben den ersterwähnten.

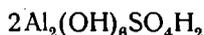
In der Mehrzahl der obigen Untersuchungen wurde für die bei der Fällung mit Alkalien erhaltenen Produkte eine bestimmte Zusammensetzung angenommen; in den wenigsten Fällen war aber dasselbe kristallinisch, geschweige denn kristallisiert. Es ist darum sehr fraglich, wie weit hier wirkliche Verbindungen oder Gemenge vorliegen. Darum erklärt auch S. U. Pickering<sup>1)</sup> die von den früheren Autoren angeführten nicht für bestimmte Verbindungen. S. U. Pickering verwendete zu seinen Versuchen eine Lösung mit einem Gehalt von 16,614 %  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,1955 \text{ g pro ccm}$ . Die Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gibt bei den niedrigsten Beträgen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Zusammensetzung zwischen  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$  und  $5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ , bei mehr als 4 Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 1 Al-Sulfat ist im trocknen Niederschlag 100 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  zur Ausgangslösung nimmt anfangs die Basizität zu, später ab und nähert sich einem konstanten Gehalt von 67 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Niederschlag, der aber keinem rationalen Verhältnis entspricht. Bei einem Überschuß von Alkali steigt die Basizität wieder. Läßt man eine 9 % ige Sulfatlösung mit Ammon einige Minuten stehen, so nimmt die Basizität mit wachsendem  $\text{NH}_3$  zu, bei sofortigem Filtrieren ist aber das Verhältnis gerade umgekehrt. Durch Lösen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in kochender Sulfatlösung solange sich etwas löste, bekam er immer ein Produkt von  $33\frac{1}{2}$ — $34,8$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , geglühtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  löst sich etwas schwerer; basisches Sulfat leichter; es gibt dann eine Lösung mit 52,984 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die beim Abkühlen nicht geseht, aber, mit kaltem Wasser verdünnt, trüb wird. Je konzentrierter die Lösung ist, desto mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nimmt sie auf. Werden zu einer Lösung von 49 %  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kleine Mengen  $\text{NH}_3$  zugesetzt und dieselbe dann 3 Tage stehen gelassen, so setzt sich nach dem Abfiltrieren nach weiteren 4—5 Tagen ein Niederschlag mit  $67\frac{3}{4}$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ab. Kalte Al-Sulfatlösung verhält sich, was Aufnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anbelangt, ähnlich, aber im günstigsten Falle dauert die vollständige Sättigung über 2 Monate. Eine Lösung, die auf 1 ccm 0,5 g bas. Al-Sulfat enthielt und bei Siedehitze nahezu konzentriert war, läßt sich ohne Trübung nur sehr wenig verdünnen und löst in der Kälte kein Hydrat mehr. S. U. Pickering wiederholte die Versuche von Debray, deutete die ähnlichen Resultate aber so, daß das Produkt am Anfang und am Ende der Reaktion verschiedene Zusammensetzung hat, indem die Basizität des Niederschlages mit der Dauer zunahm.

Die Zahlen, die Pickering angibt, schwanken aber sehr wenig, nur die, die er bei Verwendung einer 36 % igen Lösung von Sulfat erhielt, gaben 68,76—70,05 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Am Gefäß entsteht ein auch in kochender HCl schwer löslicher Niederschlag mit 56,97—60,905 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Konzentrierte Sulfatlösung hört bald auf, auf Zn zu reagieren, eine 17 % ige gibt eine Gelatine, die sich beim Waschen mit verdünnter Sulfatlösung wieder löst, mit reinem Wasser aber rasch wieder zersetzt; mit 3,3 % Sulfat bildet sich überhaupt keine Gelatine mehr, der trockne Niederschlag enthält 64,62 bis 66,15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pickering schließt daraus, daß auch diese Niederschläge keine konstante Zusammensetzung haben, wie etwa  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$ . Ein ähnliches Präzipitat erhielt er beim Stehenlassen einer basischen Sulfatlösung in der Kälte (66,17—67,70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); ein kristallinisches Produkt, wie

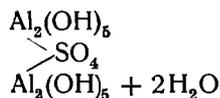
<sup>1)</sup> S. U. Pickering, Ch. N. 45, 121 flg. (1882).

C. F. Rammelsberg angibt, erhielt er aber nicht. Das basische Sulfat, das er durch Kochen mit Zn bekam, gab beim Verdünnen um so basischere Niederschläge, je mehr Wasser zugesetzt wurde. Eine durch früheres Abbrechen der Reaktion entstandene weniger basische Lösung gab einen Niederschlag mit 65,31—67,36%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ein saures Salz erhielt Pickering nicht. Später gibt Pickering<sup>1)</sup> aber an, daß er durch vollständige Fällung mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Ca(OH)}_2$  ein Salz mit  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  erhalten habe. Die von P. Marguerite<sup>2)</sup> und von Athanasesco<sup>3)</sup> erhaltenen basischen Salze, deren ersteres von Kremann und Hüttinger<sup>4)</sup> chemisch näher untersucht wurde, scheinen aber wirklich für sich beständige Salze zu sein, bei dem von Athanasesco dargestellten ist es wohl nicht ausgeschlossen, daß es sich um Alunit handelte. Das Verhältnis:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 4$ ; ob der Wassergehalt richtig bestimmt wurde, läßt sich aus dem Mitgeteilten nicht entscheiden.

Nach E. Schlumberger<sup>5)</sup> bildet sich ein saurer Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von K-Alaun für je 1 Mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  4,5 Mol  $\text{KOH}$  hinzufügt, auch die Lösung reagiert dann sauer. Mit 5  $\text{KOH}$  wird sie neutral, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auch beim Kochen nicht mehr gefällt, mit 6  $\text{KOH}$  ist die Lösung alkalisch und wird dann mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. Im zweiten Falle zeigt der Niederschlag die Verhältnisse  $2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SO}_3$  (49,76—49,95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,51—18,75%  $\text{SO}_3$ ). E. Schlumberger nimmt daher die Formel:



oder



an, die 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  entweichen in der Hitze. Das Produkt ist leicht löslich in kalter  $\text{HCl}$  (8  $\text{HCl}$  auf 1 Hydrat); die Lösung am Wasserbade eingedampft, gibt wieder gewöhnliches Al-Sulfat. In Essigsäure löst es sich in 10 Mol 10% iger Säure nach 24 Stunden, die Lösung zersetzt sich beim Kochen, die Ausscheidung löst sich aber wieder in der Kälte. Diese Lösung entspricht dem mordant rouge der indischen Fabriken; sie kann auch erhalten werden durch Vereinigung der theoretischen Mengen von Al-Sulfat mit Al-Acetat. Am Wasserbad bis zur Sirupsdicke eingedampft, zersetzt sie sich, auch wenn man konzentrierte Essigsäure verwendet. Zwischen 100 und 130° verliert das Produkt 8,76%  $\text{H}_2\text{O}$  und enthält dann 54,28%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,52%  $\text{SO}_3$ ; dies soll dieselbe Substanz sein, die Gay-Lussac<sup>6)</sup> bei der Fällung von Alaun mit  $\text{Pb-Acetat}$ , dessen Überschuß mit  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt wurde, erhielt; behandelte er Al-Sulfat allein in gleicher Weise, so erhielt er beim Kochen keinen Niederschlag, wohl aber nach Zusatz von K-, Na,  $\text{NH}_4$ - oder Mg-Sulfat oder von  $\text{NaCl}$ .

<sup>1)</sup> Pickering, Journ. chem. Soc. London **91**, 1981 (1907).

<sup>2)</sup> P. Marguerite, C. R. **90**, 1354 (1880).

<sup>3)</sup> Athanasesco, C. R. **103**, 271 (1886); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 660 (1886).

<sup>4)</sup> R. Kremann u. K. Hüttinger, J. geol. R.A. Wien **58**, 637 fig. (1908).

<sup>5)</sup> E. Schlumberger, Bull. soc. chim. [3] **13**, 41 (1895).

<sup>6)</sup> Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **6**, 202 (1847).

Ähnliche Produkte erhielt auch W. Crum<sup>1)</sup> durch Lösen von zweifach essigsäuren Alkalien in K-Alaunlösung oder von 3fach essigsaurer Tonerde in  $K_2SO_4$ , siehe auch D. Köchlin.<sup>2)</sup>

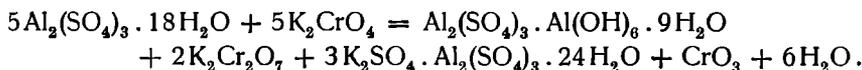
Mischt man 1 g  $H_2SO_4$  mit 1000 g  $H_2O$  und 8000 g einer Lösung von essigsaurer Tonerde von 20 g Tonerdegehalt, so entsteht eine Gallerte, die alle  $SO_3$  enthält; ähnlich reagiert auch citronensaure Tonerde. Lösungen von  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$  mit gleichem  $SO_3$ -Gehalt wirken ebenso rasch. Alaun, in 6 fachem Gewicht  $H_2O$  gelöst und mit 3 Äquivalenten Pb-Acetat behandelt, läßt 74 % des  $K_2SO_4$  im Niederschlage von  $PbSO_4$ . Ersetzt man dieses  $K_2SO_4$  und kocht die abfiltrierte Lösung, so entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und gepreßt bis auf  $\frac{1}{40}$  seines Volumens die Zusammensetzung  $Al_2O_3$  43,05,  $SO_3$  17,29,  $H_2O$  39,66, entsprechend  $2Al_2O_3 \cdot SO_3 + 10H_2O$  hat. Wurde die Lösung vor dem Zusatze von Kaliumsulfat 2 Stunden gekocht, so enthält der Niederschlag 50,71  $Al_2O_3$  und nur 13,73  $SO_3$  und löst sich in 3 Äquivalente  $H_2SO_4$ .

W. Stein<sup>3)</sup> erhält aus einer verdünnten Lösung durch Zusatz von Essigsäurehydrat anfangs einen sich wieder lösenden, bei reichlicherer Essigsäure einen bleibenden Niederschlag.

C. Boettinger<sup>4)</sup> erhielt durch Erhitzen einer Lösung von Al-Sulfat mit 0,3 des Gewichtes des letzteren an NaCl auf 130—140° in geschlossenen Glasröhren ein weißes schweres Pulver von der Zusammensetzung 35,87  $Al_2O_3$ , 27,13  $SO_3$ , 12,39 Glühverlust bei Dunkelrotglut, was etwa  $Al_2O_3 + SO_3 + 2H_2O$  entspricht, in der Lösung war freie HCl und Al-Sulfat vorhanden.

Erhitzt man kristallisierten Alaun mit KCl oder NaCl, so entwickelt sich HCl; eine konzentrierte Lösung, mit KCl gekocht, scheidet dabei eine wasserlösliche Verbindung ab, mit NaCl erfolgt dies wesentlich schwieriger, mit  $NH_4Cl$  gar nicht [nach Fr. Knapp<sup>5)</sup>]. Auf der sauren Wirkung des Al-Sulfates beruht die Löslichkeit des Goldes in einer Lösung von Alaun, NaCl und  $NaNO_3$ .<sup>6)</sup>

Gadamer<sup>7)</sup> erhielt durch Eindampfen einer Lösung von Al-Sulfat und K-Chromat in gleichen Mol-Mengen zuerst Alaun, dann K-Bichromat und ein basisches Sulfat nach folgender Formel:



Nach A. Duffour<sup>8)</sup> geht die erwähnte Reaktion beim Kochen bis zur vollständigen Hydrolyse:



Die den Photographen bekannte Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch Alaunlösung findet nach W. Stein<sup>9)</sup> auch dann statt, wenn die Alaunlösung zuerst mit NaOH-Lösung neutralisiert wurde; in der Kälte nur

<sup>1)</sup> W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. **89**, 663 (1854).

<sup>2)</sup> D. Köchlin, Bull. Soc. Ind. Muhlhouse **1**, 299 (1828).

<sup>3)</sup> W. Stein, Journ. prakt. Chem. **103**, 177 (1868).

<sup>4)</sup> C. Boettinger, Ann. d. Chem. u. Pharm. **244**, 224 (1887).

<sup>5)</sup> Fr. Knapp, Dingl. Polyt. Journ. **181**, 314 (1866); Wagners Jahresb. 1866, 256.

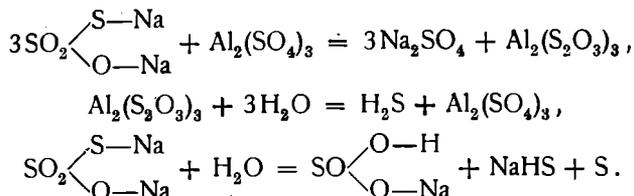
<sup>6)</sup> L. Richter, Stöchiometrie II, 269.

<sup>7)</sup> Gadamer, Z. Österr. Apoth.-Ver. **49**, 679.

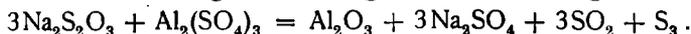
<sup>8)</sup> A. Duffour, C. R. **156**, 1022 (1913).

<sup>9)</sup> W. Stein, Journ. prakt. Chem. **103**, 172 (1868).

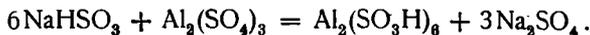
sehr wenig, beim Erwärmen scheidet sich neben Schwefel basisch unterschweflige Tonerde ab. Wurde eine Lösung von  $\frac{1}{10}$  Alaun und  $\frac{3}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die nur leicht getrübt war, filtriert und dann gekocht, so entstand unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  ein reichlicherer Niederschlag; von 0,531 g desselben waren 0,162 S. Der Rest, mit  $\text{HCl}$  übergossen, entwickelte nochmals  $\text{SO}_2$  und S (0,016 g). A. Seyewetz und Chicandard<sup>1)</sup> verfolgten diesen Vorgang genauer. In der Kälte bildet sich zunächst ein Hyposulfit, das sich langsam unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung zersetzt:



Diese Reaktion verläuft nicht vollständig. Der mit Alaun ausgeschiedene Schwefel ist nach einiger Zeit gleich dem, der sich nach der dritten Gleichung bildet. Beim Kochen erfolgt aber eine gänzliche Umsetzung:



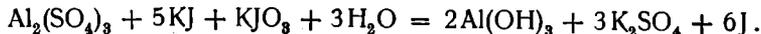
Diese Reaktion wird auch zur quantitativen Bestimmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet, hat aber den Nachteil, daß das Hydroxyd stark mit Schwefel verengt ist. Eine kleine Menge  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gibt mit Alaun viel schwerer einen Niederschlag als eine kleine Menge Alaun mit einem Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ein Zusatz von  $\text{NaHSO}_3$  retardiert die Wirkung von Alaun, nicht die einer Säure.



Es genügt ein Zusatz von 0,6 g  $\text{NaHSO}_3$ , um bei einer Lösung von 15 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und 60 g Alaun die Reaktion zu verhindern.

Besser noch erfolgt die Umsetzung mit Jodverbindungen, bei denen durch das Wasserstoffion Jod zur Abscheidung gelangt. So gibt M. Carey-Lea<sup>2)</sup> an, daß Alaun, sowie Al-Sulfat mit Jodchinin Herapathitbildung verursacht.

A. Christensen<sup>3)</sup> fand, daß eine Braunfärbung einer Lösung  $5\text{KJ} + \text{KJO}_3$  sowohl mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als mit gespaltenen Sulfaten (Alaune, mit Ausnahme von Cr-Alaun) eintrat, die auf freies J zurückzuführen ist. A. Stock<sup>4)</sup> stellt dafür folgende Gleichung auf:



Diese Reaktion geht in der Kälte sehr langsam vor sich, in der Wärme, namentlich wenn das J durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entfernt wird, aber sehr rasch; der Niederschlag ist flockig, setzt sich rasch ab und läßt sich leicht auswaschen, weshalb sie zur quantitativen Bestimmung des Al geeignet ist.

Die analoge Reaktion mit  $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$  wurde von F. A. Gooch und R. W. Osborne<sup>5)</sup> verfolgt:



<sup>1)</sup> A. Seyewetz u. Chicandard, Bull. soc. chim. **63**, 15 (1895).

<sup>2)</sup> M. Carey-Lea, Z. anorg. Chem. **4**, 445 (1893).

<sup>3)</sup> A. Christensen, Z. anorg. Chem. **14**, 301 (1897).

<sup>4)</sup> A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 548 (1900).

<sup>5)</sup> F. A. Gooch u. R. W. Osborne, Am. Journ. **24**, 117 (1907); Z. anorg. Chem. **55**, 189.

doch verläuft diese Reaktion nur bei einem großen Überschuß des Br-Bromatgemisches (etwa der 10fachen Menge, als der Theorie entspricht) vollständig, sonst nur zu etwa  $\frac{5}{6}$ ; bei Chlorid-Chlorat ist die Hydrolyse noch viel unvollständiger. Nach Ch. Friedel(?) soll aber  $\text{CaCl}_2$  schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend wirken.

Eine teilweise Hydrolyse soll nach O. Schweissinger<sup>1)</sup> beim Erhitzen einer Alaunlösung mit  $\text{ZnSO}_4$  oder  $\text{MgSO}_4$  stattfinden, wobei ein feiner, weißer Niederschlag eines basischen Sulfats entsteht, der in Wasser unlöslich, in heißer  $\text{HCl}$ -, verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - sowie in kalter  $\text{NaOH}$ -Lösung löslich ist. Diese Bildung erfolgt rascher als beim Kochen einer Al-Sulfatlösung.

Auf oben geschilderte Zersetzung der Jodide ist nach J. Strachan<sup>2)</sup> die von Hughes angeführte Reaktion von  $\text{KJ}$  auf Papier (Gelbfärbung) zurückzuführen. Das Al soll dabei eine Verbindung mit Cellulose eingehen. Diese Reaktion dient zum Nachweis von ungebundenem Alaun im Papier mit 2% iger  $\text{KJ}$ -Lösung.

Ebenfalls auf Hydrolyse dürfte die von F. Goppelsröder<sup>3)</sup> gemachte Beobachtung beruhen, daß Morin oder Maclurin durch Zufügung des Tonerdesalzes stark fluoreszierend wird, so daß  $\frac{1}{6} \cdot 10^{-6}$  g Morin in 1 ccm verdünnten Alkohols erkannt werden kann.

Auf diesen Erscheinungen der Hydrolyse beruhen die Schwierigkeiten, aber auch manche Methoden der analytischen Bestimmung, die mannigfachen Angaben über die Existenz verschiedener basischer Sulfate, sowohl als Laboratoriumsprodukte wie in der Natur; ferner aber auch die weitaus überwiegende Anzahl der technischen Verwendungsarten der Aluminiumsulfate, sowohl der reinen, als auch der Doppelsalze (Alaune).

### B. Analytische Methoden.

Die älteste Bestimmungsart der Tonerde beruht auf der Zersetzung des Sulfates in der Glühhitze.<sup>4)</sup> Die Abscheidung von Schwefelsäure aus Alaun kannte schon Albertus Magnus. Nach F. Wöhler soll auch beim Glühen im  $\text{H}$ -Strom nur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurückbleiben. O. Schumann<sup>5)</sup> bestätigt dies und behandelt Alaun analog, dabei entwickelt sich  $\text{SO}_2$ , der Rückstand reagiert alkalisch, Gleichung:

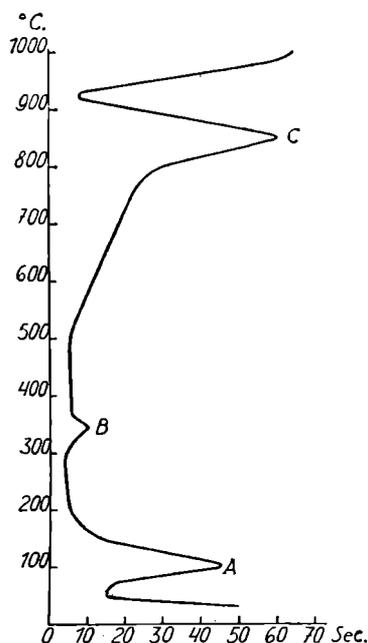
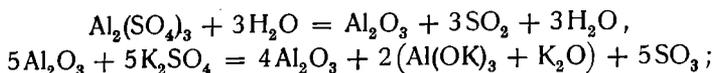


Fig. 83.

<sup>1)</sup> O. Schweissinger, Pharm. ZB. 51, 490.  
<sup>2)</sup> J. Strachan, Ch. N. 103, 193 (1910).  
<sup>3)</sup> F. Goppelsröder, Journ. prakt. Chem. 104, 12 (1868).  
<sup>4)</sup> C. R. Fresenius, Anl. z. quant. chem. Anal., 5. Aufl., S. 207. — Karsten, Zit. n. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl. II, 2, S. 611.  
<sup>5)</sup> O. Schumann, Ann. d. Chem. 187, 305 (1877).



nach Auszug mit HCl bleiben 42,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach H. Rose<sup>1)</sup> besitzt das Endprodukt der Erhitzung  $\delta = 3,99$ , nicht stark erhitztes erwärmt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach O. Hofmann und W. Wanjukow<sup>2)</sup> beginnt die Zersetzung bei 500°, ist am energischsten bei 639°, bei derselben soll als Rückstand reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurückbleiben, nach K. Friedrich<sup>3)</sup> soll dieselbe bei 770° vor sich gehen (Erhitzung in einem Pt-Rotofen mit Herz-Stromregulator und Aufzeichnung der Kurven), siehe Fig. 83, welche die Geschwindigkeit der Zersetzung darstellt.

Lothar Wöhler, N. Plüddemann und P. Wöhler<sup>4)</sup> bestimmten die Dampfdrucke der Zersetzungsprodukte.

$\theta$	$\text{SO}_2$ Part.-Druck in mm	$\theta$	Gesamt- Druck
580°	20,4	572°	28
620	30,2	621	51
660	47,0	681	120
680	54	702	180
700	72,2	720	261
720	95,5	731	356
740	154,5	742	480
		748	692

Die Verfasser schlagen vor, diese Versuche zu einer quantitativen Trennung zu verwenden, indem man mittels Heräusscher Tiegelwiderstandsofen auf jene Temperatur erhitzt, bei der der Druck mehr als 1 Atm. beträgt; diejenigen Sulfate, die einen niedrigeren Druck besitzen, bleiben unzersetzt. Eine Bildung basischer Verbindungen findet dabei nicht statt, sondern es findet nur Zersetzung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$ , bzw.  $\text{SO}_2$  und O statt, da die Zersetzungsdrucke, z. B. für  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ , auf der Kurve liegen.

Nach H. S. Blackmore<sup>5)</sup> wird Al-Sulfat bei Gegenwart von Wasserdampf bei hoher Temperatur quantitativ zersetzt, wobei die gesamte Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wiedergewonnen werden kann, während bei trockner Erhitzung sie sich in  $\text{SO}_2$  und O zersetzt. Es wäre somit möglich, soweit man  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  getrennt vertreiben kann, mit derselben Menge sowohl  $\text{H}_2\text{O}$ , als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$  zu bestimmen, vorausgesetzt, daß keine anderen zersetzlichen Sulfate zugegen sind.

F. Štolba<sup>6)</sup> gibt hingegen an, daß Aluminit, z. B. über der Marcellischen Lampe 4 Stunden erhitzt, die Zusammensetzung  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  behält, daß aber auch nach 12 Stunden Erhitzen noch nicht alle  $\text{SO}_3$  entwichen ist. Ähnliche Angaben macht auch F. Varrentrap.<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. 74, 569 (1848).

<sup>2)</sup> O. Hofmann u. W. Wanjukow, Bull. Am. Inst. Min. u. Eng. 1912, 889 fig. Ref. Z. Kryst. 55, 111.

<sup>3)</sup> K. Friedrich, Metallurgie 7, 323; ZB. Min. 1912, 211.

<sup>4)</sup> Lothar Wöhler, N. Plüddemann u. P. Wöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 703 (1908).

<sup>5)</sup> H. S. Blackmore, Journ. Soc. chem. Ind. New York 16, 219. Ref. Chem. ZB. 1897, 1, 1148.

<sup>6)</sup> F. Štolba, Sitzber. böhm. Ges. d. Wiss. Prag 337 (1873).

<sup>7)</sup> F. Varrentrap, Dingl. pol. Journ. 166, 443 (1862).

Andrerseits ist Al-Sulfat nach Angabe von Gmelin-Friedheim<sup>1)</sup> bei oft wiederholtem Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fast vollständig zu verflüchtigen, nach A. B. Prescott<sup>2)</sup> gehen 10 % des Salzes mit  $\text{HCl}$  in  $\text{AlCl}_3$  über. L. Blum<sup>3)</sup> empfiehlt daher, bei der Fällung des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit  $\text{NH}_3$  nicht bis zur völligen Entfernung des  $\text{NH}_3$  zu kochen, da sonst eine Dissoziation des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  stattfindet und ein Teil des Al in Lösung geht, dies wird von H. v. Kéler und G. Lunge<sup>4)</sup> bestätigt. Diese Umstände machen es nötig, bei Anwesenheit von Schwefelsäure auch bei den gewöhnlichen Trennungsmethoden (Fällung mit  $\text{NH}_3$  oder als basisches Acetat) besondere Vorsicht walten zu lassen und die Niederschläge öfter als einmal wieder zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Bei Fällung mit  $\text{NH}_3$  ist jedenfalls der Niederschlag mit einem Überschuß von  $\text{NH}_3$  nachzuwaschen und das Waschwasser mit dem Hauptfiltrat zu vereinigen.<sup>5)</sup>

J. Loewel<sup>6)</sup> empfiehlt daher die Fällung mit  $\text{KOH}$  und Salmiak. Es werden darum andere Fällungsmethoden vorgeschlagen, so die von F. Wöhler mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , was hauptsächlich in Frankreich Anwendung findet. Auch R. Williams<sup>7)</sup> bestimmt bei technischen Analysen von „Alum-Cakes“ das Al auf diese Weise (siehe darüber auch oben).

Das Verfahren von A. Stock<sup>8)</sup> wird folgendermaßen angegeben:

„Die stark saure Lösung (die etwa vorliegt) wird mit  $\text{NaOH}$  bis zur beginnenden Fällung neutralisiert und diese mit ein paar Tropfen Säure wieder gelöst; dann fügt man einen Überschuß einer Mischung gleicher Teile einer 25 %igen  $\text{KJ}$ - und einer konzentrierten  $\text{KJO}_3$ -Lösung hinzu; nach 5 Minuten entfärbt man die Lösung mit einer 20 %igen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung genau und setzt nochmals eine kleine Menge  $\text{KJ}$  hinzu, dann noch einen kleinen Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade. Der flockige, sich gut absetzende und waschbare Niederschlag wird auf einem weitmaschigen Filter in einem Trichter mit verlängerterem Rohre gesammelt, mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Organische Säuren dürfen bei dieser Reaktion nicht zugegen sein, Phosphorsäure fällt mit. Will man ohne  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällen, so nimmt man die doppelte  $\text{KJ}$ -Menge und erwärmt in einer Porzellanschale 1 Stunde lang. Bei Gegenwart von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_4$  enthält der Niederschlag ein basisches Sulfat, mit der  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$ -Lösung erwärmt, läßt sich  $\text{SO}_4$  völlig aus demselben entfernen.

Das Verfahren wurde von S. E. Moody weiter ausgearbeitet (s. S. 345 unter titrimetrischen Methoden).

W. Hess und E. D. Campbell<sup>9)</sup> fällen Al mit Phenylhydrazin nach Neutralisieren mit Ammon und Zusatz von  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ , letzteres erhalten durch Einleiten von  $\text{SO}_2$ - in  $\text{NH}_3$ -Lösung bis Gelbfärbung,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  wird dabei zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reduziert, Waschen mit phenylhydrazinhaltigem Wasser;  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wenn vorhanden, ist abzuziehen.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl. II, 2, S. 611.

<sup>2)</sup> A. B. Prescott, Ch. N. 36, 178 (1877).

<sup>3)</sup> L. Blum, Z. f. anal. Chem. 27, 19 (1888).

<sup>4)</sup> H. v. Kéler u. G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, 87.

<sup>5)</sup> O. Schmatolla, Z. anorg. Chem. 16, 202 (1898).

<sup>6)</sup> J. Loewel, Z. f. anal. Chem. 4, 350 (1865).

<sup>7)</sup> R. Williams, Ch. N. 56, 194 (1887).

<sup>8)</sup> A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 548 (1900).

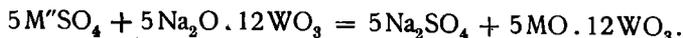
<sup>9)</sup> W. Hess u. E. D. Campbell, Am. Journ. Chem. Soc. 21, 777 (1899).

Eine zweite Schwierigkeit bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ergibt sich bei der Fällung von  $\text{SO}_3$ . Peckham<sup>1)</sup> machte die Beobachtung, daß bei Anwesenheit von Al-Salzen der Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$  schwerer ist, als dem theoretischen Werte entspricht; H. J. M. Creighton<sup>2)</sup> verfolgte dies weiter, indem er  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  analysierte und fand, daß die Menge des mitgerissenen Al mit der des  $\text{BaSO}_4$  steigt. Hingegen stellten L. Moses und P. Kohn<sup>3)</sup> fest, daß dasselbe kleiner ist, und zwar um etwa 0,5% gegenüber dem theoretischen Werte, es steigt bis zu dem Verhältnis von 20 ccm n/10- $\text{AlCl}_3$ -Lösung auf 250 ccm der Sulfatlösung (50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit der Menge an  $\text{AlCl}_3$  und bleibt dann annähernd konstant. Der Fehler ist relativ klein, etwa  $\frac{1}{10}$  von dem bei  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen; am geringsten, wenn eine Lösung von 250—300 ccm auf 1 g  $\text{BaSO}_4$ , mit 20 ccm norm.  $\text{HCl}$  versetzt, zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise 10%  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zugefügt, noch einmal aufgeköcht und unter Zusatz von aufgeschwemmtem Filtrierpapier filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und der feuchte Niederschlag im Pt-Tiegel 20 Min. geglüht wird. Zusatz von  $\text{HCl}$  verringert den Fehler. Die Verfasser führen denselben auf die Bildung einer festen Lösung von Al-Sulfat in  $\text{BaSO}_4$  zurück, welche sich auch bildet, wenn bereits gebildetes Ba-Sulfat einer Lösung eines Al-Salzes zugesetzt wird.

Hingegen sieht H. Silberberger<sup>4)</sup> darin ein Gemisch von  $\text{BaSO}_4$  mit dem Bariumsalz einer Al-Schwefelsäure.

Zu ähnlichen Resultaten kam auch W. Aedonitzky.<sup>5)</sup> Der Fehler ist nach ihm in der Kälte geringer als bei Fällung in der Siedehitze. Bei Umkehrung des Vorgangs (Zusatz des Al-Salzes zu einer Ba-Salzlösung) wird zu viel  $\text{BaSO}_4$  erhalten. Nach diesen Angaben wäre also eigentlich das Verfahren von A. Stock dann auszuschließen, wenn auch die  $\text{SO}_3$  bestimmt werden soll; in diesem Falle ist nur die Fällung mit  $\text{NH}_3$  mit mehrmaliger Wiederholung und Auswaschen des Niederschlages mit einem Überschuß von  $\text{NH}_3$  möglich. G. Finch<sup>6)</sup> schlägt vor, nach Fällung des Al als Acetat die Schwefelsäure mit Pb-Acetat zu fällen und den Überschuß des letzteren mit Molybdat zurückzutitrieren.

Wegen der Möglichkeit des Entweichens von  $\text{SO}_3$  noch bevor alles Wasser vertrieben ist, sollte beim Bestimmen des letzteren durch Glühverlust die 12fache Menge gut ausgeglühten  $\text{PbO}$  zugesetzt werden; R. Fresenius<sup>7)</sup> glüht direkt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , siehe auch H. v. Kéler und G. Lunge.<sup>8)</sup> S. B. Kuzirian<sup>9)</sup> schlägt statt dessen als Zusatz Na-Parawolframat vor, die Gleichung ist aber dort für ein zweiwertiges Sulfat angegeben:



S. B. Kuzirian kontrollierte das Verfahren dadurch, daß er die Substanz mit dem doppelten Gewichte an Na-Parawolframat im raschen trockenen Luftstrom erhitzte und das entweichende Wasser in einem Wägerohre mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auffing.

<sup>1)</sup> Peckham, Journ. Am. Chem. Soc. 21, 772 (1899).

<sup>2)</sup> H. J. M. Creighton, Z. anorg. Chem. 63, 52 (1909).

<sup>3)</sup> L. Moses u. P. Kohn, Z. anorg. u. allg. Chem. 122, 299 fg. (1922).

<sup>4)</sup> H. Silberberger, Sitzber. Wiener Ak. 112, Abt. IIb, 1015 (1903).

<sup>5)</sup> W. Aedonitzky, Trans. of Inst. pure chim. 1924, 35 fg.

<sup>6)</sup> G. Finch, Chem.-Ztg. 36, 782.

<sup>7)</sup> R. Fresenius, Anl. z. quant. Anal., IV. Aufl., 2, 340.

<sup>8)</sup> H. v. Kéler u. G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, 87.

<sup>9)</sup> S. B. Kuzirian, Z. f. anorg. Chem. 85, 131, (1914).

Die Differenzen zwischen Gewichtsverlust und Zunahme des Schwefelsäurerohres sind aber durchaus nicht sehr gering, es ist auch nicht ausgesprochen, wie Verfasser einen Gewichtsverlust des letzteren verhindert. Die gefundenen Differenzen waren aber zum großen Teil positiv, d. h. das Wägerohr hatte mehr zugenommen, als die Substanz an Gewicht verloren hatte, was Verfasser durch Aufnahme von H<sub>2</sub>O trotz Vorschaltung eines CaCl<sub>2</sub>-Rohres aus der Luft zurückführt. Vier Bestimmungen ergaben bei Al-Sulfat 44,8—46,20 H<sub>2</sub>O, führen also auf die Formel mit 16H<sub>2</sub>O (siehe unten).

Für technische Zwecke wird übrigens das titrimetrische Verfahren vorgezogen.

W. Stein<sup>1)</sup> nimmt zum qualitativen Nachweis freier Schwefelsäure im Alaun Ultramarinpapier. C. Giseke<sup>2)</sup> bestimmt sie entweder durch Extraktion mit Alkohol und Titration mit NaOH oder durch solche mit Blauholzlösung.

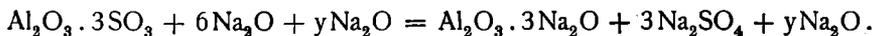
G. Merz<sup>3)</sup> titriert mit NaOH unter Anwendung von gelbem Korallin als Indicator, freie Schwefelsäure wird vorher durch Titration mit NaOH und Blauholzlösung bestimmt. Zur Titerstellung wird folgendes Verhältnis benutzt:

Wenn *a* ccm Natronlauge, *b* g SO<sub>3</sub> sättigen, so muß:

$$\frac{b \cdot 100 \cdot 102,8 \text{ g}}{a \cdot 230 \text{ g}}$$

Tonerdesalz verwendet werden; der entstehende Niederschlag enthält auf 1 Äq. SO<sub>4</sub> 8 Äq. Tonerde. Die Titrierung wird, sobald rosenrote Färbung eintrat, bei Siedehitze vollendet; zum Schlusse taucht man die Flasche in kaltes Wasser, wodurch die Färbung intensiver wird und titriert bei Überschreitung mit Normalsäure zurück. Etwa vorhandenes Eisenoxyd wird mit gelbem Blutlaugensalz vorher ausgefällt.

K. Bayer<sup>4)</sup> bestimmt die Tonerde durch Neutralisierung mit NaOH, bis der entstehende Niederschlag sich wieder löst und titriert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurück.



Nimmt man Tropäolin als Indicator und versetzt die Alaunlösung mit einer bestimmten Menge überschüssiger Na-Lauge, titriert bis zur Orangefärbung und Verschwinden des Niederschlags, so wird genau die ursprüngliche Menge NaOH neutralisiert. Aus der Differenz berechnet sich nach obiger Formel der Al-Gehalt. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung gab so 10,39, 10,48, 10,60%, gewichtsanalytisch 10,51%

E. Erlenmeyer und G. Lewinstein<sup>5)</sup> empfehlen, die SO<sub>3</sub> mit BaCl<sub>2</sub> zu fällen, neutralisieren kann man mit frisch gefälltem Ammon-Mg-Phosphat und titriert dann:



Nach M. A. v. Reis<sup>6)</sup> verursacht Ammonoxalat in einer neutralen Lösung von Alaun, die CaCl<sub>2</sub>-Lösung enthält, nur eine vorübergehende Trübung, die besonders beim Erwärmen wieder verschwindet; zu einer bleibenden Trübung

<sup>1)</sup> W. Stein, Z. f. anal. Chem. 5, 35 u. 259 (1866).

<sup>2)</sup> C. Giseke, ebenda 6, 255 (1867).

<sup>3)</sup> G. Merz, Dinglers polyt. Journ. 220, 229 (1876).

<sup>4)</sup> K. Bayer, Z. f. anal. Chem. 24, 542 (1885).

<sup>5)</sup> E. Erlenmeyer u. G. Lewinstein, Journ. prakt. Chem. 81, 254 (1860).

<sup>6)</sup> M. A. v. Reis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14, 1176 (1881).

sind 3 Mol Ammonoxalat auf 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erforderlich, dieses Verhältnis benutzt er zu einer Bestimmung der Tonerde.

L. Marino<sup>1)</sup> kombiniert die Methoden von Erlenmeyer und Lewinstein mit der mit Na-Phosphat, dessen Überschuß in der Lösung mit Uranacetat bestimmt wird.

O. Miller<sup>2)</sup> verwendet bei der Methode der Extraktion mit Alkohol in der Kälte zur Titration mit n/10-KOH Methylorange.

F. K. Beilstein und Grosset<sup>3)</sup> fällen die Tonerde als Ammonalaun mit Alkohol und extrahieren dann die freie Säure mit Alkohol. Nach W. Iwanow<sup>4)</sup> ist aber diese Methode falsch, da auch nach Neutralisation mit NaOH stets wieder freie Säure gefunden wird. W. Iwanow schlägt daher vor, die Tonerde mit gelbem Blutlaugensalz zu fällen, das in raschem Strome der auf 85° erwärmten Lösung zugesetzt wird (12 ccm einer Lösung 1:12 auf 1 g Substanz, die in 50 ccm gelöst ist), dann sofort 20 ccm einer 10%igen  $\text{BaCl}_2$ -Lösung unter starker Bewegung, worauf die Lösung unter starkem Schütteln im Meßkolben auf 100,25 ccm aufgefüllt wird (zur Kompensation des nicht abfiltrierten Niederschlags), nach einer halben Stunde hebert man 25—50 ccm ab und titriert mit NaOH und Methylorange. Ist die untersuchte Substanz basisch, so wird 2 ccm n/2-HCl zugesetzt und titriert. Um den Niederschlag leichter abzuscheiden, setzen H. Zschokke und L. Häusselmann<sup>5)</sup> noch Gelatine zu. S. Fischl<sup>6)</sup> titriert die freie Säure nach Zusatz von 0,15 NaF auf je 1 ccm der neutralen Al-Salzlösung direkt mit n/10-NaOH und Phenolphthalein als Indicator.

O. Schmatolla<sup>7)</sup> titriert Al-Sulfat mit NaOH und Phenolphthalein bei einem Überschuß von  $\text{BaCl}_2$ . A. J. Scott<sup>8)</sup> findet dies nicht nötig, sondern nur Kochen bei hinreichend großer Verdünnung; wogegen I. M. Kolthoff<sup>9)</sup> das erstere Verfahren vorzieht und A. Tingle<sup>10)</sup> beide Verfahren für gut findet. Gyzander<sup>11)</sup> titriert kalt mit NaOH, welches höchstens 0,33 normal konzentriert ist. D. R. Williams<sup>12)</sup> bestimmt die freie Säure entweder mit Alkohol (siehe oben) oder er versetzt die 10%ige klare Lösung mit Quinin, Strychnin oder Morphin. Im ersteren Falle wird mit Phenolphthalein titriert. Die Alkaloide werden in gewogener Menge verwendet und unverändert zurückgewogen. Nach K. Jurisch<sup>13)</sup> wird freie Säure durch Zugabe von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Eindampfen, Versetzen mit Alkohol und Titrieren mit n/10-NaOH bestimmt, Fe mit  $\text{SO}_2$  reduziert und das Al als Acetat bestimmt (nach Eselmann als Phosphat). J. J. Craig<sup>14)</sup> titriert in Anwesenheit von KF, von

<sup>1)</sup> L. Marino, Gazz. chim. it. **35**, 350 (1905).

<sup>2)</sup> O. Miller, Z. f. anal. Chem. **24**, 253 (1885).

<sup>3)</sup> F. K. Beilstein u. Grosset, Bull. Acad. sc. St. Petersb. 1890; Z. f. anal. Chem. **29**, 73 (1890).

<sup>4)</sup> W. Iwanow, Chem.-Ztg. **37**, 814.

<sup>5)</sup> H. Zschokke u. L. Häusselmann, Chem.-Ztg. **46**, 302.

<sup>6)</sup> S. Fischl, Chem. ZB. 1913, I, 504.

<sup>7)</sup> O. Schmatolla, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 937 (1905).

<sup>8)</sup> A. J. Scott, Journ. Ind. and Eng. Chem. **7**, 1059 (1915).

<sup>9)</sup> I. M. Kolthoff, Z. anorg. u. allg. Chem. **112**, 172 (1921).

<sup>10)</sup> A. Tingle, Journ. Ind. and Eng. Chem. **13**, 420 (1921).

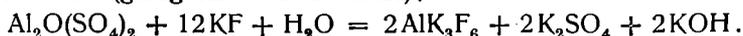
<sup>11)</sup> Gyzander, Ch. N. **84**, 296 (1901).

<sup>12)</sup> D. R. Williams, ebenda **56**, 194 (1857).

<sup>13)</sup> K. Jurisch, Fabrik. d. Al-Sulf. Berlin u. Papierztg. **16**, 2328 (1891).

<sup>14)</sup> J. J. Craig, Journ. of the Soc. chem. Ind. **30**, 184; auch Z. f. anal. Chem. **52**, 117 (1913).

letzterem setzt er 10 ccm einer Lösung von Dichte 1,35, die er vorher auf 50—60 ccm verdünnt hat, zu einer Lösung von 1—3 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 200 g  $\text{H}_2\text{O}$ , dann 0,5 ccm einer 2%igen Phenolphthaleinlösung. Die Gleichung verläuft folgendermaßen (gültig für basische Salze):



G. Lunge<sup>1)</sup> empfiehlt, mit Phenolphthalein bei hoher Temperatur zu titrieren, da bei normaler ein zu langsamer Farbumschlag erfolgt, was zu der Angabe von Cross und Bevan<sup>2)</sup> führte, daß bei der Titrierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die neutrale Reaktion nicht der Bildung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , sondern  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$  entspräche. Eisen bestimmt er colorimetrisch mit  $\text{K}_2\text{FeCy}_4$  und Ausschütteln mit Äther.

A. Stock<sup>3)</sup> bestimmt die Tonerde, indem er die in ausgekochtem Wasser erfolgte Lösung (wobei nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  g Alaun auf 100 ccm kommen soll) mit einem Überschuß von 10%iger  $\text{BaCl}_2$ -Lösung (etwa 10 ccm auf 1 g Alaun) versetzt und dann mit einer durch  $\text{BaCl}_2$  carbonatfrei gemachten  $\text{NaOH}$ -Lösung mit Phenolphthalein titriert.

L. Bellucci und F. Lucchesi<sup>4)</sup> messen die Acidität von Alaun- und Al-Sulfatlösungen folgendermaßen: Man verdünnt die Flüssigkeit so weit, daß  $\text{NH}_3$  keinen gelatinösen, sondern einen flockigen Niederschlag bewirkt; von dieser Flüssigkeit werden zwei gleiche Mengen mit je 2 ccm norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, 3 Tropfen einer 0,02%igen Methylorangelösung und 3 Tropfen 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung hinzugegeben. In einer der beiden Lösungen wird bis zum Farbumschlag mit normaler Sodalösung titriert ( $a$  ccm), dann  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zugesetzt und auf 200—500 ccm verdünnt, unter Schütteln normale Sodalösung zugegeben, bis die Rosafärbung bestehen bleibt ( $b$ ). Die zweite Probe wird mit 5 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lösung, Wasser und  $b - 2$  ccm Sodalösung 5 Minuten gekocht und nach dem Abkühlen zu Ende titriert ( $c$ ), es entspricht dann  $a - 2$  der freien  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c - a$  der gebundenen und  $2 - a$  der freien Tonerde. Eine ähnliche Methode verwendet L. Kayser<sup>5)</sup> zur Trennung von Ti und Al: Die Lösung wird mit einigen Tropfen Rosolsäure versetzt und mit konzentrierter  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt, bis deutliche Rotfärbung erkennbar ist. Der Niederschlag wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgehebert und der Niederschlag nur so lange gewaschen, bis  $\text{NH}_3$  nicht mehr durch den Geruch erkennbar ist, das letzte Wasser ebenfalls abgehebert. Der Niederschlag wird dann im Zentrifugenglas mit 1,3 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  versetzt, das Gesamtvolumen soll nicht mehr als 12 ccm betragen. Nach der Klärung wird auf 400 ccm aufgefüllt und 1 Stunde am Wasserbade bei leichtem Sieden erhalten, nach dem Erkalten filtriert und mit Wasser, das auf 100 ccm 3 bis 5 Tropfen  $n/2\text{-H}_2\text{SO}_4$  enthält, gewaschen. Die Summe der Sulfate von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soll 0,22 g nicht überschreiten.

Die früher (S. 341) erwähnte Methode von S. E. Moody<sup>6)</sup> wird von diesem folgendermaßen angegeben: Es werden 15 g der Substanz gelöst,

<sup>1)</sup> G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1890, 293; 1894, 669.

<sup>2)</sup> Cross u. Bevan, Journ. of the Soc. chem. Ind. 1889, 253.

<sup>3)</sup> A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 552 (1900).

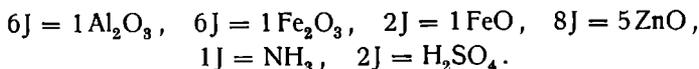
<sup>4)</sup> L. Bellucci u. F. Lucchesi, Gazz. chim. it. [II] 49, 216 (1919); Chem. ZB. 1919, IV, 990.

<sup>5)</sup> L. Kayser, Z. anorg. u. allg. Chem. 138, 56 (1924).

<sup>6)</sup> S. E. Moody, Am. Journ. [4] 20, 181; 22, 483 (1905); Z. anorg. Chem. 46, 423 (1905); 52, 286 (1907).

filtriert und auf 1 Liter verdünnt. Von 25 ccm wird Fe" mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt, weitere 25 ccm werden erst mit Zn reduziert. Nach Zusatz von Na-Acetat und Essigsäure mit rotierender Kathode und 2 Amp. Stromstärke, 30' elektrolysiert, der Niederschlag gelöst, mit  $\text{KMnO}_4$  titriert und so Zn bestimmt.

Die letzten 25 ccm der Lösung werden in die Voitflasche des Destillationsapparates gegeben und mit 10 ccm einer Lösung von 0,3  $\text{KJO}_3$  und 1 g  $\text{KJ}$  versetzt, im H-Strom gekocht und das J in einer Vorlage von 3 g  $\text{KJ}$  und, wenn Ammonsalze vorhanden sind, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das J aufgefangen und mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. Der Niederschlag selbst wird besser in einer zweiten Probe bestimmt, die Fällung in einem offenen Glase vorgenommen. Es entsprechen:



Das Gesamtjod, weniger dem Jod, das dem Aluminium-Ferri, Ferro + Zn-Sulfat und Ammonsulfat entspricht, gibt die Joddifferenz, ist diese +, so gibt sie, mit  $\frac{98,08}{2.126,97}$  multipliziert, die freie Säure, falls -, mit  $\frac{102,2}{6.126,97}$  multipliziert, die freie Tonerde.

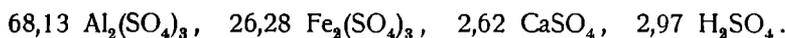
### Spezieller Teil.

Aus dem über Hydrolyse Gesagten ist erklärlich, daß in der Natur hauptsächlich basische Salze vorkommen, von neutralen ist sicher nur ein wasserhaltiges bekannt, von den sauren keins. Auch von den im Laboratorium erzeugten sind manche zweifelhaft, manche wieder nur als Zersetzungsprodukte anderer, so vor allem das wasserfreie, neutrale Salz  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Von nicht im Laboratorium erzeugten Produkten besteht nur eine etwas zweifelhafte Angabe über ein Salz, das sich auf einer brennenden Schieferhalde von Emily-coal-pit, Arniston, Midlothian, Schottland,<sup>1)</sup> als poröse, gelbe bis weiße Masse gebildet hatte und Asche und Schieferbrocken verkittete. Nach der Beschreibung des Besitzers, Mr. Chustie, waren die Proben von einem rotglühenden Teil der Halde entnommen und darum auf Wasserfreiheit derselben geschlossen; zur Zeit als S. I. Shand sie untersuchte, hatten sie schon Wasser aufgenommen und waren zerfließlich geworden. Die Analyse bezieht sich nur auf die festen Bestandteile eines wäßrigen Auszugs.



Auf Salze berechnet:



Das Salz soll aus Halotrichit durch Glühen hervorgegangen sein, vielleicht aber auch aus Tschermigit, da Mascagnin mit vorkommt. Natürlich ist es ganz ungewiß, ob es sich um ein homogenes Produkt handelte.

Das wasserfreie Salz erhielt D. Karsten durch Glühen des gewöhnlichen Sulfates als schwammige Masse von der Dichte 2,701; P. Marguerite<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> S. I. Shand, Min. Mag. 15, 406 (1909).

<sup>2)</sup> P. Marguerite, C. R. 90, 1354 (1880).

durch vorsichtiges Glühen von Ammonalaun; P. A. Favre und C. A. Valson<sup>1)</sup> analog wie G. Karsten, ebenso L. F. Nilson und O. Petterson.<sup>2)</sup>

Über die Entstehung aus Alunit beim Erhitzen auf 500° siehe dort. Dichte 2,672 bei 22<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° nach P. A. Favre und C. A. Valson, 2,71 nach L. F. Nilson und O. Petterson. Mol.-Gew. nach letzterem Autor 342,8, Mol.-Vol. 126,5, Mol.-Wärme 63,59, Spez. Wärme 0,1855. Dampfdruck (Zersetzung bei 770° siehe S. 340) nach L. Wöhler, N. Plüddemann und P. Wöhler. Löslichkeit usw. siehe bei dem wasserhaltigen Salze. Reaktionswärme für Abspaltung von 1SO<sub>3</sub> = 17 Kal. Mit Fe oder Zn geglüht, wirkt es auf dieselben nur wenig ein,<sup>3)</sup> mit MgF<sub>2</sub> gibt es AlF<sub>3</sub> ab.<sup>4)</sup> R. Kremann und K. Hüttinger schließen aus der Dampfspannung auf 6 Hydrate: 18, 16, 12, 4, 2 und 1 H<sub>2</sub>O, siehe S. 336.

Ein Sulfat Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O wurde von O. Schmatolla<sup>5)</sup> erhalten, wenn er 18% iges Al-Sulfat in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und das so erhaltene, sehr leichte, weiße Pulver mit Essigsäure wusch und bei 100° trocknete. Kristallographische Angaben fehlen. Die so erhaltene Substanz ist in kaltem Wasser sehr langsam, in heißem klar löslich.

K. Jurisch<sup>6)</sup> gibt an, daß das Sulfat, welches durch Eindampfen, Abkühlen und nachheriges Trocknen bei 95° erhalten wurde, dabei 34% seines Gewichtes verliert und es bleibt ein Salz mit 8H<sub>2</sub>O, entsprechend 24,4% H<sub>2</sub>O als reinweißes, zerreibliches Pulver. K. Jurisch gibt eine kleine Tabelle der berechneten Werte für Salze verschiedenen Wassergehaltes:

	8H <sub>2</sub> O	12H <sub>2</sub> O	16H <sub>2</sub> O	18H <sub>2</sub> O	20H <sub>2</sub> O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	21,2	18,6	16,28	15,44	14,65
SO <sub>3</sub> . . . . .	49,4	43,4	38,05	35,98	34,14
H <sub>2</sub> O . . . . .	29,4	38,0	45,67	48,58	51,21

K. v. Hauer<sup>7)</sup> fällt eine Lösung von Al(OH)<sub>3</sub> in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Alkohol und bekam zarte perlmutterglänzende Blättchen der Zusammensetzung Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 300° ergab die Analyse: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,84, SO<sub>3</sub> 46,63, H<sub>2</sub>O 34,53 (ber. 19,66 bzw. 45,91 und 34,43).

Bei raschem Erwärmen schwillt es auf, bei langsamem gibt es SO<sub>3</sub> ab, ohne die Form zu verändern; an der Luft nimmt es in den ersten 24 Stunden 6H<sub>2</sub>O auf, nach längerer Zeit weitere zwei (ob vielleicht hygroskopisch?), auch hierbei erfolgt keine wesentliche Veränderung.

Eine ähnliche Substanz, aber angebl. mit 14H<sub>2</sub>O, fand A. Hoffmann<sup>8)</sup> als seidenglänzende, weiße Blättchen im Schlamm der Kammerschwefelsäure (siehe darüber auch später).

Die wichtigsten beiden Hydrate, von denen es aber trotz obiger Angabe K. v. Hauers noch nicht feststeht, ob sie beide getrennt bestehen, sind die

<sup>1)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 75, 800 (1872); 77, 802 (1873).

<sup>2)</sup> L. F. Nilson u. O. Petterson, ebenda 91, 232 (1880); Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 4159 (1880).

<sup>3)</sup> A. Heureuse, Pogg. Ann. 75, 255 (1848).

<sup>4)</sup> A. Cossa u. Pecile, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 1099 (1877).

<sup>5)</sup> O. Schmatolla, Z. f. angew. Chem. 1903, 205.

<sup>6)</sup> K. Jurisch, Fabrik. d. schwefl. Ton. S. 68; Pap.-Ztg. 16, 2326 (1891).

<sup>7)</sup> K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. 13, Abt. IIb, 449 (1854).

<sup>8)</sup> A. Hoffmann, Metall u. Erz 12, 290—297.

mit 16 und mit  $18\text{H}_2\text{O}$ . Nach den Untersuchungen J. Uhligs<sup>1)</sup> und P. Marguerite Delacharlonnys<sup>2)</sup> entspricht auch das käufliche, künstlich erhaltene dem niedrigeren Wassergehalte und stimmt in der Kristallform mit demselben überein. Siehe bei dem Mineral Alunogen.

Es besteht dann noch ein höheres Hydrat:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 27\text{H}_2\text{O}$ , das in den Alaunwerken von Schwemsal in der Winterkälte sich gebildet hatte.<sup>3)</sup> Es sind sechsseitige, dicke Tafeln, die nach P. Groth<sup>4)</sup> der ditrigonal-skalenodrischen Klasse angehören,  $a:c = 1:1,5405$ , Rhomboeder Winkel  $\alpha = 83^\circ$ . Es entsteht nach P. Marguerite Delacharlonny<sup>6)</sup> aus dem vorigen Hydrat, wenn dieses, mit Wasser angerührt, unter  $9\frac{1}{2}^\circ$  abgekühlt wird; durch Impfen und Rühren kann die Reaktion stark beschleunigt werden. Oberhalb  $9\frac{1}{2}^\circ$  ist es in feuchtem Zustande leicht reversibel; trocken kann es sich in geschlossenen Flaschen längere Zeit halten. Durch mechanische Einflüsse (Kratzen usw.) wandelt es sich plötzlich um. Aus einer kalten Lösung von Al-Sulfat bildet es sich hingegen nicht, sondern, wenn schon früher bei langsamer Ausscheidung das niederere Hydrat zu krystallisieren begonnen hatte, dieses. Das Salz mit  $27\text{H}_2\text{O}$  läßt sich von der Mutterlauge leichter trennen und ist so zur Reinigung geeigneter als das gewöhnliche. Dichte 1,57—1,77. Die von E. Metzger zuerst beobachteten Kristalle waren Pseudomorphosen des Hydrates mit 16 aq nach dem mit 27.

Additive Verbindungen von Al-Sulfat, mit Wasserstoffsperoxyd in analoger Art wie Kristallwasser gebunden, beschreibt R. Willstätter.<sup>6)</sup> Da die neutralen Aluminiumsulfate in Wasser sehr leicht löslich sind und im allgemeinen schlecht krystallisieren, so sind die Eigenschaften ihrer wäßrigen Lösungen genauer untersucht als die der festen Substanz, sie sollen daher für sich getrennt von den anderen zusammengestellt werden.

Die Bildungswärme beträgt nach J. Thomsen<sup>7)</sup> für die Gleichung  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + \text{aq} = 451770 \text{ gcal}$ , für  $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 21 \text{ kgcal}$ .

Nach Berthelot<sup>8)</sup> für  $2\text{Al} + 3\text{S} + 6\text{O}_2 + \text{aq}$  aus der Reaktion einer Kaliumalaunlösung mit  $3\text{BaCl}_2$ -Lösung zu 879,7 kgcal.

Die Neutralisationswärme des Tonerdesulfates berechnete J. Thomsen<sup>9)</sup> durch Zersetzung von K-Alaun mit  $6\text{KOH}$  und  $3\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Die Neutralisationswärme für $\text{Al}_2\text{O}_3$ beträgt . . . . .	63336 cal
Auf $1\text{H}_2\text{SO}_4$ berechnet, mit $\text{KOH}$ bestimmt . . . . .	21079
Aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ berechnet . . . . .	20896
Die Wärmemenge beim Zersetzen von K-Alaun mit $6\text{KOH}$ beträgt	30528
Beim Zersetzen mit $3\text{Ba}(\text{OH})_2$ . . . . .	48000
Als mittlere Neutralisationswärme resultiert also . . . . .	20987
Reaktionswärme mit $\text{BaCl}_2$ . . . . .	25628
Nach Favre und Silbermann . . . . .	21896

<sup>1)</sup> J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 723.

<sup>2)</sup> P. Marguerite Delacharlonny, Ann. chim. phys. 1884, I, 425; C. R. 111, 229 (1890). R. Doht, (unveröff. Mitt.) bestimmte an ans saurer Lösung umkrystallisierten techn. Sulfats 46,2 und 46,6%  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>3)</sup> E. Metzger, Z. f. d. ges. Naturw. 7, 24 (1856).

<sup>4)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. II, 466.

<sup>5)</sup> P. Marguerite Delacharlonny, C. R. 99, 800 (1884).

<sup>6)</sup> R. Willstätter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1828 (1903).

<sup>7)</sup> J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 11, 256 (1875).

<sup>8)</sup> M. Berthelot, Thermochemie II, 330.

<sup>9)</sup> J. Thomsen, Pogg. Ann. 143, 503 (1871).

Nach P. A. Favre und C. A. Valson<sup>1)</sup> entwickelt 1 Äquivalent Al-Sulfat in H<sub>2</sub>O gelöst 4078 cal, in H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3982 cal, vorher bei 100° getrocknet 27997 cal, in H<sub>2</sub>O + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4064 cal, Bindungswärme für 12 H<sub>2</sub>O 23919 cal.

Beim Fällen der SO<sub>3</sub> mit BaCl<sub>2</sub> werden entwickelt: für das 1. Äquivalent 3880, für das 2. 3895, für das 3. 3818 cal. Direkt bestimmt für die Gesamtmenge 11877 cal.

Beim Fällen mit NH<sub>3</sub> werden 11620 cal entwickelt, bei K-Alaun 11899, die Gegenwart von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hat also fast keinen Einfluß auf die Reaktion, woraus die Autoren schließen, daß das Doppelsalz in Lösung nicht existiert.

Ob eines der Hydrate in Lösung vorhanden ist, versuchte K. Jurisch nach L. Schneider<sup>2)</sup> zu ermitteln, indem er für das Kristallwasser die Dichte 1,20 annimmt. Aus der Formel:

$$\frac{P}{D} + \frac{Q}{w} = \frac{100}{\Delta}$$

wobei *P* den Proz.-Gehalt an wasserfreiem Salz, *Q* denselben an H<sub>2</sub>O, *D* die Dichte des wasserfreien Salzes,  $\Delta$  die Dichte des kristallisierten Salzes mit xH<sub>2</sub>O ist, *w* die Dichte des gebundenen Wassers, ergibt sich für *w* 1,3012, wenn für *D* = 2,67; 1,1816 wenn *D* = 2,74 angenommen wird.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt nach A. Poggiale:<sup>3)</sup>

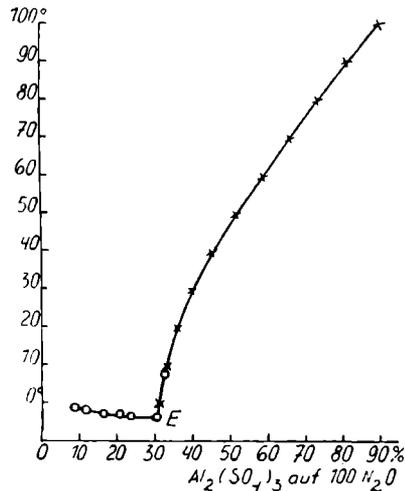


Fig. 84.

Temp. in °	wasserfreies Salz auf 100 Teile H <sub>2</sub> O	wasserhaltiges Salz auf 100 Teile H <sub>2</sub> O	wasserfreies Salz in % der Lösung
0	31,3	86,85	23,8
10	33,5	95,8	24,8
20	36,15	107,35	25,1
30	40,36	127,6	26,6
40	45,73	167,6	28,8
50	52,13	201,4	31,4
60	59,09	262,6	34,3
70	66,23	348,2	37,1
80	73,14	467,3	39,8
90	80,83	678,6	44,7
100	89,11	1132	47,1

R. Kremann und K. Hüttinger (S. 334) ergänzen dies durch Angaben für Temperaturen unter 0°, die Ausscheidung ist dabei Eis, s. Fig. 84.

<sup>1)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **74**, 1165 (1872).

<sup>2)</sup> K. Jurisch, L. Schneider, Sitzber. Wiener Ak. **99**, IIb, 186 (1890).

<sup>3)</sup> A. Poggiale, Ann. chim. phys. [3] **8**, 467 (1843).

$x$	Gleichgewichtstemperatur
8,83	-1,02
12,04	-1,43
16,86	-2,04
21,22	-2,65
23,78	-2,85
32,92	+7,73

Ausscheidung Eis

Ausscheidung Hydrat

 $x = \text{Teile Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ auf } 100 \text{ Teile H}_2\text{O}.$ 

Der eutektische Punkt liegt bei  $-3,0^\circ$  und  $30,5\%$  Al-Sulfat, bis dahin scheidet sich nur Eis ab, von da ab  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (n. Analyse!).

Nach E. Baud<sup>1)</sup> ist die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem Wasser wesentlich geringer, 100 Teile einer Lösung von 1 Vol. Säure auf 2 Vol. Wasser sollen nur mehr 6,45 Teile wasserfreien Salzes lösen.

Nach F. Wirth und B. Bakke<sup>2)</sup> ist die Löslichkeit von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltiger Lösung bei  $25^\circ$  Temperatur:

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in 100 g Flüssigkeit	g-Mol in 1000 g Flüssigkeit
0	27,82	0,8124
5,23	29,2	0,8532
9,9	26,21	0,7655
18,7	20,44	0,5969
25,5	15,40	0,4498
40,7	5,07	0,1481
52,25	1,216	0,0355
63,7	1,243	0,0363
73,64	2,915	0,0852

Bodenkörper in allen Fällen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ .

F. Wirth verfolgte auch die Löslichkeit in Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  und die Bildung künstlichen Halotrichits, ferner dieselbe bei Gegenwart von  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>4)</sup>

in 100 g Lösung g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	in 1000 g $\text{H}_2\text{O}$ g-Mol				Bodenkörper
	$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	g-Mol $\text{FeSO}_4$	
27,82	—	—	0,8124	—	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$
26,88	1,502	0,7897	0,785	0,0989	"
26,19	3,054	1,605	0,765	0,2010	"
—	22,84	12,01	—	1,503	$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
5,82	19,16	10,396	0,1702	1,301	"
11,18	16,71	8,784	0,345	1,10	"
24,86	bis 5,727	3,010	} im Mittel:		Al-Sulfat + Halotrichit
24,75	5,758	3,026	0,723	0,38	"
24,07	10,21	5,36	0,7045	0,6827	$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und Halotrichit

<sup>1)</sup> E. Baud, C. R. 137, 494 (1903).

<sup>2)</sup> F. Wirth u. B. Bakke, Z. anorg. Chem. 79, 360 (1913).

<sup>3)</sup> F. Wirth, Z. f. angew. Chem. 1913, I, 81.

<sup>4)</sup> Derselbe, Z. anorg. Chem. 87, 47 (1914).

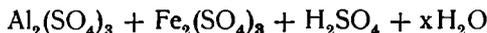
Zur Bildung von Halotrichit muß die vereinigte gesättigte Lösung noch mit fester Substanz geschüttelt werden.

g in 100 g Flüssigkeit		in 1000 g Wasser g-Mole		in der Lösung		in 100 g Bodenkörper	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
27,82	—	0,8124	—	—	—	—	—
26,01	6,064	0,7597	0,1516	7,764	2,422	12,74	1,054
24,21	9,819	0,7071	0,2455	—	—	—	—
21,64	13,02	0,6321	0,3254	—	—	—	—
15,22	23,28	0,4444	0,5820	—	—	—	—
10,70	31,91	0,3125	0,7978	Verh. 1 : 0,3831		—	—
10,23	31,90	0,2987	0,7975	—	—	—	—
10,03	32,42	0,2928	0,8106	2,993	12,95	1,20	24,53
8,819	34,02	0,2576	0,8507	—	—	—	—
6,626	35,82	0,1935	0,8955	—	—	—	—
5,200	38,83	0,1519	0,9707	—	—	—	—
2,342	42,44	0,0684	1,061	—	—	—	—
—	44,97	—	1,124	—	—	—	—

Bei den ersten 5 Fällen ist Al-Sulfat, bei den letzten 6 Ferrisulfat Bodenkörper, bei dem 7. und 8. ein Gemisch beider.

Gefälltes Fe(OH)<sub>3</sub> wird von neutralem Al-Sulfat aufgenommen.

Nach A. Étard<sup>1)</sup> soll aber aus konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Salz der Zusammensetzung



auskristallisieren.

P. A. Favre und C. A. Valson<sup>2)</sup> berechnen nun die Lösungswärme für folgende Vorgänge:

Ist das Äquivalentgewicht für Al<sub>2/3</sub>SO<sub>4</sub> = P = 57,17,

" " " " Al<sub>2/3</sub>SO<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O = P' = 111,17.

Die Dichte Δ des Salzes mit 6H<sub>2</sub>O = 1,767 bei 22,1°.

" " δ der Lösung eines Äquivalents 1,0568.

" " δ' des wasserhaltigen 1,0539.

h die Steighöhe der Lösung in einer Capillare von 1/2 mm = 58,1 mm, so ist δ · h = 61,4. Ist nun v die Volumzunahme des Lösungsmittels nach der Auflösung eines Äquivalentosalzes, V = P/Δ das Äquivalentvolumen für wasserfreies, V' = P'/Δ' für wasserhaltiges, so ist v =  $\frac{x-y}{1+y}$ , wenn x das Gewicht der gelösten Substanz, y die Dichtezunahme der Lösung bedeutet.

Es ist nun:

$$V = 21,38, \quad V_1' = 62,90, \quad V_2 = V + \text{Volum von } 6\text{H}_2\text{O} = 75,38,$$

$$v = 0,35, \quad v_1 = 54,34, \quad V - v = 21,05, \quad V_1 - v_1 = 8,56,$$

$$\frac{V-v}{V} = 0,984, \quad \frac{V_1-v_1}{V_1} = 0,136, \quad V_2 - V_1 = 12,48,$$

So ist die Wärmeentwicklung für:

$$V - v = 159323, \quad V_1 - v_1' = 64851, \quad V_2 - V_1 = 94548.$$

<sup>1)</sup> A. Étard, Bull. soc. chim. 31, 200 (1879).

<sup>2)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 75, 800—802 (1872).

Nach Marc. Berthelot<sup>1)</sup> ist aus diesen Zahlen umgerechnet die Lösungswärme 8,02 Cal.

Nach F. Fouqué<sup>2)</sup> ist die Dichte einer verdünnten Lösung von:

	6 %	28,6 %	89,5 %
bei 0°	1,0091	1,0358	1,0953
bei 12°	1,0087	1,0350	1,0921

Dichten einer Lösung von reinem und von käuflichem Al-Sulfat nach K. Reuss.<sup>3)</sup>

%	A. Reines Al-Sulfat				B. Käufliches 15°	
	15°	25°	35°	45°		
1	1,017	—	—	—	1,0069	Anm.: Im Original sind die Zahlen von 1—25 % für jedes Prozent bei 15° gegeben, dieselben sind auf Fig. 85 auf einer Kurve aufgezeichnet.
5	1,0569	1,0503	1,045	1,0356	1,0377	
10	1,1071	1,1022	1,096	1,085	1,0730	
15	1,1574	1,1522	1,146	1,1346	1,1097	
20	1,2074	1,2004	1,192	1,1801	1,1440	
25	1,2573	1,2483	1,2407	1,2295	1,1798	

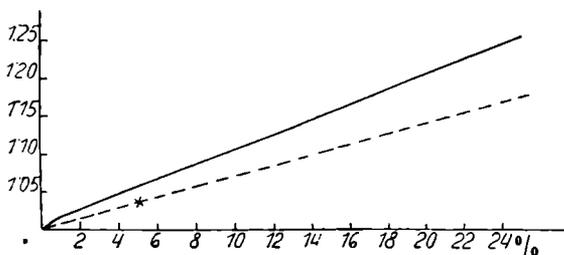


Fig. 85.

Eine Lösung von  $\delta = 1,341$  gibt beim Erkalten einen Brei von glänzenden Kristallblättchen, die sich von der Mutterlauge nicht ganz trennen lassen, eine solche von  $\delta = 1,54$  erstarrt zu einer festen Masse mit 14%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach K. Jurisch).

Die Zahlen, die G. Th. Gerlach<sup>4)</sup> für die Dichte angibt, sind etwas höher als die von K. Reuss.

% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2	4	6	8	10	12
$\delta$ der Lösung	1,0187	1,0396	1,0609	1,0829	1,1054	1,1286
% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	14	16	18	20	22	24
$\delta$ der Lösung	1,1521	1,1763	1,2010	1,2263	1,2783	1,333

Später bringt G. Th. Gerlach<sup>5)</sup> eine vollständigere Tabelle, aus der das Folgende entnommen ist:

<sup>1)</sup> Marc. Berthelot, Thermochemie, S. 330.

<sup>2)</sup> F. Fouqué, Ann. Observ. Paris 9, 172 (1868). — Landolt-Börnsteinsche Tab., III. Aufl., S. 401.

<sup>3)</sup> K. Reuss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, II, 2890 (1884).

<sup>4)</sup> G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. 27, 271, 308 (1888).

<sup>5)</sup> Derselbe, ebenda 28, 466 (1889).

in 100 Teilen Lösung		auf 100 Teilen H <sub>2</sub> O wasser- freies S.		Relat. Vol.*) der Lösung	δ der Lösung
% krist. S.	% wasserfr. S.	Gew.-Teile	Mol/100		
10	5,141	5,420	1,5844	100,06	1,0535
20	10,282	11,460	3,3504	100,37	1,1105
30	15,423	18,235	5,3311	100,97	1,1710
40	20,564	25,887	7,5681	101,89	1,2355
50	25,705	34,599	10,115	103,14	1,3050

Konzentrierte Mutterlauge: 1,34.

6,4482	3,3075	3,4206	1	100,25	1,0340
12,455	6,4033	6,8412	2	100,11	1,0672
18,103	9,3071	10,2618	3	100,29	1,0994
23,410	12,035	13,6824	4	100,54	1,1307
28,409	14,605	17,1030	5	100,85	1,1612
33,124	17,030	20,5236	6	101,22	1,1907
37,577	19,139	23,9442	7	101,64	1,2194
41,793	21,486	27,3648	8	102,09	1,2475
45,787	23,540	30,7854	9	102,57	1,2750
49,574	25,487	34,2060	10	103,08	1,3020

\*) Bezogen auf Wasser von 15°.

H. Traube<sup>1)</sup> hatte aus den Zahlen von G. Th. Gerlach das molekulare Lösungsvolumen  $V_m$  nach der Formel:

$$V_m = \frac{m + a_q}{d} = \frac{a_q}{\delta}$$

berechnet, wobei  $m$  das Molekulargewicht der gelösten Substanz (in Gramm),  $a_q$  die Anzahl Gramm des Lösungsmittels,  $d$  die Dichte der Lösung,  $\delta$  die des Lösungsmittels ist.  $p$  Gewicht in Lösung,  $\theta = 15^\circ$ ,  $m = 213,17$ .

$p$	$d$	$V_m$
2,618	1,01966	49,5
4,168	1,03208	50,8
6,361	1,04974	51,8
9,879	1,07895	53,7
13,041	1,10639	54,8

G. Th. Gerlach bringt auch die Zahlen von P. A. Favre und C. A. Valson in anderer Fassung: Mol.-Gew./3 = 114,34,  $\delta$  des wasserfreien Salzes 2,672, Mol.-Vol. 42,76, Gesamtvolum nach der Auflösung in 2000 Teilen H<sub>2</sub>O 2000,70, Kontraktion  $V - V_1 = 42,06$ ,

$$\delta \text{ der Lösung} = \frac{2000 + P_1}{V} = 1,0568.$$

Die Dichtezahlen von J. Wagner<sup>2)</sup> (s. S. 354) sind in Landolt-Börnsteins Tabellen umgerechnet wiedergegeben, so daß sie nicht vergleichbar sind.

<sup>1)</sup> H. Traube, Z. anorg. Chem. 8, 38 (1895).

<sup>2)</sup> J. Wagner, Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd.

Nach H. C. Jones:<sup>1)</sup>

m/1000.74	184	295	368
1,0224	1,0565	1,0928	1,1170

Die Dichte einer Lösung bei 12,5° und einer Konzentration zwischen 2—3 ‰, berechnet sich nach Gregor<sup>2)</sup> aus folgender Formel:

$$\delta = d + 0,0092083 p,$$

wobei  $p$  den Proz.-Gehalt an wasserfreiem Salz,  $d$  die Dichte des Wassers bei 12 $\frac{1}{2}$ °,  $\delta$  die Dichte der Lösung bedeutet. Das Dichtemaximum einer Al-Sulfatlösung liegt nach C. Dreyer<sup>3)</sup> bei folgenden Temperaturen:  $p$  bedeutet wieder den Proz.-Gehalt,  $\delta_0$  die Differenz gegen das Dichtemaximum des Wassers:

$p$	$\delta_0$	$\delta_0/p$
0,418	0,64	1,53
0,859	1,32	1,54
0,899	2,94	1,55

J. Holmes und Ph. O. Sageman<sup>4)</sup> berechnen aus den Dichteverhältnissen einer Lösung von Al-Sulfat neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Kontraktionen, die, sofern man für das Sulfat die Formel Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> annimmt, für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die doppelte Molekularformel vermuten lassen.

Die Capillaritätskonstante einer Lösung ist nach D. Sentes<sup>5)</sup> mittels hängendem Tropfen bestimmt:

für Mol 0,0 die Oberflächenspannung 73,3,  $\alpha^2 = 14,64$ ,

" " 7,8 " " 75,2,  $\alpha^2 = 13,33$ ,

$\alpha^2 =$  Steighöhe einer Capillare.

Die Zähigkeit einer Lösung wurde von J. Wagner<sup>6)</sup> aus den Ausfließgeschwindigkeiten für Wasser = 1 bei 25° berechnet:

Zeit  $t$  in Sekunden,  $\delta$  die Dichte der Lösung,  $n$  Normalität,  $\eta$  Reibungskoeffizient.

$t$	$\delta$	$n$	$\eta$
265,68	1,0550	1/1	1,4064
228,46	1,0278	1/2	1,1782
212,80	1,0138	1/4	1,0825
205,48	1,0068	1/8	1,0381

Ist  $\eta = A^x$ , wobei  $x$  den Quotient im Grammäquivalent in 1000 ccm in den Proz.-Gehalt bedeutet (in 1 Liter Normallösung sind 980,87 g Lösungsmittel enthalten), so ist  $A_I = 1,3931$ ,  $A_{II} = 1,3780$ , dabei ist die Bedeutung der Indices I und II in der Originalarbeit nicht ersichtlich, anscheinend bezeichnen sie, ob  $A$  aus der  $n/1$ - oder  $n/2$ -Lösung berechnet wurde. Die Zu-

<sup>1)</sup> H. C. Jones, Carnegie-Institut 1907.

<sup>2)</sup> Gregor, Ch. N. 62, 223; Transact. R. Soc. Canada Sect. 3, 7, 23—31.

<sup>3)</sup> C. Dreyer, Ann. d. l'Inst. Polytechn. de St. Petersburg 11, 662 (1909); 12, 32.

<sup>4)</sup> J. Holmes u. Ph. O. Sageman, Proc. chem Soc. London 23, 210; Journ. chem. Soc. 91, 1606 (1907); Chem. ZB. 1907, [II], 1771.

<sup>5)</sup> Sentes, Journ. d. Phys. [3] 6, 183 (1897).

<sup>6)</sup> J. Wagner, Z. f. phys. Chem. 5, 35, 44 (1890).

nahme der inneren Reibung, wenn man die Säure als Salz bindet, beträgt bei  $Al = H_2SO_4$  1773 für  $n/1$  normal.

Nach E. F. Burton<sup>1)</sup> verringert ein Zusatz von Al-Sulfat zu einer kolloiden Lösung von Gold oder Silber die Geschwindigkeit, die die Teilchen zur Anode besitzen, bei  $3,7 \cdot 10^{-6}$  g für Gold (A),  $2,6 \cdot 10^{-6}$  g bei Silber wird sie aufgehoben, bei einem noch größeren wird sie umgekehrt.

g. $10^{-6}$ Al in 100 ccm		Geschwindigkeit . $10^{-6}$ cm/sec	Leitfähigkeit . $10^{-6}$
(A)	0	+ 33	3,6
	19	+ 17,1	5,2
	38	- 1,7	6,6
	63	- 13,5	11,6
(B)	0	+ 22,4	31
	14	+ 7,2	30,3
	38	- 5,9	29,7
	77	- 13,8	28,5

+ in der Richtung zur Anode.

Der osmotische Druck beträgt nach Mac Adie<sup>2)</sup> für  $\frac{1}{40}$  Mol  $Al_2(SO_4)_3$  = 1,265 Atm.

Die spezifische Wärme einer Lösung wurde von C. Marignac<sup>3)</sup> für das Temperaturintervall 21—53° bestimmt. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Äquiv. Sulfat = 114,3, gelöst bei 21,5° in  $n$ /Mol Wasser:

	$n = 25$	50	100	200	300	600
Spez. Wärme . . .	0,8400	0,9041	0,9465	0,9722	—	—
Mol.-Wärme . . .	474	917	1812	3611	5436	10833

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen wurde wiederholt untersucht, da sie ein Maßstab für die Dissoziation und die Hydrolysierung ist, siehe auch S. 329 bei der Arbeit von H. G. Denham. F. S. Svenson<sup>4)</sup> gibt folgende Zahlen:

Proz.-Gehalt . . . . .	1,86	3,02	4,14	5,20	5,72	6,70
Temperatur . . . . .	18°	18°	18,4°	18°	17°	17,9°
Leitfähigkeit (Siem.-Einh.) $\times 10^{-8}$	77	104	131	156	167	191
Proz.-Gehalt . . . . .	8,58	10,15	11,42	12,85	15,21	17,13
Temperatur . . . . .	18°	18°	17°	17,9°	18°	17,5°
Leitfähigkeit (Siem.-Einh.) $\times 10^{-8}$	235	249	263	277	313	315

Vicentini<sup>5)</sup> fand für sehr verdünnte Lösungen 0,0037 ‰ und  $18^\circ = 53 \cdot 10^{-10}$ ,  $0,012\text{‰} = 139 \cdot 10^{-10}$ .

P. Walden<sup>6)</sup> bestimmte die Leitfähigkeit, wenn  $\frac{1}{6}$   $Al_2(SO_4)_3$  in folgenden

<sup>1)</sup> E. F. Burton Phil. Mag. (6. Serie) 12, 472 (1906).  
<sup>2)</sup> Mac Adie, Journ. Chem. Soc. London 59, 365 (1891).  
<sup>3)</sup> C. Marignac, Ann. chim. phys. (5. Serie) 8, 430 (1876); Arch. sci. phys. nat. Genève 55, 113 (1876); Oeuvr. compl. II, 626.  
<sup>4)</sup> F. S. Svenson, Beibl. Wied. Ann. d. Phys. 2, 46 (1878); Orig.: Dissert. Lund.  
<sup>5)</sup> Vicentini, Atti Acc. Torino 20, 1869 (1884/85).  
<sup>6)</sup> P. Walden, Z. f. phys. Chem. I, 541 (1887), die letzten Zeilen nach Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd.

Wassermengen gelöst wurden. Dabei ist  $\mu$  die Leitfähigkeit in Quecksilber-einheiten,  $\Delta$  die Differenz der Leitfähigkeit der beiden Endglieder,  $\frac{\Delta_2}{l}$  die Differenz zweier aufeinanderfolgender Glieder, dividiert durch die Leitfähigkeit der ersten Lösung bei 25°.  $\Delta = 52,5$ .

Lit. . . . .	32	64	128	256	512	1024
10. $\frac{\Delta_2}{l}$ Lit. . . . .	—	18,6	17,5	16,7	14,7	12,6
$\mu$ . . . . .	47,8	56,7	66,6	77,7	89,1	100,3
dto. rec. Ohm. . . . .	51,1	60,6	71,2	83,1	95,2	107,2

Tabelle nach H. C. Jones:<sup>1)</sup>

Verdünnung . . . . .	32	128	512	1024	2048	4096
Leitfähigkeit . . . . .	108	238	321	373	453	548

Nach H. C. Jones und Mackay:<sup>2)</sup>

Temp.	Verd.	Leitfähigk. Siem.-Einh.	Temp.	Verd.	Leitfähigk. Siem.-Einh.	Temp.	Verd.	Leitfähigk. Siem.-Einh.
0°	8	65,2	15°	9	107,7	25°	5	108
0	32	89,5	15	30	139,1	25	8	124,2
0	128	121,8	15	300	243,6	25	20	158,1
0	512	164,1	15	2000	382,4	25	40	185,7
			15	4000	447,4	25	200	290,4
			15	40000	678,4	25	400	342,6
			15	80000	708,7			
			15	100000	715,2			

Temp.	Verd.	Leitfähigkeit Siem.-Einh.	Temp.	Verd.	Leitfähigkeit Siem.-Einh.
35°	8	137,2	65°	8	188,4
35	32	197,1	65	32	264,6
35	128	274,1	65	128	387,6
35	512	388,1	65	512	581,6

Nach A. P. West u. H. C. Jones:<sup>3)</sup>

$\alpha$  Dissoziationsgrad.

Temperatur 35°				Temperatur 50°			Temperatur 65°		
Verd.	Leitfähigkeit	Temp.-Koeff.	$\alpha$	Leitfähigkeit	Temp.-Koeff.	$\alpha$	Leitfähigkeit	Temp.-Koeff.	$\alpha$
8°	137,2	1,18	24,5	167,6	2,03	23,1	188,4	1,39	20,1
32	197,1	1,26	35,2	234,5	2,49	32,3	264,6	2,01	28,5
128	274,1	1,44	49,0	333,3	3,95	46	387,6	3,62	41,7
512	388,1	1,64	69,4	483,8	6,38	66,7	581,6	6,52	62,6
2048	559,3	1,98	100	725	11,05	100	929,4	13,63	100

Temp.-Koeff. für  $\alpha$ : bei 65° 0,83 bzw. 0,86, 1,09, 1,35, 1,88.

Nach L. G. Winston und H. C. Jones:<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> H. C. Jones, Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd., Publ. Carnegie-Inst. Nr. 170, 191. <sup>2)</sup> H. C. Jones u. Mackay, Am. Chem. Journ. 19, 97, 107.

<sup>3)</sup> A. P. West u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. 44, 535 (1910).

<sup>4)</sup> L. G. Winston u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. 46, 395 (1912).

Es bedeutet:  $V$  Verdünnung,  $\mu$  die Leitfähigkeit,  $Z$  den Temperaturkoeffizienten in Einheiten und in Prozenten,  $\alpha$  den Dissoziationsgrad in Prozenten,  $\Theta$  die Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ .

$V$	$\Theta$	$\mu$	$Z$		$\alpha$
			Einheiten	%	
4	0°	51,9	—	—	19,8
	12,5	71,8	1,59	3,06	19,0
	25	92,40	1,65	2,30	18
	35	107,7	1,53	1,66	17
8	0°	65,21	—	—	24,9
	12,5	89,81	1,97	3,02	23,7
	25	114,44	1,97	2,19	22,3
	35	132,46	1,80	1,57	20,9
32	0°	89,5	—	—	34,1
	12,5	123,63	2,73	3,05	32,7
	25	158,01	2,75	2,23	30,0
	35	183,51	2,55	1,61	28,9
128	0°	121,87	—	—	46,5
	12,5	169,38	3,80	3,12	44,8
	25	219,04	3,97	2,34	42,6
	35	266,22	4,72	2,16	41,9
512	0°	164,08	—	—	62,5
	12,5	230,86	5,34	3,25	61
	25	301,01	5,61	2,43	58,5
	35	358,79	5,78	1,79	56,5
1024	0°	191,95	—	—	73,2
	12,5	271,31	6,34	3,30	71,7
	25	359,16	7,03	2,59	69,9
	35	433,51	7,44	2,07	68,3
2048	0°	222,31	—	—	84,7
	12,5	317,20	7,59	3,41	83,9
	25	425,03	8,63	2,72	82,7
	35	518,19	9,32	2,19	81,6
4096	0°	262,35	—	—	100
	12,5	378,23	9,27	3,53	—
	25	514,06	10,87	2,87	—
	35	634,78	12,07	2,35	—

Ist  $V$  das Volumen nach dem Ostwaldschen Gesetz:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K,$$

$V'$  das nach dem vant' Hoffschen Gesetz:

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2} = K,$$

so ist  $V/V' = \alpha/(1-\alpha)$ . Ist  $V/V' = \text{Constans}$ , so ist das Molekül einfach, in Wirklichkeit ist diese Größe aber eine Funktion der Dissoziation. Die Dissoziation aus der Leitfähigkeit berechnet, ist kleiner als die aus der Gefrierpunktniedrigung [H. C. Jones und Pearce<sup>1)</sup>]. Hochhydrierte Salze haben einen großen Temperaturkoeffizienten, wo dieser bei scheinbar kleiner

<sup>1)</sup> H. C. Jones u. Pearce, Am. Chem. Journ. 38, 743 (1904).

Hydrierung groß ist und der Dissoziationsgrad mit der Temperatur steigt, ist Komplexität des Moleküls, bzw. Ions zu vermuten und eine Reaktion zwischen geladenem Ion und neutralem Molekül wahrscheinlich.

H. Freundlich<sup>1)</sup> leitet folgende Formel für kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit ab:  $x/m = a c^{1/n}$ , wobei  $x$  die adsorbierte Menge,  $m$  die Menge des Adsorbens,  $c$  die Gleichgewichtskonzentration,  $a$  und  $n$  Konstanten sind.

$c = 0,000053$  bis  $0,000073 x/m$ ,  $x/m$  0,005 bis 0,013, Fehler  $\pm 20\%$ .

Derselbe Autor mit G. v. Elissafow<sup>2)</sup> stellt für die Abnahme der übergeführten Mengen in der Elektroendosmose  $\Delta_V$  durch Zusatz von Elektrolyten die Formel auf:  $\Delta_V = k I_{\text{nat.}} \cdot c + \gamma$ , dabei ist  $c$  die Konzentration des Elektrolyten,  $k$  und  $\gamma$  Konstanten, für Al-Sulfat ist  $k = 26,57$ ,  $\gamma = -15,1$  mit Glaspipetten,  $k = 12,85$ ,  $\gamma = 43,5$  mit Quarzpipetten.

$c$	0	3	6	9	12	18	40	100	0,52	1,1	1,6
$V$	50	39	14	6	3	3	1	0	17	4	0
$\Delta_V$	—	11	36	44	47	—	—	—	4	46	45

$V$  = die übergeführte Menge. Kol. 1—8 für Glas-, 9—11 für Quarzcapillare.

Die Difussion wurde von Th. Graham<sup>3)</sup> untersucht. Aus einer 6-Unzenflasche diffundierten in 16,166 Tagen bei einer Konzentration der Lösung von

1%	5,18 gran,	im Verhältnis	1,074
2%	10,21 " , "	"	2
4%	19,28 " , "	"	3,78
8%	33,52 " , "	"	6,572

Eine 4%-Lösung gab in 8 Tagen 3,40 gran ab, das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$  war 2,95.

Die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung bei  $100^\circ$  beträgt nach G. Tammann:<sup>4)</sup>

$V$	9,92	13,6	23,8	36,42	40,25
$p_0 - p$	7,2	9,4	20	40,1	51,5

$V$  ist die Verdünnung, bzw. die Gewichtsteile anhydrischen Salzes auf 100 Teilen Wasser,  $p_0$  der Dampfdruck reinen Wassers in mm Hg.

Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay:<sup>5)</sup>

$N$	$L$	$\Delta$	$N$	$\alpha$	$i$	$N$	$L$	$\Delta$
0,131	0,516	3,94	0,1086	0,28	2,13	0,217	0,832	3,83
0,098	0,410	4,18	0,098	0,30	2,21	0,1086	0,438	4,03
0,0653	0,288	4,41	0,0653	0,33	2,34	0,0543	0,245	4,51
0,0457	0,212	4,64	0,05	0,38	2,44	0,0333	0,189	4,77
0,0261	0,127	4,87	0,026	0,40	2,60	0,0166	0,088	5,30
0,0196	0,101	5,15						
0,0131	0,073	5,57						

$N$  ist g-Mol auf 1 Liter,  $L$  Gefrierpunktserniedrigung,  $\Delta$  dito auf 1 Mol,  $\alpha$  Ionis.-Koeff.,  $i$  beob.-norm. osmot. Druck.

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Z. f. phys. Chem. 73, 385 (1910).

<sup>2)</sup> H. Freundlich u. G. v. Elissafow, ebenda 79, 385 (1912).

<sup>3)</sup> Th. Graham, Phil. Trans. Lond. A. 1850, S. 824 bzw. 20.

<sup>4)</sup> G. Tammann, Mém. acad. St. Petersburg 35 (1887). Ref. Landolt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., I. Bd., S. 1390.

<sup>5)</sup> H. C. Jones u. Mackay, Am. Chem. Journ. 19, 114 (1897).

Nach H. C. Jones, Getman und Bassett<sup>1)</sup> ist die molare Erniedrigung 3,46 bei Beobachtung mit 0,0736 Mol. A. Brann<sup>2)</sup> bestimmte die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers gleich der Zeit, in welcher die Kristallisation um 1 m fortschreitet, bei einer Temperatur von  $-7^{\circ}$  für:  $c = 1$  Mol-Liter.

$$c = 0,125 \quad 204'' \quad c = 0,5 \quad 3960'' \quad c = 0,25 \quad 650''.$$

Die Substanz, verschiedene Male umkristallisiert, gab andere Werte. Nach dem ersten Male für  $\frac{1}{4}$  Mol 705'', nach dem zweiten Male 605'' und nach

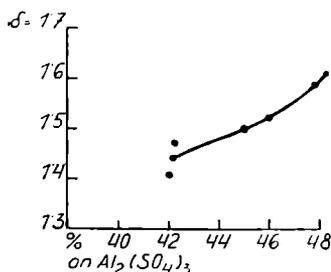


Fig. 86

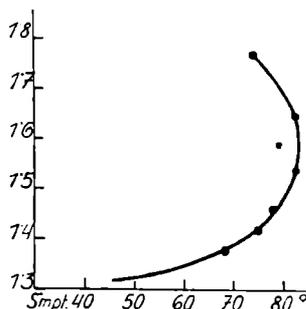


Fig. 87.

dem dritten Male 645''. Nach längerem Stehen 707''. Die abnorm hohe Gefrierpunkterniedrigung erklärt der Verfasser durch Hydratbildung.

Eine Lösung von der Dichte 1,54 siedet bei  $109^{\circ}$ , ein Produkt mit mehr als 15,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird nicht mehr kristallinisch, gibt aber ein härteres Erstarrungsprodukt (K. Jurisch).

Die von W. L. Badger und I. S. France<sup>3)</sup> gebrachten Kurven, welche Dichte, Schmelzpunkte und Siedepunkte von Al-Sulfat zusammenstellen siehe Figuren 86—88.

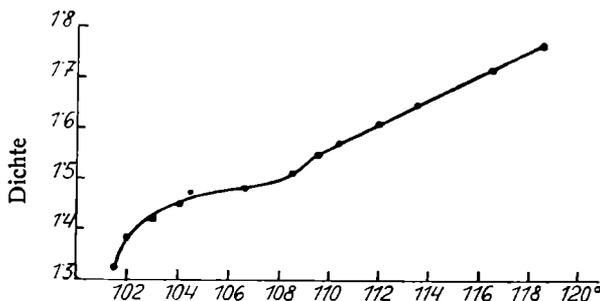


Fig. 88. Siedepunkte.

T. E. Aurén<sup>4)</sup> berechnet aus der Absorption der Röntgenstrahlen durch eine wäßrige Lösung, verglichen mit Wasser.

$x_{mk} = 41,0$  die Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Atome und zwar  $\text{Al} = 3,4$ ,  $\text{S} = 7,78$ ,  $\text{O} = 0,09$ . Es ist:

$$x_{mk} = \frac{d_2 - d_1}{m} = 55,5.$$

$d_2 - d_1$  ist die Dickendifferenz der absorbierenden Schicht gegen reines Wasser.

<sup>1)</sup> H. C. Jones, Getman u. Bassett, Hydrates. Ref. nach Landolt-Börnstein, V. Aufl., II. Bd. S. 1437.

<sup>2)</sup> A. Brann, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 1175 (1918).

<sup>3)</sup> W. L. Badger u. I. S. France, Journ. Ind. u. Eng. Chem. 15, 364 (1923).

<sup>4)</sup> T. E. Aurén, Phil. Mag. [6] 33, 471 (1917).

Die Absorption von Gasen und zwar  $N_2O$  und  $C_2H_2$  durch eine Lösung von Al-Sulfat wurde von W. Manchot, M. Jahrsdorfer und H. Zepter<sup>1)</sup> untersucht.

Es löst sich von  $N_2O$  in 100 g Lösung mit:

0,5277 Mol auf 1 kg Lösung	19,4 ccm,
0,8486 Mol " " "	106,8 ccm,

von  $C_2H_2$  in erstgenannter Lösung 36 ccm, in der zweiten 20,5 ccm.

Von Reaktionen, die nicht schon unter dem Kapitel Hydrolyse oder analytische Methoden behandelt wurden, kommen außer den Umsetzungen mit Acetaten, die bei der technischen Verwendung besprochen werden sollen, diejenigen mit löslichen Silicaten der Alkalien in Betracht. So erhielt W. Heldt<sup>2)</sup> durch Fällern von Alaun mit Wasserglas ein Produkt, das nach seiner Analyse  $Al_2O_3 + 5SiO_2 + 5H_2O$  entsprochen und leicht auswaschbar gewesen sein soll. W. Gottwald<sup>3)</sup> untersuchte die Reaktionen genauer; Lösungen von neutralem Na-Silicat und Al-Sulfat vereinigt, ergaben nach längerem Stehen einen Niederschlag von gelartiger Beschaffenheit (butterähnlicher Konsistenz) aber wechselnder Zusammensetzung und zwar enthielt derselbe nach:

	Mol-Al	SO <sub>4</sub>	Na
1 Std. . . . .	0,872	0,0469	—
1 Std. 25 Min.	0,7633	0,0358	0,1899
4 Std. . . . .	0,7205	0,0124	0,3695
8 Tagen . . . .	0,6786	0,0665	0,277
14 Tagen . . . .	0,6421	0,0940	0,412

Auch nach monatelangem Stehen war noch keine vollkommene Umsetzung eingetreten. In der überstehenden Lösung fanden sich ebenfalls noch alle Reaktionsprodukte, im Filtrat weniger Aluminium. Nach H. Stremme<sup>4)</sup> sind die Kieselsäure-Tonerde-Gele nicht Verbindungen, sondern Gemenge von gelartigem  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ .

Al-Sulfatlösung mit NaCl läßt sich wohl ohne Umsetzung mischen, beim Eindampfen hingegen tritt jedoch eine solche ein.<sup>5)</sup>

In den natürlichen Wässern, auch Mineralwässern, ist Al-Sulfat in der Regel nur in sehr kleinen Mengen enthalten; Fälle, in denen es einen wesentlichen Bestandteil des festen Rückstandes bildet, sind selten. G. Bischof erwähnt in seiner Chem. phys. Geologie II. Bd., 1692 (Bonn 1855), daß der Rückstand der Solquelle von Dürrenberg einen Rückstand von 8,39% ergibt, von dem 6,77% Aluminiumsulfat sein sollen, 0,99% K-Sulfat.

F. P. Dunnington und L. E. Smoot<sup>6)</sup> beschreiben ein Wasser von Lee Co. (Vi.), das im Liter 0,891 g  $Al_2O_3$ , 0,120 g  $Fe_2O_3$ , 0,060 g  $Na_2O$ , 2,530 g  $H_2SO_4$ , 0,006 g  $HNO_3$  und 0,108 g  $SiO_2$  enthält.

Im Alum-Spring von Cresson (Pennsylvania) ist in 1 Gallone Wasser

<sup>1)</sup> W. Manchot, M. Jahrsdorfer u. H. Zepter, Z. anorg. u. allg. Chem. **141**, 52–54 (1924).

<sup>2)</sup> W. Heldt, Journ. prakt. Chem. **94**, 143 (1865).

<sup>3)</sup> W. Gottwald, N. JB. Min. etc. 1915, II, 51; Inaug.-Diss., Erlangen 1913.

<sup>4)</sup> H. Stremme, ZB. Min. etc. 1908, 622.

<sup>5)</sup> G. Karsten, Salinenkunde 1847, 316. — Fr. Knapp, Polyt. Journ. **181**, 314 (1866).

<sup>6)</sup> F. P. Dunnington u. L. E. Smoot, Am. Chem. Journ. **19**, 234 (1897).

21,20498 Gran Al-Sulfat enthalten.<sup>1)</sup> Die übrigen Bestandteile sind: 33,38970 Gran  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 16,25273 Gran  $\text{FeO}$ , 27,69855 Gran  $\text{MgO}$ , 40,20179 Gran  $\text{CaO}$ , 0,04593 Gran  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0,070398 Gran  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,42622 Gran  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,02326 Gran  $\text{NaCl}$ , 3,74756 Gran  $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$ , 1,86794 Gran  $\text{SiO}_2$ .

In unmittelbarem Zusammenhang mit Lagerstätten von Al-Sulfaten stehen die von W. P. Headden<sup>2)</sup> beschriebenen Doughty Springs am Nordarm des Gunnison Rivers, River Delta Co. (Colorado). Die Analyse der Alum-Spring genannten Quelle ergab:

	g-Lit.	Ion- Wertigk.	Ablagerung in der Nähe	
Na . . . . .	0,4561	0,019786	$\text{Li}_2\text{O}$ . . . . .	Spur
K . . . . .	0,0216	0,000551	$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	4,68
Mg . . . . .	0,1888	0,015500	$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,32
Ca . . . . .	0,4089	0,020396	$\text{MgO}$ . . . . .	3,33
Fe . . . . .	0,1485	0,003720	$\text{CaO}$ . . . . .	0,69
Al . . . . .	0,3036	0,033609	$\text{FeO}$ . . . . .	Spur
$\text{SiO}_3$ . . . . .	0,0745	0,001950	$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	6,71
$\text{SO}_4$ . . . . .	3,5275	0,073216	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,16
Cl . . . . .	0,2790	0,007869	$\text{SO}_3$ . . . . .	32,89
Überschuß der Kationen.	—	0,093562	Unlöslich . . . . .	2,72
Entspr. $\text{CO}_3$ -Ionen . . . . .	—	0,005264	$\text{H}_2\text{O}$ . Verlust i. Wass.-Bad	29,61
g $\text{CO}_2$ . . . . .	—	0,231605	bei 147° . . . . .	15,35
Trockene Subst. b. 150° . . . . .	5,6900	—	Glühverl. mit $\text{PbO}$ . . . . .	4,45
" " " 250° . . . . .	5,2740	—		
Dichte bei 15,5° . . . . .	—	1,00546		

Das Wasser bewirkt bei blankem Eisen eine Entwicklung von  $\text{H}_2$ , die 5 mal so stark ist, als bei einer gleich konzentrierten Al-Sulfatlösung. Das Wasser setzt Al-Hydrat bzw. basisches Sulfat als milchige Trübung ab (siehe Doughtyit).

Eine ansehnliche Menge von Al-Sulfat dürfte auch die kleine Sormitz bei Lehesten nach H. Hess v. Wichdorf<sup>3)</sup> führen. Einen Gehalt an (saurem?) Al-Sulfat gibt W. Lampadius in einer Quelle aus den Erzlagern von Elba an, quantitativ nicht bestimmt. Die Gewichtsangabe bezieht sich auf entstandenes Ammon(?) Alaun beim Einengen mit  $\text{NH}_3$ -Zusatz.

Ferner ist nach S. Calderon<sup>4)</sup> eine Al-Sulfat absetzende Quelle von Cornago (Logroño) bekannt.

Von den oben erwähnten neutralen, wasserhaltigen Sulfaten ist, wie erwähnt, in der Natur nur eines bekannt, das annähernd auch mit dem in der Technik und im Laboratorium erzeugten übereinstimmt.

## Alunogen.

Das Mineral wurde in der älteren Literatur bald als natürlicher Alaun (siehe diesen), oder natürliche schwefelsaure Tonerde (Herapath) bezeichnet. E. F. Glocker<sup>5)</sup> führt es als Stypterites polyhydrus oder als Keramostypterit

<sup>1)</sup> F. A. Genth, Min. of Pennsylv. II., 213.

<sup>2)</sup> W. P. Headden, Proc. Col. sci. Soc. 8, 20 (1905).

<sup>3)</sup> H. Hess v. Wichdorf, JB. d. geol. L.A. Berlin 28, 529 (1907).

<sup>4)</sup> S. Calderon, Los Minerales de España II, 201.

<sup>5)</sup> E. F. Glocker, Synopsis 297 (1847).

an, der Name Keramohalit, der in deutschen Mineralogien der gebräuchlichere ist, stammt ebenfalls von E. F. Glockner,<sup>1)</sup> wird aber oft auch für andere, z. B. Doppelsalze der Mg-Reihe gebraucht, so von E. F. Glöcker selbst als Mg-Keramohalit für den Pickeringit. C. F. Rammelsberg<sup>2)</sup> nennt ihn Haarsalz; J. F. L. Hausmann gebraucht irrtümlich den von W. Haidinger für das FeAl-Doppelsalz verwendeten Namen Halotrichit für Alunogen<sup>3)</sup>. Für Alunogen wird in der Literatur auch oft der auch für Pickeringit und Halotrichit gebräuchliche Name Federalaun angewendet, mit denen er oft verwechselt wird, da der kleine Gehalt an MgO leicht übersehen wird bzw. im Tonerdeniederschlag steckt. Der Name Alunogen findet sich bei F. S. Beudant,<sup>4)</sup> er ist der ältere und eindeutiger, daher vorzuziehen; S. U. Shepard<sup>5)</sup> nennt ihn Solfatarit.

Der eigentliche Alunogen ist meist schuppig blättrig. Die Kristallform ist aber noch nicht genau bekannt, nach F. Becke<sup>6)</sup> und J. Jurasky<sup>7)</sup> scheint er dem monoklinen System anzugehören,  $a:c = 0,825$ ,  $\beta = 97,34$ , neuere Angaben von F. Zambonini,<sup>8)</sup> C. A. Mac Mahon,<sup>9)</sup> J. Uhlig<sup>10)</sup> stimmen damit, sowie mit denen über die optische Orientierung überein. (Senkrecht zur Tafelenebene eine stumpfe Bissektrix,  $2H = 114^\circ$ ,  $c:\gamma = 42^\circ$  nach F. Pisani.) Auf die Kante gestellt, zeigen sie gerade Auslöschung.

Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von C. Hlawatsch ist er triklin.

$$a:b:c = 0,326:1:0,268. \quad \alpha = 112\frac{1}{3}^\circ; \quad \beta = 97\frac{2}{3}^\circ; \quad \gamma = 88^\circ 51'.$$

#### Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\delta$ . . . . .	—	1,643	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	0,21	0,32	0,47	—	—
MgO . . . . .	—	—	0,27	1,91	—	0,14
CaO . . . . .	—	0,15	0,64	0,45	—	—
FeO . . . . .	—	2,46	0,67	0,72	—	—
MnO . . . . .	—	—	1,02	0,31	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,00	14,87	12,78	11,23	15,57	14,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,2	—	—	—	—	2,58
SO <sub>3</sub> . . . . .	28,8	37,38	35,71	35,64	34,90	36,97
H <sub>2</sub> O . . . . .	51,8	45,16	47,02	48,85	49,53	44,64
SiO <sub>2</sub> (unlös.) . . . . .	3,2	—	—	0,43	—	1,37
	100,00	100,24	98,43	100,00	100,00	100,33

1. Davyt von der Quelle bei Chivachy bei Bogotá (Chile); anal. H. Mill, Qu. J. sci., Lit. et arts 25, I, 382 (1828).

<sup>1)</sup> E. F. Glockner, Mineralogie 689 (1839).

<sup>2)</sup> C. F. Rammelsberg, Handb. d. Min.-Chem. I, 269.

<sup>3)</sup> J. F. L. Hausmann, Handb. d. bestimmend. Miner. 1174 — W. Haidinger, Handb. d. Miner. 1845.

<sup>4)</sup> F. S. Beudant, Tr. d. Min. II, 488 (1832).

<sup>5)</sup> S. U. Shepard, Tr. d. Min. II, 187 (1835).

<sup>6)</sup> F. Becke, Tsch. Min. Mit. 12, 45 (1891).

<sup>7)</sup> J. Jurasky, Mitt. v. Freund. Naturw. Wien IV, 1847, 434.

<sup>8)</sup> F. Zambonini, Rend. Acc. sci. fis etc. Napoli 1907—1908. Ref. N. JB. Min. etc. 1908, II, 332; 1909, I, 349.

<sup>9)</sup> C. A. Mac Mahon, Min. Mag. 10, 87 (1893).

<sup>10)</sup> J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 723, 766.

2. Natürlicher Alaun von Friesdorf bei Bonn; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **43**, 399 (1838).

3. Haarsalz aus dem Alaunschiefer von Potschappel bei Dresden; anal. Derselbe, ebenda.

4. Haarsalz aus der Alaunerde von Freyenwalde; anal. Derselbe, ebenda.

5. Natürlicher Alaun von Kolosuruk bei Bilin; anal. Derselbe, ebenda S. 130.  $\text{SO}_3$  mit  $\text{BaCl}_2$  vor der Tonerdefällung bestimmt, Al mit  $\text{NH}_3$  gefällt,  $\text{H}_2\text{O}$  durch Glühen mit  $\text{PbO}$  als Gewichtsverlust.

6. Alunogen von Copiapó; anal. H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 317 (1833). — Field, Journ. chem. Soc. **7**, 25 (1855).

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
$\delta$ . . . . .	—	—	1,718	—	—	—
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	1,13	—	—	—	—	—
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,26	—	—	—	—	—
$\text{MgO}$ . . . . .	0,85	—	—	—	—	—
$\text{CaO}$ . . . . .	—	—	—	—	0,02	—
$\text{FeO}$ . . . . .	—	—	2,15	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	14,98	17,09	14,30	15,8	16,0	14,98
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	—	—	—	—	0,04	—
$\text{SO}_3$ . . . . .	40,31	35,63	36,75	36,0	36,40	35,68
$\text{Cl}$ . . . . .	0,40	—	—	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	40,94	46,70	44,60	48,4	46,60	49,34
$\text{SiO}_2$ (unlös.) . . . . .	—	0,50	2,01	—	0,04	—
	98,91	99,92	99,81	100,2	99,10	100,00

7. Natürliche schwefelsaure Tonerde von Pyromeni auf Milos, Hartwall, 0,04  $\text{CuO}$ ; anal. J. J. Berzelius, Jber. d. Chem. **10**, 679 (1831). Angeblich dasselbe Salz, das S. U. Shepard, ebenda **3**, 43 (1829) für Na-Alaun hielt.

8. Natürliche schwefelsaure Tonerde (Adelaide, N.S.-Wales); anal. Herapath, Chem. Gazz. **97**, 422 (1846); Journ. prakt. Chem. **40**, 234 (1847). Kleine, regellose, vierseitige Prismen.

9. Rudain in Ungarn; anal J. Jurasky, Bl. f. Literat. **109**, 434 (1847). Ref. N. JB. Min. etc. 1847, 849. Das Mineral dürfte mit Halotrichit vermengt gewesen sein.

10. Keramohalit von Nikolsdorf bei Lienz im Pustertal (Tirol); anal. L. Barth, Sitzber. Wiener Ak. **24**, II, 289 (1857).

11. Alunogen von Rio Saldanha (Chile); anal. J. B. Boussingault, Ann. chim. phys. **30**, 109 (1825).  $\text{SO}_3$  mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in getrennter Portion, Al mit  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_3$  gefällt. Wasser aus der Differenz des Glühverlusts gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

12. Dasselbe vom Vulkan von Pasto; anal. Derselbe, ebenda **52**, 348 (1833). Al mit  $\text{NH}_3$  gefällt, hierauf  $\text{SO}_3$  mit  $\text{BaCl}_2$ .

	13.	14.	15.	16.	17a.	17b.
$\delta$ . . . . .	—	—	—	—	1,811—1,819	—
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	—	—	2,37	—	—	—
$\text{MgO}$ . . . . .	—	0,44	0,04	—	—	—
$\text{CaO}$ . . . . .	—	0,20	0,22	—	—	—
$\text{FeO}$ . . . . .	—	1,85	0,66	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	16,8	11,80	13,96	15,52	13,81	13,66
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	—	—	0,94	—	5,65	5,52
$\text{SO}_3$ . . . . .	36,6	37,90	38,62	34,43	33,59	34,89
$\text{SiO}_2$ (unlös.) . . . . .	—	0,50	—	7,62	—	—
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	46,5	47,30	42,01	42,56	46,85	46,30
	99,9	99,99	98,82	100,13	99,90	99,97

13. Alunogen von Cerros Pintados (Peru); anal. L. Raimondi, Min. d. Perou 1878, 220.

14. Alunogen von Minahassa (Celebes); anal. A. Frenzel, Tsch. min. Mit. **3**, 295 (1881).

15. Effloreszenzen vom Kraterande des Pico d. Teyde; anal. J. Hof u. F. Becke, ebenda 12, 39—48 (1891). Kristallisiert aus der abfiltrierten Lösung erhalten; der 43,04%<sub>0</sub> ausmachende lösliche Teil gab vom Gesamtmaterial 1,74 Na<sub>2</sub>O, 0,034 MgO, 0,21 CaO, 0,865 FeO, 10,05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,098 FeO<sub>3</sub>, 28,87 SO<sub>3</sub>, 25,13 H<sub>2</sub>O. Zu Salzen gruppiert: 33,69 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 2,75 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 1,81 FeSO<sub>4</sub>, 0,51 CaSO<sub>4</sub>, 0,09 MgSO<sub>4</sub>, 3,98 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,12 SO<sub>3</sub>, 25,13 H<sub>2</sub>O, 17,39 Silicat, 14,44 S.

16. Lachsfarbene Krusten, Silver City (Neu-Mexico); anal. F. W. Clarke u. Th. M. Chatard, Am. Journ. 28, 24 (1884).

17a. Tekticit vom Stamm Asser bei Graul (Sächs. Erzgebirge); anal. Guiterman nach A. Weisbach, N. JB. Min. etc. 1882, II, 254.

17b. Wie oben; anal. Schlapp.

	18.	18a.	19.	20.	21.	22.	23.
$\delta$ . . . . .	—	—	1,68	—	—	1,72	—
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	0,13	0,93	—	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	0,09	0,34	—	—
MgO . . . . .	—	—	0,51	0,14	—	0,30	—
CaO . . . . .	—	—	—	0,14	—	Spur	—
FeO . . . . .	—	—	2,74	0,16	—	0,25	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,40	15,89	11,97	13,48	15,20	15,43	16,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	—	2,89	—	1,75	—
SO <sub>3</sub> . . . . .	38,19	36,84	33,53	36,94	34,63	38,88	37,98
H <sub>2</sub> O . . . . .	45,38	47,23	51,21	45,11	47,59	44,24	45,55
SiO <sub>2</sub> (unlös.) . . . . .	—	—	—	0,24	—	—	—
	99,97	99,96	99,96	99,32	98,69	100,85	99,83

18. Ausstellungsstücke von Bolivia; anal. P. Marguerite Delacharlonny, C. R. 111, 229 (1890).

18a. Amorphes Produkt, ebendaher.

19. Bathumer Gebiet; anal. L. A. Jatschewsky, Z. Kryst. 9, 432 (1884). Mittel aus 2 Anal.

20. Scotia Coal Mine (Neu-Scotia); anal. F. D. Adams, Rep. Geol. Canad. 1878/79.

21. Wallerawang (N. S.-Wales); anal. A. Liversidge, Min. N. S.-Wales II. Ed. (1882). Ref. Z. Kryst. 8, 88 (1884).

22. Webrschan (Böhmen); anal. B. Erben, Sitzber. böhm. Ges. Wiss. Prag 13, II (1885). Mol.-Verh.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1535, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,0112, SO<sub>3</sub> 0,4843, H<sub>2</sub>O 2,427. Dichte mit Pyknometer in Benzol best.

23. Cap Misenum, Grotta del Zolfo; anal. F. Zambonini, Rend. Acc. sci. fis etc. Napoli 1908, 156. Ref. N. JB. Min. etc. 1908, II, 332. Von H<sub>2</sub>O gehen 2 Mol über CaCl<sub>2</sub> fort, bis 110° weitere 9 Mol.

	24.	25.	26.	27a.	27b.	27c.	27d.	27e.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,21	—	—	—	1,25	—	—	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,45	—	—	—	0,17	—	—	—
MgO . . . . .	—	—	—	0,74	2,90	3,35	1,94	Spur
CaO . . . . .	—	—	—	0,40	Spur	Spur	0,09	—
FeO . . . . .	2,16	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,30	16,29	16,02	15,68	13,53	12,51	14,17	15,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,42	—	—	—	Spur	Spur	Spur	1,19
SO <sub>3</sub> . . . . .	37,80	36,93	37,34	37,15	37,12	38,90	39,18	37,26
H <sub>2</sub> O . . . . .	44,31	46,45	46,48	45,81	44,84	41,96	43,07	44,84
SiO <sub>2</sub> (unlös.) . . . . .	0,24	—	—	0,22	0,14	0,76	0,71	—
	99,89	99,67	99,84	100,00	99,95	99,48	99,10	99,74

24. Vigneria (Elba); anal. E. Manasse, Atti Soc. Tosc. sci. nat. Pisa; Mem. 27 (1911). Ref. N. JB. Min. etc. 1912, II, 343. Davon reiner Alunogen 88,7%<sub>0</sub>.  $\delta$  in Öl bestimmt 1,72, Wasserbestimmung s. S. 367.

25. Gila River (Neu-Mexico); anal. C. W. Hayes, Bull. geol. Surv. U.S. 315, 215 (1907). Anal. G. H. Corey, Ref. Z. Kryst. 46, 386 (1909).

26. Magugnano, Solfat. di Latera bei Viterbo; anal. F. Millosevich, Bull. Soc. Tosc. geol. ital. **20**, 470 (1901).

27. Alum Gulch, Doughty springs (Colorado); anal. W. P. Headden, Proc. Col. sci. Soc. **8**, 65 (1905). a. massig, löslicher Teil, b. blättrig, c. fasrig, d. Doughty springs blättrig, e. fasrig.

	28.	29.	30a.	30b.	31.	32.	33.	34.
$\delta$	—	—	—	—	—	{ 1,735 1,807 1,899	1,7715	
Na <sub>2</sub> O .	2,26	—	0,50	1,54	—	0,86	—	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 16 aq. 95
K <sub>2</sub> O .	—	1,17	—	—	—	0,53	—	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 3
MgO .	—	1,08	2,30	1,94	—	—	0,51	SiO <sub>2</sub> . . . . . 1
CaO .	—	—	—	—	—	—	0,16	
FeO .	—	—	—	—	2,59	3,26	Spur	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	14,65	10,48	14,28	14,52	15,71	11,59	15,29	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	0,50	0,50	—	—	—	1,24	—	
SO <sub>3</sub> .	35,87	40,42	36,72	38,20	36,11	35,43	37,67	
H <sub>2</sub> O .	46,37	46,25	46,20	43,48	45,00	42,43	45,83	
SiO <sub>2</sub> .	—	0,10	—	—	—	4,85	—	
Unlös.	—	—	—	—	—	—	0,36	
	99,65	100,00	100,00	99,71	99,41	100,19	99,82	

Umkrist.  $\delta = 1,714$

28. Von den Anden; anal. H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 317 (1833). ?

29. Von Campsie; anal. Derselbe, ebenda.

30a. Famatina und

30b. Atajo; anal. A. Schickendantz, Acta acad. nac. Córdoba 1875, 1.

31. School Lane Germantown; anal. J. Eyerman, Miner. Pennsylvanias II.

32. Waitopu (Neuseeland); anal. J. Uhlig, ZB. Min. 1912, 723. — Molek.-Verh.: Alk. 0,0194, FeO 0,0458, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1134, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,0078, SO<sub>3</sub> 0,4425, H<sub>2</sub>O 2,3497. Daraus berechnet nach 2 Arten: I. 57,56 Halotrichit, 36,05 Alunogen, 1,40 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,15 H<sub>2</sub>O; II. 41,98 Halotrichit, 48,30 Alunogen, 3,51 NaKH<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,76 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,71 hydr. H<sub>2</sub>O (in beiden Fällen noch 4,14 SiO<sub>2</sub>, 0,70 S). Al u. Fe vor der SO<sub>3</sub>-Bestimmung ausgefällt.

33. Von Opálbánya; anal. R. Doht, Analyse noch unveröffentlicht. Das Wasser in zwei getrennten Bestimmungen durch Glühen mit PbO im mit CaCl<sub>2</sub> getrockneten Luftstrom und Auffangen in CaCl<sub>2</sub> ermittelt. Ferner Al mit NH<sub>3</sub> aus sehr verdünnter Lösung zweimal gefällt, aus den vereinigten Filtraten SO<sub>3</sub> in der Siedehitze mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung gefällt. CaO als Oxalat, bzw. CaO, MgO als Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestimmt. Dichte von C. Hlawatsch mittels Schwebemethode in CH<sub>2</sub>S<sub>2</sub>- und Benzolmischung gefunden.

34. Aus Alaunstein von Nepaul (Tirshoot der Eingebor.); anal. J. Stevenson, Asiatic J. Ref. N. JB. Min. etc. 1836, 607.

*Analysen technischer und im Laboratorium erzeugter Produkte*

nach K. Jurisch, Fabrikation des Tonerdesulfats, S. 61.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	0,62
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	1,20	0,93	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,69	13,91	14,25	13,33	13,54	15,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,60	—	—	—	0,33	1,15
SO <sub>3</sub> (geb.) . . . . .	34,224	36,24	35,95	31,33	31,58	38,13
SO <sub>3</sub> (frei) . . . . .	1,876	—	—	3,87	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	48,178	49,60	48,05	50,38	52,27	45,79
H <sub>2</sub> O (übersch. Schwef.) .	0,422	—	—	—	—	—
	99,90	99,75	98,25	100,11	98,65	101,26

I. Anal. P. Marguerite Delacharlonny, C. R. 111, 229 (1890). (Durchschnittsmuster).

II. Anal. R. Mohr.

III. Anal. J. W. Richards (Aluminium).

IV. Anal. E. Lenssen, Journ. prakt. Chem. 85, 89 (1862).

V. Anal. K. Reuss.

VI. Anal. F. Weygand (Al-Sulfat von Schwemsal, Pseudomorphosen).

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	0,12
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	0,60	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,82	18,78	16,94	14,50	15,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	—	0,02	0,00
SO <sub>3</sub> (geb.) . . . . .	33,178	38,27	35,49	33,70	36,83
H <sub>2</sub> O . . . . .	49,00	42,95	47,51	50,68	47,185
Unlöslich . . . . .	—	—	—	0,50	0,385
	100,00	100,00	99,94	99,50	99,931

VII. Anal. Plympton nach Muspratt.

VIII. Anal. Pattinson.

IX. Sogenannter Harburger Alunit.

X. Aus Al(HO)<sub>3</sub> dargestellt.

XI. Anal. H. v. Kéler u. G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, 672.

Die theoretischen Werte für Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 16 H<sub>2</sub>O und 18 H<sub>2</sub>O siehe S. 347.

Aus diesen Analysen geht hervor, daß diejenigen reinen Materials besser mit der Formel mit 16H<sub>2</sub>O übereinstimmen; da die optische Orientierung und die Winkel der Konturen bei künstlichen und natürlichen Kristallen ungefähr gleich sind, so dürfte wohl anzunehmen sein, daß für beide die Formel mit 16H<sub>2</sub>O gilt. P. Marguerite Delacharlonny und mit ihm J. Uhlig sind der Ansicht, daß die Abweichung von dieser Formel, namentlich der höhere Wassergehalt auf Verunreinigungen mit freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zurückzuführen seien, die ihrerseits Wasser anziehen, während das reine Sulfat mit 16H<sub>2</sub>O luftbeständig ist, und zwar an feuchter wie an trockener Luft; tatsächlich sind auch Stufen von wirklichem Alunogen in den Sammlungen haltbar. Das Material einiger Analysen, wie das von L. Barth analysierte von Nikolsdorf, erwies sich später als Pickeringit; oft scheint auch, wie J. Uhlig bei seinem Materiale berechnet, viel Halotrichit dabei zu sein. Verfasser beobachtete auch an Stufen von Opálbánya (Czerwenitza) eine sehr enge Vergesellschaftung mit einem faserigen Minerale, das Zsviny (siehe Pickeringit) als isomorphe Mischung von Pickeringit und Halotrichit erkannte, den mitvorkommenden Alunogen aber übersah. Derselbe ist dort deutlich blättrig ausgebildet und optisch und kristallographisch identisch mit den Angaben Fr. Beckes. R. Kremann und K. Hüttinger geben allerdings einen anderen Dampfdruck bei den beiden Wassergehalten an: 0,46 für Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 18 aq, 0,39 für das Salz mit 16 aq und 14 aq (0,03 für 12—4 aq, 0,01 für 2 und 1 aq). P. Marguerite Delacharlonny führt die hohen Zahlen für den Wassergehalt auf ein Salz mit 13,59 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 36,90 SO<sub>3</sub>, 49,45 H<sub>2</sub>O zurück. Die amorphe Masse, welche die oben unter 17. analysierte Substanz umgab, hatte die Zusammensetzung:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,89, \quad \text{SO}_3 = 36,84, \quad \text{H}_2\text{O} = 47,26\%.$$

Da gegen die theoretischen Werte der Betrag für SO<sub>3</sub> meist geringer, der für H<sub>2</sub>O zu groß, der für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei den Analysen besten Materiales mit

dem für  $16\text{H}_2\text{O}$  berechneten nahezu übereinstimmend ist, so dürfte wohl die Ansicht P. Marguerite Delacharlonny und J. Uhligs die richtige sein. Zwar würde die Existenz eines Salzes mit  $27\text{H}_2\text{O}$  eher für einen Wassergehalt von  $18\text{H}_2\text{O}$  sprechen (die Hälfte mehr), auffallenderweise aber entspricht gerade die Analyse der Pseudomorphosen nach diesem Salz sehr gut dem Gehalte von  $16\text{H}_2\text{O}$ .

### Physikalische Eigenschaften.

Die **Dichte** des natürlichen Alunogens ist bei den Analysen angeführt, für das künstliche gibt P. A. Favre und C. A. Valson (siehe S. 351) bei  $22^\circ$  1,767, nach E. Filhol<sup>1)</sup> ist dieselbe 1,57—1,67, nach J. Dewar<sup>2)</sup> bei  $17^\circ$  1,6913, bei  $-188^\circ$  1,7184, C. Hlawatsch 1,7795 bei  $17^\circ$ . Der **Ausdehnungskoeffizient** für dieses Temperaturintervall beträgt daher  $0,811 \cdot 10^{-7}$ . Den **Dampfdruck der Kristalle** siehe oben (nach R. Kremann und K. Hüttinger), der Wasserverlust für verschiedene Temperaturen wurde an natürlichem Alunogen von der Vigneria auf Elba durch E. Manasse bestimmt (siehe Anal. 24).

Temp.	Proz.	Wasserverlust für n-Mol	berechnet
über $\text{H}_2\text{SO}_4$	4,59	$1\frac{1}{2}$	4,29
115°	32,89	$11\frac{1}{2}$	32,85
155	35,97	$12\frac{1}{2}$	35,71
195	37,36	13	37,14
250	39,38	14	40
295—350	41,62	$14\frac{1}{2}$	41,42
425	43,23	15	42,85

Die **spezifische Wärme** nach L. F. Nilson und O. Petterson<sup>3)</sup> ist 0,1885. Bildungs- und Lösungswärme (siehe S. 348) nach J. Thomson 879,7 kg/cal. Den **Dissoziationsdruck** für höhere Temperaturen, bei denen  $\text{SO}_2$  entweicht, siehe S. 340 (L. Wöhler, N. Plüddemann, P. Wöhler).

Die **Lichtbrechung**  $N_\alpha$  ist nach J. Uhlig<sup>4)</sup> 1,46,  $N_\gamma = 1,470$ , nach E. S. Larsen<sup>5)</sup>  $N_\alpha = 1,475$ ,  $N_\beta = 1,478$ ,  $N_\gamma = 1,485$  an Alunogen vom südlichen Bolivia, an einem anderen von Utah  $N_\alpha = 1,473$ ,  $N_\beta = 1,474$ ,  $N_\gamma = 1,480$ . E. Manasse:  $N_\gamma < 1,494$ .<sup>6a)</sup>

A. Arzruni gibt für die Blättchen schiefe Auslöschung an.<sup>6)</sup>

### Chemische Eigenschaften.

Das natürliche, wie das künstliche Salz wird beim Erhitzen undurchsichtig, schwillt dann auf, der Rückstand ist in warmem und kaltem Wasser schwer löslich (Herapath).<sup>7)</sup> Nach Richards<sup>8)</sup> schmilzt das künstliche Salz im Kristallwasser, pufft dann auf und läßt eine poröse Masse von wasserfreiem

<sup>1)</sup> E. Filhol, nach F. W. Clarke, Konst. of Nature 87 (1888).

<sup>2)</sup> J. Dewar, Chem. N. 85, 277 (1902); 91, 216 (1905).

<sup>3)</sup> L. F. Nilson u. O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 1459 (1880); C. R. 91, 232 (1880).

<sup>4)</sup> J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 723, 766.

<sup>5)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, S. 38; Z. Kryst. 59, 582 (1924).

<sup>6a)</sup> Siehe oben bei Analyse 24.

<sup>6)</sup> A. Arzruni, Z. Kryst. 6, 93 (1882).

<sup>7)</sup> Herapath, Chem. Gazz. 1846, 22.

<sup>8)</sup> Richards, Aluminium. London 1890, S. 99.

Sulfat zurück. F. Cornu<sup>1)</sup> beobachtete, daß Alunogen in Wasserdampf-atmosphäre plastisch wie gesponnener Zucker wird und schließlich zu fließen beginnt; die optische Orientierung bleibt aber trotz der Zusammenschweißung und mannigfachen Krümmung der Fasern erhalten.

Das in der Wärme abgegebene Wasser reagiert sauer. V. Kohlschütter<sup>2)</sup> untersuchte die Wirkung ammoniakalischer Lösung auf festes Al-Sulfat bei verschiedener Konzentration der  $\text{NH}_3$ -Lösung sowie bei Anwesenheit oder Entfernung des entstehenden oder Zusatz eines anderen Ammonsalzes. Er bestimmte dann die Dispersität der nach dem Glühen zurückgebliebenen Tonerde. Der Rückstand wurde mit  $n/50$  HCl geschüttelt, dann die Leitfähigkeit und schließlich durch Ausflockung von 20 ccm der Tonerdegehalt bestimmt; nach 3 Tagen wurde der Rest ebenso behandelt.

NH <sub>3</sub> - Konz.	Mol		Körnervolum. aus 1 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			20 ccm enthalten		Ab- nahme d. Leit- fähigk.
	H <sub>2</sub> O 40°	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 110°	getrocknet bei		ge- glüht	an- fangs	nach 3 Tagen	
			40°	110°				
6 n	3,05	2,24	2,57	2,5	2,4	0,0176	0,0134	23,86
3 n	3,35	2,34	3,31	3,35	2,93	0,0218	0,0149	31,65
In beiden Fällen wurde 5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zugesetzt.								
6 n	3,63	2,45	3,63	3,60	2,82	0,0192	0,0036	81,25
Bei diesem Versuche wurde (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> entfernt.								

Betreffs der ausführlicheren Angaben muß auf die Originalarbeit verwiesen werden; das Volumen des geglühten Produktes ist im allgemeinen größer als bei den gleichen Versuchen mit Ammonalaun.

Nach A. Recoura<sup>3)</sup> erhält man durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Kochen von 40 g Al-Sulfat mit 50 ccm rauchender HCl einen Niederschlag, der bei nochmaliger, gleicher Behandlung ein kristallisiertes Produkt liefert, das, mit Aceton gewaschen, die Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  besitzt, in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, in Alkohol unlöslich ist. In Lösung verhält es sich nach der Gefrierpunkts-erniedrigung wie ein Gemenge (0,5° für 4 g in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ), es entsteht aber nicht, wenn man  $\text{AlCl}_3$  und Al-Sulfat in gleichen Verhältnissen zusammen löst.

Schmilzt man Al-Sulfat mit S und Reduktionsmitteln, so entsteht nach F. G. Reichel<sup>4)</sup> kein Sulfid. Nach D. A. Peniakoff<sup>5)</sup> wird Al-Sulfat mit  $\text{S}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{S}_3$  umgewandelt:



Beim Glühen mit  $\text{MgF}_2$  gibt es  $\text{AlF}_3$  ab,<sup>6)</sup> bei wiederholtem Abdampfen mit HCl gehen 10% in  $\text{AlCl}_3$  über.<sup>7)</sup> Fe und Zn wirken beim Glühen nicht oder nur sehr wenig ein.<sup>8)</sup> Nach O. Schumann<sup>9)</sup> wird es im H-Strom unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung zersetzt, bei oft wiederholtem Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verflüchtigt es sich fast vollständig.

<sup>1)</sup> F. Cornu, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. **55**, 598 (1907).

<sup>2)</sup> V. Kohlschütter, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **105**, 1—25 (1919).

<sup>3)</sup> A. Recoura, Bull. soc. chim. Paris [3] **77**, 37 (1906).

<sup>4)</sup> F. G. Reichel, Journ. prakt. Chem. **12**, 66 (1875).

<sup>5)</sup> D. A. Peniakoff siehe F. Russ, Öster. Chem.-Ztg. **13**, 222 (1910).

<sup>6)</sup> A. Cossa u. Pecile, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1099 (1877).

<sup>7)</sup> Prescott, Ch. N. **36**, 178 (1877), vgl. auch S. 341.

<sup>8)</sup> A. Heuresse, Ann. d. Phys. **75**, 255 (1848).

<sup>9)</sup> O. Schumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **187**, 305 (1877).

Von isomorphen Verbindungen ist nur die Darstellung des entsprechenden selensauren Salzes durch J. Meyer<sup>1)</sup> aus  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  oder durch Lösen frisch gefällten Hydroxyds in starker Selensäure bekannt. Der abgesaugte, nochmals gelöste und mit Alkohol gefällte Niederschlag, mit Äther-Alkohol gewaschen, enthält 6,7—6,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , was einem Wassergehalt von  $18\text{H}_2\text{O}$  entspricht (7% für  $16\text{H}_2\text{O}$ ).

Das  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salz, das nach F. Wirth (siehe S. 351) isomorphe Mischungen bildet, ist für sich allein nicht mit dem Al-Salz isomorph, von Cr-Salzen ist keine Kristallform bekannt.

### Synthese, technische Darstellung und Entstehung.

Das natürliche Al-Sulfat, dessen Identität mit dem künstlich dargestellten nach obigem sehr wahrscheinlich ist, wird nur in wenigen Fällen, wie z. B. bei den Vorkommen in Südamerika (Bolivien, Chile) oder dem Vorkommen am Gilafluße in Nordamerika direkt verwendet, gewöhnlich wird es auf verschiedene Art im großen dargestellt. Durch Auflösen von Al-Metall in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  läßt es sich leicht darstellen, was in der Technik durch Verwendung von Al-Abfällen, unter Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Al-haltigem Material ausgenutzt wird.<sup>2)</sup>

Descostils und Gay-Lussac<sup>3)</sup> erhielten es durch Eindampfen von Ammonalaun mit Königswasser bis zur Zerstörung des Ammons und Verjagen der freien Säure.

A. Gawalowski<sup>4)</sup> bekam beim Auflösen von „Alcho“ (Alumen carbonicum) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen unter Zusatz von  $\text{HNO}_3$ , bis kein Stickoxyd mehr auftrat, „flache Halboktaeder mit schräg abgestumpften Kanten“, die aber leider nicht gemessen wurden, möglicherweise ist dieses Produkt etwas vom gewöhnlichen Verschiedenes.

Die häufigste Darstellung, die im großen geübt wird, ist die aus dem Hydrate, und zwar entweder aus dem rohen, mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und Silicaten gemengten Bauxit, der verschiedene Hydroxyde enthält (Hydragyllit =  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und Diaspor =  $\text{Al}(\text{OH})_2$  usw.); in diesem Falle handelt es sich um die Darstellung des rohen Sulfates, oder aus chemisch gefällttem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , zur Gewinnung des reinen, Fe-freien Salzes.



H. Schwarz<sup>5)</sup> stellt es aus dem Wocheinit des Altales durch Behandeln mit viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dar; wenn es von der zurückgebliebenen  $\text{SiO}_2$  getrennt wurde, wird das Fe durch Ausbreiten auf poröse Unterlagen abgeschieden.

W. Fulda<sup>6)</sup> erhitzt das Hydroxyd mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , wobei  $\text{NH}_3$  frei wird, das mit Gips wieder in Sulfat übergeführt wird, während E. Fleischer<sup>7)</sup> und F. Lauer<sup>8)</sup> die Umsetzung des Bauxits durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vornehmen, wobei das vorhandene Fe-Sulfat durch beigesetzte Kohle zu  $\text{FeS}$  reduziert wird.

<sup>1)</sup> J. Meyer, Z. anorg. u. allg. Chem. **118**, 14 (1921).

<sup>2)</sup> P. Spence u. Sons, Engl. Pat. 161606.

<sup>3)</sup> Descostils u. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **6**, 203 (1816).

<sup>4)</sup> A. Gawalowski, Z. öster. Apoth.-Ver. **44**, 460.

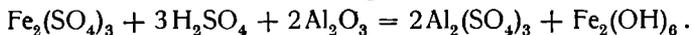
<sup>5)</sup> H. Schwarz, Dingers Polyt. Journ. **198**, 156 (1870). — R. Helmhacker, Bg.-u. hütt. Z. **56**, 14 (1897).

<sup>6)</sup> W. Fulda, D.R.P. 354328.

<sup>7)</sup> E. Fleischer, D.R.P. 62265.

<sup>8)</sup> F. Laur, D.R.P. 52726.

Umgekehrt fallen E. Augé<sup>1)</sup> das Fe auf die Art, daß sie zuerst die Schwefelsäure von 45° Bé in einem Bleibehälter bis 90° vorwärmen (und zwar im Falle Fe als FeO vorhanden ist, unter HNO<sub>3</sub> Zusatz) und dann auf je 8 Kubikmeter Säure 700 kg feingemahlene Bauxit zufügen und umrühren. Nach der ziemlich heftig erfolgenden Reaktion wird 5 Stunden abgekühlt, mit Wasser verdünnt und in einem Gefäß mit weiteren 85 kg Bauxit und Alaunabfällen oder unreinem Alaun versetzt. (Bei 4—5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50—60 kg Alaun.) Das Eisen scheidet sich innerhalb 14 Tagen aus.



Dieser Vorgang wurde im Prinzip schon von Delammine angegeben, während nach J. W. Richards (Aluminium) oben genannte Firma Al als basisches Sulfat mit Soda, MgO oder Al(OH)<sub>3</sub> im Überschuß fällt, Fe in Lösung hält.<sup>2)</sup>

J. W. Kynaston<sup>3)</sup> oxydiert das Fe mit MnO<sub>2</sub>, das Mn wird mit Chlorkalk aus der Lösung entfernt. J. F. Laur löst bei einem anderen Verfahren in 50 Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 50° Bé und 10 Teilen H<sub>2</sub>O und läßt die Lösung erstarren. Wird der Bauxit vorher geglüht, so geht weniger Fe in Lösung, letzteres kann entweder mit Zn reduziert werden oder nach Ducla<sup>4)</sup> mit Kalkmilch und CaCO<sub>3</sub> gefällt werden, die Tonerde wird dann mit NaOH wieder in Lösung gebracht und mit CO<sub>2</sub> wieder gefällt.

Nach F. Ullmann (Encyklopädie der techn. Chemie I, 321), M. Feigensohn<sup>5)</sup> und K. Jurisch (Fabrik. d. Al-Sulfates) wird in der Praxis das Fe hauptsächlich mit K<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub> abgeschieden und abfiltriert.

Die zahlreichen Verfahren von H. Le Chatelier beziehen sich zum größten Teil auf die Darstellung aus Al(OH)<sub>3</sub>; wird Bauxit verwendet, so kann demselben das Fe durch HCl entzogen werden,<sup>6)</sup> erst nachher erfolgt das Lösen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Chadwick und J. W. Kynaston versetzen mit HCl und Oxalsäure.

Nach F. Wirth<sup>7)</sup> ist es unmöglich, ein Al-Sulfat, das Fe<sup>III</sup> enthält, von diesem zu trennen, wenn dasselbe nicht vorher reduziert wird; was durch Eindampfen in reduzierender Atmosphäre (z. B. H<sub>2</sub>S) durch Zn- oder Al-Blech,<sup>8)</sup> CaS, organische Substanzen, z. B. Kohle oder Naphtha<sup>9)</sup> oder Sulfitzellulose oder andere Reduktionsmittel beim Aufschließen erreicht wird.

Nach Soc. anon. d. anc. Salines geschieht es mit Sulfit, Thiosulfat oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>10)</sup>

Nach J. L. Kessler<sup>11)</sup> versetzt man die mit SO<sub>2</sub> reduzierte Lösung mit einer dem Fe äquivalenten Menge Phosphat und fällt die Tonerde mit MgO, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaH<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und einem Bicarbonat. Chadwick<sup>12)</sup> setzt

<sup>1)</sup> E. Augé, Z. f. angew. Chem. 1891, 124.

<sup>2)</sup> Hofmanns, Berichte 1875, 636.

<sup>3)</sup> J. W. Kynaston, D.R.P. 21526 (1882).

<sup>4)</sup> Ducla, C. R. 84, 949 (1877).

<sup>5)</sup> M. Feigensohn, Chem.-Ztg. 29, 783 (1905).

<sup>6)</sup> A. Pedemonte, Chem. ZB. 1923 II, 1022/23.

<sup>7)</sup> F. Wirth, Z. f. angew. Chem. 1923, 83.

<sup>8)</sup> J. Enequist, U.S.Am. Pat. 520416.

<sup>9)</sup> E. Natho, D.R.P. 315837.

<sup>10)</sup> D. A. Peniakoff bzw. Nibelius, dann P. Askenasy u. M. Dreyfus, Chem. ZB. 1925, I, 426.

<sup>11)</sup> J. L. Kessler, Chem.-Ztg. 20, 522 (1896).

<sup>12)</sup> Chadwick, Engl. Pat. 4078 (1879).

3—5%  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu und fällt das Fe aus der verdünnten Lösung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Arsenat, leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein und verdampft. H. Schwahn<sup>1)</sup> entfernt das Fe durch Glühen des Ausgangsmaterials mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei  $\text{FeCl}_3$  entweicht.

Nach D.R.P. 232563 wird die Enteisung durch mehrmaliges Lösen des Sulfates in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bewirkt.

O. Heibling<sup>2)</sup> formt Briketts aus Aluminiumoxyd (oder Hydrat) mit  $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  und glüht, wobei  $\text{KHSO}_4$  entsteht, das die Tonerde aufschließt, das entstehende  $\text{NH}_3$  wird verwendet, um die Tonerde aus dem wäßrigen Auszug wieder zu fällen.

Die Soc. Italiana di Potassa<sup>3)</sup> geht hingegen vom Chlorid aus, das entstehende  $\text{HCl}$  wird zum Aufschließen neuer Mengen von Rohmaterial verwendet. Aus Kryolith (natürlichem oder jetzt meist künstlichem) wird Al-Sulfat erhalten, indem man denselben mit  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  glüht und das entstehende Aluminat mit  $\text{CO}_2$  zersetzt oder mit reinem Kryolithpulver schüttelt.

Aus unreinem Alaun wird nach J. Webster<sup>4)</sup> reines Al-Sulfat oder Tonerde gewonnen, indem man 3 Teile Alaun und 1 Teil Gaspech im Sodaofen auf  $250^\circ$  bis zur vollständigen Entwässerung erhitzt, dann zerkleinert und mit  $\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$  auszieht, 5% Kohle hinzugibt, eindampft, bei  $150^\circ$  trocknet und dann in einer Retorte mit Dampf und Luft auskocht, wobei nur  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in Lösung geht. Hurier<sup>5)</sup> gewinnt es durch Glühen von Ammonalaun in Fe-freiem Zustande. Frankland<sup>6)</sup> leitet das aus Gaswässern stammende  $\text{NH}_3$  durch Alaunlösung, das so entstehende Tonerdehydrat wird in Schwefelsäure gelöst, das Ammonsulfat zur Gewinnung von Alaun verwendet.

Aus dem basischen  $\text{KAl}$ -Sulfat des natürlichen Vorkommens wird Al-Sulfat seltener gewonnen, siehe darüber unter Alunit. Die anderen basischen Sulfate, wie Aluminat usw. spielen keine große Rolle in der Natur; sie wurden früher, als man fast nur Alaun darstellte, zur Gewinnung des ersteren mitverwendet.

Die Erzeugung aus Kaolin, gewöhnlichem Ton und anderen Silicaten siehe unten.

Das zur Darstellung von Al-Sulfat verwendete, künstliche Hydroxyd ist dann entweder das nach dem Le Chatelierschen durch Aufschließen mit Soda oder nach K. Bayer auf nassem Wege durch Lösen des Bauxites in  $\text{NaOH}$  im Autoklaven bei  $160\text{—}170^\circ$  und Ausbeuteln mit solchem, das nicht mittels  $\text{CO}_2$  gefällt worden war, erhaltene. Bei letzterem gehen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  nicht in Lösung oder nur sehr wenig. Andere Verfahren, wie das von Serpeth gehen vom Al-Nitrit oder nach D. A. Peniakoff vom Al-Sulfid aus.

Aus der Lösung mit  $\text{NaOH}$  (von  $35^\circ$  Bé) wird das Hydroxyd durch Durchleiten eines starken  $\text{CO}_2$ -Stromes bei  $50\text{—}90^\circ$  körnig gefällt. (Auf 1 Tonne Al-Sulfat kommen  $155\frac{3}{4}$  kg  $\text{CO}_2$ .) Pemberton<sup>7)</sup> löst 150 kg feuchtes Hydroxyd in 200 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $58^\circ$  Bé, die Ausbeute ist 325 bis

<sup>1)</sup> H. Schwahn, U.S.Am. Pat. 514039.

<sup>2)</sup> O. Heibling, C. R. 119, 609 (1894).

<sup>3)</sup> Franz. Pat. 559703 (1922).

<sup>4)</sup> J. Webster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1468 (1882).

<sup>5)</sup> Hurier, (? Orig.-Zit. falsch).

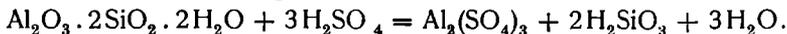
<sup>6)</sup> Frankland, Rep. 25 Mech. Brit. Assoc. 1855, 62.

<sup>7)</sup> Pemberton, Engl. Pat. 1799 (1868).

340 kg Sulfat. Nach K. Jurisch wird das Hydrat in Schwefelsäure von 66° Bé eingetragen, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet, dann in flache Kühlpfannen eingeleitet, wo das aus der Schwefelsäure stammende Eisen als basisches Sulfat ausfällt. Zur Herstellung von 100 kg Sulfat wird 40 kg  $H_2SO_4$  von 66° Bé verbraucht.

Diejenigen Verfahren, die hauptsächlich dann zur Anwendung kommen, wenn Bauxit nicht in hinreichender Menge oder Reinheit zur Verfügung steht, sind gleichzeitig in Zusammenhang mit der natürlichen Entstehung des Alunogens. Dieser tritt namentlich dort auf, wo mit Pyrit imprägnierte, tonerereiche Gesteine der Verwitterung ausgesetzt sind, oder direkt der Einwirkung vulkanischer,  $SO_2$  und  $H_2S$  führender Fumarolen. Wir finden ihn daher sowohl bei vulkanischen Gesteinen, auch bei ganz rezenten Vulkanen [so bei Vulcano,<sup>1)</sup> Cap Misenum, Vesuv, Pico de Teyde] wo der zweite Fall zur Geltung kommt; als auch bei solchen sedimentärer Natur (Tonschiefer), die dann den Namen Alaunschiefer führen. Oft sind letztere auch reichlich mit bituminösen Substanzen und kohligen Stoffen durchtränkt. Sie können den verschiedensten Perioden angehören, nach B. M. Keilhau<sup>2)</sup> in Norwegen und bei Bäckelaget<sup>3)</sup> im Silur, in der präkambrischen in Böhmen bei Pürglitz.<sup>4)</sup> Dem Lias gehört das Vorkommen der Grafschaft Antrim bei Derry,<sup>5)</sup> das persische bei Surdas nach E. Tietze ebenfalls dem Jura. Daß ganz junge Bildungen schon einen Gehalt an  $SO_3$  aufweisen können, gibt H. Minssen<sup>6)</sup> an. Lagen von Moor in 20—60 cm Tiefe führen 13,757  $SO_3$ , davon 6,055 frei.

Die tonerhaltigen Silicate, wie Kaolin usw. wirken auf  $SO_2$  katalytisch, wie eine Art Kontaksubstanz, so daß sie wie von naszierender  $H_2SO_4$  angegriffen werden. Gleichung:



Darauf beruht auch eine Gewinnung des Al-Sulfates im großen; nach J. Bronn<sup>7)</sup> wird bei Huy in der Hütte von Delamine die  $SO_2$  einer Schwefelsäurefabrik durch Stollen und Kammern in Alaunschiefern und alten Halden von Alaunfabrikationsrückständen geleitet. Der natürlichen Genese nahe kommt auch das von Fleissner in der letzten Zeit vorgeschlagene Verfahren, wonach auf geglühten Ton zuerst  $H_2S$  und nachher  $SO_2$  einwirkt, wobei lösliche Thiosulfate von  $Fe^{II}$  entstehen sollen, ferner das von G. Muth,<sup>8)</sup> wonach  $H_2SO_4$  von 62—66 Bé zerstäubt auf pulverförmigen Ton oder Bauxit einwirken gelassen wird.

Auch J. Uhlig schließt daraus, daß Alunogen stets mit Halotrichit, der nur aus saurer Lösung sich bilden soll (siehe dagegen Wirth, S. 350) bei seiner Entstehung ein Überschuß an freier  $H_2SO_4$  vorhanden sein müsse.

Die Gewinnung durch Zersetzen von Ton mit Schwefelsäure war bereits Ettmüller<sup>9)</sup> bekannt; bei den meisten Verfahren wird ein Silicat bei höherer Temperatur mit  $H_2SO_4$  erhitzt, nachdem man es bis auf einen Gehalt von 1—2%  $H_2O$

<sup>1)</sup> A. Cossa, R. Acc. d. Linc. (3) 2, (1878).

<sup>2)</sup> B. M. Keilhau, Gaea Norw. I, 103 (1850).

<sup>3)</sup> Hj. Slögren, Ark. f. Chem. usw. 2. Heft (1905).

<sup>4)</sup> F. Slavik, Abh. böhm. Ges. Wiss. 1904, 22.

<sup>5)</sup> O. Bryce, Phil. Mag. 3, 83 (1833).

<sup>6)</sup> H. Minssen, ZB. Min. etc. 1905, 715; Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkultur 1904.

<sup>7)</sup> J. Bronn, Z. f. angew. Chem. 1901, 845.

<sup>8)</sup> G. Muth, Chem. ZB. 1919, IV, 361.

<sup>9)</sup> Ettmüller, Chym. rationales 1684.

kalziniert hat. Kaolin soll im Überschuß vorhanden sein (wenn er, wie meistens, als Ausgangspunkt dient). Dabei muß Kaolin erst geglüht werden, da es erst dann mit Säuren aufschließbar wird (s. Bd. II. 2, S. 84), nach einem Vortrage von K. Spangenberg in der Vers. d. D. Min. Ges. in Duisburg (1926) ist eine Temperatur von 650–900° nötig. Nach dem Aufschluß wird bis auf Dichte 1,29 verdünnt und dann erstarren gelassen. Nach H. B. Bishop<sup>1)</sup> wird dabei etwas Flußspat zugesetzt. Die Fe-Salze werden bald reduziert, bald durch oxydierende Zusätze (wie MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> usw.) in Fe<sup>III</sup>-Salze übergeführt. Nach M. Feigensohn soll aber die Eisenabscheidung im Rohmaterial nicht rationell sein, sondern dieselbe erfolgt am besten mit gelbem Blutlaugensalze vor dem Abfiltrieren der SiO<sub>2</sub>. Statt Schwefelsäure können nach M. Müller<sup>2)</sup> auch saure Salze verwendet werden. Pease und Richardson<sup>3)</sup> glühen Kaolin mit KCl und ziehen erst dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus.

P. Spence & Sons, Bickell u. a. verwenden auch schwerer zersetzbare Silicate, wie Feldspat, Leucit usw. Die Verwendung von Lepidolith nach H. Petterson<sup>4)</sup> siehe bei Alaun.

Die Reinigung geschieht auf verschiedene Weise, diejenigen Methoden, die auf die Abscheidung des Eisens während des Prozesses hinzielen, wurden schon früher erwähnt. D. Newland) führt eine Reinigung durch wiederholtes Auflösen und Umkristallisieren in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der beim Eindampfen entstehenden Krusten durch. J. Bock<sup>5)</sup> erhält ein Produkt in größeren Kristallen, wenn er das Eindampfen zwischen 50 und 70° in Bewegung vornimmt. Auffallenderweise scheinen solche Kristalle noch nicht gemessen oder näher untersucht worden zu sein, sie hätten wahrscheinlich die Frage nach der richtigen Kristallform und nach dem Wassergehalt lösen helfen.

Bezüglich eingehenderer Angaben über die Fabrikation des Aluminiumsulfates muß auf die einschlägigen Werke und Arbeiten über diesen Gegenstand sowie auf die Handbücher der anorganischen und der technischen Chemie verwiesen werden, denen obiges zum größten Teile entnommen ist.

So vor allem aus: Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie 7. Aufl., S. 611 flg.; O. Dammer, Handb. anorg. Chemie III, 98; Flusin, L'Industrie de l'alumine 10, 263 u. 281; Cazes, Revue de Chimie pure et appl. 14, 363; F. Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie; Jünemann, Fabrikation des Alauns; K. Jurisch, Fabrikation der schwefelsauren Tonerde. Berlin 1894; A. Berge, Die Fabrikation der Tonerde. Halle 1913; J. W. Richards, „Aluminium“. London 1890, 2. Aufl.; Winteler, Aluminiumindustrie. Braunschweig 1903; F. Russ, Z. f. angew. Chem. 1910, 943, Öster. Chem.-Ztg. 1910, 222; A. u. P. Buisine, Bull. soc. chim. Paris [3] 9, 311 (1893), sowie die schon zitierten zusammenfassenden Arbeiten von J. Bronn und M. Feigensohn.

Die Verunreinigungen einer guten Handelsware sind nach H. v. Kéler und G. Lunge Fe, Zn, Na, As, Va, Ti.

Die **technische Verwendung** des Aluminiumsulfates ist eine ziemlich ausgedehnte; seit es gelungen ist, ziemlich eisenfreie Produkte herzustellen, hat

<sup>1)</sup> H. B. Bishop, Chem. ZB. 1924, I, 2426.

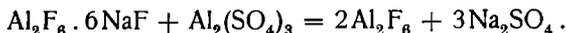
<sup>2)</sup> M. Müller, D.R.P. 352289 (1917).

<sup>3)</sup> Pease u. Richardson, Engl. Pat. 2965 (1865).

<sup>4)</sup> H. Petterson, Dinglers Polyt. Journ. 224, 176 (1877).

<sup>5)</sup> J. Bock, D.R.P. 131314, Chem. ZB. 1902, 1427.

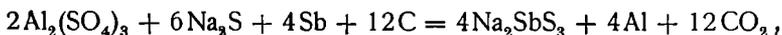
es den früher fast ausschließlich verwendeten Alaun ziemlich zurückgedrängt, so daß dessen Erzeugung in starkem Rückgange ist. Außerdem dient es als Zwischenprodukt zur Erzeugung des Al, indem entweder zuerst  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (siehe oben) gewonnen wird, oder mit Kryolith zu  $\text{AlF}_3$  umgesetzt nach der Formel:



Das Al-Fluorid wird mit Na zu  $2\text{Al} + \text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$  umgesetzt. Ein derartiges Verfahren, das von L. Grabau<sup>1)</sup> herrührt, wird von Ichon<sup>2)</sup> ausführlicher beschrieben.

Es wird eine 10—13%ige Lösung von Al-Sulfat mit Flußspatpulver auf 60° erwärmt, wobei  $\text{Al}_2\text{F}_6\text{SO}_4$  entsteht, das man von der Flüssigkeit trennt, die wieder zur Lösung von Al-Sulfat verwendet wird. Die Lösung dieser Kristalle wird mit  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  von Fe befreit, dann mit Wasserdampf zur Sirupdicke eingengt und mit Kryolith versetzt. Das Produkt wird bei 150° getrocknet, zerkleinert und auf Rotglut erhitzt, dann gewaschen, wobei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und etwa 15% des  $\text{AlF}_3$  in Lösung gehen. Der Rest des  $\text{AlF}_3$  wird abgepreßt, auf Haselnußgröße zerkleinert und mit Na in einem mit Kryolith ausgefülltem Gefäß reduziert, nachdem es vorher in einem mit einer  $\text{SiO}_2$ - und Fe-freien Schicht versehenen Gefäß auf Rotglut erhitzt worden war. Es entsteht so mehr Kryolith, als zur ersten Darstellung benötigt worden war. Nach Deckung der Verluste 33—50% mehr.

Um für elektrolytische Gewinnung von Al taugliches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erhalten, wird nach R. Jacobsohn<sup>3)</sup> das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene Rohprodukt nach Trennung vom Unlöslichen im Vakuum eingedampft und dieses Produkt dann erhitzt, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als poröse Masse zurückbleibt, nach W. H. Burkey<sup>4)</sup> wird es unter Druck auf hohe Temperatur erhitzt. Nach Lauterborn<sup>5)</sup> wird Al-Sulfat mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , C und Sb reduziert:



doch soll nach Fischer<sup>6)</sup> diese Reaktion falsch sein.

Die bedeutendste Verwendung des Aluminiumsulfates ist in der Weißgerberei und in der Papierindustrie, sowie in der Färberei, wofür früher fast nur Alaun verwendet wurde.

In der Weißgerberei wird Aluminiumsulfat unter Zusatz von NaCl verwendet, letzteres soll nur die Imprägnierung einleiten, die endosmotisch vor sich geht, indem  $\text{H}_2\text{O}$  durch die Salze verdrängt wird.<sup>7)</sup> Nach G. Powarnin<sup>8)</sup> aktiviert die Hydrolyse die Aminogruppen der Haut, der erste Vorgang besteht in der Adsorption des Gerbstoffes durch die Aminogruppen des Kollagens, im zweiten Stadium verbinden sich die aktivierten  $\text{NH}_2$ -Gruppen mit aktiven Radikalen des Gerbstoffes. Die Haut nimmt dabei 27,9%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  auf.

<sup>1)</sup> L. Grabau, Z. f. angew. Chem. 1889, 491.

<sup>2)</sup> Ichon, Ann. min. [8. Serie] 16, 534 (1889).

<sup>3)</sup> R. Jacobsohn, Engl. Pat. 221209.

<sup>4)</sup> W. H. Burkey, U.S.Am. Pat. 1415308.

<sup>5)</sup> Lauterborn, D.R.P. 32126 (1885).

<sup>6)</sup> Fischer, Dinglers polyt. Journ. 256, 226 (1885).

<sup>7)</sup> F. Knapp, Dinglers polyt. Journ. 181, 314 (1866).

<sup>8)</sup> G. Powarnin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 2073—2115 (1915); Chem. ZB. II, 791 (1925).

Bei der Anwendung zur Härtung von Leim ist nach A. Gutbier, E. Lauer u. F. Schelling<sup>1)</sup> die Viscosität bei Lederleim durch Alaun (bzw. Al-Sulfat) größer als bei Knochenleim, die Wirkung setzt sich aus einander entgegengesetzten Einflüssen zusammen; einer Erhöhung durch das hydrolysierte  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und einer Lösung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei Gegenwart von Phosphorsäure (Verwendung von Hundekot beim Gerben) bildet sich eine Adsorptionsverbindung von Leim und Aluminiumsulfat, welche Fremdstoffe zu Boden reißt; in der Brühe ist nachher nur wenig Tonerde vorhanden. Bei der Erwärmung behufs Klärung tritt eine Hydrolyse des Leims ein. Das Schäumen wird durch Al-Sulfat erhöht. Die Prüfung des Leims auf Schaumfähigkeit erfolgt so, daß man eine 10%ige Leimlösung bei 50° schüttelt und die Höhe des Schaumes bestimmt.

Nach A. und L. Lumière und A. Seyewetz<sup>2)</sup> ist die Wirkung nur auf das Al-Salz zurückzuführen. Der Erstarrungspunkt der Gelatine wird proportional dem Tonerdegehalt des Salzes bis zu einem solchen von 0,64 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro 100 g erhöht, ist also unabhängig von der Natur des Salzes; am geringsten ist die Erhöhung bei Alaun, am größten bei wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$ , auf gleiches Salzgewicht berechnet. Von dem Gehalt von 0,64 g an bleibt die Wirkung konstant bis zu einer oberen Grenze und schlägt dann ins Gegenteil um. Die Gelatine nimmt 3,6 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro 100 g Gelatine auf und gibt die mit der Tonerde verbunden gewesenen Säuren und Salze an das Waschwasser ab. Im übrigen sei auch hier auf die einschlägigen Fachwerke verwiesen [z. B. Freudenberg, Chemie der natürlichen Gerbstoffe (1920) und G. Grasser, Handbuch der Gerberei, Leipzig 1922].

Die adstringierende Wirkung des Alauns, die in der Medizin zur Anwendung gelangt, siehe bei Alaun, das dabei fast allein zur Anwendung gelangt.

Eine noch größere Bedeutung hat das Al-Sulfat in der Papierindustrie. Während in der Gerberei auch heute noch vielfach Alaun vorgezogen wird, findet beim Leimen des Papiers fast nur mehr das reine Sulfat Anwendung.

Freilich ist auch hier ein Fe-Gehalt nachträglich, nach Buisine<sup>3)</sup> soll 0,15%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder 0,3% FeO ohne wesentlichen Schaden sein. Der FeO-Gehalt, auch wenn etwas größer, ist anfangs weniger störend, gibt sich aber nach längerem Liegen an der Luft, namentlich im Sonnenlichte durch eine Braunfärbung des Papiers kund.

Das Al-Sulfat wird der Papiermasse nebst einer Harzseife zugesetzt, und zwar kommen auf 100 kg Papiermasse etwa 4 kg Al-Sulfat.<sup>4)</sup> Nach J. Bronn<sup>5)</sup> genügt für gewöhnliche Papiersorten ein 1—1½%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -haltiges Sulfat. Das Papier belgischer Zeitungen wird mit 3,5 kg Al-Sulfat, das einiger großer Pariser Blätter mit 8 kg geleimt. W. C. Ferguson<sup>6)</sup> betont, daß ein basisches Salz eigentlich noch wertvoller ist, als ein neutrales, da die sogenannte freie Tonerde mit Harzseife gefällt wird.

<sup>1)</sup> A. Gutbier, E. Lauer u. F. Schelling, Koll.-Z. 30, 376 (1922).

<sup>2)</sup> A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, Bull. soc. chim. Paris [3. Serie] 35, 670 (1906).

<sup>3)</sup> Buisine, Bull. soc. chim. 9, 311 (1893).

<sup>4)</sup> K. Jurisch, Papierztg. 16, 153 (1891).

<sup>5)</sup> J. Bronn, Z. f. angew. Chem. 1901 849.

<sup>6)</sup> W. C. Ferguson, Journ. Am. Chem. Soc. 16, 153 (1894).

Nach R. Lorenz<sup>1)</sup> ist die Wirkung des Al-Sulfates dispersoid chemisch durch Flockung bzw. Koagulation des Harzhydrosols zu erklären. (Sie ist bei Al-Sulfat 5000 mal so stark wie bei NaCl, 1700 mal wie bei MgSO<sub>4</sub>.) Es wirkt die hohe elektrische Ladung der Al-Ionen vorteilhaft, aber auch die Stabilität des Harzsoles wird herabgesetzt, das Alkali neutralisiert und so als Peptisator unschädlich gemacht; durch Entfernung der H-Ionen wird das Al-Sulfat hydrolysiert. Die Flockungswirkung hört bei vollständiger Hydrolyse des Sulfates auf; das elektropositive Al(OH)<sub>3</sub> hält Harz und Klebstoff zusammen. Reine Zellulose resorbiert nach A. Tingle<sup>2)</sup> Al-Sulfat fast gar nicht; nur die in derselben enthaltenen Verunreinigungen fällen Al(OH)<sub>3</sub>. Analog ist wohl auch die Wirkung bei der Verwendung von Al-Sulfat zur Imprägnation von Holz (die nach Gellius schon im Altertum angewendet wurde). Nach J. L. Ferrell<sup>3)</sup> wird zur Vermeidung von Rostflecken, die durch Aufbewahren in gußeisernen Gefäßen verursacht werden können, als Säurezusatz (Verstärkersäure) Oxalsäure empfohlen.

Das dritte bedeutende Verwendungsgebiet des Al-Sulfates ist die Färberei von Stoffen. Sie war schon bei den Römern bekannt. Nach J. B. Boussingault<sup>4)</sup> wurden hierfür die natürlichen Al-Sulfate (einschließlich Na- und K-Alaun, Pickeringit usw.) schon von den Indianern Chiles und Perus benützt. Hier ist der Gehalt an Fe<sup>III</sup> noch störender. Untersuchungen von H. v. Kéler und G. Lunge<sup>5)</sup> zeigten, daß der schädliche Einfluß bis 0,001 % noch gering ist, und zwar bis 0,0005 % bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO gleich, über 0,0005 % bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wesentlich mehr. Beim Zeugdrucken kann der Gehalt an Fe wesentlich größer sein. Schädlich ist auch ein Gehalt an Zn, wie er durch Verwendung dieses Metalls zur Reduktion und Neutralisierung zustande kommt.

Die Wirkungsweise beim Färben beruht hauptsächlich auf Hydrolyse, wobei eine Verbindung der Tonerde zu sogenannten Farblacken zustande kommen soll; bei Baumwolle muß vorher ein Zusatz von Soda gegeben werden. O. L. Erdmann<sup>6)</sup> meint, daß das Beizen der Zellulose zum Anfärben nicht auf chemischer Verbindung, sondern auf dem Niederschlag eines basischen Salzes beruhe.

Nach P. Gelmo und W. Suida<sup>7)</sup> wirkt eine Beize von  $\frac{1}{10}$  Mol Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bei basischen Farbstoffen hindernd, bei sauren begünstigend auf die Anfärbung; nach Vorbehandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färben Alizarinrot S oder Anthrazenblau W. G stärker an, als ohne dieselbe. Nach E. Elöd<sup>8)</sup> wird die mit Al-Sulfat gebeizte Wolle abgebaut und die Säure durch das Produkt gebunden, das Al-Sulfat dabei hydrolysiert. Durch Anwendung leicht hydrolysierbarer Salze, wie z. B. bei Zusatz von Na-Biformiat, kann die Hydrolyse des Al-Salzes verzögert werden.

Nach V. W. Paddon<sup>9)</sup> findet keine Bildung einer chemischen Verbindung, sondern nur eine Adsorption von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> statt.

<sup>1)</sup> R. Lorenz, Wochenschr. f. Papierfabr. **53**, 4542; Chem. ZB. II, 538 (1922).

<sup>2)</sup> A. Tingle, Journ. Ind. u. Eng. Chem. **14**, 198 (1922).

<sup>3)</sup> J. L. Ferrell, Chem. ZB. 1905, II, 1000.

<sup>4)</sup> J. B. Boussingault, siehe S. 383, Anal. 11.

<sup>5)</sup> H. v. Kéler und G. Lunge, siehe S. 366, Anal. IX.

<sup>6)</sup> O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **76**, 390 (1859).

<sup>7)</sup> P. Gelmo u. W. Suida, Monatshefte f. Chem., Wien **26**, 855 (1905).

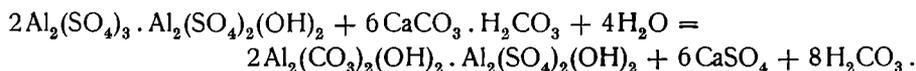
<sup>8)</sup> E. Elöd, Kolloidchem. Beih. **19**, 298.

<sup>9)</sup> V. W. Paddon, Journ. Phys. Chem. **26**, 790 (1922).

Das Al-Sulfat wird entweder direkt verwendet, oder nach Umsetzung zu Al-Acetat (mordant, vgl. S. 336 u. 379).

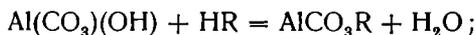
Eine große Bedeutung hat Al-Sulfat auch bei Reinigung von Wasser, es wurde hierfür (als natürlicher) Alaun, der sich bei Yuen-tscheou-fou in der Provinz Tschian-Si findet, nach L. Pansner<sup>1)</sup> schon in alter Zeit von den Chinesen, wie auch zur Papierleimung verwendet. Ausführlichere Angaben siehe König, Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1887. Für diesen Zweck kommt das rohe Produkt, die sogenannten Alum-Cakes in Betracht.

Nach Denk<sup>2)</sup> wird von Natur aus gefärbtes Wasser, namentlich solches, das Fe in organischer Bindung enthält, durch Zusatz von 30—40 g Al-Sulfat auf 1 Kubikmeter Rohwasser im Jewellschen Filter entfärbt; dieses Verfahren fand z. B. in Königsberg Anwendung; nach R. Schröder<sup>3)</sup> bewirkt ein Al-Sulfat, das As-frei ist, einen wasserunlöslichen Rückstand von höchstens 0,6%, freie Schwefelsäure 0,8% und mindestens 14%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, eine Zunahme der Durchsichtigkeit, Beseitigung des gelben Schlammes und eine Abnahme des Gehaltes an organischen Substanzen, sowie eine Verminderung der Keime. Im Winter ist die Anwendung nicht anzuraten, da die Fällung zu langsam erfolgt und das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  die Filter rascher verstopft als die Verunreinigungen. Genauer wurde die Wirkung von F. E. Hale<sup>4)</sup> untersucht. Nach ihm beruht die Wirkung des Al-Sulfates [er verwendet hierbei ein basisches von der durchschnittlichen Zusammensetzung  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ ] auf folgenden Reaktionen:

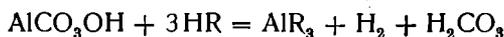
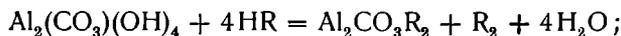


Nur das neutrale Salz reagiert mit dem Carbonat.

Für die Bindung der Humussäure usw. sei mit HR die färbende Substanz, bzw. die Säure derselben bezeichnet, es bildet sich dann bei gewöhnlicher Temperatur:

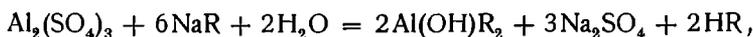


bei 100° Fahrenheit:



beim Kochen.

Ist die färbende Substanz ein Salz, so läßt sich die Gleichung so auffassen:



die Wirkung ist also auf  $\frac{1}{3}$  reduziert. Nach F. E. Hale entfärben 3 g Al-Sulfat beim Kochen ein Wasser von der Färbung 90<sup>5)</sup> nicht, sondern erhöhen sie auf 130, in der Kälte reduzieren sie dieselbe auf  $\frac{1}{3}$ . Von der ausführlichen Tabelle einiger so gereinigter Wässer seien hier nur ein paar Beispiele herausgegriffen:

<sup>1)</sup> L. Pansner, Taschenb. Min. I, 140 (1807).

<sup>2)</sup> Denk, Chem.-Ztg. 9, 133 (1885); Journ. f. Gasbel. 53, 631—634.

<sup>3)</sup> R. Schröder, Journ. f. Gasbel. 56, 878.

<sup>4)</sup> F. E. Hale, Journ. Ind. and Eng. Chem. 6, 632 (1914).

<sup>5)</sup> Pars. p. mill Pt. Die Skala ist dem Verf. nicht bekannt.

Wasser von	Farbe	Alkalinität	Al-Sulfat pro Gallone	Reagier. Alkalin.	Farbenreduktion
Springfield . . .	40	8,4	0,27	7,3	25
Hamburg . . .	4	49	0,61	5,4	25

Der Vorgang bei der Entfärbung wurde bei einigen Wässern genau verfolgt und Diagramme davon gegeben, von denen hier nur eines, für das Great Swamp Water wiedergegeben sei (s. Fig. 89). Alkalinität 9. Ordinate = Farbstoffdifferenz.

A. Al-Sulfat direkt verwendet.

B. Al-Sulfat nach Neutralisierung mit ccm n/50  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Gran Al-Sulfat pro Gall.	Farbe ppm. Pt	Freie Säure		Al-Sulfat Zusatz	n/50- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ pro 100 ccm	Farbe	Freie Säure	
		Theor.	Gef.				Theor.	Gef.
0	150	2,7	2,7	0	0	150	3,4	3,4
1	150	3,5	3,5	1,5	0	150	4,6	4,1
1,5	150	3,9	3,7	3	0,9	36	4,9	3,2
2	86	4,8	3,2	4	1,5	20	5,1	3,0
2,5	44	5,7	3,0	5	2,1	13	5,3	3,6
2,75	35	6,1	3,2	6	2,7	11	5,5	3,9
3	30	6,6	3,7	7	3,3	9		
3,5	25	7,5	4,2					
7	25	13,8	10,3					

Die freie Säure ist angegeben nach dem Verbrauch von ccm n/50- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pro 100 ccm Wasser. Ein großer Teil der Färbung ist saurer Natur, verbindet sich mit dem Hydroxylradikal des Al und fällt mit diesem aus, es bleibt aber noch eine starke Färbung zurück, bei 100° F wird die doppelte Menge Farbstoff gebunden. Beim Kochen bildet sich aber eine lösliche Al-Verbindung und die Färbung wird stärker.

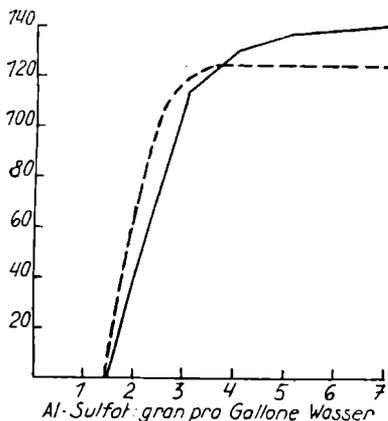


Fig. 89. Entfärbungskurve:  
 — bei Neutralisierung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 ohne dieselbe --- für Great Swamp Water,  
 nach F. E. Hale, Journ. Ind. and Eng.  
 Chem. 6, 636 (1914). — A --- B.

Die Tatsache, daß bestimmte Mengen Al-Sulfat bestimmte Entfärbungen hervorrufen, ebenso die direkte Wirkung eines Überschußzusatzes von Al-Sulfat und die grünliche zurückbleibende Färbung sprechen für diese Annahme.

Die Tatsache, daß bestimmte Mengen Al-Sulfat bestimmte Entfärbungen hervorrufen, ebenso die direkte Wirkung eines Überschußzusatzes von Al-Sulfat und die grünliche zurückbleibende Färbung sprechen für diese Annahme.

Wurde das Wasser vorher genau neutralisiert, so stieg die Intensität der Farbe von 150 auf 192; 2 Gran Al-Sulfat verminderten dieselbe dann auf 68—70, während sie in unneutralisiertem Wasser von 80 auf 27 sank.

Der Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , der in der Tabelle angeführt ist, war gerade ausreichend, um die zur Reaktion notwendige Alkalinität herzustellen. Die freie Säure beim Zusatz von 1,5 Gran Al-Sulfat ist auf Rechnung der ent-

stehenden  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zu stellen, bei größeren auf die Säure des hydrolysierten Sulfates.

Nach G. C. Whipple<sup>1)</sup> entfärbt 1,2 Gran Al-Sulfat pro Gallone ein Wasser von 50 ppm. bei 44° F, 0,8 Gran bei 90° F.

Nach J. A. Wilson, W. R. Copeland und H. M. Heisig<sup>2)</sup> wird zur Aktivierung von Schlamm für Filtrationszwecke 1 Pfund Al-Sulfat auf 50 Gallonen Schlamm zugesetzt, die Wasserstoffionenkonzentration auf 4,4 gebracht und dann zum Sieden erhitzt.

Analog, wie bei der Reinigung von Wässern ist auch die von E. Barnert<sup>3)</sup> vorgeschlagene bei Zuckersäften. Hierbei wird der abgekühlte Diffusionsaft mit einer dem vorhandenen Alkali entsprechenden Menge von kalter Al-Sulfatlösung versetzt,  $\text{CO}_2$  eingeleitet, dann Ätzkalk zugegeben, mit  $\text{CO}_2$  weiter neutralisiert und ohne Erwärmen filtriert. Der Schlammkuchen, in dem „Alaunstein“ gebildet worden sein soll, ist N- und Alkalireich und als Düngemittel gut zu verwenden.

Zur Verbesserung von Böden dient Al-Sulfat nach C. S. Scofield<sup>4)</sup> dadurch, daß in schwer durchlässigen, kolloidreichen Böden unlösliche Al-Silicate gebildet und Na, Ca, Mg ausgelaugt werden.

Die Fähigkeit, mit Farbstoffen Verbindungen einzugehen, wird nach J. L. Lassaigne<sup>5)</sup> auch zur Erkennung der Verfälschung von Rotwein angewandt.

Nach G. Masoni<sup>6)</sup> wird, um dessen Zusatz als Verfälschungsmittel zu erkennen, Na-Phosphat zugesetzt, wobei das ursprünglich im Wein vorhanden gewesene Al nicht mit ausfällt.

Zur Gewinnung von HCl mittels Al-Sulfat dient ein Verfahren von Rosenthal (Literatur nicht zugänglich).

Im übrigen ist Al-Sulfat das Ausgangsmaterial zur Darstellung verschiedener Al-Salze, vor allem der essigsäuren Tonerde, die ihrerseits als Beizmittel in der Färberei, sowie zu medizinischen Zwecken angewendet wird. In ersterem Falle wird Al-Sulfat mit essigsäurem Natron umgesetzt (siehe S. 336) und ein basisches, sowohl Essigsäure als  $(\text{SO}_4)$  enthaltendes Produkt gebildet (mordant rouge) (vgl. auch W. Crum).<sup>7)</sup> Reinere Präparate für medizinische Zwecke werden, wenn nicht, wie dies in neuerer Zeit meistens der Fall ist, durch Auflösen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in Essigsäure, so durch Umsetzen mit den entsprechenden Ba- oder Pb-Salzen unter Bildung der unlöslichen Sulfate gewonnen.

Nach O. Schmatolla<sup>8)</sup> erhält man aber stets ein schwefelsäurehaltiges Produkt, wenn man  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  mit Pb-Acetat umgesetzt, von diesem Reste kann es mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  befreit werden. Die deutsche Arzneivorschrift für die Herstellung der essigsäuren Tonerde war 1919 folgende: Der Niederschlag, den man mit  $\text{NH}_3$  aus der Lösung von Al-Sulfat erhält ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{12}\text{SO}_3$ ), wird in Essigsäure zu basischem Acetat gelöst, mit Ca-Acetat gibt er erst bei Zusatz

<sup>1)</sup> G. C. Whipple, Trans. Am. Soc. Civ. Eng. **46**, 141 (1901).

<sup>2)</sup> J. A. Wilson, W. R. Copeland und H. M. Heisig, Journ. Ind. u. Eng. Chem. **6**, 956 (1914).

<sup>3)</sup> E. Barnert, D.R.P. 36424.

<sup>4)</sup> C. S. Scofield, Journ. Wash. Acad. sci. **11**, 438.

<sup>5)</sup> J. L. Lassaigne, C. R. **42**, 410 (1856).

<sup>6)</sup> G. Masoni, Stat. sper. agrar. ital. **43**, 241.

<sup>7)</sup> W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. **89**, 163 (1854).

<sup>8)</sup> O. Schmatolla, Z. f. angew. Chem. 1903, 202.

von etwas Schwefelsäure das ganze  $\text{SO}_3$  als  $\text{CaSO}_4$  ab. Oder es werden Al-Sulfat,  $\text{CaCO}_3$  und Essigsäure in den berechneten Mengen aufeinander wirken gelassen.

Wird zu der Lösung von basisch essigsäurem Al (wie oben erzeugt) Ca-Acetat zugesetzt, so wird die Fällung mit Pb-Acetat träger, bei 2 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1 Mol Ca-Acetat hört die Fällung von  $\text{PbSO}_4$  ganz auf. Nach A. Sacher<sup>1)</sup> reagieren Al-Sulfat und Ba-Acetat nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit beim Schütteln oder Erwärmen.

Löst man Alaun im 6 fachen Gewichte Wasser und setzt 3 Äquiv. Pb-Acetat hinzu, so bleibt nach W. Crum<sup>2)</sup> 74% des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  im Niederschlag des schwefelsauren Bleies, ersetzt man es im Filtrat und kocht dasselbe, so hat der abgepreßte Niederschlag, der dann entsteht, die Zusammensetzung:

$$43,05\% \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad 17,29\% \text{ SO}_3, \quad 39,66\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Nach E. Lenssen<sup>3)</sup> ist zur Darstellung von essigsaurer Tonerde aus der schwefelsauren mit Bleiacetat ein Überschuß von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nötig, sonst bleibt  $\text{PbSO}_4$  z. T. in Lösung; man neutralisiert daher etwa 7% der in Al-Sulfat enthaltenen  $\text{SO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und fällt in der Kälte.

Eine salbenartige Verbindung erhält A. Wolff-Joachimowitz<sup>4)</sup> aus Al-Sulfat und Hexamethylentetrammin.

Zum Vergleich der Produktion vor dem Kriege, namentlich des Verhältnisses von Alaun zu Al-Sulfat seien einige Zahlen der Erzeugung in Deutschland angeführt. Dieselben sind teils dem Werke von F. Ullmann, teils dem von K. Jurisch entnommen. Angaben über die Erzeugung nach dem Kriege waren leider nicht zu ermitteln. Die Mengen sind in Tonnen zu verstehen.

Produktion			Ausfuhr			Verbrauch.				
Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Vitriol u. Al-Erze	Jahr	Alaunerz	Bauxit
1895	30836	3357	1907	24756	1034	1892	2973	1879	22646	55400
1900	44371	4354	1908	22376	1200	1899	533	1892	1,785063	
1905	55806	4271	1909	28623	1129			1910		
1907	49473	4200	1910	23808	1216					
1908	54122	3802								

Böhmen		Österreich					
Jahr	Alaun-erze	Jahr	Alaun-schiefer	Alaun	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1903	2978,3	1879	11712,5	1972,5	1907	3200	814
1904	2337,3	1892	2048	1095,6	1908	2606	923
1905	1657	1894	1150				
1906	1020	1898	1037				

Im Jahre 1907 wurde sowohl die Produktion von Alaunschiefern in

<sup>1)</sup> A. Sacher, Chem.-Ztg. **35**, 1447 (1911).

<sup>2)</sup> W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. **89**, 163 (1854).

<sup>3)</sup> E. Lenssen, Journ. prakt. Chem. **85**, 89 (1862).

<sup>4)</sup> Wolff-Joachimowitz, Österr. Pat. 81 250 (1919).

Böhmen als auch die von Alaun und Aluminiumsulfat aus den Aluniten von Bereghszász in Ungarn eingestellt.

Produktion anderer Länder:

Frankreich			Italien		
Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Alunit	Alaun
1900	10500	8900	1896	6000	1065
			1898	7000	1165
United States Amer.					
Jahr	Al-Sulf.	Alaun	Jahr	Al-Sulf.	Alaun
1896	38000	12600	1880	750	4443
1899	73000	24500	1891	859	1029
1914	164954 <sup>1)</sup>				

### Basische Salze.

Es wurde bei Besprechung der Hydrolyse hervorgehoben, daß bei derselben sich verschiedene basische Salze bilden, die in Wasser und in Säuren schwer löslich, aber nicht oder schlecht kristallisiert sind. Erstere sind in dem betreffenden Abschnitt bereits aufgezählt und es ist auch darauf hingewiesen, daß es bei vielen derselben nicht sicher ist, ob es sich um wohldefinierte chemische Verbindungen handelt oder um mechanische Gemenge bzw. um Adsorptionen des Sulfates durch das gefällte Hydroxyd.

In der Natur kommen mehrere basische Salze vor, deren Kristallform allerdings auch nicht genau bekannt ist, die sich aber doch zum großen Teil optisch und durch die Kohäsionsverhältnisse als kristallisiert erkennen lassen.

Ein einziges davon ist wasserfrei, wenigstens als solches beschrieben.

### Alumian.

Kristallform nicht genau bekannt, nach A. Breithaupt<sup>2)</sup> derbe oder sehr feinkristallinische Massen, unter dem Mikroskope erkennt man rhomboeder- bis würfelförmliche Formen.

Von der Analyse ist nur der Tonerdegehalt, und dieser nicht sehr genau bekannt, nach einer Untersuchung von Utendörffer 37, 9—38%, im übrigen nur noch Schwefelsäure: „Wasser ist nur hygroskopisch vorhanden.“ A. Breithaupt gibt ihm daher die Formel  $Al_2O_3 \cdot 2SO_3$ . Es sind weiße bis bläulich schimmernde Massen, Dichte 2,712—2,89, letzteres nach längerem Stehen im Wasser. Härte  $2\frac{1}{2}$ —4, wenig spröde. Nach E. S. Larsen<sup>3)</sup> sind es optisch positive einachsige, gestreifte Rhomboeder,  $N_\omega = 1,583$ ,  $N_\epsilon = 1,602 \pm 0,003$ . Vor dem Lötrohr ist er unschmelzbar.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> W. C. Phalen, U.S. Geol. Surv. Min. Res. 1, 208 (1914).

<sup>2)</sup> A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. 17, 53 (1858).

<sup>3)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679, 38 (1921).

<sup>4)</sup> Ein in der Sammlung des Naturhistor. B.-Museums in Wien befindliches Stück, das obiger Beschreibung entsprach, gab deutliche K.-Flammenfärbung, ist also wohl Alunit.

Er kommt als Zersetzungsprodukt in Kies und Bleiglanz führenden Gängen der Sierra Almagrera in Südspeanien vor, in den Gruben Observacion und Diosa im Barranco Jaroso, und Abelardo im Barranco Francés. Da das Mineral durch Imbibition von Wasser an Dichte zunimmt, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß es durch Wasserverlust entstanden ist, nach der Beschreibung könnte das ursprüngliche Mineral entweder Alunit oder das von P. Marguerite<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Ammonalaun, von normalem Sulfat oder durch Fällung aus letzterem mit metallischem Zink, oder Zusatz von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erhaltene gewesen sein. P. Marguerite gibt bei dem Produkte an, es seien Rhomboeder mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden gewesen, Messung oder Abbildung ist keine gegeben. Die Substanz soll aus Wasser, aber auch aus einer konzentrierten Lösung von normalem Al-Sulfat sich ausscheiden.

R. Kremann und K. Hüttinger<sup>2)</sup> geben an, daß sie aus sehr verdünnten Lösungen beim isothermen Einengen eine größere Menge rhomboederähnlicher Kristalle erhalten haben, die sich aber als reines Al-Sulfat erwiesen haben. Die genannten Autoren bezeichnen das Salz, das sie aus Lösungen von 12,67%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  + 1,85%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erhielten und dem die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  zukommen soll, als Alumian. Ein ebenfalls in Rhomboedern kristallisiertes Produkt hat Athanasesco<sup>3)</sup> durch Erhitzen einer 3%igen Lösung von Al-Sulfat im geschlossenen Rohre auf 250° erhalten, das die Formel  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  haben sollte, danach kann hier vielleicht ein alunitähnliches Produkt vorgelegen haben.

In der Literatur finden sich noch zwei Angaben über natürlich vorkommende, wasserfreie Sulfate, davon wurde das eine von S. J. Shand beschriebene bereits S. 346 erwähnt; ein zweites wird F. Goebel<sup>4)</sup> zugeschrieben. Doch hat dieser das Salz, das eine Ausblüfung auf einer Schuttmasse des großen Ararat bildete, ohne den Wassergehalt vorher zu bestimmen, gelöst und erst den wässrigen Auszug analysiert. Er fand 38,75  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 58,58  $\text{SO}_3$ , 2,78  $\text{FeSO}_4$ .

Ein wasserfreies, aber wesentlich basischeres Produkt, das nicht kristallisiert ist, entsteht nach F. Fischer<sup>5)</sup> durch Elektrolyse einer Al-Sulfat- oder Sulfatlösung unter Verwendung einer Bleischlange als Kathode, eines Al-Rohres als Anode unter Kühlung durch fließendes Wasser. Spannung mindestens 72 Volt. Es sind blaugrüne, harte Krusten, die beim Kochen mit Wasser  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeben, beim Behandeln mit Säure aber Wasserstoff, beim Glühen werden sie weiß, auch wenn dies in  $\text{NH}_3$ , Cl, HCl oder  $\text{SO}_2$ -Atmosphäre geschieht. Die Analyse ergab 87,17—87,43%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12,30—12,50%  $\text{SO}_3$ , 0,24—0,35%  $\text{SiO}_2$ . F. Fischer hält die Substanz, die isotrop sein soll, für eine  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Verbindung, die blaue Farbe bringt er mit der H-Entwicklung in Zusammenhang.

Eine ähnliche Substanz erhielt auf analoge Weise auch K. Norden.<sup>6)</sup>

Die Häute auf der Anode geben Analysen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  68,7—70,8%,  $\text{SO}_3$  12,2—9,9%,  $\text{H}_2\text{O}$  17,7—15%, was der Formel  $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  gleichkommt.

<sup>1)</sup> P. Marguerite, C. R. **90**, 1354 (1880).

<sup>2)</sup> R. Kremann u. K. Hüttinger, J. k. k. geol. R.A. **58**, 637 (1908).

<sup>3)</sup> Athanasesco, C. R. **103**, 271 (1886).

<sup>4)</sup> F. Goebel, Schweiggers J. d. Phys. **30**, 401 (1830).

<sup>5)</sup> F. Fischer, Z. anorg. Chem. **43**, 341 (1905).

<sup>6)</sup> K. Norden, Z. f. Elektrochem. **6**, 194 (1899).

A. Wasserhaltige, basische Salze.

**Felsöbányit.**

Kristallform: Rhombisch, Achsenverhältnis 0,675:1:?  
Sechseitige Blättchen mit zwei Winkeln von 68°.

**Analysen:**

	I.	Mol.-Verh.	II.	III.	IV.	V.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	45,53	0,88	75,75	43,05	46,93	44,16
SO <sub>3</sub> . . .	16,47	0,41	6,20	17,29	18,18	17,18
H <sub>2</sub> O . . . .	37,27	4,14	18,55	39,66	34,43	38,66
	99,27	—	100,50	100,00	99,54	100,00

I. Schneeweiße, kugelig-exzentrische strahlig blättrige Aggregate von Felsöbánya; anal. K. v. Hauer, W. Haidinger, Sitzber. Wiener Ak. 12, 183 (1854). G. A. Kenn-gott, ebenda 10, 294 (1853).

II. Gelblichweiße Kugeln, innen radialstrahlig, außen konzentrisch schalig auf Bleiglanz und Fahlerz; anal. K. v. Hauer, G. A. Kenn-gott, Übersicht usw. 1855, 28; Note zu obengenannter Arbeit von W. Haidinger.

III. Künstliches Produkt, nicht kristallisiert, aus Al-Acetat mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht; anal. W. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 174 (1854).

IV. F. v. großen Syrtni u. Tornow b. Samara in Juramergeln, Verh. Naturf. Ges. Univ. Kasan 45, 737 (1913).

V. Theoretische Zusammensetzung für 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O.

Das Mineral war ursprünglich für reines Tonerdehydrat gehalten worden, die Analyse II. war wegen Mangels an Material nach Angabe Hauers wenig genau, es scheint sich aber tatsächlich um zweierlei Substanzen zu handeln. Leider sind wegen der Seltenheit des Materials weiter keine Untersuchungen gemacht worden, manche Stufen von Felsöbányit dürften vielleicht der Anal. II. entsprechen.

**Eigenschaften.**

Das von W. Haidinger beschriebene Mineral bildet plattige Massen die aus Aggregaten weißer Kugeln bestehen.

**Optische Eigenschaften** nach E. S. Larsen<sup>1)</sup> N<sub>a</sub> = 1,516, N<sub>β</sub> = 1,518, N<sub>γ</sub> = 1,533, 2V<sub>γ</sub> = etwa 48°, ρ > ν, γ steht senkrecht auf der Tafel; α liegt in der Längsrichtung. Dichte 2,33. Härte 1,5—2.

**Chemische Eigenschaften.** In HCl wenig löslich, mit kochender HCl zerfallen die Aggregate, die einzelnen Individuen bleiben aber ungelöst. Mit Soda geschmolzen, ist er in H<sub>2</sub>O fast ganz, in HCl vollkommen löslich, mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme geschmolzen, gibt er die Reaktion von Na<sub>2</sub>S mit Na-Nitroprussid. Im Glaskolben verliert er viel sauer reagie-rendes Wasser. Bei 100° verliert er 11,57—11,59%, das so getrocknete Pulver nimmt nach 24 Stunden 12,65% H<sub>2</sub>O auf. Gesamtglühverlust 53,12%. Sonst vor dem Lötrohr anschwellend und unschmelzbar.

Die von G. A. Kenn-gott beobachteten gelblichen Kugeln von Kapnik zeigen Nadeln mit orthorhombischen Domen, Härte 3,5—4, in HCl unlöslich.

Das von W. Crum (s. Anal. III) dargestellte künstliche Produkt, ein amorpher, gepreßter Niederschlag (vgl. S. 380) bietet wohl keine Gewähr für eine Identifikation. Dasselbe ist auch in Säuren löslich.

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, l. c., S. 74.

Die Entstehung des Felsöbányit ist noch nicht festgestellt, sein Auftreten in Erzgängen mit Baryt, Pyrit, Antimonit usw. spricht wohl für eine solche durch Oxydation von Sulfiden, der Zusammenhang ist aber nicht so einfach wie bei anderen Al-Sulfaten. In situ auf dem angegriffenen Al-haltigen Substrat scheint er nicht gebildet zu sein.

### Paraluminit.

Kristallform nicht genauer bekannt, rhombisch oder monoklin.

#### Analysen.

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.	IIc.	IID.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	35,96	36,17	36,0	39,5	37,71	38,81
SO <sub>3</sub> . . . . .	14,04	14,54	17,00	11,45	12,22	12,44
H <sub>2</sub> O Ges. . . . .	50,00	49,03	47,2	48,80	49,18	47,07
H <sub>2</sub> O unter 100° . . . . .	—	—	(23,82)	(23,52)	(24,24)	—
Unlös. . . . .	—	—	—	—	1,00	1,68
	100,00	99,74	100,2	99,75	100,11	100,00

I. C. Steinberg, Paraluminat von Halle, Journ. prakt. chem. **32**, 495 (1844).

a. anal. Märtens. b. anal. Schmid.

II. R. F. Marchand, ebenda **33**, 6 u. flg. Paraluminat aus dem Presslerschen Keller.

a. Durch sukzessives Glühen bestimmt, zur Kontrolle auch durch Lösen in HCl und Fällen des SO<sub>3</sub> mit BaCl<sub>2</sub> von der Tonerde. b. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefällt.

c. anal. Backs. d. anal. E. Wolff (a. u. b. Marchand).

	III.	IV.	V.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	39,70	41,5	39,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	0,40
SO <sub>3</sub> . . . . .	20,16	12,9	22,18
H <sub>2</sub> O . . . . .	39,94	42,1	34,91
	99,80	100,00	99,80*)
Unlös.	—	3,5	1,92

\*) 0,30% Gips.

III. Paraluminat von Epernay; anal. J. H. Lassaigne, Ann. chim. u. phys. **24**, 97 (1823).

IV. Von Huelgoath; anal. P. Berthier, Mem. chim. miner. Paris 1839, 288. Sauerstoffverh. 17,37:7,71:37,3.

V. Geist, Z. f. d. ges. Naturw. **13**, 268, Mat. von Presslers Keller bei Halle, in der Summe ist noch inbegriffen: 0,50 CaO, 0,03 MgO.

Molekularverhältnisse nach G. A. Kenngott:<sup>1)</sup>

	IA.	IB.	IIA.	IIb.	IIc.	IID.	III.	IV.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,996	7,035	7,004	7,688	7,337	7,551	7,728	8,074
SO <sub>3</sub> . . . . .	3,509	3,635	4,250	2,862	3,055	3,110	5,015	3,225
H <sub>2</sub> O . . . . .	55,555	54,478	52,441	54,222	54,644	52,300	44,378	46,778

Berechnete Zahlen:

	A.	B.	C.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	38,81	37,00	38,9
SO <sub>3</sub> . . . . .	12,16	14,4	20,19
H <sub>2</sub> O . . . . .	49,03	48,7	40,91

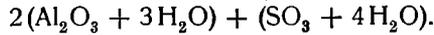
A. Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . SO<sub>3</sub> + 15H<sub>2</sub>O.

B. Für 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2SO<sub>3</sub> + 36H<sub>2</sub>O.

C. Für 3Al<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> . 2SO<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> G. A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. **15**, 249 (1855).

C. Steinberg nimmt für Paraluminite die Formel  $2Al_2O_3 \cdot (SO_3) + 15H_2O$  an, R. F. Marchand  $5Al_2O_3 \cdot 2SO_3 + 36H_2O$ . G. A. Kenngott läßt aber Paraluminite nicht als selbständige Mineralspezies gelten, sondern als Glied einer Reihe  $m(Al_2O_3 + 6H_2O) + n(SO_3 + 3H_2O)$ , für Paraluminite von Halle ergibt sich  $m = 5, n = 2$  oder  $m = 7, n = 3$ , für das von Lassaigne analysierte Material  $3(Al_2O_3 \cdot 3H_2O) + 2(SO_3 + 4H_2O)$ , für den von P. Berthier stellt er noch keine Formel auf, für Felsöbányit

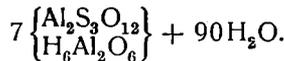


**Eigenschaften.**

Die **optischen Eigenschaften** sind nach E. S. Larsen (l. c. S. 118),  $\alpha$  in der Längsrichtung,  $N_\alpha = 1,462, N_\beta = 1,470, N_\gamma = 1,471$ . Opt. negativ,  $2V$  nahe 0.

Nach R. F. Marchand wird das analysierte Material beim Glühen erst schwarz, brennt sich dann aber weiß, die festgehaltene  $SO_3$  soll die an  $CaO$  gebundene sein. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verliert er die Hälfte des Wassers.

Vermutlich handelt es sich bei dieser Substanz um eine solche, die aus Aluminite durch Hydrolyse, bewirkt durch die zirkulierenden Wässer hervorgegangen ist, wobei es sich um eine Pseudomorphose handelt. Jedenfalls ist dieses Mineral noch nicht sichergestellt. Ihm stehen einige andere Produkte nahe, die ebenfalls nicht kristallisiert bekannt und wohl durch Hydrolyse entstanden sind. Hierher gehört auch vielleicht die von L. Brackebusch<sup>1)</sup> von Escaleras, Riga, angegebene Substanz:



**Doughtyit.**

Wahrscheinlich ident mit **Winebergit**.

	Doughtyit	Mol.-Verh.	Berechnet	Winebergit
MgO . . . .	Spur	—	—	0,78
ZnO . . . .	0,44	—	—	—
$Al_2O_3$ . . . .	39,51	Al 7670	40,80	40,80
$Fe_2O_3$ . . . .	0,45	—	—	2,60
$SO_3$ . . . .	15,00	S 1917	16,00	15,61
$H_2O$ . . . .	41,80	H 48220	43,2	40,21
$SiO_3$ löslich . . . .	1,91	O 42000	—	—
Sand . . . .	1,56	—	—	—
	100,67	—	—	100,00

Doughtyit: Proc. Color. Sci. Soc. **8**, 66 (1905). W. P. Headden nimmt die Formel  $Al_2(SO_4)_3 + 5Al_2(OH)_6 + 21H_2O$  an.

Winebergit, anal. J. Thiel, Inaug.-Diss. Erlangen: Beitr. z. Kenntn. d. nutz. Min. d. bayr. Waldes. Ref. Z. Kryst. **23**, 295 (1894).

Doughtyit ist ein mehliges Absatz aus zweien der „Dougly Springs“ am Gunnison River, Delta Co, Colorado, nämlich dem Black Spring und dem Alum Spring. Winebergit ein weißer Grubenschmant vom Silberberge bei Bodenmais. Dem Namen Winebergit dürfte als dem älteren der Vorzug

<sup>1)</sup> L. Brackebusch, Esp. min. d. Argentina p. 77.

gelten, um so mehr, als W. P. Headden selbst den Namen Doughtyit nur bedingt gab, falls nicht schon ein ähnliches Mineral bekannt sein sollte.

Ihm ähnlich scheint auch ein Absatz aus der kleinen Sormitz bei Lehesten gewesen zu sein, den H. Hess v. Wichdorff<sup>1)</sup> beschreibt.

Eine amorphe Substanz, wahrscheinlich kolloidal, ist der

### Pissophan = Garnsdorfit (Breithaupt).

#### Analysen.

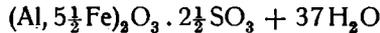
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
a. . . . .	35,23	9,77	12,59	41,69
b. . . . .	6,80	40,16	11,90	40,13

a. Grüne, schmierige Massen, b. Ockerig, gelb.<sup>2)</sup>

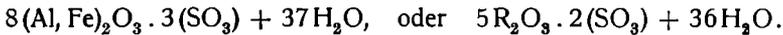
Nach R. F. Marchand<sup>3)</sup> kommt dieser Substanz die Formel



zu, nach der Notiz von Schweigger-Seidel müßte hingegen die Formel



lauten, die einfachste wäre wohl



Dichte für Material von Reichenbach 1,922, von Garnsdorf 1,977.

Im Kölbchen gibt es anfangs alkalisch reagierendes, bei Rotglut saures Wasser ab, vor dem Lötrohr wird es schwarz. In H<sub>2</sub>O ist es unlöslich, besitzt Alaun-ähnlichen Geschmack, in HCl mit gelbbrauner Farbe löslich. Bei 100° verliert es alles Wasser. Das Material II ist wahrscheinlich ganz etwas anderes als I.

### Werthemannit.

Kristallform unbekannt.

#### Analyse.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	45,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,25
SO <sub>3</sub> . . . . .	34,5
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,25
	100,00

Formel ungefähr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O.

A. Raimondi<sup>4)</sup> beschreibt ihn als lockere, weiße Knollen, eingebettet in ein auf Sandstein liegendes Tonlager von S. Lucia di Chachapoyas, Peru. Pulverig, an der Zunge haftend, vor dem Lötrohr unschmelzbar; unlöslich in HCl, HNO<sub>3</sub> und Königswasser, schwer löslich in warmer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit NaOH aufschließbar. Im Kolben gibt er beim Glühen sauer reagierendes Wasser. Dichte 2,80.

<sup>1)</sup> H. Hess v. Wichdorff, J. preuß. geol. LA. Berlin **28**, 529 (1907).

<sup>2)</sup> E. Schweigger, Journ. Phys. **62**, 104 (1831). — A. Breithaupt, Charakter. I, 101 (1832).

<sup>3)</sup> R. F. Marchand, Journ. prakt. Chem. **33**, 17 (1844).

<sup>4)</sup> Raimondi, Les Miner. d. Perou 244, Paris 1878.

### Aluminit.

Alte Namen: Lac Lunae, Creta gypsea. Der Name Aluminit findet sich bei D. L. G. Karsten, Tabellen, 2. Aufl. 48, bzw. 93, ferner bei C. C. Haberle, Mineralreich 1807. J. C. Delametherie nennt ihn Hallit, Brongniart (und mit ihm A. Levy und F. S. Beudant) Websterit, R. J. Haüy Alumine soussulfaté.

#### Analysen.

	I.	Ia.	II.	IIa.	III.	IIIa.
CaO . . .	1,18	—	0,35	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	29,23	5,69	32,50	6,323	31,0	6,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	—	0,45	—	2,0	—
SO <sub>3</sub> . . .	23,25	5,81	19,25	4,812	21,5	5,35
H <sub>2</sub> O . . .	46,34	51,49	47,00	52,22	45,0	50,00
SiO <sub>2</sub> . . .	—	—	0,45	—	—	—
	100,00		100,00		99,5	

Die unter Ia usw. angeführten Zahlen sind die von G. A. Kenngott (S. 384) berechneten Äquivalentverhältnisse.

I. Aluminit von Halle, s. Anal. IV; anal. Schmid; und G. A. Kenngott, Sitzber. Wiener Ak. 15, 247 (1855).

II. Ebenfalls von Halle; anal. Simon, Scherers Journ. d. Chem. 9, 158 (1802). Mittel aus 2 Analysen.

III. Von ebenda; anal. Buchholz, Gehlens Journ. d. Chem. 4, 445 (1805).

	IV.	IVa.	V.	Va.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	30,81	6,027	30,26	5,888
SO <sub>3</sub> . . . .	23,55	5,921	23,26	5,841
H <sub>2</sub> O . . . .	45,65	50,37	46,37	51,52
	100,01		99,89	

IV. Aluminit von Morl bei Halle; anal. F. Stromeyer, Schweiggers Journ. d. Phys. 19, 437 (1817). Al mit NH<sub>3</sub> gefällt, Ca als CaCO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> nach Ausfällen der Tonerde im Kolben als BaSO<sub>4</sub>.

V. Aluminit von Halle, nach Abzug von 1,64% Gips, 0,16 Fe(OH)<sub>3</sub>, 0,655 Ton; anal. F. Stromeyer, l. c.

	VI.	VII.	VIIa.	VIII.	VIIIa.	IX.
δ . . . .	1,705	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	29,87	31,49	6,13	30,7	5,97	29,72
SO <sub>3</sub> . . . .	23,37	22,3	5,57	22,3	5,57	23,45
H <sub>2</sub> O . . . .	46,76	46,21	51,34	47,0	52,22	46,80
	100,00	100,00		100,00		99,97

VI. Aluminit von New Haven, Sussex, Engl.; anal. F. Stromeyer, s. vor. Anal.

VII. Aluminit von Halle; anal. R. F. Marchand, Journ. prakt. Chem. 33, 8 (1844).

VIII. Dasselbe, ebenda. H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O durch sukzessives Erhitzen bestimmt.

IX. Websterit, De Lunel Viel (konkordante Lage in Ton); anal. A. Dufrénoy, Traité de Miner. II, 366 (1845).

	X.	XI.	XII.	XIII.	Berechnet
δ . . . .	—	1,814	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	30	30,56	29,84	30,08	29,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	Spur	—	—	—
SO <sub>3</sub> . . . .	23	23,59	23,15	23,63	23,21
H <sub>2</sub> O . . . .	47	45,85	47,01	46,44	47,08
	100	100,00	100,00	100,15	

- X. Websterit von Auteuil; anal. E. Dumas, ebenda. ref. (s. Anal. IX).  
 XI. Aluminit von Kuchelbad bei Prag, in der Grundmasse eines Konglomerates; anal. F. Štolba, Sitzber. böhm. Ges. d. Wiss. Prag 1873, 337.  
 XII. Aluminit aus Kohle von Kralup, Böhmen, R. Raffelt; anal. K. v. John, Verh. k. k. geol. R.A. 1878, 19. Nov.  
 XIII. Aluminit aus der Saltrange; anal. R. D. Oldham, Rec. Geol. Surv. India 1897, 30, 110. Ref. Z. Kryst. 31, 201, Adern in Schiefer.

Ältere Analysen wie die von A. N. Fourcroy<sup>1)</sup> und F. Scherer,<sup>2)</sup> die keine  $\text{SO}_3$  ergaben, sind nicht aufgenommen. Die Untersuchung von R. Chenevix<sup>3)</sup> ist nicht näher ausgeführt, nur das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3=3:2$  ist gegeben, das Original (Ann. d. Chem. 1805, 54, 200) war weder dem Autor noch G. A. Kenngott zugänglich gewesen. Aus dem Referat geht nur die gänzliche Unlöslichkeit in Wasser hervor.

Die Analysen entsprechen am besten der Formel  $\text{Al}_2\text{SO}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ , die R. Raffelt  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 21\text{H}_2\text{O}$  schreibt.

### Eigenschaften.

Der Aluminit bildet gewöhnlich Knollen, die in bestimmten Lagen junger Gesteine angereichert sind, bisweilen auch als Kitt von Konglomeraten oder als Überzug über Kalksteinknollen auftreten. Aluminit war früher, nach Untersuchungen von H. B. de Saussure, Frischmann, Arnim, Fourcroy und Schreber<sup>4)</sup> für reine Tonerde angesehen worden und als solche führt sie auch A. G. Werner an.

Meist besitzen die Knollen dichtes Aussehen, doch hat schon Frischmann beobachtet, daß die Knollen aus lauter Kristallen bestehen, Simon (s. Anal. II) beschreibt sie als flachgedrückte Säulen mit zwei Zuspitzungen.

**Optische Eigenschaften.** H. Fischer<sup>5)</sup> gibt an, daß die Nadeln einen Endwinkel von 107 bis 108° und einen Auslöschungswinkel von = 48° besitzen. B. Záhalka<sup>6)</sup> fand an dem Vorkommen von Miletč bei Prag eine Schiefendfläche, die mit der Längsrichtung 63 bis 75° bildet; identisch damit soll der Aluminit von Mühlhausen bei Kralup sein. Auch F. Štolba hält den Aluminit für wahrscheinlich monoklin.

Die optische Orientierung ist nach B. Záhalka:  $\alpha$  gegen die Längsrichtung 0 bis 5°, selten 15° (010°),  $N_\beta = 1,47$ , Doppelbrechung schwach.

A. Lacroix<sup>7)</sup> gibt für den Websterit von Issy gerade Auslöschung  $\alpha$  in der Längsrichtung, für den von Mt. Bernon bei Epernay: Senkrecht zur Längsrichtung die spitze Bissektrix  $\gamma$ . Nach E. S. Larsen (l. c., S. 38) ist für den Aluminit von New Haven, Sussex,  $N_\alpha = 1,459$ ,  $N_\beta = 1,464$ ,  $N_\gamma = 1,470$ ,  $2V$  nahe 90°. Für den Aluminit von Denver und Rio Grande  $N_\alpha = 1,460$ ,  $N_\gamma = 1,470$ .

Ein Entwässerungsprodukt der Oberfläche zeigt starke Auslöschungsschiefe, opt. + mit großem Achenwinkel, eine optische Achse steht nahezu senkrecht

<sup>1)</sup> A. N. Fourcroy, Gehlens Journ. Chem. 1801, I, 672. Fourcroy gab Ann. d'hist. nat. 1, 48 (1802) 45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24%  $\text{CaSO}_4$ , 27%  $\text{H}_2\text{O}$ , 4%  $\text{CaO}$  an.

<sup>2)</sup> F. Scherer, ebenda 4, 567 (1805).

<sup>3)</sup> R. Chenevix, Gilberts Ann. d. Phys. 20, 486 (1805).

<sup>4)</sup> J. C. D. Schreber, Lithographia Hallensis. S. 20. Halle 1758.

<sup>5)</sup> H. Fischer, Z. Kryst. 4, 375 (1880).

<sup>6)</sup> B. Záhalka, Sitzber. böhm. Ges. Wiss. Prag 1911, Nr. 23.

<sup>7)</sup> A. Lacroix, Bull. Soc. franç. Min. 20, 298 (1897).

auf die Prismen,  $N_{\beta} = 1,500$ , ein ähnliches Produkt von Sachsen 1,52, opt. +, also mit Paraluminit nicht identisch (?).  $N_{\gamma} - N_{\beta} = 0,02$ . Härte 1.

Aluminit ist vor dem **Lötrohre** nur sehr schwer zu einem weißen Glase schmelzbar<sup>1)</sup>, nach F. Štolba (l. c.) gibt er die  $SO_3$  nur sehr schwer ab, nach 4 stündigem Glühen auf der Marcell-Lampe entspricht das Produkt  $2Al_2O_3 \cdot SO_3$ , nach 12 Stunden enthält es immer noch  $SO_3$ ; die älteren Autoren geben jedoch meist vollkommene Zersetzlichkeit in der Hitze an.

Beim Brennen zerfällt er; mit  $\frac{3}{4}$  seines Gewichts mit Porzellanton gemengt, gibt er eine feste Masse. In Säuren, auch in Essigsäure, ist er leicht löslich, in Wasser gar nicht. Nach F. Stromeyer (l. c.) ist der geglühte Aluminit in Säuren schwer löslich, vor dem Lösen bildet er eine gallertartige Masse. Nach J. Lemberg<sup>2)</sup> färbt sich Aluminit in 10' mit einer tiefbraunroten, alkoholischen Blauholzlösung und einem Zusatz von 0,3 ccm 30% iger  $NH_3$ -Lösung in der Kälte violettblau. Nach R. F. Marchand (l. c.) verliert er bei 100° die Hälfte des Wassers, mit  $NH_3$  gekocht, gibt er ein Pulver, das 59,8%  $Al_2O_3$ , 40,2%  $H_2O$  enthält.

Die **künstliche Darstellung**, obwohl von älteren Autoren angegeben, ist nicht sicher, so soll nach J. J. Berzelius die Fällung mit  $NH_3$  diese Zusammensetzung besitzen. Siehe darüber auch in der Einleitung unter Hydrolyse. H. Debray<sup>3)</sup> will wohl bei seinen Versuchen ein kristallinisches Produkt erhalten haben. Weiter unten werden dann verschiedene Produkte ähnlicher, aber doch anderer Zusammensetzung angeführt.

Am nächsten kommen ihm wohl in bezug auf Genese die von H. Debray, P. Spence u. Sons (s. S. 369) und O. Schmatolla (S. 379) erhaltenen Substanzen.

Das **Vorkommen** als Überzug auf Kalksteinbrocken deutet entschieden auf Ausfällung aus sulfathaltiger Lösung durch Calciumcarbonat.<sup>4)</sup> Darauf deutet auch das Mitvorkommen von Gips. So bei Halle, Auteuil, Mittelbrunn und New Haven. Nach B. v. Freyberg<sup>5)</sup> ist der Aluminit aus Kalkgesteinen durch Einwirkung des Wassers entstanden, die aus den markasithaltigen Braunkohlensanden freie  $H_2SO_4$  mitgeführt haben, die tonigen Bestandteile der letzteren gaben Aluminit. In Verbindung mit Pflanzenresten tritt er bei Kuchelbad und Lovreč auf. Verschieden davon ist aber das von F. L. Ransome<sup>6)</sup> angegebene Auftreten mit Allophan, Gibbsit und Alunit in einer Kluft einer Silbermine.

Ein dem Aluminit vielleicht nahestehendes Produkt beschreibt W. Henri aus der Erdkohle von Oldham<sup>7)</sup> als weiche, weiße Masse, sauer reagierend, an der Luft zerfallend; bei 71° verliert sie  $H_2O$  88,1%,  $Al_2O_3$  6,5%,  $SO_3$  3,0%,  $SiO_2$  2,4%.

Der Seltenheit des Auftretens entsprechend ist die technische Verwertung gering. In alter Zeit wurde er als milchvermehrendes Mittel bei stillenden Müttern gegeben. Zur Alaungewinnung wurde nur der von Freyenwalde und Halle verwendet, der dortige Alaunschiefer wird nicht geröstet, sondern in

<sup>1)</sup> G. Spezia, Atti R. Accad. Torino 1887, 22.

<sup>2)</sup> J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 488 (1900).

<sup>3)</sup> H. Debray, Bull. soc. chim. (2. Ser.) 7, 9 (1867).

<sup>4)</sup> Keferstein, Taschb. Min. 10, 33 (1816).

<sup>5)</sup> B. v. Freyberg, Der Steinbruch 16, Heft 6 (1926).

<sup>6)</sup> F. L. Ransome, Bull. geol. Surv. U.S. 182, 265.

<sup>7)</sup> W. Henri, Journ. d. Phys. 86, 461 (1818).

Haufen der atmosphärischen Luft ausgesetzt, dann ausgelaugt und in Bleifannen bis zur Sirupsdicke eingedampft und dann mit Resten aus der Seifenfabrikation versetzt und K-Alaun zum Auskristallisieren gebracht.

Künstlich wurden, wie erwähnt, mehrere **andere Verbindungen** hergestellt, die aber kristallographisch nicht identifiziert sind, und, soweit eine Formel aufgestellt werden konnte, von den natürlichen Vorkommen abweichen.

Ein Produkt der Zusammensetzung  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  erhielt J. Bayer,<sup>1)</sup> wenn er das aus den Aluminaten mit  $\text{CO}_2$  gefällte Al-Hydroxyd in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löste, dann mit einem Überschuß von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kochte. Über das von Böttinger erhaltene s. S. 337.

Eine Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  soll sich bilden, wenn man Al-Sulfat vorsichtig mit NaOH versetzt, die Lösung enthält dann 10,5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Liter und bleibt monatelang klar, wenn sie nicht verdünnt wird; eine solche mit 7 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trübt sich nach wenigen Stunden.

Besser definiert scheint die von R. Kremann und K. Hüttinger (vgl. S. 382) beschriebene Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  zu sein. Ein ähnliches Produkt erhielten P. Spence u. Sons,<sup>2)</sup> wenn sie Tonerde in einem Überschuß von 15 bis 30<sup>o</sup> über die zur Bildung des neutralen Sulfates nötige Menge unter Druck mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelten, dann  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zusetzten und nach Abfiltrierung von  $\text{CaSO}_4$  im Vakuum bei 70<sup>o</sup> bis  $\delta = 1,45$  einkochten.

R. Kremann und K. Hüttinger erhielten aus einer Lösung der Zusammensetzung in Kol. 1 und 2 Krystalle von der Zusammensetzung 3 und 4.

Temp.	Kol. 1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Kol. 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$	Kol. 3 $\text{SO}_3$	Kol. 4 $\text{Al}_2\text{O}_3$	Formel
20 <sup>o</sup>	13,69	0,92	33,54	21,33	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
40	32,08	2,70	38,44	16,68	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$
40	37,50	0,94	38,70	16,40	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$
60	12,67	1,85	33,48	21,29	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
60	31,55	4,89	33,50	21,37	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
100	18,02	1,75	34,70	20,93	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
100	26,24	3,42	34,64	20,50	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

Die Kurven für die Löslichkeit von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in verschiedenen Konzentrationen von Al-Sulfat, s. Fig. 82, S. 334. Der Hydrolysierungskoeffizient  $c_x$  für die von Kremann und Hüttinger erhaltene Verbindung beträgt nach diesem Autor 0,0037. Der Dampfdruck der Reihe beträgt bei  $12\text{H}_2\text{O}$  0,43, bei  $11\text{H}_2\text{O}$  0,11, bei  $10 - 1\text{H}_2\text{O}$  0,1 mm. Das Salz mit  $10\text{H}_2\text{O}$  zerfällt also sofort in das anhydrische Salz und Wasser. Die von P. Marguerite (S. 346, Note 2) gewonnene Substanz besaß folgende Zusammensetzung:

$$21,20\% \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad 33,84 \text{ SO}_3, \quad 44,90 \text{ H}_2\text{O}.$$

Eine Verbindung  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3$  erhielt S. U. Pickering.<sup>3)</sup> Wesentlich

<sup>1)</sup> J. Bayer, Chem.-Ztg. 11, 38 u. 53 (1887); Chem. ZB. 1887, 230.

<sup>2)</sup> P. Spence u. Sons, Chem. ZB. 1906, I, 1064.

<sup>3)</sup> S. U. Pickering, Proc. Chem. Soc. 23, 261; Journ. chem. Soc. 91, 1981; Chem. ZB. 12, 600 (1908).

saurer scheint das von H. Mill<sup>1)</sup> Davyt genannte Mineral, das einen Absatz der Quelle von Chivashi bei Bogotà bildet, zu sein (Anal. s. Tab. bei Alunogen, Nr. 1); eine grüne Varietät davon enthält etwas Cu. Hierher gehört auch das feinkristallinische bis fasrige Salz, das I. Domeyko<sup>2)</sup> von Cerros Pintados beschreibt, dessen Zusammensetzung Na<sub>2</sub>O 0,7, CaO 0,6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,7, SO<sub>3</sub> 31,8, H<sub>2</sub>O 41,1, unlöslich 9,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Er gibt ihm die Formel 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SO<sub>3</sub>.10—12H<sub>2</sub>O.

**Saure Salze** sind in der Natur nicht bekannt, im Laboratorium wurden verschiedene dargestellt.

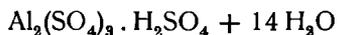
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4SO<sub>3</sub>+4H<sub>2</sub>O. E. Baud<sup>3)</sup> kochte Al-Sulfat mit einer 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung; dieselbe gesteht dann zu einer honiggelben Masse, die durch Auspressen und Waschen mit Äther als kristallinische weiße Masse erhalten wird und in kaltem Wasser schwer löslich ist und mit solchem gereinigt werden kann. Anal. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20,72, SO<sub>3</sub> 64,60, H<sub>2</sub>O 14,68, berechnete Werte  
 „ 20,65 „ 64,78 „ 14,75

St. Claire Deville beobachtete ein ähnliches Produkt und verweist diesbezüglich auf Persoz (cit. ?).

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>+12H<sub>2</sub>O: Nach F. A. Jeremin<sup>4)</sup> wird aus einer konzentrierten neutralen Al-Sulfatlösung ein Salz von der Zusammensetzung Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+22H<sub>2</sub>O gefällt, wenn man zu 5 ccm derselben 0,3 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> setzt; gibt man aber das gleiche Volumen Schwefelsäure, so entsteht obige Verbindung, bei 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 5 ccm Al-Sulfat entsteht kaum mehr eine Trübung. Das Maximum der Fällung liegt bei 1,5 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 5 ccm Al-Sulfat.

Ein noch saureres Salz erhielt H. Silberberger,<sup>5)</sup> wenn er fein gepulvertes, neutrales Sulfat in einem weithalsigen Rundkolben mit 50 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzte, dann in der Kälte noch länger digerierte, bis eine Ausscheidung eintrat; nach Erkalten und Abtropfen wusch er mit Äther und trocknete über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum. Das entstandene weiße, wasserlösliche Pulver zersetzt sich an feuchter Luft. Die Verbindung ist komplex. Anal. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,56—13,41, SO<sub>3</sub> 62,70—62,58, H<sub>2</sub>O 23,36, theoretische Werte 13,38; 62,99; 23,63.

Ob das von A. Hoffmann<sup>6)</sup> im Schlamm der Kammer Säure als seiden-glänzende Blättchen gefundene Salz, dem er die Formel



zuschreibt, wirklich ein saures Salz war oder mit Schwefelsäure getränktes neutrales Sulfat war, ist nicht sicher. J. Kendall und Davidson<sup>7)</sup> konnten hingegen Doppelsalze von Al-Sulfat und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht finden, doch könnte vielleicht die Auffindung derselben durch die Schwerlöslichkeit des Al-Salzes verhindert sein.

<sup>1)</sup> H. Mill, Quart. Journ. sci. Lit u. Arts 1828, II, 382.

<sup>2)</sup> I. Domeyko, II. Append. zu Mineral. Santiago 1883, 31.

<sup>3)</sup> E. Baud, C. R. 137, 492 (1903).

<sup>4)</sup> F. A. Jeremin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20, 468 (1888). Ref. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 590 (1888).

<sup>5)</sup> H. Silberberger, Sitzber. Wiener Ak. 1903, Abt. IIb, 112, 1015.

<sup>6)</sup> A. Hoffmann, Metall u. Erz 12, 290.

<sup>7)</sup> J. Kendall u. Davidson, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 979 (1921).

A. Laurent nimmt für die beim Lösen von Alaun in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich ausscheidende Substanz die Formel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  an.<sup>1)</sup>

Über die Darstellung eines Chlorosulfates  $\text{AlSO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch A. Recoura s. S. 368.

## B. Doppelsalze.

Unter den neutralen Doppelsalzen des Aluminiums lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden, wie bereits S. 326 erwähnt wurde:

1. Eine Gruppe mit  $24\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , die eigentlichen Alaune, im tesseralen System kristallisierend; das Alkali gehört dabei der Gruppe des K oder  $\text{NH}_4$  an, statt des letzteren können an Stelle eines oder mehrerer H-Atome Alkylgruppen treten. Auch ein Na-Salz gehört dieser Gruppe an, während die Existenz des Li-Salzes bezweifelt wird.

2. Eine Gruppe, die wahrscheinlich auf ein Al-Sulfat nur  $22\text{H}_2\text{O}$  enthält, wenn auch manche Autoren  $24\text{H}_2\text{O}$  angeben. Ihr gehören hauptsächlich die Doppelsalze mit der Mg-Gruppe an, aber auch ein Na-Salz (Mendozit) und vielleicht auch ein K-Salz, das E. S. Larsen<sup>2)</sup> mit dem früher für natürlichen K-Alaun gebräuchlichen Namen Kalinit bezeichnet. Die Salze dieser Gruppe kristallisieren schlecht, meist nur in dünnen Fasern und gehören nach A. Arzruni<sup>3)</sup> dem monoklinen System an.

Die wasserfreien Salze und die mit weniger Kristallwasser (vom Na-Salze abgesehen) sind nur als Entwässerungsprodukte hergestellt worden, oder, wie die des K-Salzes, nicht genauer untersuchbar. Dann bestehen einige wenige basische Doppelsalze, von denen nur eines, der Alunit, größere Bedeutung hat und einer isomorphen Reihe angehört, von der mehrere Glieder bekannt sind, darunter auch solche mit zweiwertigen Elementen, doch gehört die Mehrzahl derselben den entsprechenden  $\text{Fe}'''$ -Verbindungen an.

## Lithium-Aluminium-Sulfat.

L. Kralowansky<sup>4)</sup> erhielt bei sehr langsamer Verdunstung einer Lösung von entsprechender Zusammensetzung sehr kleine Kristalle (111)(110) des tesseralen Systems, die nach Austreibung des Kristallwassers die Zusammensetzung  $8,21\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $21,98\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $69,81\%$   $\text{SO}_3$  besaßen und von denen  $0,87$  Teile in  $24$  Teilen  $\text{H}_2\text{O}$  löslich sind.

L. Kralowansky gibt an, daß auch Arfvedson ein Li-Al-Sulfat erhalten haben soll. Hingegen konnten T. A. H. Schreinemakers und A. I. C. Waal<sup>5)</sup> kein Doppelsalz mit Li-Sulfat erhalten. Bei einer Zusammensetzung der Lösung von  $20,76\%$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $13,63\%$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$  scheiden sich beide Salze nebeneinander aus, im Rückstand ist  $14,72\%$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $31,17\%$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  enthalten. Auffallenderweise scheidet sich bei  $13,24\%$  Li-Sulfat und  $21,71\%$  Al-Sulfat fast nur das erstere als  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ab.

<sup>1)</sup> Vgl. Hertwig, Pogg. Ann. **55**, 99 (1842).

<sup>2)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 94 (1921).

<sup>3)</sup> A. Arzruni, Z. Kryst. **6**, 93 (1882).

<sup>4)</sup> L. Kralowansky, Schweigg. Journ. **54**, 349 (1830).

<sup>5)</sup> T. A. H. Schreinemakers u. A. I. C. Waal, Chem. Weekbl. **3**, 539.

## Tamarugit.

**Kristallform:** Unbekannt, faserige oder schuppige Aggregate (poly-synthetische Zwillinge).

**Analyse.**

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet
Na <sub>2</sub> O . . .	9,04	10,70	9,25	8,64	10,43	8,86
K <sub>2</sub> O . . .	—	—	—	—	0,03	—
MgO . . .	—	—	—	—	1,81	—
CaO . . .	0,20	0,89	—	—	0,55	—
CoO . . .	Spur	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	14,48	15,10	14,50	14,66	12,57	14,58
SO <sub>3</sub> . . .	45,66	41,94	45,68	45,48	45,37	45,71
Cl. . . . .	0,12	—	—	0,48	1,39	—
H <sub>2</sub> O . . .	30,86	31,37	30,84	31,40*)	28,16	30,86
	100,36	100,00	100,27	100,66	100,31	100,01

\*) Davon 1,12% hygroskopisch.

I. Tamarugit von Cerros Pintados, Tarapacá, Pampa de Tamarugal; anal. H. Schulze, Verh. naturw. deutsch. Ver. Santiago 2, 56 (1889); Z. Dtsch. Geol. Ges. 41, 373 (1889). Dichte 2,03—2,04.

II. Ebendaher, Mina Miraflores; J. Domeyko, II. App. d. Mineralojia 1883, 30; anal. F. P. Tupper.

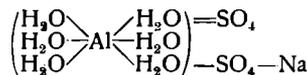
III. Insel S. Barthélémy (West-Indien), schneeweiße schuppige Masse; anal. P. T. Cleve, Svenska Vet. Akad. Hdlg. 9, 12, 31 (1870/71).

IV. Grotta del Zolfo, Cap Miseno, seidengänzende Massen; anal. F. Zambonini, Rend. Accad. sc. fis etc. Napoli 1907 Dec.-H. Ref. N. JB. Min. etc. 1908, II, 332.

V. Upper Gascogne River (West-Austr.); anal. E. S. Simpson, Journ. Roy. Soc. West-Austr. 1923, IX, 62. Die löslichen Sulfate (65%) einer Effloreszenz. Umkristallisiert gibt das Salz monokline Kristalle neben feinkörnigem Material.

Die **optischen Eigenschaften** sind nach E. S. Larsen <sup>1)</sup>  $N_\alpha = 1,484$ ,  $N_\beta = 1,487$ ,  $N_\gamma = 1,496$ ,  $2E_\gamma = 95^\circ$ ,  $2V = 59^\circ$ ,  $\gamma$  liegt parallel der  $b$ -Achse,  $\beta$  bildet mit der  $c$ -Achse  $30^\circ$ . Durch Entwässerung des Mendozits entsteht ein Produkt mit ähnlicher Orientierung,  $N_\alpha = 1,484$ ,  $N_\beta = 1,488$ ,  $N_\gamma = 1,499$ . Härte 1—2.

Die empirische Formel  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  ist den berechneten Zahlen in Kol. VI zugrunde gelegt, nach F. Müller <sup>2)</sup> ist die Strukturformel:



für entwässerten Alaun.

Tamarugit kommt in der Nähe der Salpeterlager Chiles mit Hydroborazit, Blödit und Pickeringit vor; als Einwirkung von Meerwasser auf vulkanisches Gestein unter Mitwirkung der Dämpfe von H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> am Südabhang des Bacolikraters (Cap Misenum) in einer mit Meerwasser ausgefüllten Höhle.

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, l. c., S. 109 u. 141.  
<sup>2)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 165 (1924).

## Mendozit.

**Monoklin.** Ob die an künstlichen Kristallen beobachtete Form mit der der natürlichen übereinstimmt, ist unbekannt, da die letzteren nicht meßbar sind. Achsenverhältnis nach Ch. Soret:  $a : b : c = 2,506 : 1 : 0,9125$ ,  $\beta = 109^\circ 01'$ , nach A. Surgunow  $2,5101 : 1 : 0,9078$  ( $\beta$  bleibt).

### Analysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\delta$ . .	1,88		1,728–1,733	1,765		
$\text{Na}_2\text{O}$ .	7,5	7,26	7,12	6,95	7,05	6,77
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .	12,4	11,27	11,40	11,70	11,61	11,15
$\text{SO}_3$ .	37,7	34,73	35,59	36,24	36,36	34,93
$\text{H}_2\text{O}$ .	42,4	46,26	45,93	44,97	44,98	47,14
	100,0	99,50	100,04	99,86	100,00	99,99

I. S. Juan de Mendoza (Argentinien); Th. Thomson, Ann. of New York 9, (1828). Ref. N. Jb. Min. etc. 1833, 555.

II. Von Shimane, Prov. Idzumo, auf Albit mit Pyrit, faserig; anal. E. Divers, Ch. N. 44, 218 (1881). Ref. Z. Kryst. 9, 632 (1884).

III. Künstlich: Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève [3] 11, 62 (1884). Mittel aus 2 Analysen. Zwei direkte Wasserbestimmungen ergaben 46,68 und 46,82%.

IV. Künstlich; dargestellt von N. Surgunow, Bull. Acad. St. Petersburg [6] 3, 1057 (1909).

V. Berechnet für:  $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 22\text{H}_2\text{O}$ .

VI. Berechnet für:  $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Die Formel ist daher noch nicht ganz sichergestellt. Ch. Soret nimmt für das von ihm dargestellte Produkt  $23\text{H}_2\text{O}$  an, N. Surgunow hält  $22\text{H}_2\text{O}$  für das richtige. E. S. Dana<sup>1)</sup> hält an  $24\text{H}_2\text{O}$  nach der Analyse von E. Divers fest; die meisten älteren Autoren halten sich nach Analogie zu den Alaunen an den letzteren Gehalt. Da es jedoch scheint, daß isomorphe Mischungen mit Pickeringit bestehen und für diesen die Analysen mit dem niedrigeren Wassergehalt besser übereinstimmen, so ist wohl der letztere als der wahrscheinlichere anzunehmen. S. auch bei Apjohnit, s. dort.

Die **optischen Eigenschaften** sind nach E. S. Larsen (l. c., S. 108)  $N_\alpha = 1,431$ ,  $N_\beta = 1,459$ ,  $N_\gamma = 1,459$ , also scheinbar einachsigt negativ oder jedenfalls sehr kleiner Achsenwinkel, beobachtet an Material von Box Elder (Utah).

Hingegen zeigte künstlicher Mendozit, aus einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  durch Verdunsten im Exsiccator bei  $20^\circ$  erhalten:  $N_\alpha = 1,449$ ,  $N_\beta = 1,461$ ,  $N_\gamma = 1,463$ ,  $2E = 85\frac{1}{2}^\circ$ ,  $2V = 56^\circ$ . Auslöschung auf (010) etwa  $30^\circ$  ( $\beta : c$ ). Spaltbar nach (010). Bis auf die Spaltbarkeit, die Ch. Soret parallel (100) angibt, stimmen diese Angaben mit den seinigen;  $\beta : c = 37^\circ$ ,  $2E = 81\frac{1}{2}^\circ$ ; optische Achsenebene senkrecht auf (010). Härte 3 nach Th. Thomson.

**Synthese.** Ch. Soret hatte die Kristalle erhalten, wenn er über eine konzentrierte Lösung von Na-Alaun Alkohol schichtete, N. Surgunow durch langsames Verdunsten bei Temperaturen über  $20^\circ$ .

Die **Genese** des Mendozits ist im übrigen analog den anderen Al-Sulfaten, teils als Zersetzungsprodukt pyritführender Gesteine, teils im Zusammenhang mit den Salpeter- und Salzlagerstätten Chiles und Argentinas. H. Schulz (l. c., bei Tamarugit) gibt an, daß Na-Alaun an den Cerros Pintados in großer

<sup>1)</sup> E. S. Dana, Syst. Min. 6. Edit., S. 952.

Menge vorkomme, ohne zu sagen, in welcher Form, vielleicht ganz als Tamarugit(?).

Das von C. U. Shepard<sup>1)</sup> von Pyromeni auf Milos beschriebene Vorkommen von Na-Alaun war später als Alunogen erkannt worden; da aber die meisten der Al-Sulfate in der Natur ein faseriges oder blättriges Gefüge besitzen (auch die tesseralen!) und häufig nebeneinander auftreten, so ist es nicht ausgeschlossen, daß C. U. Shepard doch ein Mendozit vorlag.

Technisch wird Mendozit wohl nur vereint mit den anderen Sulfaten des chilenischen Vorkommens, namentlich in der Färberei der dortigen Bewohner, verwendet.

### Natronalaun.

Regulär, Dyakisdodekaedrische Klasse(?).

Als natürliches Mineral scheint er seltener zu sein als Mendozit, Analysen von ersterem scheinen nicht bekannt zu sein, die folgenden beziehen sich auf die ältesten Darstellungen von Natronalaun.

#### Analysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Na <sub>2</sub> O .	6,668	5,98	6,6	6,48	?
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	11,000	10,133	10,253	10,75	?
SO <sub>3</sub> .	34,222	35,082	35,125	34,00	34,73
H <sub>2</sub> O .	48,010	48,333	48,12	49,00	47,45
	100,000	99,528	100,10	100,23	

I. Anal. Zellner, Schweigg. Journ. **18**, 344 (1816). Das Wasser ist aus der Differenz berechnet. Sauerstoffverhältnis: 1,7 : 5,137 : 20,592 : 42,360.

II. u. III. Anal. F. Wellner, Gilb. Ann. d. Phys. **70**, 189 (1819).

IV. Anal. A. Ure, Quart. Journ. sci. **26**, 268 (1822); Schweigg. Journ. **36**, 184 (1822).

V. Unvollständige Analyse. Anal. Th. Graham, Phil. Mag. [3] **9**, 27 (1836).

Die theoretischen Zahlen siehe bei Mendozit, Kol. VI.

Wi. Ostwald soll in seinem Lehrbuche (wo?) die Existenz eines Na-Alauns bestreiten, J. Wadmore<sup>2)</sup> stellte aber fest, daß man aus den berechneten Mengen der Komponenten Oktaeder derselben Zusammensetzung hergestellt hat.

In früheren Zeiten war dem Na-Alaun ein Wassergehalt von 26 H<sub>2</sub>O zugeschrieben worden, A. Ure gibt 25 an, Th. Graham (siehe oben) wies nach, daß nur 24 richtig sein kann.

#### Physikalische und chemische Eigenschaften.

Dichte 1,6 (A. Ure), 1,567 (Buignet), 1,641 (H. Schiff),<sup>3)</sup> 1,691 (O. Petterson),<sup>4)</sup> 1,675 (bei 20° nach R. Krickmeyer),<sup>5)</sup> 1,667 (Ch. Soret).<sup>6)</sup>

Brechung nach Ch. Soret siehe Allgemeines über Alaune.

Nach K. Brieger<sup>7)</sup> besitzt Na-Alaun, wie die übrigen, zwei Reflexionsmaxima im Ultrarot, und zwar für  $\lambda = 3,01$  und  $3,51 \mu$ .

<sup>1)</sup> C. U. Shepard, Am. Journ. Sc. **16**, 203 (1829).

<sup>2)</sup> J. Wadmore, Proc. Chem. Soc. **21**, 250.

<sup>3)</sup> H. Schiff, zitiert nach Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. VI. Aufl., II, 665.

<sup>4)</sup> O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1739 (1882).

<sup>5)</sup> R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 79 (1896).

<sup>6)</sup> Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève **10**, 360 (1884); **20**, 517 (1888). Ref. Z. Kryst. **11**, 198 (1886).

<sup>7)</sup> K. Brieger, Ann. d. Phys. [4] **57**, 296 (1918).

**Schmelzpunkt** nach A. Tilden<sup>1)</sup> bei 61°.

**Dampfdruck** des Pulvers in Millimeter nach F. Ephraim und P. Wagner.<sup>2)</sup>

NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 12H <sub>2</sub> O							NaCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 12H <sub>2</sub> O							
I	⊖	20,5	31	42	50	55	59	51	63	71	76	80	82,5	90
	p	31	20	49	78	101	125	43	83	122	162	241	250	382
II	⊖	40,5	50	58	62,5	66		38	51	60	70	76	80	
	p	22	57	131	160	191		26	61	109	195	247	276	

Die Probe II war vorher bei 50° <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden lang getrocknet worden.

Die Kristalle verlieren an trockener Luft wesentlich leichter Wasser als die Alaune der K-Gruppe, sie werden bei 40—50° trübe, ohne zu zerfallen, nach Zellner. W. Müller-Erbach<sup>3)</sup> schließt aus der Dampfspannung, daß die eine Hälfte des Kristallwassers leichter gebunden ist als die andere. Die relative Spannung bleibt bei 17,6—18,5° unter 0,05, steigt bei 28° am 3. Tage auf 0,81 und bleibt dann annähernd konstant (bei 32,1° = 0,89).

Bei Rotglut entweicht das Wasser vollständig, der Rückstand ist nach A. Ure in Wasser löslich.

Die **Löslichkeit** ist wesentlich höher als bei K-Alaun und den übrigen Tonerdealaunen, nach A. Ure 110 Teile auf 100 Teile Wasser, nach Zellner bei 13° 46,64 Teile, bei 70—80° 100 Teile auf 100 Teile Wasser. Dichte der Lösung 1,296, sie gibt aber beim Erkalten eine schmierige Masse, die sehr langsam kristallisiert. Nach G. Mulder<sup>4)</sup> enthält eine bei 10° gesättigte Lösung von Na-Alaun und Na-Sulfat auf 100 Teile H<sub>2</sub>O 4,1 Teile des wasserfrei gedachten Salzes und 8,8 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Nach T. E. Augé<sup>5)</sup> lösen bei 16° 100 Teile H<sub>2</sub>O 51 Teile Na-Alaun, nach J. Wadmore bei 10,6° 107,11 Teile Alaun(!?).

Nach R. Dubrisay<sup>6)</sup> soll Alaun in der Lösung existenzfähig sein.

In Alkohol ist Na-Alaun nur sehr schwer löslich, in Gemischen von Alkohol und Wasser nach M. de la Paulle<sup>7)</sup> bei 20° in folgenden Verhältnissen:

H <sub>2</sub> O	Alkohol	Na-Sulfat	Na-Alaun, wasserfrei,
in ccm	in ccm	in g	in g
100	—	—	16,800
80	20	1,595	10,818
60	40	0,770	2,778
40	60	0,100	0,331
20	80	0,021	0,086
0	100	0,004	0,020

<sup>1)</sup> A. Tilden, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 266 (1923).

<sup>2)</sup> F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1103 (1917).

<sup>3)</sup> W. Müller-Erbach, Z. phys. Chem. **2**, 539 (1888); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2222 (1888).

<sup>4)</sup> G. Mulder, Scheidg. Verh. Rotterdam 283.

<sup>5)</sup> T. E. Augé, C. R. **110**, 1139 (1890).

<sup>6)</sup> R. Dubrisay, Ann. chim. phys. [8] **17**, 222 (1909).

<sup>7)</sup> M. de la Paulle, C. R. **176**, 105 (1923).

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach F. S. Svenson:<sup>1)</sup>

Proz.!	Θ	Siem.-Einh.	Proz.	Θ	Siem.-Einh.	Proz.	Θ	Siem.-Einh.
1,76	15	83 · 10 <sup>-8</sup>	5,29	16,2	201 · 10 <sup>-8</sup>	11,24	15	323 · 10 <sup>-8</sup>
2,94	15,2	129	8,25	16,8	282	13,25	16	350
4,12	15,5	183	9,90	15	300	15,50	15	355

Nach H. C. Jones und E. Mackay<sup>2)</sup> ist dieselbe mit der Gefrierpunkts-erniedrigung in folgender Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeutet *V* die Verdünnung der molaren Lösung, *μ* die molare Leitfähigkeit, *δ* die Differenz gegen die Summe der Komponenten, *N* Gramm Mol. pro Liter, *L* die Gefrierpunktserniedrigung, *Δ* dieselbe molar.

<i>V</i>	<i>μ</i>	<i>δ</i>	g / Liter	<i>N</i>	<i>L</i>	<i>Δ</i>	
20	161,6	-1,9	22,9165	0,025	0,229	9,16	
40	184,6	+0,1	11,4582	0,0125	0,125	10,00	
200	250,6	-0,2	5,7291	0,00625	0,009	11,04	
400	285,4	+1,6					
2000	379,5						
4000	435,4						
20000	529,6						
20000	550,0	nach 24 Stunden					

**Synthese.** Na-Alaun wurde von F. Wellner erhalten, indem er Alaunmutterlauge mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte und dann auf 14—16° Ré abkühlte. Nach J. Fuchs<sup>3)</sup> soll A. F. Gehlen bereits einen Na-Alaun dargestellt haben. A. Ure erhielt Na-Alaunkristalle auf ähnliche Weise wie F. Wellner, indem er durch Kristallisieren von Fe befreite Lösung aus Alaunschiefer mit NaCl verrieb, bis sich nichts mehr löste und dann bei 15<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° eindampfte. Zellner erhielt Oktaeder von Na-Alaun durch Vereinigung von Al-Sulfat mit Na-Sulfatlösung. Nach T. E. Augé<sup>4)</sup> wird Na-Alaun am besten dargestellt, wenn man 675 g krist. Al-Sulfat pro 1 Liter Wasser bei 50—60° löst und 146 g Na-Sulfat zusetzt, bis die Dichte 1,35 beträgt und dann bis 15° erkalten läßt. Unter 15° entsteht Glaubersalz. Oder man konzentriert bis Dichte 1,40 und breitet die Lösung auf Bleiplatten aus, wobei sie zu teilweise doppelbrechender Masse erstarrt (wohl Spannungsdoppelbrechung).

Nach G. Dumont<sup>5)</sup> erhält man einen nicht verwitternden Alaun, wenn man die Lösung neutral erhält und bei 40—50° eindampft. Die so erhaltene amorphe Masse verwandelt sich langsam in nicht verwitterbare Kristalle. Nach J. Bock<sup>6)</sup> erhält man solche direkt aus alkalischer Lösung. Technisch kommt Na-Alaun wegen seiner schlechten Kristallisierbarkeit weniger in Betracht, als der K-Alaun, hat aber diesem gegenüber den Vorzug größerer Billigkeit, weshalb er auch von manchen Betrieben im großen dargestellt wurde, so

<sup>1)</sup> F. S. Svenson, Beibl. z. Ann. d. Phys. 2, 46 (1877).

<sup>2)</sup> H. C. Jones u. E. Mackay, Am. Chem. Journ. 19, 100—115 (1897).

<sup>3)</sup> J. Fuchs, Schweigg. Journ. 15, 383 (1815).

<sup>4)</sup> T. E. Augé, Z. f. angew. Chem. 1890, 139.

<sup>5)</sup> G. Dumont, Chem. ZB. 1903, I, 1243.

<sup>6)</sup> J. Bock, ebenda 1906, II, 1745. — Vgl. auch P. Spence u. S., Ch. N. 22, 181 (1875).

schon früh von A. Ure in Glasgow. Bergeron<sup>1)</sup> stellt ihn dar, indem er 100 kg geglühten Ton mit 140 kg Schwefelsäure von 55° Bé 3 Tage behandelt, bis zur Teigdicke eindampft, den mit Wasser aufgenommenen Rückstand bei 26—28° Bé aufnimmt, zum Kochen erhitzt und dann 100 kg Na-Sulfat hinzufügt, bis 38° Bé eindampft und kristallisieren läßt. R. Linkmeyer<sup>2)</sup> schließt direkt mit NaHSO<sub>4</sub> auf, W. Beatson<sup>3)</sup> unter Zusatz von NaCl.

Die Angaben über wirklichen Na-Alaun in der Natur sind etwas zweifelhaft. E. F. Glocker<sup>4)</sup> gibt Na-Alaun von S. Juan in den La Plata-Staaten an, doch dürfte es sich dabei um das bei Mendozit erwähnte Vorkommen handeln. S. Singer (siehe S. 399, Note 6) will oktaedrische Kristalle von Na-Alaun unter den Sulfatausblühungen vom Bauersberge beobachtet haben, die er aber nur qualitativ untersuchte; die Angaben von L. Darapsky<sup>5)</sup> beziehen sich fast nur auf Salze, die Na und Mg enthalten (Stüvenit); R. Pilz<sup>6)</sup> rechnete die natürlichen Alaune von Mazzaron in Spanien nur mit Rücksicht auf die K-Armut der umgebenden Gesteine zum Na-Alaun.

Die chemischen Eigenschaften des Na-Alauns sind im übrigen ganz analog denen des K-Alauns bzw. des Al-Sulfats. Die physiologische Wirkung wurde von C. Barinetti<sup>7)</sup> untersucht; bei intravenöser Injektion erfolgt Inkoagulabilität des Blutes, bei direkter Herzwirkung Herzparalyse; die Toxizität wächst mit der Konzentration.

Mit der Gruppe des K-Alauns scheint Na-Alaun trotz Gleichheit der Form nicht in strengem Sinne isomorph zu sein; F. P. Venable<sup>8)</sup> erhielt durch Eindampfen von Lösungen von K- und Na-Alaun im Verhältnis 1:1 bis 1:25 nur Kristalle, die vorwiegend K enthielten. Die Löslichkeit des K-Alauns in einer solchen von Na-Alaun in 100 g H<sub>2</sub>O betrug:

Na-Alaun .	4,8	10,0	12,1	15,4	21,1	33,7	55,6	76,7 g
K-Alaun .	7,8	6,1	5,7	5,3	4,7	3,8	2,7	1,7 g

R. Krickmeyer (l. c., S. 395) erhielt aus neun verschiedenen Lösungen von K- und Na-Alaun selbst spektroskopisch reine K-Alaunkristalle; in der Nesslerischen Flüssigkeit gaben einschlußfreie Na-Alaunkristalle keinen Niederschlag, Ammonalaun gab nur die allgemeine, schwache Na-Färbung.

Von analogen Salzen der übrigen dreiwertigen Elemente sind nur die des Chromoxyds bekannt. Dasselbe soll nach P. Groth<sup>9)</sup> aus saurer Lösung kristallisieren; J. G. Gentele erhielt ihn (oder eigentlich nur die grüne Modifikation) durch Umsetzen von NaAl-Alaun mit KCr-Alaun, indem er die stark eingeeengte Lösung mit Alkohol überschichtete.

Ähnlich will J. G. Gentele auch einen NaFe-Alaun erhalten haben.

Nach F. Müller (l. c.) ist die Dampfspannung die niedrigste der Gruppe, die Bestimmung derselben siehe S. 396. Löslich in 16,6° F kalten Wassers.<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Bergeron, Bull. soc. chim. [2] 25, 573 (1876).

<sup>2)</sup> R. Linkmeyer, Chem. ZB. 1919, IV, 866.

<sup>3)</sup> W. Beatson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9, 641 (1876)

<sup>4)</sup> F. E. Glocker, Grundr. d. Min. 1839, 389.

<sup>5)</sup> L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 130.

<sup>6)</sup> R. Pilz, Z. prakt. Geol. 13, 390 (1905).

<sup>7)</sup> C. Barinetti, Arch. farmacol. sperim. 16, 210—240; Chem. ZB. 17, [II], 1935 (1913).

<sup>8)</sup> F. P. Venable, Z. Kryst. 6, 98 (1882); Ch. N. 40, 198 (1879).

<sup>9)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. II, 556.

<sup>10)</sup> Gmelin, Hdbch. anorg. Chem. 6. Aufl. II, 1, 665 (1886).

Zu seiner technischen Darstellung wurde die elektrochemische von J. Michael & Cie.<sup>1)</sup> empfohlen, indem Ferrochrom als Anode im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bade verwendet wird.

Das entsprechende Selenat wurde von E. Wohlwill<sup>2)</sup> durch Synthese mit überschüssigem Al-Selenat in sehr kleinen Kristalle erhalten, daneben immer auch viel Na-Selenat.

Dichte 2,072, nach O. Petterson 2,067 (S. 395, Note 4), Mol.-Vol. 576,2.

Ch. Fabre<sup>3)</sup> hat ihn aus den Komponenten in Oktaedern erhalten, angeblich auch den entsprechenden Cr-Se-Alaun.

E. Wohlwill soll isomorphe Mischungen von Na-, K- und NH<sub>4</sub>Se-Alaun dargestellt haben, doch ist in dem Ref. im Journ. f. prakt. Chem. nichts darüber enthalten.

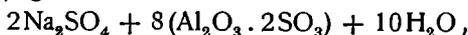
### Basische Salze.

1. **Natronalunit**, Na(Al(OH)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ist nur in isomorpher Mischung mit K-Alunit, allerdings zum Teil in überwiegender Menge bekannt, soll daher dort besprochen werden (s. bei Alunit).

2. Ein Salz, das Th. Thomson als **Subsesquisulfat of Alumina** bezeichnet hat, gab nach ihm folgende Analyse:<sup>4)</sup>

	δ . . . . .	1,584
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	6,50
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	22,55
	SO <sub>3</sub> . . . . .	32,95
	H <sub>2</sub> O . . . . .	39,20
Atomverhältnis:	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,375
	SO <sub>3</sub> . . . . .	5
	H <sub>2</sub> O . . . . .	5,625

L. Darapsky<sup>5)</sup> gibt ihm die Formel:



wobei aber 8 richtig durch 3 zu ersetzen ist, es ist aber nicht sicher, ob es sich hier um reine Substanz gehandelt hat.

L. Darapsky zählt ferner hierher den **Plagiocitrit** F. Sandbergers (recte S. Singers)<sup>6)</sup> mit der Formel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Al<sub>2</sub>SO<sub>6</sub> + 10H<sub>2</sub>O, der aber außer Na fast gleichviel K enthält, das Al ist größtenteils durch Fe''' ersetzt, außerdem noch zweiwertige Elemente (siehe darum hinter Alunit).

### Salze der K-Gruppe.

Wasserfrei K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Nach J. W. Richards<sup>7)</sup> erhält man wasserfreies Sulfat durch Schmelzen

<sup>1)</sup> J. Michael & Cie., Öst. Pat. 97908.

<sup>2)</sup> E. Wohlwill, Ann. d. Chem. u. Pharm. **114**, 191 (1860); Journ. prakt. Chem. **82**, 99 (1861).

<sup>3)</sup> Ch. Fabre, C. R. **105**, 114 (1887).

<sup>4)</sup> Th. Thomson, Phil. Mag. **22**, 192 (1843).

<sup>5)</sup> L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 130.

<sup>6)</sup> S. Singer, Inaug. Dissert. Würzburg 1879. Ref. Z. Kryst. **5**, 607 (1881).

<sup>7)</sup> J. W. Richards, „Aluminium“ 1890, 100.

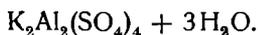
von  $\text{KHSO}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nach Fürst Salm-Horstmar,<sup>1)</sup> der diese Angabe machte, ist das Produkt aber ein basisches Salz mit 23 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 46,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30,7 %  $\text{SO}_3$  und bildet sechsseitige Täfelchen, die in wenig verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in  $\text{HCl}$  in der Wärme löslich sind.

Als selbständige Substanz wurde der wasserfreie Alaun nur von O. Petterson<sup>2)</sup> durch wochenlanges, langsames Erhitzen von Alaun erhalten. Al. Naumann<sup>3)</sup> hält dafür den Absatz, der sich nach längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre aus geschmolzenem Alaun bildet, doch untersuchte er denselben nicht auf seinen Wassergehalt; daneben scheiden sich nach 4 Tagen Blättchen ab; 6 % des Absatzes sind in Wasser unlöslich (Alunit?). Dichte nach O. Petterson 2,689, Mol.-Vol. 192,46, Spezifisches Brechungsvermögen nach E. Förster<sup>4)</sup> bei 24° 0,1809.

### Wasserhaltige Salze.

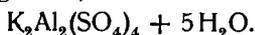
W. Müller-Erbach<sup>5)</sup> schließt aus dem Verlauf der Dissoziationen und Tensionen auf Hydrate mit 24 und  $6\text{H}_2\text{O}$ .

C. Hertwig<sup>6)</sup> nimmt nach seinen Erhitzungsversuchen folgende wasserhaltigen Alaune an: mit 24, 14, 5, 1 und  $\frac{1}{4}$   $\text{H}_2\text{O}$ , durch Digerieren mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält er aber noch ein anderes.



Erwärmt er die erstarrte Masse, die durch Umschmelzen des Digestionsproduktes von Alaunpulver mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Zusatz von Wasser entstanden war, auf 130°, so wird sie unter Entweichen von Wasser dickflüssig, schließlich bildet sich ein körniger Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und obiger Zusammensetzung entspricht. Bei der Bildung entweicht Wasser bei 100°, nach 24 Stunden 0,633 %<sup>0</sup>, nach 48 Stunden 1,09 %<sup>0</sup>, nach 72 Stunden 1,35 %<sup>0</sup>, nach 120 Stunden 1,724 %<sup>0</sup>.

Nach Erhitzen auf 120° löst sich nach 24 Stunden 0,05 %<sup>0</sup>, nach 72 Stunden 0,75 %<sup>0</sup>, bis nahe zur Rotglut erhitzt, nach 24 Stunden 0,028 %<sup>0</sup>, nach 72 Stunden 0,68 %<sup>0</sup>, das schwer lösliche Doppelsalz, 20—30 Minuten mit Wasser gekocht, löst sich erst dann.

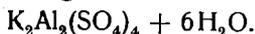


Durch Erwärmen „amorphen“ Alauns (d. i. geschmolzen und erstarrt) erhalten. Lösungswärme bei 20° 12,4 Kal. (C. Hertwig).

Ein vielleicht hierher gehöriges Salz:



erhielten H. Grossmann u. B. Schüch<sup>7)</sup> als weiße Blätter aus stark konzentrierter Lösung.



H. Loewel<sup>8)</sup> verflüssigte Alaun in einer geschlossenen Flasche bei 100°,

<sup>1)</sup> Fürst Salm-Horstmar, Journ. prakt. Chem. **52**, 319 (1851).

<sup>2)</sup> O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1563 (1876).

<sup>3)</sup> Al. Naumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 456 (1877).

<sup>4)</sup> E. Förster, Beibl. z. Ann. der Phys. **5**, 656 (1879).

<sup>5)</sup> W. Müller-Erbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 3181 (1889).

<sup>6)</sup> C. Hertwig, Pogg. Ann. **55**, 101 (1842).

<sup>7)</sup> H. Grossmann u. B. Schüch, Z. anorg. Chem. **50**, 30 (1906).

<sup>8)</sup> H. Loewel, Ann. chim. phys. [3] **43**, 416 (1855).

beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem faserigen Aggregat, erst nach einiger Zeit zersprang das Gefäß. Erhitzt man die Lösung auf 140—150°, so scheidet sich ein basisches Salz aus, in der Lösung befindet sich Alaun,  $\text{KHSO}_4$  und freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das weiße Pulver, das sich ausschied, gibt bei 350—400° noch  $8\text{H}_2\text{O}$  und beim Kochen Alaun (Alunit?).

H. Lescoeur<sup>1)</sup> nimmt nach seinen Dampfdruckbestimmungen (siehe Alaun) die Existenz eines Salzes mit  $6\text{H}_2\text{O}$ , für Cr-Alaun mit 12 an. Auch nach Th. Graham soll ein solches Salz beim Stehenlassen von Alaun mit Schwefelsäure entstehen, doch widersprechen A. Precht und K. Kraut<sup>2)</sup> dieser Angabe. F. Müller<sup>3)</sup> stimmt jedoch der Annahme eines solchen Salzes zu; bei demselben ist  $\text{SO}_3$  nicht auf einmal ausfällbar.

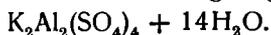


Das Salz, das aus der Schmelze von Alaun nach längerem Stehen bei 85—86° im geschlossenen Rohre entsteht, hat nach L. Marino<sup>4)</sup> obige Zusammensetzung. Sättigt man die Lösung mit diesem Salze, so hat dieselbe bei 95° einen Partialdruck von 1 Atmosphäre, die entsprechende Ammonverbindung bei 98°. Die Umwandlung in gewöhnlichen Alaun geht stufenweise bei geringer Wärmeentwicklung vor sich. L. Marino bestreitet, daß man dieses Salz durch Impfen mit der Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  erhält. Der Wassergehalt beträgt 22,49% (ber. 21,96), bei dem analogen Ammonsalz 23,08% (ber. 23,28). Das Ammonsalz geht bei geringer Erwärmung in den gewöhnlichen Alaun über. Die so erhaltenen Salze sind an trockener Luft beständig. Das Salz mit  $8\text{H}_2\text{O}$  soll alle übrigen Eigenschaften des Alauns besitzen; in Wasser ist es unter geringer Temperaturerhöhung klar löslich.

A. Piccini und V. Fortino<sup>5)</sup> erhielten bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen des  $\text{Ti}'''$ -Sulfates mit K-,  $\text{NH}_4$ - und Rb-Sulfat und  $8\text{H}_2\text{O}$ , durch Impfen von Lösungen von Ammonalaun mit dem genannten Ammonsalze will er die entsprechende Al-Verbindung erhalten haben, was L. Marino (siehe oben) verneint.

J. Locke<sup>6)</sup> erhielt  $\text{Ti}'''$ -Salze mit 12, 6 und  $3\text{H}_2\text{O}$ .

Ein Indiumsalz entsprechender Zusammensetzung erhielt C. Roessler<sup>7)</sup> bei Temperaturen über 36° durch Schmelzen des betreffenden In-Alauns, in monoklinen Kristallen. Analysen:  $\text{In}_2\text{O}_3$  34,41% (ber. 34,74),  $\text{SO}_3$  40,65% (40,46),  $\text{H}_2\text{O}$  18,32% (18,21). Das K- und Na-Salz erhielt er auf analoge Weise als warzenförmige Aggregate.



Das von C. Hertwig<sup>8)</sup> durch Einlegen von Alaunkristallen in konzentrierte Schwefelsäure erhaltene, kleisterartige Produkt scheidet bei längerem Stehen an der Luft Oktaeder aus (ob mit voriger Verbindung ident?); setzt man jetzt Wasser dazu, so erwärmt sich die Masse und wird fest. Löst man sie dann in kochendem Wasser, so scheidet sich ein Kristallmehl aus, das

<sup>1)</sup> H. Lescoeur, Z. f. phys. Chem. 2, 762 (1888).

<sup>2)</sup> Precht u. K. Kraut, Ann. d. Chem. u. Pharm. 177, 144 (1875).

<sup>3)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 165 (1916).

<sup>4)</sup> L. Marino, Gazz. chim. It. 35, II, 341 (1905); Chem. ZB. 1906, I, 15.

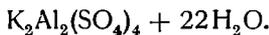
<sup>5)</sup> A. Piccini u. V. Fortino, Z. anorg. Chem. 31, 451 (1902).

<sup>6)</sup> J. Locke, Am. Chem. Journ. 27, 280 (1905).

<sup>7)</sup> C. Roessler, Journ. prakt. Chem. 7, 18 (1873).

<sup>8)</sup> C. Hertwig, l. c., s. vorige Seite Note 6.

umkristallisiert Oktaeder (?) bildet, die bei 100° schmelzen und nur 14H<sub>2</sub>O besitzen sollen. H. Loewel<sup>1)</sup> will ein ähnliches Produkt erhalten haben, wenn er 250—300 Teile Alaun in 100 Teilen Wasser unter Luftabschluß löste und dann auf 12—20° abkühlte. Es bilden sich radialstrahlige, seidenglänzende Kügelchen, später eine blumenkohlförmige Masse, die sich an der Luft unter Aufblähen in gewöhnlichen Alaun umwandelt. Lösungen obiger Konzentration erstarren bei +5° bis -3° zu einer Masse gewöhnlichen Alauns, bisweilen scheiden sich aber Rhomboeder oder dicke Tafeln aus, die sich an der Luft in Alaun umwandeln; H. Loewel hält sie für ein wasserreicheres Produkt. (Ob nicht hier Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 27H<sub>2</sub>O vorlag?). In der Mutterlauge fallen 180 Teile Alaun auf 100 Teile Wasser. L. Marino (l. c.) erhielt Kristallisationen mit 13—14 H<sub>2</sub>O, wenn er in eine Lösung von 2 Teilen Alaun auf 1 Teil Wasser einen Splitter des Salzes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Tl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> + 8H<sub>2</sub>O brachte, in deren Anwesenheit beträgt der Dampfdruck bei 95° 1 Atm. (siehe vor. Seite), bei 118° ist alles flüssig. Löste er 3 Teile Alaun auf 1 Teil Wasser, so bekam er, wie H. Loewel, eine un stabile, blumenkohllartige Masse. Das erstere Produkt konnte L. Marino bei 40° darstellen. Die doppelbrechenden Sphärolithe, die J. Chevalier<sup>2)</sup> erhielt, gehören vielleicht hierher, waren aber nicht näher untersuchbar.

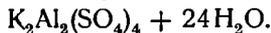


E. S. Larsen<sup>3)</sup> hält ein nicht analysiertes Salz von Mt. Wingen (Austr.) nach den optischen Eigenschaften [opt. —,  $2E = 79 \pm 1^\circ$ ,  $N_\alpha = 1,430$ ,  $N_\beta = 1,452$ ,  $N_\gamma = 1,458$ ,  $\beta:c$  (Längsrichtung) 13°] für ähnlich dem Mendozit.

Hierher gehören wahrscheinlich auch die von Ch. Soret<sup>4)</sup> beschriebenen Substanzen:

1.  $2(NH_2(CH_3)_2)Al_2(SO_4)_4 + 13-14H_2O$  triklin,  
 $a:b:c = 1,9932:1:2,1361$ ;  $\alpha = 84^\circ 10'$ ,  $\beta = 111^\circ 23'$ ,  $\gamma = 99^\circ 52'$ .
2.  $2(NH_3(C_2H_5))Al_2(SO_4)_4 + 20H_2O$  triklin,  
 $a:c = 0,9865:1$ ;  $\alpha = 84^\circ 18'$ ,  $\beta = 114^\circ 16'$ ,  $\gamma = 93^\circ$ .
3.  $2(NH_2(C_2H_5)_2)Al_2(SO_4)_4 + 16(?)H_2O$  triklin,  
 $a:b:c = 1,097:1:0,948$ ;  $\alpha = 58^\circ 05'$ ,  $\beta = 105^\circ 09'$ ,  $\gamma = 109^\circ 40'$ .
4.  $2N(C_2H_5)_4Al_2(SO_4)_4 + 12H_2O$  monoklin,  
 $a:b:c = 3,4654:1:1,7640$ ,  $\beta = 99^\circ 02'$ , vollkommen spaltbar nach 100.

1. und 2. sind geometrisch ähnlich, optisch ohne Analogie, 3. und 4. zeigen auf der Spaltfläche ähnliches optisches Verhalten.



E. S. Larsen (siehe oben) bezeichnet ein Salz von S. Bernardino Co., Calif., aus Collect. Roeb ling, das stark doppelbrechend, opt. einachsigenegativ ist, mit dem früher für natürlichen K-Alaun gebräuchlichen Namen Kalinit, während er für K-Alaun nur den Namen Potash Alum gebraucht wissen will.  $N_\gamma = \omega = 1,456$ ,  $N_\alpha = \varepsilon = 1,429$ .

<sup>1)</sup> H. Loewel, l. c., s. S. 400, Note 8.

<sup>2)</sup> J. Chevalier, Min. Mag. 14, 41 (1906); 15, 226 (1909).

<sup>3)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679, 95 (1921).

<sup>4)</sup> Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. [3] 20, 64—70 (1888); Z. Kryst. 18, 523 (1891).

Ob dieses Mineral mit dem von H. Loewel und von P. Zemjatschensky<sup>1)</sup> beobachteten identisch ist, kann man nicht sagen, da keine Analyse vorliegt. Das von E. S. Larsen beobachtete kommt neben einem faserigen Mineral, das er für Pickeringit oder Halotrichit hält, vor.

## Alaune im engeren Sinne.

### Allgemeines.

Der bekannteste Vertreter einer großen Gruppe isomorpher Salze, die in bezug auf viele chemische und physikalische Eigenschaften eingehend untersucht sind, besonders aber die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen denselben, ist der Kalialaun. Es soll darum, bevor auf die einzelnen Glieder näher eingegangen wird, ein Kapitel diesen allgemeinen Verhältnissen gewidmet sein; jene Glieder, die in der Natur nicht bekannt sind und auch sonst mehr theoretisches Interesse besitzen, werden dann im speziellen Teile nicht mehr behandelt.

In die Reihe der regulären Alaune gehört eine große Anzahl von Verbindungen; dieselbe ist nicht mit Sicherheit anzugeben, da manche Angabe über die Existenz des betreffenden Salzes unsicher oder sehr oberflächlich ist, bei anderen, namentlich solchen, die sich aus dem Ammonialaun durch Ersatz des Wasserstoffs durch Alkylgruppen oder Alkaloide ableiten, die Möglichkeit besteht, daß sie nicht mehr dem tesserale System angehören oder wenigstens einer mindersymmetrischen Klasse desselben.

Variabel sind in dieser Gruppe sowohl das einwertige, wie das dreiwertige Metall, die Schwefelsäure kann durch Selensäure ersetzt werden, Alaune der Tellursäure oder anderer, in die Reihe der Schwefelsäure gehöriger Säuren scheinen nicht bekannt zu sein.

Als einwertiges Radikal kann (von Na, dessen Alaun schon oben behandelt wurde, abgesehen) vorhanden sein: K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH<sub>4</sub>, letzteres kann ersetzt sein durch: Hydroxylamin NH<sub>2</sub>OH, H: W. Meyeringh,<sup>2)</sup> Hydrazin N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: F. Sommer und K. Weisse,<sup>3)</sup> NH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>),<sup>4)</sup> dann von Coniin,<sup>5)</sup> Chinin,<sup>6)</sup> Cholin<sup>7)</sup> und Tribenzylamin.<sup>8)</sup> Nach einem Vortrage von K. Spangenberg in der D. Min. Ges. 1926 auch von Isopropylamin, Isobutylamin, Isoamylamin, Pyridin und Piperidin. Von Chromalaunen wurden die meisten Alaune, wie von Tonerdealaun, dargestellt. Von Fe<sup>'''</sup> nur NH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, das Chininsalz scheint aber nach Lange<sup>9)</sup> nicht mehr tesserale zu sein. Die Coniinlaune scheinen aber der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse anzugehören, wahrscheinlich

<sup>1)</sup> P. Zemjatschensky, Mem. Acad. St. Petersburg [8] 30, 1 bis 52; Z. Kryst. 52, 604 (1913).

<sup>2)</sup> W. Meyeringh, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 1946 (1877).

<sup>3)</sup> F. Sommer u. K. Weisse, Z. anorg. u. allg. Chem. 94, 51 (1916).

<sup>4)</sup> T. V. Alth, Sitzber. Wiener Ak. 12, 664 (1854). — J. Schabus, ebenda 13, 11 (1855). — G. A. Kenngott, Journ. prakt. Chem. 64, 492 (1855). — M. Reckenschuss, Sitzber. Wiener Ak. 9, 256 (1852). — Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève [3] 13, 11 (1885). — G. Wyrouboff, Ann. chim. phys. [6] 8, 340 (1881). — Le Bel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 391 (1872).

<sup>5)</sup> H. Traube, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 9, 625 (1895).

<sup>6)</sup> W. Will, Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 111 (1842).

<sup>7)</sup> P. Groth, Chem. Kryst. II, 555 (1878).

<sup>8)</sup> R. Panebianco, Gazz. Chim. It. 8, 359 (1878); Z. Kryst. 2, 276 (1878).

<sup>9)</sup> Lange, Arch. Pharm. [2] 83, 11.

auch Amylammonalaun, der nach Le Bel Zirkularpolarisation, nach G. Wyroutoff Doppelbrechung ohne Zirkularpolarisation zeigen soll.

Von Selensäurealaunen will Ch. Favre<sup>1)</sup> die Substitutionsprodukte mit  $\text{NH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7$  dargestellt haben.

Das dreiwertige Metall kann sein:

Al, Cr, Fe, Co, Mn, Ga, In, Tl''', Rh, Ir, Va, Ti.

Von den dreiwertigen Elementen der V. Gruppe sind hingegen keine Alaune bekannt, siehe Ch. Baskerville und H. Holland und E. G. Moss.<sup>2)</sup>

Die meisten Alaune dieser Reihe sind von Cs wegen ihrer Schwerlöslichkeit dargestellt worden.

Von den oben angeführten Substitutionsprodukten des Ammonalauns abgesehen, sind dem Verfasser folgende Alaune in der Literatur bekannt geworden:

- I. Al: (Na)K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs, Tl.
- II. Cr: (Na)K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs, Tl.
- III. Fe''': K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs, Tl.
- IV. Co''': K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs.<sup>3)</sup>
- V. Mn''': K,  $\text{NH}_4$  von A. Mitscherlich angeblich dargestellt, von Chr. Christensen<sup>4)</sup> Rb, Cs, dann von A. Piccini.<sup>5)</sup>
- VI. Ga: K bis Tl. Ch. Soret,<sup>6)</sup> Deums und Bridgeman.<sup>7)</sup>
- VII. In:  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs. Ch. Soret,<sup>6)</sup> C. Roessler.<sup>8)</sup>
- VIII. Tl''': Zweifelhaft. P. Pfeiffer fand ein Thalliumsalz  $\text{K}_4[\text{Tl}(\text{SO}_4)_4] + ?\text{H}_2\text{O}$  als Beispiel für die Koordinationszahl 8. A. Piccini und V. Fortini gelang es, einen Mischkristall des Ammontonerdealaunes mit dem entsprechenden Tl'''-Alaune zu erhalten (siehe oben S. 401, Note 5).
- IX. Va: K bis Tl. A. Piccini.<sup>9)</sup>
- X. Ti''': Rb, Cs. A. Piccini,<sup>8)</sup> 10) F. Ephraim und P. Wagner.<sup>11)</sup>
- XI. Rh, K bis Tl. A. Piccini und L. Marino.<sup>12)</sup>
- XII. Ir''': K bis Tl. L. Marino und Vacca.<sup>13)</sup>

Silberalaun soll sich nach A. H. Church und Northcote<sup>14)</sup> durch Erhitzen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  mit etwas Wasser im geschlossenen Rohre bilden, wird aber durch Wasser wieder zerlegt.

<sup>1)</sup> Ch. Favre, C. R. 105, 114 (1887).

<sup>2)</sup> Ch. Baskerville, H. Holland u. E. G. Moss, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 67 u. 71 (1904).

<sup>3)</sup> H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] 6, 508 (1905). — I. H. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 759 (1897).

<sup>4)</sup> Chr. Christensen, Öfv. Vid. Selsk. Förh. Kopenhag. 6, 423 (1900).

<sup>5)</sup> A. Piccini, Z. anorg. Chem. 17, 361 (1898).

<sup>6)</sup> Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève [3] 14, 96 (1885).

<sup>7)</sup> Deums u. Bridgeman, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 1559 (1918).

<sup>8)</sup> C. Roessler, Journ. prakt. Chem. 7, 14 (1873).

<sup>9)</sup> A. Piccini, Gazz. chim. It. 27, I, 416 (1897); 25, II, 45 (1895); Z. Kryst. 28, 195 (1897); 31, 408 (1899); Z. anorg. Chem. 11, 106 (1896).

<sup>10)</sup> A. Piccini, Z. anorg. Chem. 17, 359 (1898).

<sup>11)</sup> F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 1100 (1917).

<sup>12)</sup> A. Piccini u. L. Marino, Z. anorg. Chem. 27, 62 (1901); Z. Kryst. 38, 513 (1904).

<sup>13)</sup> L. Marino u. Vacca, Z. anorg. Chem. 42, 212 (1904); Z. Kryst. 42, 673 (1897).

<sup>14)</sup> A. H. Church u. Northcote, Ch. N. 9, 155 (1864); zitiert nach H. Roscoe u. C. Schorlemmer, Chemie 1879, II, 37.

Alaune der Selensäure.

- XIII. Al: (Na), K bis Tl. R. Weber,<sup>1)</sup> E. Wohlwill,<sup>2)</sup> Ch. Favre,<sup>3)</sup> O. Petterson,<sup>4)</sup> H. Topsøe und C. Christiansen,<sup>5)</sup> F. Ephraim und P. Wagner.<sup>6)</sup>  
 XIV. Cr: (Na), K bis Tl. (O. Petterson.)  
 XV. Fe<sup>III</sup>: Rb, Cs. Roncagliolo,<sup>7)</sup> P. A. Cassini.<sup>8)</sup>

Im ganzen also 97 verschiedene Verbindungen einschließlich der Kohlenstoffderivate.

Mit Ausnahme der letzteren, von denen einige sicher einer niederen Symmetrieklasse angehören, kristallisieren alle diese Alaune in der dyakisdodekaedrischen Klasse des regulären Systems. Dabei ist der geringere Symmetriegrad gegenüber der hexakisoktaedrischen Klasse bei den einzelnen Gliedern verschieden stark ausgeprägt, so nach K. Bauhans<sup>9)</sup> bei K-Alaun schwach, bei Cs stark. Bei K-Cr-Alaun werden von manchen Autoren, Lecocq de Boisbaudran,<sup>10)</sup> Qu. Sella,<sup>11)</sup> A. Brezina,<sup>12)</sup> Anzeichen einer niederen Symmetrie beobachtet (siehe S. 443). Das wahrscheinliche Raumgitter, bzw. die Verteilung der einzelnen Atome in demselben ist vielleicht bei allen Alaunen als ähnlich anzunehmen, sie wird von R. W. G. Wyckhoff<sup>13)</sup> dem Typus  $T_h^6$  von A. Schönflies zugerechnet, nach L. Vegard u. H. Schjelderup<sup>14)</sup> dem Schema  $T_h^2$ , in etwas modifizierter Weise auch von P. Niggli.<sup>15)</sup> Nach P. Niggli liegt das I- und das III-wertige Metall in 4 zähligen Punktlagen, die 8 S-Atome auf Trigyre. Die 32 O-Atome der (SO<sub>4</sub>)-Gruppe sind nicht gleichwertig, sondern in einer 8 zähligen Lage auf den Trigyre und einer beliebigen 24 zähligen Lage. Die 48 Atome des Kristallwassers verteilen sich auf zweierlei 24 zählige Lagen. Das Kristallwasser bildet Doppelmolekel an Al oder an K gebunden, derart, daß sie zwei inverse dreiseitige Pyramiden mit dem Metallatom an ihrer Spitze bilden.

Die O-Atome umgeben als verzerrtes Tetraeder die S-Atome, die an K oder an Al gebunden sind. L. Vegard und H. Schjelderup nehmen an, daß 4 Moleküle R' R<sup>III</sup> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> an dem Aufbau teilnehmen, R' und R<sup>III</sup> sind in flächenzentrierten Gittern eingeordnet (was aus seiner Fig. 2 nicht ersichtlich ist), bzw. die 4 Konstruktionspunkte des R<sup>III</sup> und R' bilden die Ecken je eines

- <sup>1)</sup> R. Weber, Pogg. Ann. **108**, 619 (1859).  
<sup>2)</sup> E. Wohlwill, Ann. d. Chem. u. Pharm. **114**, 169 (1860); Journ. prakt. Chem. **82**, 99 (1861).  
<sup>3)</sup> Ch. Favre, C. R. **105**, 114 (1887).  
<sup>4)</sup> O. Petterson, Nov. Acta Upsala 1873—76; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1561, (1876); **15**, 1739 (1882).  
<sup>5)</sup> H. Topsøe u. C. Christiansen, Vid. Selsk. Skr. [5] **9**, 646 (1873); Ann. chim. phys. **1**, 25 (1874); Pogg. Ann., Erg.-Bd. **6**, 517 (1874).  
<sup>6)</sup> F. Ephraim u. P. Wagner, l. c.  
<sup>7)</sup> L. Roncagliolo, Gazz. chim. It. **35**, II, 553 (1905).  
<sup>8)</sup> P. A. Cassini, Riv. Miner. crist. It. **32**, 49 (1905); Z. Kryst. **43**, 498 (1907).  
<sup>9)</sup> K. Bauhans, Inaug.-Diss. Greifswald-Heidelberg 1913; Verh. Heidelberger naturhist. Ver., N. F., **12**, 353 (1913).  
<sup>10)</sup> Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min. **2**, 41 (1880).  
<sup>11)</sup> Qu. Sella, R. Acc. d. Linc. 18. März (1877).  
<sup>12)</sup> A. Brezina, Bull. soc. min. **2**, 41 (1880).  
<sup>13)</sup> R. W. G. Wyckhoff, Am. Journ. Sc. [5] **5**, 209—217 (1923), Z. Kryst. **57**; 595 (1923).  
<sup>14)</sup> L. Vegard u. H. Schjelderup, Ann. d. Phys. **34**, 146 (1917).  
<sup>15)</sup> P. Niggli, Phys. Z. **19**, 225 (1918); Geom. Kryst. d. Diskontin. 508.

Würfels mit der Seitenlänge  $a/2$ , die S-Gitter sind in 2 Gruppen von je 4 zusammengestellt, in jeder derselben bilden die Konstruktionspunkte die Ecken eines Tetraeders, die in den beiden Gruppen um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind, zusammen bilden sie ein würfelzentriertes Gitter, die Zentren der Tetraeder liegen im Zentrum der R'- bzw. R'''-Tetraeder. Die 8 Atome der  $SO_4$ -Gruppen sind in Ecken eines Würfels um die R'- bzw. R'''-Atome geordnet.

Zu jeder Gruppe von 4 S-Atomen gehören 24 Wassermoleküle, die sich in 6 Gruppen zu je 4 teilen, die O-Atome derselben bilden die Ecken von Tetraedern, die ihrerseits in den Ecken eines Oktaeders liegen (die Autoren sagen: kubisch geordnet) und ein S-Tetraeder umgeben, die H-Atome kommen auf einer Linie durch das O-Atom und das Zentrum der gegenüberliegenden Flächen des O-Tetraeders zu liegen. Ist  $a$  die Kante des Elementargitters,  $a_0$  die der O-Würfel der  $SO_4$ -Gruppe,  $Ss$  die Kantenlänge der S-Tetraeder,  $l$  die Distanz der O-Tetraedermittelpunkte von denen der S-Tetraeder,  $Sw$  die des Wassertetraeders, so ist für:

Alaun	$a \cdot 10^{-8}$ cm	$a_0 \cdot 10^{-8}$ cm	$Ss \cdot 10^{-8}$ cm	$Sw \cdot 10^{-8}$ cm	$l \cdot 10^{-8}$ cm
KAl . . . . .	12,08	4,35	4,27	4,27	4,03
NH <sub>4</sub> Al . . . . .	12,00	4,00	6,60	4,24	4,00
KCr . . . . .	11,93	4,295	4,21	4,21	3,83
NH <sub>4</sub> Fe . . . . .	12,14	4,055	3,34	4,77	5,06

Der Winkel  $\vartheta$  ist für die Rh-Linie  $0,607 \cdot 10^{-8}$  cm für (100) =  $2^\circ 53'$ , für (110) =  $2^\circ 01'$ , für (111) =  $2^\circ 32'$ . Die relative Intensität hat ein Maximum für (100) u. (101), bei  $n = 3$  für KAl, bei  $n = 2$  für NH<sub>4</sub>Al, KCr, NH<sub>4</sub>Fe; für (100) u. (110) bei  $n = 2$  und für (111) bei  $n = 1$  für NH<sub>4</sub>Al u. NH<sub>4</sub>Fe, bei  $n = 3$  für KCr.

Cl. Schaefer und M. Schubert<sup>1)</sup> beanstanden die große Variabilität der  $Ss$  in den vier verschiedenen Alaunen, während man doch gerade die Konstanz dieser Größe annehmen sollte, hingegen ist  $a$  bei allen vier ziemlich gleich. Sie kommen auf Grund ihrer Beobachtungen von Reflexionen der Reststrahlen zu dem Resultat, daß das Kristallwasser sich dem Raumgitter einfügt; sie bezweifeln die Richtigkeit des Vegard und Schjelderupschen Gitters, weil in demselben die  $SO_4$ -Gruppen zerrissen sind.

R. W. G. Wyckhoff läßt auch 4 Mol R' R'''( $SO_4$ ) + 12H<sub>2</sub>O am Aufbau teilnehmen und zwar liegen die R', bzw. beim Ammonalaun die N-Atome in den Symmetriezentren mit den Raumgitterkoordinaten  $4b$ :

$$(000) \left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right) \left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right) \left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right),$$

die Al-Atome  $4c$  in:

$$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}00\right) \left(0\frac{1}{2}0\right) \left(00\frac{1}{2}\right),$$

die S-Atome  $8h$  in:

$$\begin{aligned} (uuu) \left(u + \frac{1}{2}\right) \left(-\frac{1}{2} - u\right) (\bar{u}) \left(\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u\right) \left(\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}\right) \\ (\bar{u}\bar{u}\bar{u}) \left(\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, u\right) \left(u, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}\right) \left(u + \frac{1}{2}, u, \frac{1}{2} - u\right), \end{aligned}$$

wobei  $u$  eine freie Größe ist.

Die Sauerstoffatome sind in 2 Gruppen zu teilen: 8 Atome in einer Anordnung wie S, aber anderem  $u$ , 24 in allgemeinen Lagen des Raumgitters.

<sup>1)</sup> Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 55, 399 (1918).

Ähnlich werden die 48 Sauerstoffatome des Wassers in 2 Gruppen geteilt, die je eine allgemeine Lage des Raumgitters  $T_h^6$  in ihren gleichwertigen Stellen besetzen. Die Wasserstoffatome zerfallen in 4 weitere Gruppen mit je einer allgemeinen Punktlage.

Leider scheint der Cs-Al-Alaun nicht röntgenographisch untersucht zu sein, nach H. Bauhans geht aus den Lösungsversuchen hervor, daß die einzelnen Flächen verschiedene Rollen spielen, was auf die Größe des Cs-Atoms zurückgeführt wird.

Über die Abhängigkeit des Kristallhabitus von der chemischen Zusammensetzung der Mutterlauge, sowie über Wachstums- und Auflösungserscheinungen siehe bei K-Alaun, an dem neben KCr- und  $NH_4$ Fe-Alaun die Untersuchungen hauptsächlich angestellt wurden. Bei den meisten Alaunen wiegt das Oktaeder weit vor, (100) und (110) sind gewöhnlich untergeordnet, (221) (112)  $\pi$  (210) treten nur unter bestimmten Umständen auf.

### Physikalisch-chemische Konstanten.

Eine Zusammenstellung von **Dichte**-Bestimmungen, die einen größeren Grad von Genauigkeit in Anspruch nehmen, folgt in nächster Tabelle. Sie sind zum größten Teile der Chemischen Krystallographie von P. Groth, II, 565—574 entnommen. Dabei wurden die höheren Werte bevorzugt, bei den Angaben von O. Petterson wurde das Mittel aus mehreren genommen.

#### A. Spezifische Gewichte. a) Sulfate:

R'''	Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl	NH <sub>3</sub> OH	NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
Al	1,675 <sup>3)</sup>	1,757 <sup>3)</sup>	1,645 <sup>3)</sup>	1,890 <sup>2)</sup>	1,971 <sup>1)</sup>	2,329 <sup>1)</sup>	1,671 <sup>10)</sup>	1,568 <sup>1)</sup>
Cr	—	1,856 <sup>3)</sup>	1,728 <sup>2)</sup>	{1,968 <sup>2)</sup> 1,946 <sup>1)</sup>	2,043 <sup>1)</sup>	2,397 <sup>2)</sup>	—	—
Fe	—	1,831 <sup>3)</sup>	1,719 <sup>3)</sup>	{1,952 <sup>2)</sup> 1,916 <sup>1)</sup>	2,061 <sup>1)</sup>	2,385 <sup>1)</sup>	—	—
Ga	—	1,895 <sup>1)</sup>	1,777 <sup>1)</sup>	1,962 <sup>1)</sup>	2,113 <sup>1)</sup>	2,477 <sup>1)</sup>	—	—
In	—	—	2,011 <sup>1)</sup>	2,065 <sup>1)</sup>	2,241 <sup>1)</sup>	—	—	—
Va	—	1,782 <sup>4)</sup>	1,687 <sup>4)</sup>	1,915 <sup>4)</sup>	2,033 <sup>4)</sup>	2,342 <sup>4)</sup>	—	—

#### b) Selenate:

Al	2,067 <sup>2)</sup>	{2,002 <sup>3)</sup> 1,971 <sup>3)</sup>	1,892 <sup>2)</sup>	2,134 <sup>2)</sup>	2,224 <sup>2)</sup>	2,503	—	—
Cr	—	2,078 <sup>2)</sup>	1,982 <sup>2)</sup>	2,218 <sup>2)</sup>	—	2,629 <sup>2)</sup>	—	—
Fe	—	—	—	2,131 <sup>2)</sup>	3,618 <sup>2)</sup> ?)	—	—	—

<sup>1)</sup> Ch. Soret, Arch. Sci. phys. nat. Genève **11**, 62 (1884); **13**, 9, 18 (1885). — Ch. Soret u. L. Duparc, ebenda **20**, 520 (1888); **21**, 89 (1888). — K. Spangenberg (Vortrag in der Dtsch. Min. Ges. 1926) gibt an 1,593.

<sup>2)</sup> O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1676 (1882).

<sup>3)</sup> R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 62 ff. (1896).

<sup>4)</sup> A. Piccini, Z. anorg. Chem. **20**, 13 (1899); Gazz. chim. It. **27**, I, 416 (1897).

<sup>5)</sup> M. Leblanc u. P. Rohland, Z. f. phys. Chem. **19**, 277 (1896).

<sup>6)</sup> R. Weber, Pogg. Ann. **108**, 619 (1859).

<sup>7)</sup> C. Roncagliolo, Gazz. chim. It. **35**, II, 553 (1905).

<sup>8)</sup> L. Playfair u. J. P. Joule, Journ. chem. Soc. London **1**, 138 (1846).

<sup>9)</sup> H. Topsøe u. C. Christiansen, Ann. chim. phys. **1**, 25 (1874); Pogg. Ann., Erg.-Bd., **6**, 617 (1874).

<sup>10)</sup> K. Spangenberg, siehe Note 1.

**B. Molekularvolumina. a) Sulfate:**

R'''	Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl	NH <sub>3</sub> OH	NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
Al <sup>1)</sup>	—	546,9	555,9	562,2	579,2	566,6	560,8 <sup>2)</sup>	586,6 <sup>3)</sup>
Al <sup>2)</sup>	542,0	541,6	552,2	551,0	569,2	—	—	—
Cr <sup>1)</sup>	—	550,8	557,6	561,7	581,8	557,7	—	—
Cr <sup>2)</sup>	—	542,2	553,6	554,6	554,2	560,2	—	—
Fe <sup>1)</sup>	—	—	562,8	573,3	579,3	560,2	—	—
Fe <sup>2)</sup>	—	551,4	559,4	—	—	—	—	—

**b) Selenate (nach O. Petterson):**

Al	534,6	568,0	578,6	576,2	595,6	—	—	—
Cr	—	571,0	577,4	576,8	—	—	—	—

**Molekularvolumina nach F. Ephraim und P. Wagner.<sup>4)</sup>**

R'''	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl	Atom-Vol. von R'''
Atom-Vol. } von R' }	45,4	—	55,8	71,0	17,3	—
Al	541,6	552,2	551,0	569,2	—	10,1
Cr	542,2	553,6	554,6	—	554,2	7,7
Fe	551,4	559,4	—	—	568,2	7,2
Va	562,7	—	571,9	585,5	—	8,8

J. Beckenkamp<sup>5)</sup> ordnet die Alaune nach einer Größe  $N$ , die proportional dem Atomabstande sein soll und  $= A/n$ , wobei  $n$  die Reihenummer in der Reihe NH<sub>4</sub>—Tl ist,  $n$  für NH<sub>4</sub> =  $1/2$ ,  $n$  für Na = 1,  $A$  Atomgewicht,  $A_{NH_4} = A_N - A_{H_4}$ .

$$N_{Na} = 23,05, \quad N_{Rb} = 21,35,$$

$$N_K = 19,57, \quad N_{Cs} = 22,17,$$

$$N_{NH_4} = 20,08, \quad N_{Tl} = 23,25.$$

Relatives Volumen = additives/effektives  
nach F. Ephraim und P. Wagner.

	K	Rb	Cs	Tl
Al	64	63,6	63,4	69,8
Cr	64,5	64,4	—	71,6
Fe	65,7	—	—	73,8
Va	66,7	66,1	65,5	—

Die Dichteangaben nach C. A. Favre und P. A. Valson, siehe K-Alaun etc.  
Dichte und Volumenbestimmung bei verschiedenen Temperaturen nach W. Spring:<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Note 1 vorige Seite.

<sup>2)</sup> Siehe Note 2 vorige Seite.

<sup>3)</sup> K. Spangenberg, siehe Note 1 S. 407.

<sup>4)</sup> F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1100 (1917).

<sup>5)</sup> J. Beckenkamp, Z. Kryst. **51**, 497 (1913).

<sup>6)</sup> W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 408 bzw. 406 (1884).

0°	1,7530	1,7602	1,6413	1,6427	1,8852	1,8705	1,9852	2,3256	2,3226	1,8308	1,8293
10	1,7529	1,7593	1,6412	1,6419	1,8851	1,8697	1,9850	2,3253	2,3213	1,8282	1,8284
20	1,7528	1,7584	1,6411	1,6411	1,8850	1,8688	1,9849	2,3250	2,3200	1,8278	1,8275
30	1,7527	1,7575	1,6410	1,6403	1,8849	1,8681	1,9848	2,3247	2,3189	1,8274	1,8266
40	1,7525	1,7566	1,6409	1,6401	1,8843	1,8673	1,9833	2,3243	2,3184	1,8269	1,8258
50	1,7523	1,7556	1,6401	1,6400	1,8830	1,8668	1,9800	2,3212	2,3181	1,8259	1,8250
60	1,7489	—	1,6391	—	—	—	1,9767	2,3184	—	1,8202	—
70	1,7444	—	1,6377	—	—	—	1,9737	2,3159	—	—	—

Die Bestimmung erfolgte bei I mittels Pycnometers in Xylol, bei II in Öl, nachdem das Präparat vorher auf 60—70° erhitzt worden war.

Wahrscheinlicher Fehler 0,0001—0,0002, bei KCr 0,0009 bei I, 0,0002—0,0005 bei II.

## II. Volumbestimmung:

⊖	KAl		NH <sub>4</sub> Al		RbAl		CsAl	TlAl		KCr	
	I	II	I	II	I	II		I	II	I	II

Der Unterschied in der Ausdehnung für vorerhitzte und nicht vorerhitzte Substanz wird auf eine Annäherung an den dissoziierten Zustand zurückgeführt. W. Spring bestimmte auch die relative Kontraktion bzw. Dilatation zwischen zwei Alaunen, so zeigt K-Alaun gegenüber Ammonalaun eine Kontraktion, wie dies auch von E. Wiedemann beobachtet wurde, die sich auch bei gleichbleibender Temperatur fortsetzt, beim Abkühlen viel stärker hervortritt; ebenso bei Tl-Alaun, aber wesentlich geringer, KCr-Alaun zeigt eine enorm starke. Mit einem Zinkzylinder verglichen, zeigte sich auch bei Ammonalaun eine Kontraktion.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> war der Ausdehnungskoeffizient für K-Alaun im Intervall von 0—50°, ber. pro 1°, bestimmt worden zu 0,0000267, für Ammonalaun 0,0000258, RbAl 0,0000263, CsAl 0,0000262, Tl-Alaun 0,00002887, die in derselben angeführte Dichten- und Volumtabelle enthält aber nach der späteren Arbeit einen Fehler in der Berechnung.

KAl-            NH<sub>4</sub>Al-            RbAl-            CsAl-            KCr-Alaun

$\delta$ /Mol.-Gew. = 0,001848    0,001803    0,001793    0,001779    0,001831

Eine plötzliche Ausdehnung ist für KAl-Alaun bei 57°, bei Ammonalaun bei 70°, bei RbAl-Alaun bei 74°, bei Cs-Alaun bei 68°, bei KCr-Alaun bei 52° zu beobachten.

Änderung des spezifischen Gewichts nach einem ausgehaltenen Druck von 2000 Atmosphären:<sup>2)</sup>

	vor der Pressung		I nach der Pressung		II nach der Pressung	
	$\theta$	$\delta$	$\theta$	$\delta$	$\theta$	$\delta$
K-Al-Alaun . . .	21°	1,758	16°	1,756	16,5°	1,750
Ammonalaun . . .	18	1,641	16,5	1,629	18	1,634
Cs-Al-Alaun . . .	18	1,988	20	2,000	20	2,005
Tl-Al-Alaun . . .	22	2,320	16,5	2,314	18	2,314
K-Cr-Alaun . . .	20	1,828	16,5	1,823	—	—

Daraus geht allerdings hervor, daß das spezifische Gewicht innerhalb der Fehlergrenzen vor und nach der Pressung dasselbe bleibt. W. Spring behauptet, daß während des Druckes eine Verminderung des Volumens stattfand, nach Aufhören desselben aber das ursprüngliche wieder hergestellt wurde. Ein Zusammensintern bei 6000 Atmosphären findet nur sehr schwach statt.<sup>3)</sup>

### Optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften wurden namentlich an vielen Gliedern der Alaunfamilie untersucht, so besonders von Ch. Soret,<sup>4)</sup> dessen Messungen des Brechungsexponenten in folgender Tabelle zusammengestellt sind, dieselbe enthält auch seine Dichtenbestimmungen, die vielfach niedriger sind als die von anderen, späteren Autoren.

<sup>1)</sup> W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1254 (1882); Bull. Acad. Belge [3] 6, 685 (1883).

<sup>2)</sup> W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 2723 (1883); Bull. Acad. Belge [3] 6, Nr. 11 (1883).

<sup>3)</sup> W. Spring, Bull. Acad. Belge [2] 49, Nr. 5 (1880).

<sup>4)</sup> Ch. Soret, Arch. sci. phys. nat. Genève 10, 300 (1884); 12, 553 (1885); 13, 5 (1885); 14, 96 (1885); 21, 89 (1889); C. R. 99, 467 (1884); Z. Kryst. 11, 198 (1886); 12, 641 (1887); N. JB. Min. etc. 1885, II, 243.

Tonerdealaune.

Fraunh. Linie	R' = Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl	NH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
<i>a</i>	1,43492	1,45226	1,45509	1,45232	1,45437	1,49226	1,45013
<i>B</i>	1,43563	1,45303	1,45599	1,45328	1,45517	1,49317	1,45062
<i>C</i>	1,43653	1,45398	1,45693	1,45417	1,45618	1,49443	1,45177
<i>D</i>	1,43884	1,45645	1,45939	1,45660	1,45856	1,49748	1,45410
<i>E</i>	1,44185	1,45934	1,46234	1,45955	1,46141	(1,4976–1,4982)	1,45691
<i>b</i>	1,44231	1,45996	1,46288	1,45999	1,46203	1,50128	1,45749
<i>F</i>	1,44412	1,46181	1,46481	1,46192	1,46386	1,50209	1,45941
<i>G</i>	1,44802	1,46609	1,46923	1,46618	1,46821	1,50463	1,46363
$\delta$	1,667	1,735	1,631	1,852	1,971	2,257	1,568
$\Theta$	19–28°	14–15°	15–21°	7–21°	15–25°	(2,329)	
						10–22°	

Chromalaune.

Fraunh. Linie	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl
<i>a</i>	1,47642	1,47911	1,47660	1,47627	1,51692
<i>B</i>	1,47738	1,48014	1,47756	1,47732	1,51798
<i>C</i>	1,47865	1,48125	1,47868	1,47836	1,51923
<i>D</i>	1,48137	1,48418	1,48151	1,48100	1,52280
<i>E</i>	1,48459	1,48744	1,48486	1,48434	1,52704
<i>b</i>	1,48513	1,48794	1,48522	1,48491	1,52787
<i>F</i>	1,48753	1,49040	1,48775	1,48723	1,53082
<i>G</i>	1,49309	1,49594	1,49323	1,49280	1,53808
$\delta$	1,817	1,719	1,946	2,043	2,236–2,386
$\Theta$	6–17°	7–14°	12–17°	?	9–25°

NB.: Die Ziffern für das CsAl-Sulfat [Arch. 14, 996 (1885)] dürften vielleicht fehlerhaft sein.

Eisenauna.

Fraunh. Linie	R' = K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl
<i>a</i>	1,47639	1,47927	1,47700	1,47825	1,51674
<i>B</i>	1,47706	1,48029	1,47770	1,47921	1,51790
<i>C</i>	1,47837	1,48150	1,47894	1,48042	1,51943
<i>D</i>	1,48169	1,48482	1,48234	1,48378	1,52365
<i>E</i>	1,48580	1,48921	1,48654	1,48797	1,52859
<i>b</i>	1,48670	1,48993	1,48712	1,48867	1,52946
<i>F</i>	1,48939	1,49286	1,49003	1,49136	1,53284
<i>G</i>	1,49605	1,49980	1,49700	1,49838	1,54112
$\delta$	1,806	1,713	1,916	2,061	2,385
$\Theta$	7–11°	7–20°	7–20°	21–24°	15–17°

Mangan-Cäsiumalaun für Rot 1,479–1,487 (Bartalini).<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bartalini, Z. anorg. Chem. 20, 13 (1899).

## Galliumalaune.

Fraunh. Linie	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl
<i>a</i>	1,46118	1,46390	1,46152	1,46047	1,50112
<i>B</i>	1,46195	1,46485	1,46238	1,46146	1,50228
<i>C</i>	1,46296	1,46575	1,46332	1,46243	1,50349
<i>D</i>	1,46528	1,46835	1,46579	1,46495	1,50665
<i>E</i>	1,46842	1,47146	1,46890	1,46785	1,51057
<i>b</i>	1,46904	1,47204	1,46930	1,46841	1,51131
<i>F</i>	1,47093	1,47412	1,47126	1,47034	1,51387
<i>G</i>	1,47548	1,47864	1,47581	1,47481	1,52007
$\delta$	1,895	1,777	1,962	2,113	2,477

## Indiumalaune.

Fraunh. Linie	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Isomorphe Mischungen	
				0,36 K, 0,64 NH <sub>4</sub> Al	0,97 Tl, 0,03 KAl
<i>a</i>	1,46193	1,45942	1,46091	1,45463	1,49111
<i>B</i>	1,46259	1,46024	1,46170	1,45527	1,49218
<i>C</i>	1,46352	1,46126	1,46283	1,45630	1,49327
<i>D</i>	1,46636	1,46381	1,46522	1,45862	1,49638
<i>E</i>	1,46953	1,46694	1,46842	berech. 1,45825	1,50010
<i>b</i>	1,47015	1,46751	1,46897	1,46168	1,50089
<i>F</i>	1,47234	1,46955	1,47105	1,46229	1,50344
<i>G</i>	1,47750	1,47402	1,47562	1,46420	1,50344
				1,46854	1,50921
$\delta$	2,011	2,065	2,241	1,681	2,292

Titanalaune,  
A. Piccini bzw. Bartalini.<sup>1)</sup>

Farbe	TiRb	TiCs
Rot . . .	1,462—1,465	1,472
Gelb . .		1,475
Na-Licht		1,4736
Grün . .		1,476
Blau . . .		1,480
Violett .		1,482

Rhodiumalaune,  
A. Piccini und L. Marino.<sup>2)</sup>

NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl
1,5073	1,4977—1,4997	1,5063	1,5458
1,5103	1,5004—1,5023	1,5077	1,5480
1,5150	1,5036—1,5056	1,5112	1,549
	1,5098	1,5184	

<sup>1)</sup> A. Piccini bzw. Bartalini, Z. anorg. Chem. 17, 355 (1898).

<sup>2)</sup> A. Piccini u. L. Marino, ebenda 27, 63 (1901).

Selenalaune.

Fraunh. Linie	KAl <sup>1)</sup>	Farbe	FeRb <sup>2)</sup>	FeCs <sup>2)</sup>
C	1,4773	Rot. . .	1,5047	1,5088
D	1,4801	D. . . .	1,5070	1,5116
F'	1,4868	Grün. .	1,5119	1,5162
		Blau . .	1,5172	1,5209
		Violett .	1,5229	1,5262

Zusammenstellung der Brechungsexponenten für Na-Licht nach Ch. Sorét:

R'''	NH <sub>4</sub>	K	Rb	Cs	Tl	Differenz gegen das Ammonsalz			
						K	Rb	Cs	Tl
Al	1,4594	1,4564	1,4566	1,4586	1,4975	0,0030	0,0028	0,0008	-0,0381
Cr	1,4842	1,4814	1,4815	1,4810	1,5228	0,0028	0,0027	0,0032	-0,0386
Fe	1,4848	1,4817	1,4823	1,4838	1,5236	0,0031	0,0025	0,0010	-0,0388
Ga	1,4683	1,4653	1,4658	1,4649	1,5066	0,0030	0,0025	0,0034	-0,0383
In	1,4664	—	1,4638	1,4652	—	—	0,0026	0,0012	—

E. Widmer<sup>3)</sup> berechnet aus den Messungen von Ch. Sorét und aus seinen eigenen folgende charakteristische Größen, es ist:

$$Q = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}, \quad MR. = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \frac{M}{\delta}.$$

Siehe Quertabelle S. 414!

Für KAl-Alaun ist ferner nach M. Leblanc und P. Rohland<sup>4)</sup> AR = 30,80, AR' = 18,36; für KFe-Alaun AR = 33,95, AR' = 20,07, wobei A das Äquivalent, R die Größe  $\frac{N-1}{\delta}$  ist, R' = obiger Größe  $\frac{Q}{\delta}$ .

**Doppelbrechung** wurde an Alaunen schon von D. Brewster<sup>5)</sup> beobachtet, und auf Störungen im Aufbau zurückgeführt, J. B. Biot<sup>6)</sup> erklärte sie durch lamellaren Aufbau, über dessen Natur er weiter keine Annahme machte; in neuerer Zeit wurde diese Ansicht wieder aufgegriffen und modifiziert durch O. Wiener,<sup>7)</sup> der Lamellen von isomorphen Mischungen verschiedener Zu-

<sup>1)</sup> H. Topsøe u. C. Christiansen, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 6, 517 (1874); Ann. chim. phys. 1, 25 (1874).

<sup>2)</sup> C. Roncagliolo, Gazz. chim. It. [III] 35, 553 (1905). — P. A. Cassini, Rev. min. crist. It. 32, 49 (1905); Z. Kryst. 43, 498 (1907).

<sup>3)</sup> E. Widmer, Z. Kryst. 60, 195 (1924). Die Zahlen für N (Na-Licht) und  $\delta$  bei den Al-Salzen und  $\delta$  für KCr- und RbCr-Alaun sind von E. Widmer.

<sup>4)</sup> M. Leblanc u. P. Rohland, l. c., S. 407, Note 5.

<sup>5)</sup> D. Brewster, Edinburgh Transact. 8 [I], 161 (1817).

<sup>6)</sup> J. B. Biot, Mém. Acad. R. d. sci. d. l'Inst. 18, 539 fig. (1842).

<sup>7)</sup> O. Wiener, Phys. Z. 5, 338 (1904).

R'''	K		Rb		Cs		Tl	
Al	$N = 1,4563$ $\delta = 1,752$ MV. = 270,8	MR. = 73,66 $Q = 0,272$	$N = 1,4560$ $\delta = 1,884$ MV. = 276,4	MR. = 75,11 $Q = 0,271$	$N = 1,4602$ $\delta = 1,992$ MV. = 285,3	MR. = 78,15 $Q = 0,274$	$N = 1,4962$ $\delta = 2,329$ bis 2,318 MV. = 274,5–275,8	MR. = 80,21 bis 80,59 $Q = 0,292$
Cr	$N = 1,4813$ $\delta = 1,837$ MV. = 271,86	MR. = 77,4 $Q = 0,2847$	$N = 1,4815$ $\delta = 1,949$ MV. = 280,03	MR. = 79,75 $Q = 0,2848$	$N = 1,4810$ $\delta = 2,043$ MV. = 290,3	MR. = 82,36 $Q = 0,2846$	$N = 1,5228$ $\delta = 2,386$ MV. = 278,4	MR. = 84,63 $Q = 0,3040$
Fe	$N = 1,4817$ $\delta = 1,806$ MV. = 278,6	MR. = 79,37 $Q = 0,2841$	$N = 1,48234$ $\delta = 1,916$ MV. = 286,8	MR. = 81,79 $Q = 0,2852$	$N = 1,48378$ $\delta = 2,061$ MV. = 289,7	MR. = 82,94 $Q = 0,2863$	$N = 1,52365$ $\delta = 2,385$ MV. = 280,2	MR. = 88,09 $Q = 0,3144$
Ga	$N = 1,4653$ $\delta = 1,895$ MV. = 273,0	MR. = 75,51 $Q = 0,2766$	$N = 1,46579$ $\delta = 1,962$ MV. = 287,3	MR. = 79,52 $Q = 0,2768$	$N = 1,46495$ $\delta = 2,113$ MV. = 289,2	MR. = 79,70 $Q = 0,2763$	$N = 1,50665$ $\delta = 2,477$ MV. = 275,6	MR. = 81,87 $Q = 0,2973$
In	—	—	$N = 1,46381$ $\delta = 2,065$ MV. = 294,7	MR. = 81,28 $Q = 0,2758$	$N = 1,4652$ $\delta = 2,241$ MV. = 292,6	MR. = 80,93 $Q = 0,2765$	—	—

sammensetzung annimmt und die dabei entstehende Doppelbrechung als Polarisation lamellaire berechnet, J. Beckenkamp<sup>1)</sup> erklärte die Doppelbrechung aber nicht durch diese, sondern dadurch, daß infolge nicht ganz kongruenter Volumina der Komponenten ein Aufbau zustande kommt, der nur die Symmetrie der Flächen, nicht die des ganzen Kristalles besitzt; er nähert sich also mehr der Ansicht D. Brewsters, später<sup>2)</sup> beobachtete er an einem Mischkristall von  $\text{NH}_4\text{Al}$  und  $\text{KCr}$ -Alaun einen faserigen Aufbau. Biot hatte schon beobachtet, daß reiner  $\text{K}$ -Alaun keine Doppelbrechung zeige; L. Frankenheim<sup>3)</sup> erklärte die Lamellarpolarisation durch isomorphe Schichtung. H. Marbach<sup>4)</sup> und E. Reusch<sup>5)</sup> führen die Doppelbrechung auf Spannungen zurück, während E. Mallard<sup>6)</sup> eine zwillingsartige Verwachsung pseudoregulärer Teilindividuen (bei Alaun zunächst rhomboedrische oder hexagonale) annimmt. F. Klocke<sup>7)</sup> wies zuerst nach, daß nicht nur Platten nach anderen als (111)-Flächen Doppelbrechung zeigen, sondern auch diese wie die anderen Felderteilung aufweisen. R. Brauns<sup>8)</sup> weist experimentell endgültig den Zusammenhang der optischen Anomalien mit dem Aufbau aus isomorphen Schichten nach; die Ursache sieht er in einer Störung des regulären Aufbaues durch Ersatz einzelner Molekel durch solche der isomorphen Substanz, die im allgemeinen etwas verschiedene Größe haben werden, wodurch Spannung auftritt.<sup>9)</sup> R. Brauns unterscheidet solche Mischungen, die opt. — von solchen, die opt. + werden, diese untereinander gemischt, können wieder optisch isotrope Kristalle geben, so sind z. B. Kristalle von der Zusammensetzung von 80,14% Ammontonerdealaun, 9,17% Kaliumeisenalaun und 10,69% Kalionerdealaun einfachbrechend.

H. Ben-Saude<sup>10)</sup> erklärt die Doppelbrechung so, daß sich zuerst ein isotropes Gerüst bildet, das dann von Alaun geringerer Dichte ausgefüllt wird; die Doppelbrechung hängt dann nicht von der Anwesenheit der Komponenten im Kristall, sondern von der Lösung ab. H. Bücking<sup>11)</sup> beobachtete tatsächlich einen Kristall, der in den Achsen dicht und durchsichtig war, in den Füllfeldern der Oktanten aber einen ziemlich grob-lamellaren Aufbau zeigte.

J. Beckenkamp<sup>1)</sup> (S. 498) äußert eine ähnliche Ansicht, das Gerüst wird dann hauptsächlich von einer Komponente gebildet; sind die Molekularabstände der Ausfüllungsmasse größer, als die des Gerüsts, dann muß die zweite Komponente komprimiert werden, im entgegengesetzten Falle gedehnt. In der gleichen Arbeit ist auch eine Tabelle über den optischen Charakter der Mischkristalle verschiedener Alaune enthalten. Es bedeutet in derselben das —-Zeichen, daß die Schwingungsrichtung  $\gamma$  parallel der Randkante, +, daß dieselbe senkrecht darauf steht. Diese Anschauung, besonders aber

<sup>1)</sup> J. Beckenkamp, Z. Kryst. **44**, 367 (1908).

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda **51**, 501 (1913).

<sup>3)</sup> L. Frankenheim, Pogg. Ann. **111**, 31 (1860).

<sup>4)</sup> H. Marbach, ebenda **94**, 412 (1855).

<sup>5)</sup> E. Reusch, ebenda **132**, 618 (1867).

<sup>6)</sup> E. Mallard, Ann. min. [7] **10**, 60—196 (1876).

<sup>7)</sup> F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1880, II, 56.

<sup>8)</sup> R. Brauns, Die opt. Anom. d. Kryst. Preisschr. 1891, S. 226.

<sup>9)</sup> Derselbe, N. JB. Min. etc. 1883, II, 110.

<sup>10)</sup> H. Ben-Saude, N. JB. Min. etc. 1895, II, 2, bzw. 133. Ref. Z. Kryst. **27**, 221.

<sup>11)</sup> H. Bücking, Z. Kryst. **28**, 306 (1897).

die Behauptung, daß das Mengenverhältnis der Komponenten den optischen Charakter beeinflusst, bestreitet R. Brauns.<sup>1)</sup>

Alaun I		Alaun II		Im Überschuß	Opt. Char.
R'	R'''	R'	R'''		
K	Al	NH <sub>4</sub>	Al	—	—
K	Al	K	Cr	—	+?
K	Al	NH <sub>4</sub>	Cr	—	—
K	Al	K	Fe	—	—
K	Al	K	Fe	KFe	+
K	Al	NH <sub>4</sub>	Fe	—	—
K	Al	NH <sub>4</sub>	Fe	NH <sub>4</sub> Fe	+
NH <sub>4</sub>	Al	K	Cr	—	—
NH <sub>4</sub>	Al	K	Cr	KCr	+
NH <sub>4</sub>	Al	NH <sub>4</sub>	Cr	—	—
NH <sub>4</sub>	Al	NH <sub>4</sub>	Cr	NH <sub>4</sub> Cr	+
NH <sub>4</sub>	Al	K	Fe	—	—
NH <sub>4</sub>	Al	K	Fe	KFe	+
NH <sub>4</sub>	Al	NH <sub>4</sub>	Fe	—	+
K	Cr	NH <sub>4</sub>	Cr	—	?
K	Cr	K	Fe	—	+
K	Cr	NH <sub>4</sub>	Fe	—	+
NH <sub>4</sub>	Cr	K	Fe	—	?
NH <sub>4</sub>	Cr	NH <sub>4</sub>	Fe	—	?
K	Fe	NH <sub>4</sub>	Fe	—	?
K	Fe	Tl	Al usw.	—	isotrop nach R. Brauns

E. Jannettaz<sup>2)</sup> erhielt doppelbrechende, reine Alaunkristalle, wenn er in einem Syphon bei 12 Atm. Druck durch rasches oder langsames Abkühlen kristallisieren ließ. Die Kristalle erhielten kein CO<sub>2</sub>.

F. Pockels<sup>3)</sup> verfolgte die Stärke der Doppelbrechung, sowie die von Wertheim<sup>4)</sup> angegebene Schiefe der Auslöschung in ihrer Abhängigkeit vom Druck und von der Orientierung der verwendeten Parallelepipede. An einem solchen, dessen Längskante parallel einer Dodekaedernormale war, fand er

$$C = \frac{w_2^2 - w_1^2}{p v^2} = 0,4863 \cdot 10^{-8},$$

wobei  $p$  der angewandte Druck senkrecht auf die Beobachtungsrichtung,  $w_1$  und  $w_2$  die Geschwindigkeiten der Wellen für Schwingungen parallel dem Kompensationsstreifen,  $V$  die Lichtgeschwindigkeit in Luft, wenn die Beobachtung durch die Würfelfläche erfolgte;  $C = 2,294 \cdot 10^{-8}$ , wenn durch eine Dodekaederfläche beobachtet wurde. War ein Parallelepipede mit einer Fläche, die 9° gegen die Dodekaederfläche geneigt war, verwendet worden, und parallel der Schnittkante gedrückt, so ergibt sich eine Auslöschungsschiefe von 27° (im übrigen muß auf das Original verwiesen werden).

<sup>1)</sup> R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1914, I, 22.

<sup>2)</sup> E. Jannettaz, Bull. soc. min. 2, 191, 195 (1879).

<sup>3)</sup> F. Pockels, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 8, 221; Z. Kryst. 23, 639 (1894).

<sup>4)</sup> Wertheim, C. R. 33, 576 (1851).

G. Tammann<sup>1)</sup> führt die Anomalien auf eine Art Isomerie, bedingt durch verschiedene Verteilung der Molekel im Kristallbau, zurück; F. Rinne<sup>2)</sup> aber auf Änderung der Elektronenbahnen, die durch Ein- oder Anlagerung bzw. Austausch von Atomen zustande kommen oder durch sekundäre Spannungen verursacht sein können, die sich in der Felderteilung auswirken. Wird die Verteilung vikariierender Atome in den Absatzlagen der Oktaeder-Wachstums-pyramide in den Netzebenen parallel (111) nach der Dreizähligkeit von der regulären Periodizität abweichend vollzogen, so ist die Erscheinung der Einachsigkeit für solche Pyramiden zu erwarten.

Die **Farbe** der Alaune hängt hauptsächlich von R''' ab. Es sind Alaune von Al, Ga und In farblos, Cr violett bis dunkelrot (CsCr-Alaun nach E. Soret), das selensaure Salz ist fast schwarz, Fe, rein und frisch bereitet, farblos, meist schwachviolett, nach A. Christensen<sup>3)</sup> rührt dies von einem Mn-Gehalt her, Mn-Alaun ist granatrof bis rotviolett, Co-Alaun<sup>4)</sup> blau, Va amethystrot, rotviolett bis blaviolett (letzteres bei Rb-Salz), Ti hellrotviolett, Rh honiggelb bis orange, Ir gelb bis gelbrot. Die Färbung hängt etwas von der Temperatur ab, nach F. Müller<sup>5)</sup> beginnen die Cr-Alaune von K, Na, NH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>H, NH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> bei - 80° hellweinrot zu werden, bei der Temperatur flüssiger Luft noch blässer, Eisenalaune werden bei - 80° farblos; aufgetaut verwittern sie rasch.

**Reflexionsmaxima von Reststrahlen** (ultrarot) bestimmte E. Aschkinass<sup>6)</sup> bei  $\lambda = 9,05 \mu$ , dann zwischen 30 und 40  $\mu$ , L. Vegard<sup>7)</sup> möchte dieses dem Sauerstoff zuschreiben, E. Aschkinass fand nämlich solche in analoger Lage bei verschiedenen Substanzen, die nur O als gemeinsamen Bestandteil hatten; Cl. Schaefer und M. Schubert<sup>8)</sup> schreiben es aber der SO<sub>4</sub>-Gruppe zu. Dem Wasser entspricht ein schwaches Maximum bei allen von ihnen untersuchten Alaunen bei 3,05 und 3,5  $\mu$ , dem auch ein drittes, nicht stark unterschiedenes bei 14  $\mu$  angehören soll; die der SO<sub>4</sub>-Gruppe entsprechenden sind genauer bestimmt.

Alaun:	KAl	NH <sub>4</sub> Al	RbAl	CsAl	TlAl	KCr	NH <sub>4</sub> Cr	RbCr	TlCr
$\lambda_1 = \mu$ :	8,96	9,04	9,06	9,06	9,06	9,03	9,10	9,04	9,06
$\lambda_2 = \mu$ :	16,74	16,60	16,54	16,52	16,48	16,44	16,32	16,44	16,44

Nach K. Brieger<sup>9)</sup> sind die dem Wasser entsprechenden Reflexionsmaxima:

Alaun	NaAl	KAl	NH <sub>4</sub> Al	RbAl	CsAl	TlAl	NH <sub>4</sub> Cr	RbCr	NH <sub>4</sub> Fe
Schnfl. . . . .	?	111	001	001	?	001	001	001	?
$\lambda_1$ I. Gruppe	3,01	3,015	3,03	3,03	3,01	3,07	3,07	3,04	3,15
$\lambda_2$ . . . . .	—	—	—	—	3,4	—	—	—	—
$\lambda_3$ . . . . .	3,51	3,51	3,495	3,52	3,6	3,5	3,6	3,6	3,65
$\lambda_1$ II. Gruppe	—	6,09	6,05	—	6,04	6,10	6,02	—	—
$\lambda_2$ . . . . .	—	6,32	6,27	—	6,37	6,27	6,33	—	—

Das Cäsiumalaun erwies sich als doppelbrechend.

<sup>1)</sup> G. Tammann, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 2, 226 (1917).

<sup>2)</sup> F. Rinne, ZB. Min. etc. Abt. A 1925, 231.

<sup>3)</sup> A. Christensen, Ov. Vid. Selsk. Förh. 4, 173 (1906).

<sup>4)</sup> J. H. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 759 (1898).

<sup>5)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 163 (1924).

<sup>6)</sup> E. Aschkinass, Pogg. Ann. 1, 61 (1900).

<sup>7)</sup> L. Vegard, ebenda 58, 292 (1918).

<sup>8)</sup> Cl. Schaefer, ebenda 50, 285, 340 (1916).

<sup>9)</sup> K. Brieger, ebenda 57, 294 (1917).

Nach Th. Liebisch und H. Rubens<sup>1)</sup> ist das **Reflexionsvermögen** für Strahlen mit der Wellenlänge:

$\lambda$	NH <sub>4</sub> Al	RbAl	CsAl	RbCr
22 $\mu$	6,5	6,4	6,5	6,6
27	4,4	4,8	4,2	5,1
33	5,7	5,1	4,4	7,0
52	18,9	13,9	18,9	14,8
63	18,0	16,0	14,3	13,6
83	16,0	14,1	14,6	15,6
94	15,1	13,1	13,0	14,1
110	17,7	15,0	14,6	14,5
Hg-Lampe	18,8	15,0	14,6	14,5

Die Elektrizitätskonstante für  $\lambda = 300$

6,0                      5,1                      5,0                      5,0

Es liegt also ein Minimum bei etwa 30  $\mu$ , ein schwaches Maximum zwischen 50 und 60 vor.

Die Arbeiten von Coblenz (Washington Carnegie Institution) waren dem Verfasser leider nicht zugänglich.

### Schmelzpunkt.

Die Schmelzpunkte, welche wohl eigentlich jene Temperaturen sind, in der sich das unzersetzt nicht schmelzbare, wasserfreie Salz in der dem Kristallwasser entsprechenden Menge Wasser löst, sind nach J. Locke:<sup>2)</sup>

	Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	Tl
Al . . .	63°	91°	95°	109°	122°	91°
Cr . . .	—	89	94	107	116	92
Fe . . .	—	28	40	53	71	37
Co . . .	—	—	—	47	63	—
In . . .	—	—	36	42 <sup>3)</sup>	—	—
Va . . .	—	—	45	64	82	48

Nach A. Tilden ist der Schmelzpunkt für Rb-Alaun 99° für Cs 105—106°.<sup>4)</sup>

Angaben über den Schmelzpunkt finden sich ferner auch bei den Tabellen von F. Ephraim und P. Wagner<sup>5)</sup> über den **Dampfdruck** der Kristalle, bzw. ihres Pulvers, der Druck ist in mm Quecksilber angegeben:

### Tonerdealaune.

Na		K <sup>+</sup>		K <sup>++</sup>		NH <sub>4</sub>		Rb <sup>+++</sup>		Cs		Tl	
$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$
50	27,5	50	18	50	8	50	21	50	19	50	13	51	23
60	59	60	51	60	43	60	49	60	40	61	33	60	50
70	112	70	103	70	106	70	87	70	79	75	94	70	99
80	213	80	200	80	177	79	161	80	151	85	159	80	183
86	344	90	360	90	269	84	219	95	346	95	275	86	280
98	558	—	—	—	—	—	—	—	—	100	371	89	362
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	105	474	—	—

<sup>1)</sup> Th. Liebisch u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. 48, 876 (1919); Z. Kryst. 59, 588 (1924).

<sup>2)</sup> J. Locke, Am. Chem. Journ. 26, 166ffg. (1901).

<sup>3)</sup> C. Roessler, Journ. prakt. Chem. (2) 7, 14 (1873).

<sup>4)</sup> A. Tilden, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 266 (1923).

<sup>5)</sup> F. Ephraim u. P. Wagner, s. S. 396, Note 2.

Schmelzpunkte: zwischen 86 u. 98°.

+ Vorher über Schwefelsäure getrocknet, bis  $\frac{1}{8}$  des Wassers, ++ ebenso, bis  $\frac{1}{4}$  des Wassers entwichen war. +++ Eine  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei 50° getrocknete Probe ergab: bei 50° 29 mm, bei 60° 45 mm, bei 70° 83 mm, bei 80° 149 mm, bei 90° 269 mm, bei 95° 362 mm, bei 97° 393 mm.

Chromalaune.

K		NH <sub>4</sub>		Rb		Cs		Tl		Ti	
Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p
31	15	—	—	—	—	—	—	33	8	94	507
40	31	—	—	40	25	44	14	41	21	100	632
50	63	50	40	51	42	71,8	119	50	44	102	672
55	86	60,5	80	—	—	80	224	61	99	Knickpunkt zwischen 87,5 u. 94°	
60	119	—	—	61,5	86	90	411	68	155		
66	169	—	—	—	—	95	512	73	199		
70	202	72	162	71	166	97	548	80	265		
77,5	250	80,5	250	79,5	250	81,5	250	78,5	250		
73	224	80	224	84	355	103	710	87,5	394		
79	260	86	326	90	414	—	—	—	—		
bei 77—78° gesintert		bei 88° gesintert		bei 90° flüssig		zw. 95 u. 97° verändert d. geschm.					

Eisenauna.

NH <sub>4</sub>		Rb		Cs	
Θ	p	Θ	p	Θ	p
25	6	25	4	40	18
33	18	33	15	52	56
39	30	41	33	62	140
41	39	48	60	80	369
—	—	56	114	90	535
geschm.		bei 51,5° geschm.			

Manganauna.

Cs	
Θ	p
29	14
52	63
72	174
—	—
—	—

Kobaltauna.

Cs	
Θ	p
27	4
39	25
—	—
—	—
—	—
obh. 40° zersetzt	

Vanadinalaune.

NH <sub>4</sub>				Rb				Cs			
Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p	Θ	p
50	37	80	235	53	53	81	393	50	25	79	218
60	74	90	431	61,5	92	90,5	447	60	67	86	315
70	140	—	—	72,5	201	—	—	71	139	90	413
wird bei 90° und schmilzt				bei 81° geschmolzen				bei 86° gesintert			

## Titanalaune.

Rb				Cs			
$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$	$\Theta$	$p$
40	7	90	268	25	7	61	146
50	18	100	525	30	14	72	244
60	43	105	>700	38	31	80	346
71	89	—	—	45	55	90	516
80	153	—	—	52	83	95	613

Am äußeren Rand geschmolzen.

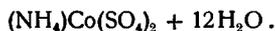
Der Dissoziationsdruck = 300 mm für Cs-Alaune von:

Al	Cr	Fe	Va	Ti
96,5	84	76,5	85	>92°

## Selenalaune.

KAl				CsAl				CsCr			
$\Theta$	$p$										
50	24	85	301	50½	12	85	197	50	15	90	370
60	70	90½	388	61	44	90	257	61	56	95	461
73½	188	95	450	71	97	95	504	72	119	—	—
80	258	—	—	80	152	97	535	80	207	—	—

Knickpunkt oberhalb 80°, bei 90° geschmolzen.

Dampfdrucke einiger seltener Alaune nach F. Müller.<sup>1)</sup>

$\Theta$	15	22½	28	30	35½
$p$	6½	19½	40	50½	91



$\Theta$	27	32	35	40	45	55	60	62	63	65	70	75
$p$	6	10	12	21	34¼	77	110	110½	113	128	172	226



$\Theta$	40	50	55	60	70	72	75½
$p$	12½	30½	46	67	126	140	164



$\Theta$	30	35	39	45	55	61	65	69	72
$p$	8	14	20	36	78	114	140,2	173	200



$\Theta$	35	42	50	60	63½	67	68	69	72½	75	78½
$p$	5	14	32	72	92	112	118	122	154	179	217



$\Theta$	22½	25	27½	30	32	34½	35	37	40	42
$p$	4½	7	10	14½	18	25	25,1	30	39	47

<sup>1)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 64 (1924).

Die Beständigkeit der Alaune nimmt mit steigendem Atomvolumen des kationischen Metalles zu, ausgenommen Rb-Alaun, der stabiler ist, NaCr-Alaun, der die geringste Tension zeigt, KFe-Alaun, der der unbeständigste der Alaune ist. Die Na-Alaune sind nur zum sehr geringen Teile bekannt.

**Löslichkeit.**

Die Löslichkeit der verschiedenen Alaune findet sich zusammengestellt von James Locke<sup>1)</sup> bei 25°:

	K			NH <sub>4</sub>			Rb		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Al .	72,3	138,4	0,28	91,9	191,9	0,387	18,1	31,5	0,059
Cr .	125,1	243,9	0,441	107,8	212,1	0,407	25,7	43,4	0,078
<i>b</i> . .	—	—	—	—	—	0,408	—	—	0,076
Fe .	—	—	—	441,5	124,4	1,659	97,4	169,8	0,293
<i>b</i> . .	—	—	—	—	—	1,659	—	—	0,262
Va .	—	—	—	316,9	785	1,21	57,9	99,3	0,177
<i>b</i> . .	—	—	—	—	—	1,211	—	—	0,180

Dasselbe nach A. Piccini bei 10°:

—	198,4	—	—	397,6	—	—	25,6	—
---	-------	---	---	-------	---	---	------	---

	Cs			Tl		
	I	II	III	I	II	III
Al .	4,7	7,6	0,013	75	117,8	0,177
Cr .	5,7	9,4	0,0151	104,8	163,8	0,212
<i>b</i> . .	—	—	0,015	—	—	0,215
Fe .	17,1	117,3	0,045	361,5	646	0,799
<i>b</i> . .	—	—	0,045	—	—	0,797
Va .	7,71	13,1	0,0204	156	433,1	0,573
<i>b</i> . .	—	—	0,020	—	—	0,573

Dasselbe nach A. Piccini bei 10°:

In .	—	4,64	—	—	119,6	—
	75,7	117,3	0,172	—	—	—

Es bedeuten die Ziffern I: Gramm wasserfreies Salz in 1 Liter Wasser; II Gramm wasserhaltiges Salz in 1 Liter Wasser; III Gramm-Mol wasserfreies Salz in 1 Liter (R'R''SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Unter *b* sind die nach der folgenden Formel berechneten Werte eingesetzt.

Bestimmungen für verschiedene Temperaturen:

	RbAl		CsAl		RbCr		CsCr	
	I	III	I	III	I	III	I	III
30	21,9	0,072	5,89	0,0167	31,7	0,096	9,6	0,025
35	26,6	0,087	7,29	0,0207	41,1	0,128	12,06	0,032
40	32,2	0,106	9,00	0,0256	59,7	0,181	15,3	0,0405

<sup>1)</sup> James Locke, Z. anorg. Chem. 33, 69 (1903).

	RbFe		CsFe	
	I	III	I	III
30	202,4	0,617	25,2	0,066
35	—	—	—	—
40	—	—	60,4	0,156

K- und Ammonalaun siehe die Bestimmungen von Poggiale bei den einzelnen Alaunen (S. 455, 476).

Aus diesen Zahlen ermittelt James Locke folgende Gesetzmäßigkeiten:

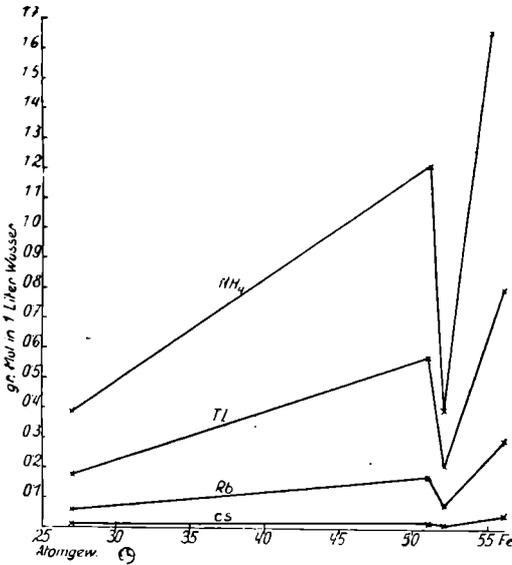


Fig. 90.

Die Löslichkeit nimmt ab, der Schmelzpunkt zu mit wachsendem Atomgewicht des R'; NH<sub>4</sub> und Tl liegen zwischen K und Rb, die Löslichkeit nimmt zu, der Schmelzpunkt ab mit wachsendem Atomgewicht von R''', Cr fällt dabei aus der Reihe.

Im Diagramm (siehe Fig. 90) zeigt sich, daß Linien, die die Alaune zweier dreiwertiger Metalle mit korrespondierendem Alkali verbinden, annähernd denselben Schnittpunkt haben, berechnet man das Inkrement der Differenz zweier Alaune mit gleichem R''' und verschiedenem R' (in der Formel = m) so ist:

$$\frac{(m_2 - m_1) Va}{(m_2 - m_1) Al} = 3,21$$

im Mittel.

Die Löslichkeit ist ausdrückbar durch die Gleichung  $Y = ay^2 + 2by + c$ , in der Y die Löslichkeit eines Alaunes mit gegebenem R' mit einem R''' und y eines solchen mit einem anderen R''' ist. Die Konstanten a, b, c sind gegeben durch die Gleichungen:

$$a = \frac{\frac{Y - Y_1}{y - y_1} - \frac{Y_1 - Y_2}{y_1 - y_2}}{y - y_2}, \quad 2b = \frac{Y - Y_1}{y - y_1} - a(y - y_1),$$

$$c = Y - y \frac{Y - Y_1}{y - y_1} + ay.$$

$c$  ist in 1/1000 Mol ausgedrückt,  $i$  bedeutet das Verhältnis der Inkremente; in der Al-Vanadinreihe ergibt sich folgende Tabelle:

$y$	$y_1$	$y_2$	$a$	$2b$	$c$	$i$ (berech.)	$i$ (beob.)
NH <sub>4</sub>	Tl	Rb	-0,0009	3,54	—	—	—
NH <sub>4</sub>	Tl	Cs	-0,0009	—	-26,2	3,03	3,03
NH <sub>4</sub>	Rb	Cs	-0,0008	3,55	-29,0	3,14	3,15
Tl	Rb	Cs	-0,0007	3,56	-29,4	3,33	3,35
NH <sub>4</sub>	Cs	—	—	3,54	-25,2	3,18	3,18
Tl	Cs	—	—	3,52	-29,1	3,37	3,39
Rb	Cs	—	—	3,41	-24,3	3,47	3,41

Daraus ergibt sich die Formel:

$$Y = 3,54 y - 0,0009 y^2 - 25,2 \text{ für Va,}$$

$$Y = 1,37 y - 0,0008 y^2 - 2 \text{ für Cr,}$$

$$Y = 4,84 y - 0,0013 y^2 - 18,8 \text{ für Fe.}$$

Die Dichte der Lösungen verschiedener Konzentration wurde bei den bekannteren Alaunen ausführlich bestimmt von G. Th. Gerlach.<sup>1)</sup>

In der folgenden Tabelle bedeutet:  $K_1$  Gewichtsteile wasserhaltiges Salz in 100 Teilen der Lösung,  $K_2$  Gewichtsteile wasserfreies Salz in 100 Teilen der Lösung,  $K_3$  Gewichtsteile wasserfreies Salz in 100 Teilen Wasser,  $MK$  Mol/100 in 100 Teilen Wasser,  $RV$  Relatives Volumen der Lösung, wobei 100 Gewichtsteile Lösungswasser = 100 Volumeneinheiten. Temperatur 15°.  $\delta$  die Dichte.

### Kaltonerdealaun.

$K_1$	$K_2$	$K_3$	$MK/100$	$RV$	$\delta$
2	1,0896	1,1016	—	—	—
4	2,1792	2,2277	0,4318	100,12	1,0210
8	4,3584	4,5570	0,8632	100,29	1,0420
12	6,5376	6,9950	1,3557	100,55	1,0641
4,6159	2,5149	2,5798	0,5	100,15	1,0241
9,0054	4,9064	5,1596	1	100,35	1,0474
13,1850	7,1834	7,7394	1,5	100,63	1,0706

### Ammontonerdealaun.

3	1,5013	1,5242	0,3216	100,11	1,0141
6	3,0025	3,0955	0,6532	100,26	1,0282
9	4,5038	4,7162	0,9952	100,47	1,0423
5,3266	2,3695	2,7894	0,5	100,19	1,0220
8,6398	4,5245	4,7390	1	100,47	1,0425

<sup>1)</sup> G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. **28**, 466—495 (1889). In dieser Arbeit sind die zuverlässigeren Zahlen enthalten gegenüber den früheren [ebenda **26**, 413—435 (1887)].

## Kalichromalaun, violette Modifikation.

$K_1$	$K_2$	$K_3$	$MK/100$	$RV$	$\delta$
5	2,839	2,922	0,5160	100,205	1,02725
10	5,677	6,019	1,0632	100,492	1,05500
15	8,516	9,309	1,6442	100,886	1,08350
4,8488	2,7519	2,8308	0,5	100,20	1,0262
9,4378	5,3583	5,6616	1	100,47	1,0516
13,787	7,8278	8,4924	1,5	100,77	1,0766
konzentrierte Lösung:					1,0985

## Grüne Modifikation.

10	5,677	6,019	1,063	100,97	1,050
20	11,355	12,810	2,263	102,27	1,103
30	17,032	20,529	3,626	103,82	1,161
40	22,710	29,383	5,190	105,62	1,225
50	28,387	39,640	7,002	107,83	1,295
60	34,065	51,665	9,125	110,62	1,371
70	39,742	65,954	11,650	114,21	1,453
80	45,420	83,217	14,699	118,90	1,541
90	51,097	104,49	18,456	125,07	1,635
4,8488	2,7519	2,8308	0,5	100,43	1,023
9,4378	5,3583	5,6616	1	100,90	1,046
13,787	7,8278	8,4924	1,5	101,42	1,069
17,916	10,172	11,3232	2	101,97	1,092
21,840	12,399	14,1540	2,5	102,53	1,113
38,859	22,062	28,308	5	105,39	1,217
63,670	36,149	56,616	10	111,87	1,400
80,889	45,925	84,924	15	119,30	1,550
93,531	53,102	113,232	20	127,84	1,668

## Ammonchromalaun, violette Modifikation.

4	2,195	2,244	0,4282	100,24	1,0200
8	4,390	4,591	0,8760	100,26	1,0405
12	6,585	7,049	1,3449	100,40	1,0610
4,6538	2,5536	2,6205	0,5	100,26	1,0235
9,0758	4,9801	5,2401	1	100,61	1,0460
13,2830	7,2886	7,8615	1,5	101,04	1,0650
konzentrierte Lösung:					1,070

## Grüne Modifikation.

10	5,487	5,806	1,1077	101,35	1,044
20	10,974	12,327	2,3521	102,96	1,091
30	16,461	19,704	3,7597	104,82	1,142
40	21,948	28,121	5,3657	107,03	1,197
50	27,435	37,810	7,2141	109,81	1,255
60	32,922	49,083	9,3652	113,20	1,317
70	38,409	62,364	11,899	117,31	1,384
80	43,896	78,243	14,929	122,42	1,456
90	49,383	97,562	18,615	128,96	1,532
4,6538	2,5536	2,6305	0,5	100,60	1,020
9,0758	4,9801	5,2410	1	101,21	1,040
13,2830	7,2886	7,8615	1,5	101,85	1,059
17,331	9,5096	10,4820	2	102,50	1,078
21,112	11,584	13,1025	2,5	103,15	1,096
37,842	20,765	26,205	5	106,52	1,185
62,670	34,388	52,410	10	114,16	1,335
80,214	44,015	78,615	15	122,59	1,457

Kaliumeisenaun.

$K_1$	$K_2$	$K_3$	$MK/100$	$RV$	$\delta$
5	2,8538	2,938	0,5125	100,43	1,0250
10	5,7076	6,053	1,0561	100,93	1,0507
15	8,5614	9,363	1,6336	101,51	1,0773
20	11,4152	12,885	2,2482	102,15	1,1050
25	14,2690	16,644	2,9039	102,86	1,1340
30	17,1228	20,661	3,6047	103,62	1,1645
35	19,9760	24,964	4,3555	104,42	1,1967
4,8813	2,786	2,8658	0,5	100,42	1,0243
9,4978	5,421	5,7316	1	100,87	1,0482
13,870	7,917	8,5974	1,5	101,37	1,0713
18,019	10,284	11,4632	2	101,88	1,0941
21,958	12,533	14,3290	2,5	102,42	1,1163
25,707	14,672	17,1948	3	102,96	1,1382
29,275	16,709	20,0606	3,5	103,55	1,1594
32,675	18,650	22,9264	4	104,05	1,1814

Ammoneisenaun.

5	2,76	2,838	0,5344	100,53	1,023
10	5,52	5,843	1,1001	101,09	1,047
15	8,28	9,027	1,6998	101,80	1,071
20	11,04	12,410	2,3367	102,56	1,096
25	13,80	16,009	3,0114	103,40	1,122
30	16,56	19,846	3,7368	104,40	1,148
35	19,32	23,946	4,5088	105,49	1,175
40	22,08	28,337	5,3355	106,68	1,203
4,686	2,5869	2,6555	0,5	100,48	1,0215
9,136	5,0432	5,3110	1	100,99	1,0425
13,367	7,3784	7,9665	1,5	101,56	1,0630
17,396	9,6022	10,6220	2	102,15	1,0829
21,232	11,721	13,2775	2,5	102,76	1,1024
24,898	13,744	15,933	3	103,41	1,1211
28,397	15,675	18,5885	3,5	104,09	1,1393
31,743	17,523	21,2440	4	104,74	1,1575
34,944	19,289	23,8995	4,5	105,46	1,1750
38,014	20,984	26,5550	5	106,18	1,1918

P. A. Favre und C. A. Valson<sup>1)</sup> geben Zusammenstellungen von Äquivalentgewicht,  $P$  des wasserfreien und  $P'$  des wasserhaltigen Salzes,  $d$  bzw.  $d'$  der Dichten des festen Salzes,  $\delta$  bzw.  $\delta'$  der Lösung des Äquivalentes desselben; des Volumens  $V = P/d$ ,  $V' = P'/d'$ ,  $v$  bzw.  $v'$  die Volumzunahme eines Wasserquantums (1 Liter) bei Auflösen eines Äquivalentes;  $V_2$  ist das Volum  $V +$  dem Volumen von  $6H_2O =$  dem in einem Äquivalent enthaltenen Kristallwasser.

Den Werten  $V - v$ ,  $V' - v'$ ,  $V_2 - V'$  entsprechen die Wärmemengen  $w$ ,  $w_1$  und  $w_2$ ,  $h$  ist die Steighöhe der Lösung in einer Kapillaren von  $1/2$  mm in mm.

<sup>1)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 75, 800, 926, 1002 (1872).

Die Zahlen  $w$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  wurden erhalten durch Multiplikation der Größen  $V - v$  usw. mit 7576, welche Größe der Wärmemenge entspricht, die man dem Wasser durch Verminderung seines Volumens von 1 ccm pro Liter zuführt;  $\theta = 20^\circ$ .

Formel	$P$	$d$	$V$	$\delta$	$h$	$v$	$V - v$	$w$
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Al}_2}{4}$	64,62	2,617	24,69	1,0595	58,0	4,83	19,86	150495
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2}{4}$	59,33	2,333	25,43	1,0521	58,4	6,00	18,55 <sup>1)</sup>	140535
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2}{4}$	71,12	2,713	26,21	1,0600	57,9	7,07	19,14	145005
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2}{4}$	65,87	2,472	26,65	1,0535	58,2	8,68	17,97	136141
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Fe}_4}{4}$	71,78	?	?	1,0636	57,8	11,11	?	120334
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2}{4}$	66,50	2,492	26,69	1,0567	58,3	12,34	14,35	108716

Formel + 6H <sub>2</sub> O	$P'$	$d'$	$V'$	$\delta'$	$v'$	$V - v'$	$V_2 - V'$	$w_1$	$w_2$
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Al}_2}{4}$	118,62	1,745	67,98	1,0565	58,81	9,17	10,71	69472	81139
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2}{4}$	113,33	1,634	69,36	1,0497	60,62	8,74	10,07	66214	76290
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2}{4}$	125,12	1,816	68,90	1,0604	61,04	7,86	11,31	59547	85685
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2}{4}$	119,87	1,697	70,64	1,0538	62,70	7,94	10,01	60153	75836
$\text{SO}_4 \frac{\text{K}_2\text{Fe}_2}{4}$	125,78	1,827	68,84?	1,0569	65,18	3,66	11,61	27728	93109
$\text{SO}_4 \frac{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2}{4}$	120,50	1,712	70,38	1,0508	66,35	4,03	10,31	30531	78109

Elektrische Leitfähigkeit in Lösung, dazu die Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay.<sup>2)</sup>

In folgender Tabelle bedeutet  $N$  die Verdünnung mol/lit =  $N/V$ ,  $N$  Grammoll auf ein Liter,  $\mu$  die molekulare Leitfähigkeit,  $L$  die Erniedrigung des Gefrierpunktes,  $A$  die molekulare Erniedrigung.  $N$  für die Gefrierpunktserniedrigung ist nicht ident mit dem für die Leitfähigkeitsbestimmungen.

<sup>1)</sup> 18,55 im Original (S. 801), aus den Zahlen  $V - v$  ergibt sich aber 19,43.

<sup>2)</sup> H. C. Jones u. E. Mackay, Am. Chem. Journ. **19**, 101—105 (1897).

## Kalitonerdealaun.

V	$\mu$ b. 25°	V	$\mu$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\mu$ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Differenz gegen die halbe Summe	0°	35°	65°
5	133,9	5	172,7	108-	-6,4			
8	149,2	8	183,3	124,2	-4,3	78,9	178,8	260,6
20	178,3	32	205,1	158,1	-2,2	101,2	215,7	317,4
40	202,5	128	220,3	185,7	-1,6	127,6	283,7	426,2
200	269,0	512	252,4	290,4	-0,6	158,8	358,3	557,1
400	305,2							
2000	406,9							
4000	467,5							

N	L	A	N	$\mu_1$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\mu_2$ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$\mu_3$ Gemisch beider	Differenz
0,05	0,409	8,18	0,2175	170,2	105,7	129,1	-8,8
0,0375	0,320	8,53	0,10855	186,9	130,3	151,8	-6,8
0,025	0,222	8,88	0,05427	202,8	153,6	174,2	-4,0
0,0125	0,120	9,60	0,03333	213,9	172,5	190,1	-3,1
0,005	0,057	11,40	0,016666	229,1	202,2	214,3	-1,3

## Ammonterdealaun.

V	$\mu$ b. 25°	Diff. gegen die Summe	N	L	A
10	152,8	1,13	0,05	0,408	8,16
20	174,8	1,10	0,0375	0,318	8,48
40	198,2	0,90	0,025	0,224	8,96
200	261	0,95	0,0125	0,121	9,68
2000	389,6		0,00625	0,066	10,56
4000	452,4				
20000	564,2				
40000	605,6				

## Kalichromalaun.

## Ammonchromalaun.

V	$\mu$ b. 25°	N	L	A	V	$\mu$ b. 25°	N	L	A
10	147,9	0,117	0,888	7,59	10	145,0	0,097	0,768	7,92
20	170,4	0,088	0,686	7,80	20	167,1	0,0484	0,400	8,26
40	195,2	0,059	0,480	8,14	40	191,3	0,0291	0,266	9,14
200	266,6	0,0294	0,267	9,08	200	263,7	0,0174	0,168	9,65
400	305,5	0,0176	0,170	9,66	400	303,8	0,0116	0,117	10,09
2000	418,7	0,0117	0,119	10,17	2000	415,3	0,0058	0,064	11,04
4000	472	0,0059	0,065	11,02	4000	481,0			
					20000	630			

$\mu$  für Ammonchromalaun,  $N = \frac{1}{20}$ , bei verschiedenen Temperaturen nach der Zeit  $t$  in Stunden.

$\Theta$ . .	37,5°	39,5°	41,4°	43,5°	50,4°	54,5°	59°	66,4°	70,4°
$t$ . . .	—	6	8	10	15	19	—	28	32
$\mu$ . . .	207	209,8	213,6	218,8	236,4	248,4	260,6	277	283
$\Theta$ . .	74,3°	80,2°	84,7°	88,0°	90°	für $V = 20000$			25°
$t$ . . .	—	42	—	—	53				24
$\mu$ . . .	290	309,4	325,8	336,4	343,4				686

### Ammoneisenalaun.

$V$	$\mu$ b. 25°	$t$	$\mu$	$N$	$L$	$A$
4	118,9			0,257	1,820	7,08
20	177,4			0,192	1,400	7,29
40	211,5			0,128	0,927	7,24
200	320,2	24	330,0	0,096	0,713	7,43
400	411	$\frac{1}{2}$	424	0,064	0,505	7,89
2000	694	$\frac{1}{2}$	808,8	0,0385	0,322	8,36
		18	891	0,0257	0,227	8,83
		21	896	0,0128	0,121	9,45
				0,0014	0,066	10,31

N. v. d. Wall<sup>1)</sup> untersuchte die Diffusion von verschiedenen Alaunen in einer 2%igen Lösung bei 15°, in der diffundierten Lösung ergab sich ein Überschub von  $d_p$ %  $K_2SO_4$  bzw.  $(NH_4)_2SO_4$ .

$\Theta$	KAl		KCr		KFe	NH <sub>4</sub> Al		NH <sub>4</sub> Cr	NH <sub>4</sub> Fe
	15°	16,5°	14°	15,2°	14°	14°	14,8°	15°	von — bis
$d_p$ . . . .	26,41	27,01	27,37	26,58	28,35	26,62	26,94	27,16	26,63—27,72

Auch Ch. L. Parsons und W. W. Evans<sup>2)</sup> fanden, daß Alaune (und zwar KAl, KCr, (NH<sub>4</sub>)Al, NH<sub>4</sub>Cr, NH<sub>4</sub>Fe) durch Pergamentröhren oder Zylinder von Agar-Agar bei 25° so diffundierten, als ob sie in die einzelnen Sulfate zerlegt wären. Die Flüssigkeit wurde dabei sowohl innerhalb, als außerhalb des Gefäßes beständig gerührt.

### Isomorphe Mischbarkeit.

Die isomorphe Mischbarkeit wurde an verschiedenen Gliedern der Gruppe studiert, bei den K- und NH<sub>4</sub>-Alaunen, bei Fe, Cr, bei Fe und Al war sie seit langem bekannt und namentlich wurden Überwachungen von KAl- und KCr-Alaun zwecks leichter Erkennung der Fortwachsungsschichten ausgenützt, so namentlich von K. v. Hauer,<sup>3)</sup> W. Haidinger,<sup>4)</sup> L. Frankenheim,<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> N. v. d. Wall, Inaug.-Diss. Leyden 1869, 76.

<sup>2)</sup> Ch. L. Parsons u. W. W. Evans, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1378 (1910).

<sup>3)</sup> K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **39**, 619 (1860); **40**, 539 (1860).

<sup>4)</sup> W. Haidinger, Öster. Bl. f. Liter. **175**, 685 (1847); N. JB. Min. etc. 1848, 217.

<sup>5)</sup> L. Frankenheim, Pogg. Ann. **113**, 49 (1861).

Lecocq de Boisbaudran<sup>1)</sup> u. a. In neuerer Zeit von F. Klocke,<sup>2)</sup> besonders aber in dem großen Werke von A. Rauber (Atlas der Kristallregeneration, Dorpat 1897), H. Przibram,<sup>3)</sup> A. Schubnikow,<sup>4)</sup> W. Bruhns und W. Mecklenburg.<sup>5)</sup>

J. M. Thomson<sup>6)</sup> hatte nachgewiesen, daß Kalialaun aus übersättigten Lösungen durch Cr- und Fe-Alaun zum Auskristallisieren gebracht wird, nicht aber durch andere reguläre Salze. C. F. Rammelsberg<sup>7)</sup> fand, daß aus Lösungen, die gleiche Mengen von KAl- und KCr-Alaun enthalten, Kristalle mit wechselndem, aber stets vorherrschendem Tonerdealaun auskristallisieren.

Die Verschiedenheit bzw. Ähnlichkeit der Ätzfiguren wurde von F. Klocke<sup>8)</sup> und H. Baumhauer<sup>9)</sup> besprochen, H. Bauhans<sup>10)</sup> zeigte an K- und Cs-Alaun, daß sich die Hemiedrie bei verschiedenen Gliedern der Alaunfamilie stärker oder schwächer ausprägt.

Die stetige Änderung der physikalischen Eigenschaften isomorpher Mischkristalle wurde namentlich in bezug auf die Dichte und den Brechungs-exponenten studiert.

Für Mischungen von KAl- und NH<sub>4</sub>Al-Alaun bestimmte R. Krickmeyer<sup>11)</sup> die Dichte; in der ersten Zeile der folgenden Zusammenstellung sind die

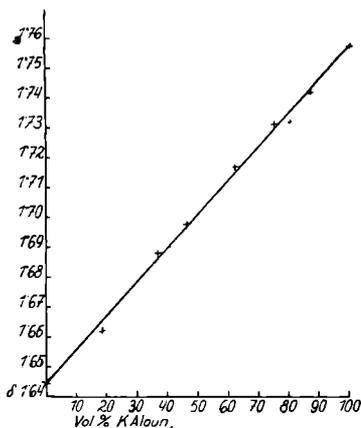


Fig. 91.

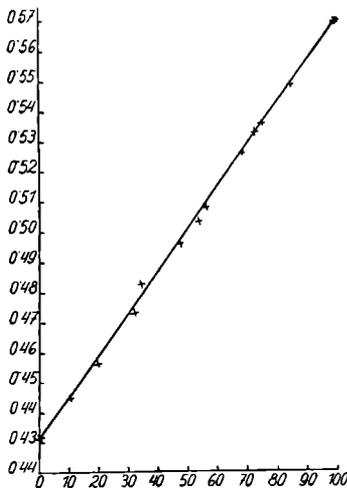


Fig. 92.

Volumprocente an KAl-Alaun eingesetzt, gleich der Ordinate des in Figur 91 dargestellten Diagramms; die Funktion ist eine lineare.

1) Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min. 2, 37 (1879).  
 2) F. Klocke, Z. Kryst. 2, 126, 293 (1878).  
 3) H. Przibram, ebenda 39, 578 (1904).  
 4) A. Schubnikow, ebenda 53, 433 (1914); 54, 261 (1914).  
 5) W. Bruhns u. W. Mecklenburg, Jber. d. niedersächs. geol. Ver. Hannover 6, 92; ZB. Min. etc. 1917, 125.  
 6) J. M. Thomson, Journ. chem. Soc. 35, 196 (1879).  
 7) C. F. Rammelsberg, Journ. prakt. Chem. 62, 77 (1854).  
 8) F. Klocke, l. c.  
 9) H. Baumhauer, Pogg. Ann. 153, 76 (1874).  
 10) H. Bauhans, Verh. d. naturhist. Ver. Heidelberg, N. F. 1913, 319.  
 11) R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. 21, 62 (1895).

Vol.-Proz. K-Alaun .	18,91	36,90	46,59	46,85	62,15	75,40	80,58	87,74
$\delta$ gemessen . . . . .	1,662	1,688	1,697	1,698	1,717	1,731	1,732	1,742
$\delta$ berechnet . . . . .	1,660	1,686	1,697	1,698	1,715	1,729?	1,735	1,743

Wegen der großen Differenzen der Endglieder wurden die Dichten der Mischungen von K- und TlAl-Alaun genauer und öfter untersucht, so von J. W. Retgers.<sup>1)</sup> Diagramm, wobei die Ordinate die spezifischen Volumina darstellt, siehe Figur 92.

Gew.-Proz. K-Alaun	$\delta$		Spezif. Volumen	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0	2,318	—	0,4314	—
9,62	2,246	2,248	0,4452	0,4448
19,32	2,190	2,182	0,4566	0,4583
31,15	2,110	2,106	0,4739	0,4748
33,70	2,070	2,090	0,4831	0,4785
47,13	2,015	2,012	0,4963	0,4970
53,86	1,985	1,975	0,5038	0,5063
56,16	1,966	1,962	0,5086	0,5097
68,43	1,898	1,898	0,5269	0,5269
72,42	1,877	1,878	0,5328	0,5325
75,18	1,864	1,864	0,5365	0,5365
84,54	1,821	1,820	0,5491	0,5494
100	1,752	—	0,5708	—

O. Petterson<sup>2)</sup> gibt eine Zusammenstellung von spezifischen Gewichten isomorpher Mischungen von  $K_2Al_2(SO_4)_4$  und  $K_3Al_2(SeO_4)_4 + 24H_2O$ , leider ohne übersichtliche Angabe des Verhältnisses der Komponenten, sondern nur die Menge des gefällten  $BaSO_4$ , ferner Mol.-Gewicht und Mol.-Volumen der Mischkristalle.

Subst.-Menge in g	$BaSO_4$ in g	$\delta$	$\varrho$	Mol.- Gew.	Mol.-Vol.	Mol.-Vol. berech.	Mol Se : S
3,7990	3,4741	1,770	15,5	960,12	542,4	543,1	3 : 1
3,9558	2,7456	1,825	14,2	997,54	546,6	548,3	
3,6596	1,4368	1,900	16,1	1053,78	555,4	556,2	
3,9300	1,3075	1,910	17,6	1067,70	557,8	557,6	
3,3868	0,9360	1,921	13,8	1077,14	560,6	560,5	

Die Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen nach Ch. Soret an Mischkristallen mit 36% K- und 64% Amm.-Alaun, mit 97% Tl und 3% K siehe S. 412. A. Fock<sup>3)</sup> fand an Mischungen von K- und Tl-Alaun für Na-Licht:

<sup>1)</sup> J. W. Retgers, Z. f. phys. Chem. 3, 533 (1889). Die 4. Zeile (mit 30,98 KAl) wurde wegen Unstimmigkeiten in den Zahlen ausgelassen.

<sup>2)</sup> O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9, 1678 (1876).

<sup>3)</sup> A. Fock, Z. Kryst. 4, 595 (1880).

Mol.-Proz. TI auf 100 Mol Mischung	$N_{Na}$ gefunden	$N_{Na}$ berechnet nach Dufet
0	1,4557	—
9,3	1,4662	1,4588
14,3	1,4627	1,4604
32,7	1,4700	1,4665
57,8	1,4764	1,4748
78,4	1,4847	1,4793
85,8	1,4926	1,4841
88,0	1,4927	1,4848
100	1,4888	—

Nach H. Dufet<sup>1)</sup> sollten die Differenzen zwischen den Brechungs-exponenten eines der Glieder gegen eines der Endglieder umgekehrt proportional sein den Äquivalentzahlen der beiden. Da die Zahlen mit diesem Gesetze nicht stimmen, wohl aber die von Ch. Sorlet, so vermutet H. Dufet, daß bei A. Fock ein Fehler in der Bestimmung des  $N$  der umgebenden Flüssigkeit bei der angewandten Methode von F. Kohlrausch vorliegt ( $N$  für TI-Alaun 1,49748).

Für Mischungen von Ammontonerdealaun und Ammoneisenalaun gibt F. Müller<sup>2)</sup> einige Zahlen.

Verhältnis der Mol. von Al- u. Fe-Alaun	$N$ für Na-Licht
1:0	1,461
2:1	1,465
1:1	1,470
1:2	1,478
0:1	1,485

Die Dampfspannungen isomorpher Mischungen von KAl- und KFe- bzw. von KAl- und KCr-Alaun wurden von R. Hollmann<sup>3)</sup> bei 20° bestimmt (siehe Diagramm, Figur 93).

Mol.-Proz. Cr .	0	2,3	17,2	28,9	41,1	53,3	63,2	66,3	71,8	78,8	87,4	95,3	100
H <sub>2</sub> O p. mm . .	2	1,7	1,5	1,5	2,0	3,3	5,4	?	6,6	5,8	6,8	10,2	13,2
Mol.-Proz. Fe .	0	4,0	7,8	15,2	24,6	39,3	54,9	62,4	71,8	78,1	89,0	98,2	100
H <sub>2</sub> O p. mm . .	2	1,7	1,5	1,4	1,6	2,1	3,9	6,5	8,1	7,9	8,1	9,9	10,9

Das Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung und in den ausgeschiedenen Kristallen wurde von den vorgenannten Autoren in Diagramm-

<sup>1)</sup> H. Dufet, C. R. **99**, 990 (1884).

<sup>2)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 163 (1924).

<sup>3)</sup> R. Hollmann, ebenda **37**, 201 (1907).

form gegeben (siehe Fig. 94 und 95), die Ordinate bedeutet dabei für die voll ausgezogene Kurve Volumprozent der Lösung von Cr-Alaun in Fig. 94, von Fe-Alaun in Fig. 95; für die gestrichelte Kurve die Molekularprozent der genannten Salze in der Lösung, die Abszisse die Molprozent des betreffenden Cr- bzw. Fe-Alaunes in den Kristallen.

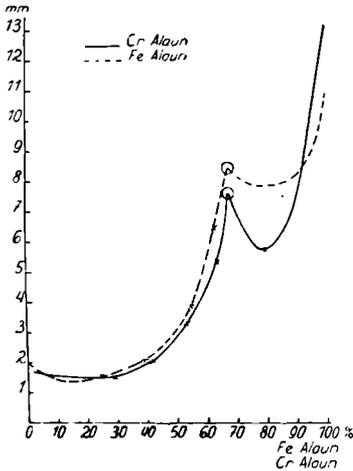


Fig. 93.

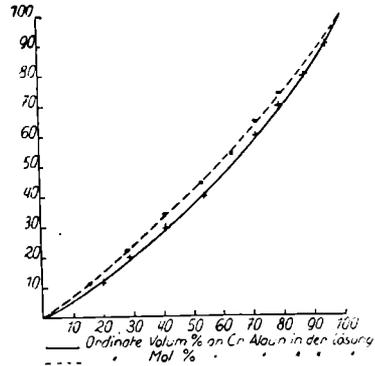


Fig. 94.

A. Fock<sup>1)</sup> gibt eine Tabelle der Dichte der Lösung, Molprozent des TI-Alaunes in den Kristallen und in der Lösung. Es bedeutet in derselben:  $\delta$  die Dichte der Lösung,  $y_1$  Molprozent des TI-Salzes auf 100 Mol der

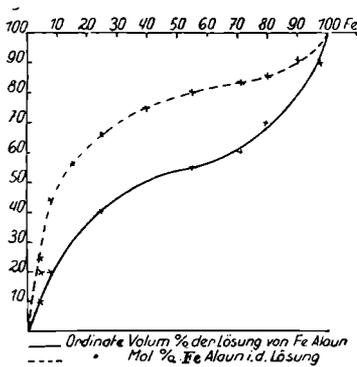


Fig. 95

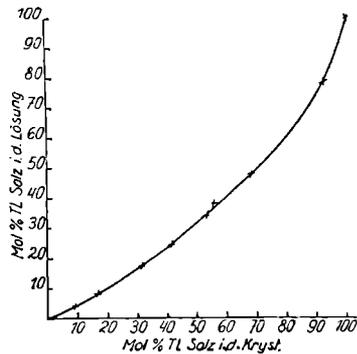


Fig. 96.

beiden Komponenten in der Lösung,  $c_1$  und  $c_2$  mg-Mol in Liter Lösung,  $x_1$  Molprozent des TI in den Kristallen (da  $y_2$  und  $x_2$  die Zahlen für den K-Salzgehalt gleich  $100 - y_1$  bzw.  $100 - x_1$ , so sind diese Größen bei Wiedergabe der Tabelle ausgelassen). (Diagramm siehe Fig. 96.)

<sup>1)</sup> A. Fock, Z. Kryst. **28**, 351, 397 (1897).

$y_1$	$c_1$	$x_1$	$\frac{c_1}{x_1}$	$\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$	$c_2$	$\delta$	$\frac{c_2}{x_2}$	$\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$	$e_1 + c_2$
0,0	0,0	0,0	—	—	270,5	1,0591	2,705	27,05	270,5
0,39	1,13	0,68	1,648	1,348	288,2	1,0601	2,902	28,92	289,33
1,52	4,07	3,16	1,285	2,288	262,8	1,0598	2,713	26,70	266,87
4,05	10,67	9,16	1,164	3,523	252,7	1,0603	2,782	26,52	263,37
8,27	22,67	17,06	1,329	5,488	251,4	1,0605	3,031	27,61	274,07
17,46	43,56	31,76	1,375	7,730	205,9	1,0609	3,017	24,93	249,46
24,88	58,10	41,77	1,391	8,989	175,4	1,0609	3,082	22,98	233,98
34,27	76,75	53,28	1,441	10,51	147,2	1,0611	3,151	21,44	233,95
38,64	84,10	55,67	1,511	11,27	133,6	1,0611	3,310	20,06	217,7
48,07	101,6	67,93	1,495	12,33	109,7	1,0623	3,422	19,38	211,3
78,66	156,2	92,06	1,697	16,28	42,36	1,0654	5,335	15,03	198,56
100	178,3	100	1,783	17,83	0	1,0674	—	—	178,3

A. Fock nimmt eine besondere Bindung des Wassers nicht an, wohl aber eine Bindung des K an Al im Salz.

Aus den Gefrierpunkterniedrigungen, die der Raoult'schen Regel nicht folgen, schließt G. Bruni,<sup>1)</sup> daß Mischkristalle vorliegen und zwar beobachtete er die Mischungen von Hydrazintonerdealaun mit Ammonchromalaun, Ammontonerdealaun, Kalitonerde- und Kalichromalaun.

Es sollen nun die einzelnen Alaune, soweit dieselben als Mineralien in der Natur bekannt sind, oder, wie Chromalaun, eine größere Rolle in technischer oder wissenschaftlicher Beziehung spielen, besprochen werden.

### Kaliumalaun (auch Alaun schlechthin genannt).

Als Mineral wurde ihm von J. D. Dana<sup>2)</sup> der Name Kalinit gegeben, den aber E. S. Larsen auf ein faseriges, optisches, einachsiges, stark doppelbrechendes Mineral von S. Bernardino Co., Cal. anwendet (s. S. 402). E. F. Glocker<sup>3)</sup> gebraucht den Namen Alumen kalinum, Alumen nativum nach J. G. Wallerius.<sup>4)</sup> Der Name Alumen ist schon alt, er bezog sich in früheren Zeiten auch auf andere lösliche Sulfate, wie Kupfer- und Eisenvitriol, jedenfalls, auch bis in ziemlich junge Zeit, auf die Gruppe  $R''SO_4 + R'''(SO_4)_3 + 22H_2O$ , ebenso die Bezeichnung  $\sigma\upsilon\upsilon\pi\tau\epsilon\rho\iota\alpha$  von Plinius und  $\tau\rho\iota\chi\iota\tau\eta\varsigma$  von Dioskorides.<sup>5)</sup>

Als Mineralname auf Kalialaun wurde er zuerst angewendet von M. H. Klaproth<sup>6)</sup> und Sc. Breislak.<sup>7)</sup>

Über die Kristallform siehe S. 405, über die Ausbildung und das Wachstum weiter unten.

Analysen scheinen von natürlich vorkommendem Kalialaun nicht gemacht worden zu sein. Die Angaben beziehen sich auch meist nur auf erdige Vorkommen (Mehllalaun) oder Alaunerde und Alaunschiefer, aus denen dann Kalialaun mit Wasser ausgezogen wurde. Es beziehen sich daher fast alle Angaben

<sup>1)</sup> G. Bruni, Gazz. chim. It. [I] 33, 89 (1903). Ref. Z. Kryst. 40, 96 (1905).

<sup>2)</sup> J. D. Dana, A System of Mineralogy 1868, 652.

<sup>3)</sup> E. F. Glocker, Synopsis 1847, S. 296.

<sup>4)</sup> J. G. Wallerius, Systema Miner. 1778, II, 31.

<sup>5)</sup> Über die Namengebung und den unten folgenden historischen Teil, S. 435, siehe H. Kopp, Geschichte der Chemie III, S. 64 u. 303; IV, S. 55 u. flg. Braunschweig 1847.

<sup>6)</sup> M. H. Klaproth, Beiträge z. Min. I, 311 (1795).

<sup>7)</sup> Sc. Breislak, Essais Min. s. I. Solfatar. 1800.

seiner Eigenschaften auf künstlich erhaltene Kristalle. Im folgenden sind einige Analysen von Alaunerde, sowie von technisch gewonnenem Alaunangeführt.

Analysen.	I.	II.		III
FeO . . . . .	55,000	64,0	FeSO <sub>4</sub> . . . . .	6,8
MnO . . . . .	6,000	Spur	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	20,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	108,000	160,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	1,2
S . . . . .	39,4	28,5	H <sub>2</sub> O . . . . .	31,6
C . . . . .	59,5	196,5	FeS <sub>2</sub> . . . . .	1,9
SiO <sub>2</sub> . . . . .	453,000	400,0	brennbare . . . . .	16,8
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	17,49	15,0	Ton usw. . . . .	21,2
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	17,10	15,0	Verlust . . . . .	0,5
FeSO <sub>4</sub> . . . . .	57,29	18,0		100,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	12,00	—		
KCl . . . . .	3,51	5,0		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	4,742	—		
H <sub>2</sub> O . . . . .	165,000	107,5		
	996,032	1009,5		

I. Alaunerde von Friesdorf bei Bonn in 1000 Teilen; anal. F. Bergmann, Taschb. Min. 14, 573 (1819).

II. Alaunerde von Freyenwalde in 1012 Teilen; anal. M. H. Klaproth, Beitr. z. Min. IV, 269 (1807).

III. Rückstände von der Kohlenaufbereitung in Corcelles, Hte. Saône, davon löslich: 18,80 SO<sub>3</sub>; 6,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,2 FeO, 31,6 H<sub>2</sub>O.

	IV.		IVa.		Va.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10,0	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	33,2	MgSO <sub>4</sub> . . . . .	8,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	21,6	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	3,8	CaSO <sub>4</sub> . . . . .	53,40
SO <sub>3</sub> . . . . .	56,0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,8	FeSO <sub>4</sub> . . . . .	23,30
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,96	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	50,7	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	15,60
NH <sub>3</sub> . . . . .	0,50	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,6	MgO . . . . .	2,30
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,26	H <sub>2</sub> O . . . . .	9,26	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	213,20
				FeS <sub>2</sub> . . . . .	158,24
				SiO <sub>2</sub> . . . . .	1408,00
				Org. Subst. . . . .	851,36
				H <sub>2</sub> O . . . . .	1265,50
					3999,75

IV. Rückstand der Waschwässer bei kaltem Auslaugen von Corcelles; anal. J. Ebelmen, Ann. min. [3] 14, 271 (1838). IVa. Auf Salze gruppiert.

	Vb.		Vc.		Vd.
FeO . . . . .	11,00	MgSO <sub>4</sub> . . . . .	18,64	MgO . . . . .	0,055
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,03	CaSO <sub>4</sub> . . . . .	51,76	FeO . . . . .	0,540
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	125,14	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	153,67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,950
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	58,98	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	20,39	SO <sub>3</sub> . . . . .	2,904
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	8,81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	168,00*	H <sub>2</sub> O . . . . .	95,551
In Königswasser lösl. . . . .	184,55	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	274,00*		100,000
		SO <sub>3</sub> . . . . .	78,02*		
MgO . . . . .	2,80	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	191,50		
Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub> . . . . .	182,00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	81,50		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	21,00	SO <sub>3</sub> . . . . .	2536,00		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1628,75	Org. Subst. . . . .	296,52		
Org. Subst. . . . .	1000,94	H <sub>2</sub> O . . . . .	130,00		
H <sub>2</sub> O . . . . .	772,00	Rückst. mit KHSO <sub>4</sub> geschm.			
Rückst. mit KHSO <sub>4</sub> geschm.		*) Eine basische Verbindung.			

V. Alaunerz von Schwemsal. a. Rohes Erz ( $\frac{2}{3}$  Mittel-,  $\frac{1}{3}$  Untererz; anal. Horne-  
mann). b. Ohne Brennen. c. Durch Selbstentzündung gereift. d. Rohlauge; anal.  
Köcher, E. Metzger, Bg.- u. hütt. Z. 12, 693 (1853).

	VI.	VII.	VIII.		
Kalialaun . . .	20,0	K . . . . .	3,39	K <sub>2</sub> O . . . . .	4,98
S . . . . .	15,0	NH <sub>3</sub> . . . . .	2,23	CaO . . . . .	1,50
SiO <sub>2</sub> . . . . .	58,8	Al . . . . .	5,88	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,6	SO <sub>4</sub> . . . . .	41,60	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23,48
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	2,1			SO <sub>3</sub> . . . . .	8,61
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	1,2			SiO <sub>2</sub> . . . . .	40,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,3			H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	12,70
					<u>99,11</u>

VI. Alaunschiefer von Tonopah Nev. (35 Meilen von Tonopah); anal. Lindsay  
u. Duncan, Chem. Metall u. Eng. 24, 529.

VII. Auszug aus einem Sandstein der sächsischen Kreide; anal. O. Beyer, Z. Dtsch.  
geol. Ges. 63, 424 (1911); N. JB. Min. etc. 1913, II, 246.

VIII. Alaunerz von Mazarron; anal. Parreño, s. Calderon, L. Min. etc. España  
II, 198 (1911).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
K <sub>2</sub> O . . . . .	9,86	10,02	10,40	9,81	9,9	?	?	9,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,09	12,53	10,50	10,86	10,9	?	11,1	10,85
SO <sub>3</sub> . . . . .	32,85	26,04	30,52	34,23	33,6	33,92	33,5	33,73
H <sub>2</sub> O . . . . .	46,20	51,41	48,58	45,00	45,6	45,5	45,3—45,7	45,49

Technische Produkte, aus Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl.,  
II, 1, 657.

1. Anal. Thenard u. J. Thomsen, Ann. of Phil. 1822, 163.
2. Anal. Roard.
3. Anal. L. N. Vauquelin, Gehlens Journ. d. Phys. 4, 320 (1805).
4. Anal. J. Berzelius, I. Thomsen korrigiert Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33,82, K<sub>2</sub>O 9,90.
5. Anal. R. Marc, Z. anorg. Chem. 60, 193 (1908).
6. Anal. Henri Löwel, C. R. 36, 599 (1853).
7. Anal. R. Lescoeur u. D. Mathurin, Bull. soc. chim. Paris 50, 33 u. f. (1888).
8. Berechnet aus der Formel.

Die **Zusammensetzung des Alauns** war lange Zeit umstrittenes Gebiet; in  
alter Zeit wurde er vielfach mit Eisen- und Kupfervitriol verwechselt, bis  
Th. Paracelsus zuerst auf die Abwesenheit des (Schwer-) Metalls in Alaun hin-  
wies. Doch wurde der Name Alaun noch immer promiscue mit reinem  
Aluminiumsulfat und den faserigen Doppelsalzen (Halotrichit usw.) gebraucht;  
das darin enthaltene Alkali hielt man für eine Beimengung, die im Alaun ent-  
haltene Erde für eine dem Kalk nahestehende; Cl. J. Godeffroy stellte zuerst  
mit Sicherheit die Behauptung auf, daß man die Basis des Alauns in den  
tonigen Erden suchen müsse, nachdem die Gewinnung aus Ton und Schwefel-  
säure schon M. Etmüller und G. E. Stahl bekannt war (1723). Erst Marg-  
graf (1754) zeigte, daß die Erde im Alaun von Kalk ganz verschieden sei,  
aber auch, daß zur Bildung von Alaun ein Alkali nötig sei; die Natur als  
Doppelsalz wurde von A. Lavoisier vermutet; J. A. Chaptal und L. N. Vau-  
quelin bewiesen das Wesentliche des Kali- bzw. Ammongehaltes, ebenso auch  
deren gegenseitige Vertretbarkeit.

Alaun durch Umkristallisieren zu reinigen, lehrte schon Geber.

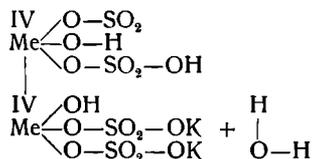
Mit L. N. Vauquelins Analyse scheint auch der Wassergehalt bestimmt  
gewesen zu sein, denn E. F. Glocker gibt in seinem Handbuch der Minera-

logie (Nürnberg 1831, 2. Abt., 987) die Formel  $K''S_2''' + 2Al'''S_3''' + 48aq$ , was bei der damaligen Auffassung der Äquivalente den späteren  $24H_2O$  entspricht, welche Formel er in seinem Grundriß (1839, 688) bereits adoptiert. Dort unterscheidet er auch Kali-, Ammon- und Natronalaun.

Auf Grund von Wasserbestimmungen, die anscheinend an nicht ganz trockenem Material (vielleicht mit Mutterlaugeneinschlüssen) angestellt worden waren, gibt E. J. Maumené<sup>1)</sup> an, daß der Wassergehalt wechsele, bei K-Alaun 28,75, bei  $NH_4$ -Alaun 26,39, bei K-Fe-Alaun 31,89,  $NH_4$ -Fe-Alaun 29,61, K-Cr-Alaun 31,44 und  $NH_4$ -Cr-Alaun 29,15  $H_2O$  betrage; er erhielt diese Zahlen durch Stehenlassen über Schwefelsäure bei  $15^\circ$  durch mehrere Monate.

De Boissieu<sup>2)</sup> wies jedoch nach, daß der  $H_2O$ -Gehalt  $24H_2O$  nicht wesentlich übersteige (23,6—24,1); im übrigen siehe das Kapitel Über Dampfdruck des Alauns, S. 452.

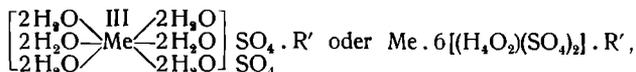
Die Deutung der Formel bzw. die Aufstellung einer Konstitutionsformel ist natürlich verschieden; so faßt E. Erlenmeyer<sup>3)</sup> das Salz als Halbhydrat auf, wobei er Al IV-wertig annimmt.



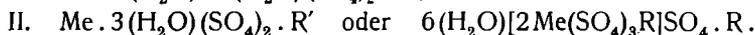
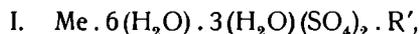
C. Hertwig<sup>4)</sup> schreibt Alaun:



F. Müller<sup>5)</sup> nimmt für die Vorgänge der Entwässerung die Formel an



für die Entwässerungsprodukte:



Die Schwefelsäure ist aus dem Salz mit  $3H_2O$  nicht auf einmal ausfällbar.

A. Werner<sup>6)</sup> nimmt die Strukturformel  $[Al(O_2H_4)_6](SO_4)_2K_2$  an.

Während P. A. Favre und C. A. Valson<sup>7)</sup> aus der Gleichheit der Wärmeentwicklung für die Fällung mit  $NH_3$  bei Al-Sulfat und bei Alaun auf die Nichtexistenz des Doppelsalzes in der Lösung schließen, Th. Graham<sup>8)</sup> bei der Diffusion in der diffundierten Lösung einen Überschuß von  $28,7-28,27\%$   $K_2SO_4$  fand, Nic. v. d. Wall (s. S. 428) ähnliche Resultate erhielten, Ch. L. Parsons<sup>9)</sup> sogar fand, daß  $K_2SO_4$  und Al-Sulfat durch Diffusion durch

<sup>1)</sup> E. J. Maumené, C. R. **103**, 1140 (1886).

<sup>2)</sup> De Boissieu, Bull. soc. chim. **47**, 494 (1887).

<sup>3)</sup> E. Erlenmeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 289 (1869).

<sup>4)</sup> C. Hertwig, Pogg. Ann. **55**, 105 (1842).

<sup>5)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 165 (1924).

<sup>6)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 3. Aufl., 205, 1013.

<sup>7)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **74**, 1012 (1872).

<sup>8)</sup> Th. Graham, Phil. Trans. 1850, I, 19.

<sup>9)</sup> Ch. L. Parsons, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1378 (1910).

Pergament- oder Agar-Agar getrennt werden können, ergibt sich aus den Versuchen von E. Jones u. H. C. Mackay (s. S. 427), daß nur bei sehr großen Verdünnungen die Leitfähigkeit der Alaunlösung gleich ist der der halben Summe der beiden Sulfate; Ch. de Marignac<sup>1)</sup> fand aber die Molekularwärme für K-Alaun = 7212, für die Summe der Sulfate 7206, also innerhalb der Fehlergrenzen gleich. R. Dubrisay<sup>2)</sup> glaubt jedoch aus der Reaktion gelöster Verbindungen  $Al_2(SO_4)_3$  mit  $K_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  auf die Existenzmöglichkeit der Alaune in Lösung schließen zu können.

Über die Struktur der Alaune und über die Verteilung der Atome im Gitter, siehe den allgemeinen Teil (S. 405—407). Nicht zugänglich war die diesbezügliche Arbeit von Terada.<sup>3)</sup>

Die **analytischen Methoden** zur Bestimmung der Tonerde und der Schwefelsäure wurden bei dem allgemeinen Teil über Tonerdesulfat und über Hydrolyse, S. 327 u. flg., besprochen; über die Titration von Al und  $SO_4$  mit NaOH (1,035 norm.) und 0,276 n-Ba(OH)<sub>2</sub> siehe J. M. Kolthoff<sup>4)</sup> (s. S. 344); es seien daher nur einige Worte über die Bestimmung des K gesagt. Um dasselbe als  $K_2PtCl_6$  zu wägen, muß zuerst die Schwefelsäure durch Cl ersetzt werden, was am besten in stark verdünnter Lösung durch tropfenweises Zufügen von  $BaCl_2$  geschieht (s. S. 342), das Al wird dann mit  $BaCO_3$  gefällt. F. Štolba<sup>5)</sup> bestimmt das K nach Zusatz von nicht mehr als 35—37% igem Alkohol als Kieselfluorkali und titriert dann die Säure nach Lösen des Niederschlages. (Bei Chromalaun wird derselbe zuerst in die grüne Modifikation übergeführt.) Der Vorgang erfolgt so, daß man Alaun in einer 4—5% igen Kieselflußsäure löst (auf etwa 1 g Alaun 10 ccm Säure), die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol von 70—74% versetzt und kühlt, dann filtriert und mit obigem verdünnten Alkohol wäscht. Das Ammon bestimmt man auf gewöhnliche Weise durch Destillieren mit NaOH, Auffangen in HCl von bekannter Normalität und Zurücktitrieren der Säure<sup>6)</sup> oder colorimetrisch mit Nesslerischem Reagens.

Andererseits wird die Schwerlöslichkeit des Alauns in Alkohol zur Bestimmung von K von M. de la Paulle<sup>7)</sup> vorgeschlagen, dabei ist die Lösung in Eis zu kühlen; das Verhältnis von Wasser:Alkohol soll etwa 35:15 betragen. Zur qualitativen Erkennung von Tonerde wird der Cs-Alaun schon seit langem verwendet, umgekehrt auch zur Bestimmung des Cs.<sup>8)</sup>

Die Löslichkeit der Salze in 100 Teilen  $H_2O$ : K-Alaun 13,5, Rb-Alaun 2,07, Cs-Alaun 0,619, verhalten sich also wie 22:4:1.

F. Štolba<sup>9)</sup> fällt aus Salpeter-Mutterlaugen das Rb-Salz mit dem K-Salz aus salzsaurer Lösung als Platinchlorid und zersetzt dann mit Kieselflußsäure, wobei das Rb weniger angegriffen wird. Die kieselflußsauren Salze werden dann mit  $H_2SO_4$  zersetzt und diese Sulfate durch Fraktionierung getrennt.

<sup>1)</sup> Ch. de Marignac, Ann. chim. phys. [5] 8, 430 (1876).

<sup>2)</sup> R. Dubrisay, Ann. chim. phys., 9. Ser., 17, 222 (1922).

<sup>3)</sup> Terada Proc. Math. phys. Soc. Tokyo 7, 290 (1914).

<sup>4)</sup> J. M. Kolthoff, Z. anorg. u. allg. Chem. 112, 182 (1924).

<sup>5)</sup> F. Štolba, Journ. prakt. Chem. 96, 43 (1865).

<sup>6)</sup> F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. 1905, II, 416.

<sup>7)</sup> M. de la Paulle, C. R. 176, 105 (1923).

<sup>8)</sup> J. Redtenbacher, Journ. prakt. Chem. 94, 443 (1865); Anz. Akad. Wiss. Wien 2, 39 (1865).

<sup>9)</sup> F. Štolba, Journ. prakt. Chem. 99, 49 (1867).

## Physikalisch-chemische Eigenschaften.

### Wachstum.

Die Ausbildung der Kristalle in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Beschaffenheit der Lösung, d. i. also von den Lösungsgenossen, war bei Alaun wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen. Schon lange war es bekannt, daß Alaun aus alkalischen Lösungen in Würfeln kristallisiert, so erhielt Sieffert<sup>1)</sup> 1792 solche Würfel durch Kochen der Alaunlösung mit Kalk. Der römische Alaun, der bei Tolfa durch Glühen und nachheriges Auslaugen des Alaunsteins gewonnen wird, kristallisiert in Würfeln, so daß er früher für eine andere Alaungattung gehalten wurde.

J. H. Hassenfratz<sup>2)</sup> sprach die Vermutung aus, daß bei der Ausbildung des Würfels das Verhältnis von Basis zur Säure eine Rolle spielt; H. Persoz<sup>3)</sup> schloß auf eine Al-reichere Zusammensetzung, da durch Zusatz von Pottasche erhaltene Würfel eine Lösung gaben, die nach Ansäuerung mit  $H_2SO_4$  Oktaeder lieferte. H. Löwel<sup>4)</sup> stellte aber fest, daß der Schwefelsäure- und Wassergehalt derselbe ist, wie bei den oktaedrischen Kristallen, wie dies auch aus der Analyse von L. N. Vauquelin (s. S. 435, Anal. 3) hervorgeht. H. Persoz<sup>5)</sup> erhielt Würfel auch durch Zusatz von  $CaCO_3$ . Ähnliche Beobachtungen machten auch E. Jannettaz<sup>6)</sup> bei einem Überschuß von  $Al(OH)_3$ , A. Polis<sup>7)</sup> erhielt die besten Würfel, wenn er Soda so lange zusetzte, bis ein bleibender Niederschlag entstand und dann die Hälfte der Anfangslösung zusetzte. Fr. Grünling<sup>8)</sup> bei Zusatz von  $Na_2CO_3$ , K. v. Hauer<sup>9)</sup> aus  $NH_3$ -haltiger, H. Kopp<sup>10)</sup> aus KOH-haltiger Lösung. N. P. Campbell<sup>11)</sup> beobachtete die Entwicklung von Würfeln bei Anwesenheit von Portlandzement. Lecocq de Boisbaudran<sup>12)</sup> stellt sich vor, daß eine Lösung, aus würfeligen Kristallen hergestellt, eine größere Konzentration besitzt als eine solche aus Oktaedern, aus dem Vergleiche der Grenzkurve zwischen festem und gelöstem Zustande ergibt sich dann ein Bereich, in dem die Dickenzunahme des Würfels eine geringere ist, als die des Oktaeders.

Reine Rhombendodekaeder will A. Stiasny<sup>13)</sup> aus sehr schwacher(?), mit Pottasche versetzter Lösung nach langem Stehen erhalten haben. Andererseits entwickeln sich die hemiedrischen Flächen (210) meist nur aus saurer Lösung, so von R. Weber<sup>14)</sup> und H. Bauhans,<sup>15)</sup> letzterer durch Fortwachsen einer Alaunkugel in HCl beobachtet.

<sup>1)</sup> Sieffert, vgl. H. Kopp, *Gesch. d. Chem.* IV, 64.

<sup>2)</sup> J. H. Hassenfratz, *Gehlens Journ. d. Chem.* 4, 324 (1805).

<sup>3)</sup> H. Persoz, *Ann. chim. phys.* [3] 25, 273 (1849).

<sup>4)</sup> H. Löwel, *C. R.* 36, 599 (1853).

<sup>5)</sup> H. Persoz, *Chim. Mol.* 386.

<sup>6)</sup> E. Jannettaz, *Bull. soc. chim.* [2] 13, 3 (1870).

<sup>7)</sup> A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 13, 360 (1880).

<sup>8)</sup> Fr. Grünling, *Groth Chem. Kryst.* II, 565.

<sup>9)</sup> K. v. Hauer, *Sitzber. Wiener Ak.* 40, 596 (1860); *Journ. prakt. Chem.* 94, 241 (1865).

<sup>10)</sup> H. Kopp, *Jahresberichte d. Chem.* 1860, 133.

<sup>11)</sup> N. P. Campbell, *Journ. chem. soc. London* 107, 475 (1915).

<sup>12)</sup> Lecocq de Boisbaudran, *C. R.* 88, 629 (1879).

<sup>13)</sup> A. Stiasny, *Dinglers polyt. Journ.* 202, 191 (1871).

<sup>14)</sup> R. Weber, *Pogg. Ann.* 109, 379 (1860).

<sup>15)</sup> H. Bauhans, *Dissert. Greifswald, Verh. naturhist. Ver. Heidelberg, N. F.*, 1913, 336.

Umfassender wurde die Abhängigkeit der Kristalltracht von F. Beudant<sup>1)</sup> untersucht. Eine reine Alaunlösung gab (111) (110), mit PbSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder Na-Phosphat, Al-Sulfat oder Borax Cubooktaeder, mit HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wenn der Niederschlag länger in der Lösung blieb, dann mit unlöslichen Carbonaten anfangs (111), später Cubooktaeder, erst nach der dritten Kristallisation und bei größerem Carbonatzusatz und nach dem Filtrieren reine Würfel. Aus HCl die Kombination (111) (100) π (201); letzteres gleich, wenn das ursprüngliche Material (111) (100) zeigte; erst nach der zweiten oder dritten Kristallisation bei (111) (110).

E. Jannettaz<sup>2)</sup> erhielt aus Lösungen mit einem Überschuß von Al(OH)<sub>3</sub> Würfel, Kombination desselben mit Oktaeder und Ikositetraeder (112) aus einer Lösung mit 10% KCl, mit diesem und dem Dodekaeder aus einer solchen mit NH<sub>4</sub>Cl, das Pentagondodekaeder (201) in Kombination mit Würfel und Oktaeder aus einer 20%igen KCl-Lösung, aus HCl und AlCl<sub>3</sub>; mit (111) allein aus HJ-Lösung, mit (110) aus konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Z. Weyberg<sup>3)</sup> kommt zu folgenden Resultaten: 6 g HCl auf 100 g H<sub>2</sub>O bewirkt das Auftreten von (112) und (201), mit steigendem HCl-Gehalt wird (201) breiter, bei 25 g HCl verschwindet das anfangs vorhandene (110) gänzlich. Ein Regenerationspolyeder zeigt von 9,42 g HCl an (111) (100) (112) (221); (201) erscheint erst von 14 g HCl ab. HNO<sub>3</sub> bewirkt bei einer Mindestkonzentration von 35 g HNO<sub>3</sub> ein Verschwinden der (110)-Flächen.

P. Zemjatschensky<sup>4)</sup> untersuchte den Einfluß eines Boraxzusatzes. Setzt man zu 300 g einer konzentrierten Alaunlösung 5 g Borax, so bilden sich anfangs nur Oktaeder aus, nach 14 Tagen in Kombination mit dem Würfel, nach weiteren 14 Tagen nur der letztere, nach weiteren 11 Tagen bildet sich ein Niederschlag der Zusammensetzung 3,50 K<sub>2</sub>O, 42,36 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,12 SO<sub>3</sub>, 32,03 H<sub>2</sub>O. Der Moment des Zerfalls wird durch einen scharfen Knick in der Verdampfungskurve gekennzeichnet. Bei einem Verhältnis von Borax:Alaun von 1:3,5 muß die Lösung stark eingengt werden, bis sich Kristalle ausscheiden, die Reihenfolge der Formen ist eine ähnliche. Mischungen von Tonerde und Chromalaun bilden bei Zusatz von Borax keine isomorphen Mischkristalle; wenn der Moment des Ausscheidens der Würfel beginnt, wird die Lösung grün; mit dem kubischen Alaun scheidet sich Borsäure aus, der Rest erstarrt glasig. Bei Erwärmung der Lösung, die Würfel ausgeschieden hatte, muß sie vielfach eingengt werden, dann scheiden sich Skelette aus. Ein Zusatz von Al(OH)<sub>3</sub> bewirkt bei einem Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SO<sub>3</sub> = 1:3,7 in der Mutterlauge das Auskristallisieren von Cubooktaedern, bei 1:3 Würfel. Kupfer löst sich in gesättigter Alaunlösung auf; die Reihenfolge der Trachtformen ist dieselbe; bei der Bildung von Würfeln enthält die Mutterlauge 6,01 CuO:10,67 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, von der SO<sub>3</sub> bleibt für Alaun 1,97, in der Lösung ist ein basisches Salz mit einem Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2SO<sub>3</sub> vorhanden. Ähnlich wirken andere Metalle und von Säuren zersetzliche Silikate, wie Natrolith, Serpentin usw. Kupfervitriol selbst hat keinen Einfluß; KJ wirkt wie Borax, die Reaktion ist durch

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2KJ + H_2O = 2K_2SO_4 + Al_2S_2O_9 + 2HJ$$

ausgedrückt.

<sup>1)</sup> F. Beudant, Ann. min. [3] 39, 251 (1818).

<sup>2)</sup> E. Jannettaz, Bull. soc. chim. [II] 13, 3 (1870).

<sup>3)</sup> Z. Weyberg, Kosmos 35, 487 (1910). Ref. Z. Kryst. 54, 71 (1914).

<sup>4)</sup> P. Zemjatschensky, Mém. acad. St. Petersburg [8] 24, 8, 1—36 (1909); Z. Kryst. 51, 280 (1912).

Derselbe Autor<sup>1)</sup> untersuchte auch den Einfluß von HCl auf die Bildung der Alaunkristalle. Bei geringem Zusatz ergab sich keine Änderung in der Tracht, aus einer 10%igen HCl-Lösung, die mit Alaun gesättigt wurde, scheiden sich Kristalle ohne (201) ab, aus der Lösung, die von diesen abgegossen wurde, solche, die nur selten oder wenige Flächen dieser Form aufwiesen. 20 g Alaun in 20 ccm H<sub>2</sub>O + 10 ccm HCl von der Dichte 1,19 gelöst, gaben nur sporadische und nicht vollzählige Pentagondodekaeder.

Wurden aber in gleichen Teilen von H<sub>2</sub>O und HCl (je 20 ccm) bei 35—40° 20 g Alaun gelöst, so schieden sich nach 9—17 Tagen Kristalle mit vollflächigem  $\pi$ (201) aus, bei mehr HCl sinkt die Anzahl der (201)-Flächen wieder, während (100) an Ausdehnung gewinnt; bei 2HCl:1H<sub>2</sub>O (Volumverh.) bilden sich Kristalle mit (111)(100). Eine Lösung von Alaun in rauchender HCl, die noch Kristalle mit (201)-Flächen bildet, hat die Zusammensetzung: 3,02 K<sub>2</sub>O, 4,29 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,91 SO<sub>3</sub>, 11,80 HCl, 69,98 H<sub>2</sub>O. Wurde die aus konzentrierter HCl erhaltene Verbindung 3K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>12</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 8KCl + Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in einer gesättigten Alaunlösung (Lösungsmittel 2HCl + 1H<sub>2</sub>O) wieder gelöst, so bildeten sich Alaunkristalle, von denen nur 15—30% ein paar Flächen von (201) besaßen, später bildete sich wieder das obige Salz.

Das Auftreten bzw. Verschwinden der Flächen von (110) und (100) wird bei verschiedenem Grade der Übersättigung in normaler und in einer mit 9,3% HCl versetzten Lösung von A. Schubnikow<sup>2)</sup> verfolgt. Zusatz von HCl läßt jene Flächen (110) an einem auf (111) aufliegendem Kristalle, die auf dem Boden senkrecht stehen oder mit ihm einen spitzen Winkel bilden (also an der unteren Hälfte) verschwinden. Im allgemeinen werden die Kristalle um so flächenreicher, je geringer die Übersättigung ist; ein Resultat, zu dem in letzter Zeit auch O. Mügge<sup>3)</sup> bei anderen Mineralien kam. Bei rascherem Wachstum nimmt die Homogenität ab, die äußere Symmetrie zu, bei langsamerem die äußere ab; die Kristalle nehmen mit Abnahme der Übersättigung an Oberfläche im Verhältnis zum Volumen zu. Genaue Daten siehe Original.

H. Marbach<sup>4)</sup> hat aber  $\pi$ (201) auch an regenerierten Bruchflächen beobachtet. Die Untersuchung derartiger Ausheilungen an solchen, wie an künstlich angeschliffenen, teils kristallographisch möglichen, teils willkürlichen Formen fand dann immer mehr Beachtung und führte schließlich zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit für verschiedene kristallographische Vektoren, richtiger deren gegenseitigen Verhältnissen.

So hat K. v. Hauer<sup>5)</sup> beobachtet, daß eine Bruchfläche sich rascher ausheilt, als eine kristallographisch mögliche, angeschnittene Fläche, die aber auch nur als sogenannte Scheinfläche fortwächst. Es bildet sich zunächst die Kombination (100)(111)(110), zuerst verschwindet dann (110) später (100). Auch in alkalischer Lösung wachsen geschnittene Würfel zu Oktaedern aus. Nach der ersten Arbeit K. v. Hauers sollte dann der Würfel sich nicht nur an den angeschliffenen Stellen, sondern auch an den durch die Symmetrie bedingten Stellen des Kristalles ausbilden. K. v. Hauer bediente sich zur

<sup>1)</sup> P. Zemjatschensky, Mém. acad. St. Petersbourg **30**, 3, 1—19 (1909). Ref. Z. Kryst. **52**, 604 (1913).

<sup>2)</sup> A. Schubnikow, Z. Kryst. **53**, 433; **54**, 261 (1914).

<sup>3)</sup> O. Mügge, ebenda **62**, 415 (1925).

<sup>4)</sup> Nach Mitteil. von J. B. Biot, C. R. **43**, 705 (1856).

<sup>5)</sup> K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **39**, 619 (1860); **40**, 539 (1860).

besseren Erkennung des Fortwachsens isomorpher Mischungen mit gefärbten Alaunen (Cr, Fe). Das Fortwachsen angeschnittener kristallographisch möglicher Flächen, wie (112) (221), hatte übrigens schon R. Wackernagel<sup>1)</sup> beobachtet. W. Haidinger<sup>2)</sup> führt das Entstehen der Würfelfläche an angeschnittenen Kristallen darauf zurück, daß das Wachstum senkrecht darauf ja  $\sqrt{3}$  mal so stark sein muß, als auf (111), wenn der Kristall sich komplettieren soll. Er beobachtete aber auch, daß ein nach (001) geschnittener Kristall so fortwuchs, daß der Mittelpunkt desselben mit dem Mittelpunkte der angeschnittenen Fläche übereinstimmte.

L. Frankenheim<sup>3)</sup> führt das Entstehen dieser Flächen nicht auf das Anfeilen derselben zurück; er erhielt sie auch beim Fortwachsen unverletzter Kristalle von KCr-Alaun in KFe-Alaunlösung, wobei sich ersterer z. T. löste.

Eine klassische Arbeit über Regeneration der Kristalle, die hauptsächlich Versuche an Alaun betrifft, ist das große Werk von A. Rauber (Dorpat 1897),<sup>4)</sup> in dem photographisch die verschiedenen Versuche zur Anschauung gebracht sind. Es sei darum auf das Werk bezüglich der genaueren Angaben verwiesen. In demselben waren auch schon Versuche an geschliffenen Kugeln ausgeführt, wie sie später von D. K. Artemjew, E. v. Fedorow, K. Spangenberg u. a. wiederholt wurden und er erhielt so wie diese dann auch Flächen, die an normal wachsenden Kristallen gleichzeitig nicht oder selten auftraten. In Bewegung waren die Erscheinungen ganz analog.

Die Bildung von (112) und (221) an verletzten (abgerundeten) Kristallteilen beobachteten auch L. Wulff<sup>5)</sup> und P. Gaubert.<sup>6)</sup> Letzterer erhielt aus bewegter, stark konzentrierter Lösung Zwillinge nach (111), die er sich durch Vereinigung zweier lose gebildeter Kristalle entstanden denkt. Ch. Maurin<sup>7)</sup> fand, daß nicht nur angeschnittene, sondern auch zurückgebliebene Kristallteile rascher wachsen, als in derselben Lösung entstandene Flächen.

J. Bosscha<sup>8)</sup> beobachtete Umänderung der kristallographischen Begrenzung von Mutterlaugeneinschlüssen in Alaunkristallen bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen. Nach H. Przibram<sup>9)</sup> heilen Alaunkristalle in KCr-Alaunlösung auch bei Ausschluß von Verdampfung und bei konstanter Temperatur aus und nehmen dabei sogar an Gewicht ab. (Dies erklärt sich wohl aus dem von L. Frankenheim beschriebenen Vorgang, s. o.)

Nach F. Klocke<sup>10)</sup> entwickeln angeätzte Kristalle am oberen Ende (100), (111), (*hhl*) bisweilen auch (201), am unteren nicht. Im Verhältnis zur Lösungsmenge große Kristalle nahmen am oberen Teil ab und wuchsen am unteren zu. Das Fortwachsen in Lösungen isomorpher Substanzen siehe ebenda, S. 569.

D. K. Artemjew<sup>11)</sup> untersuchte das Wachsen von Alaunkugeln teils in

<sup>1)</sup> R. Wackernagel, Kastners Arch. f. Naturkde. **5**, 294 (1825).

<sup>2)</sup> W. Haidinger, Ost. Bl. f. Liter. 1847, 175; N. JB. Min. etc. 1848, 207.

<sup>3)</sup> L. Frankenheim, Pogg. Ann. **113**, 488 1861.

<sup>4)</sup> A. Rauber, Ref. Z. Kryst. **29**, 409 (1898).

<sup>5)</sup> L. Wulff, Z. Kryst. **4**, 126 (1880).

<sup>6)</sup> P. Gaubert, Bull. soc. min. **18**, 141 (1895); **19**, 433 (1896).

<sup>7)</sup> Ch. Maurin, Journ. Phys. **9**, 206 (1900).

<sup>8)</sup> J. Bosscha, Ann. ecol. polyt. Delft **1**, 169 (1885). Ref. Z. Kryst. **13**, 55 (1888).

<sup>9)</sup> H. Przibram, Z. Kryst. **39**, 578 (1904).

<sup>10)</sup> F. Klocke, ebenda **2**, 293 (1878).

<sup>11)</sup> D. K. Artemjew, Z. Kryst. **48**, 423 (1911); Ann. d. l'Inst. min. St. Petersburg **1**, 83—84 u. 165. Ref. Z. Kryst. **54**, 111 u. 170 (1915).

eigener, teils in Lösung von KCr-Alaun; es bilden sich Flächen von (321), (221), (112), (201), (110), (100), (111); beim Lösen der Kugel verschwinden die Hauptflächen und es bilden sich Flächen der Zone [(111)(102)]. Siehe auch H. Bauhans.

E. v. Fedorow<sup>1)</sup> ließ ineinanderpassende Kugeln und Hohlkugeln so weiterwachsen, daß die Lösung den Hohlraum ausfüllte; die konvexe Fläche gab scharfe, die konkave matte Reflexe; waren Kugel und Hohlkugel aus ihrer kristallographischen Orientierung verdreht, so waren die Reflexe mehrfach.

Quantitative Untersuchungen über das Wachsen verschiedener Flächen machte A. Loir;<sup>2)</sup> nach ihm zeigt ein kubischer Alaun in neutraler Lösung 5 mal so starkes Wachstum der Würfelflächen als (111), analog wächst (111) in alkalischer Lösung rascher in der Dicke. Das Wachstum ist abhängig von der Größe des eingehängten Objektes, von Zeit und von äußeren Umständen.

Z. Weyberg<sup>3)</sup> fand bei einem KAl-Alaunkristall, den er in  $\text{NH}_4\text{Fe}$ -Alaunlösung weiterwachsen ließ, das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten  $V_{100}:V_{110} = 1:2$ ,  $V_{100}:V_{111} = 1:4,47 = 1:3,36$ . Ist  $\Sigma$  der Flächeninhalt des Elementarparallelogramms der Netzebene, so ist  $\Sigma_{100}:\Sigma_{110} = 1:\sqrt{2}$ ,  $\Sigma_{111}:\Sigma_{100} = 1:1,14$ .

K. Spangenberg<sup>4)</sup> ging, wie D. K. Artemjew, von geschliffenen Kugeln aus, die er bei starker Bewegung der Flüssigkeit wachsen ließ. Bei  $29^\circ$  ist das Verhältnis der Dickenzunahme  $V$  für:

	(111)	(110)	(100)	(221)	(112)	(201)
	1	4,8	5,3	9,5	11,1	26,7
bei $19^\circ$	1	6,3	4,1	9,0	15,6	26,5

Die Wachstumsgeschwindigkeit variiert bei verschiedenen Versuchen sehr stark. Die Reihenfolge, in der die Flächen nacheinander verschwinden, ist nicht einfach die Umkehrung obiger Reihe, so verschwindet bei  $29^\circ$  (110) vor (100), weil die für erstere nötige Schicht eine viel kleinere ist; (221) verschwindet vor (112). In Konkavkugeln<sup>5)</sup> treten beim langsamen Wachsen Subindividuen mit der gleichen Kombination auf, die Reihenfolge des Verschwindens ist dann: (201), (221), (110), (112), (100), (111).

J. P. Valetton<sup>6)</sup> bestimmte die Geschwindigkeit des Dickenwachstums der Flächen zu:

(111)	(110)	(100)	(221)	(112)	(201)
1	3,5	7	9	13	> 13

In (110) treten Netzebenen auf, die das ganze Molekül enthalten, weshalb diese Fläche langsamer wächst, in (100) solche, in denen K und Al einerseits,  $(\text{SO}_4)$  andererseits auftritt. (111) wächst noch langsamer, weil die Verzerrung des Tetraeders zwischen  $\text{Al}'''$  und  $\text{K}'$  bemerkbar wird. Senkrecht zu (111) ist die Atomfolge  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{SO}_3-\text{K}-\text{SO}_3-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  usw.

<sup>1)</sup> E. v. Fedorow, Z. Kryst. **48**, 420 (1911); **54**, 112 (1914).

<sup>2)</sup> A. Loir, C. R. **92**, 1166 (1881).

<sup>3)</sup> Z. Weyberg, Z. Kryst. **34**, 531 (1901).

<sup>4)</sup> K. Spangenberg, Z. Kryst. **61**, 189–225 (1924).

<sup>5)</sup> Derselbe, ZB. Min. etc. 1925, 338.

<sup>6)</sup> J. P. Valetton, Vortrag i. d. Vers. d. Dtsch. Min.-Ges., Leipzig 1921. Ref. Z. Kryst. **56**, 434 (1921).

Z. Weyberg<sup>1)</sup> kommt bei seinen Versuchen zu folgenden Ergebnissen: Ein Kristall wächst meist mit jener Fläche am Boden an, die am langsamsten wächst. Das Auftreten der Abstumpfungen (110) und (100) ist von folgenden Bedingungen abhängig: 1. Entfernung der Kristalle voneinander, 2. deren Zahl, 3. deren Größe, 4. Orientierung gegen die Konzentrationsströmungen, 5. Grad der Übersättigung, 6. Dicke der Lösungsschicht. Wachstumsbehindernde Umstände, wie Nähe der Wand usw. gestatten breitere Abstumpfungen, ebenso, wenn der Kristall ganz von den Konzentrationsströmungen umspült wird; die Wirkung der Größe der Kristalle zeigt ein gewisses Optimum; Einschlüsse ordnen sich vorzugsweise in der Richtung des stärkeren Dickenwachstums. Die Geschwindigkeit des Wachstums nimmt zu mit der Erniedrigung der Übersättigung.

L. Wulff<sup>2)</sup> führt die Beobachtung von Lecocq de Boisbaudran über verschiedene Beschaffenheit eines Teiles der Oktaederflächen (vgl. S. 405) auf die Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Reaktion des Alkali zurück. Die tetraedrische Ausbildung führte Kurnakow<sup>3)</sup> auf verschieden starkes Wachstum an den unteren und oberen Partien des Kristalles zurück (siehe F. Klocke, S. 441); sie kann künstlich variiert werden. Durch geeignetes Umlegen kann ein Verhältnis der größeren zur kleineren Oktaederfläche bei KAl-Alaun wie 1,175, bei NH<sub>4</sub>Fe-Alaun wie 1,187, bei KCr-Alaun wie 1:2,10 erzielt werden.

A. Rota<sup>4)</sup> stellt die Regel auf, daß jene Form sich bilde, auf der der kleinste Randwinkel der gesättigten Lösung gebildet werde. Aus welchen Kristallen die Lösung gebildet wurde, ist dabei gleichgültig. Für oktaedrischen Alaun ist dieser Winkel auf (111) 10° 16', auf (100) 15° 36'; für kubischen Alaun auf (111) 15° 36', auf (100) 10° 22'.

Nach A. Pockels<sup>5)</sup> breitet sich aber eine gesättigte Lösung von Alaun vollkommen glatt auf dem Kristalle aus.

Eingehende Versuche über Kristallisationsgeschwindigkeit mit Hilfe von Leitfähigkeitsbestimmungen hat R. Marc<sup>6)</sup> gemacht; doch muß diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen werden, da die Bedeutung der erhaltenen Konstanten nur aus dem ganzen Text entnommen werden kann. In späteren Arbeiten<sup>7)</sup> resümiert er die Ergebnisse, deren wichtigstes ist, daß der Kristallisationsvorgang ein relativ langsamer ist, von gewissen Fremdstoffen, wie Farbe usw., aufgehalten werden kann, woraus auf Adsorption und eine enge Beziehung derselben mit dem Habitus der Kristalle geschlossen wird.

N. P. Campbell<sup>8)</sup> maß die Kristallisationsgeschwindigkeit von K-Alaun. Nach ihm nehmen kleine Kristalle genau so rasch an Dicke zu als große; das Wachstum ist proportional der Fläche, die mit der Flüssigkeit in Berührung steht. Ist  $m$  die Masse des Kristalles,  $t$  die Zeit, so ist nach dem Verfasser  $m^{1/3} = kt$ , nach Richards und Archibald<sup>9)</sup> ist  $dm/dt = km^{2/3}$ .

<sup>1)</sup> Z. Weyberg, Z. Kryst. **36**, 40—61 (1902).

<sup>2)</sup> L. Wulff, ebenda **5**, 81 (1881).

<sup>3)</sup> Kurnakow, Verh. d. kaiserl. russ. min. Ges. Sitz.-Prot. Nr. 310.

<sup>4)</sup> A. Rota, R. Acc. d. Linc. [V] **7**, II, 128 (1898). Ref. Z. Kryst. **32**, 507 (1900).

<sup>5)</sup> A. Pockels, Naturwiss. Rundsch. **14**, 383 (1899).

<sup>6)</sup> R. Marc, Z. f. phys. Chem. **67**, 485—500 (1909).

<sup>7)</sup> Derselbe, ebenda **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910).

<sup>8)</sup> N. P. Campbell, Journ. chem. Soc. **107**, 475 (1915).

<sup>9)</sup> W. Richards u. E. H. Archibald, Am. Chem. Journ. **26**, 61 (1901).

Die Resultate sprechen jedoch gegen die obigen Behauptungen. Wenn nämlich zwei Kristalle mit dem Gewicht  $m_1$  und  $M_1$  nach der Zeit  $t$   $m_2$  und  $M_2$  wiegen, so sollte  $m_2^{1/3} - m_1^{1/3} / M_2^{1/3} - M_1^{1/3} = 1$  sein; dieser Quotient war aber immer  $> 1$ . Für das Wachstum selbst ist keine Konstante gegeben, sondern der Verfasser berechnet die Größe des einen aus der des anderen Kristalls.

H. A. Miers und F. Isaac<sup>1)</sup> unterscheiden zwei Stadien: 1. Bildung der großen, langsam wachsenden Kristalle und 2. die zahlreicher kleiner; letzteres nennen sie metastabiles, es ist von einer Verminderung des Brechungsexponenten begleitet. Die Kurve von Konzentration und Brechungsexponenten besitzt stets ein Maximum, beim Schütteln tritt stets erst bei Erreichung des Maximums eine Ausscheidung ein. Die Verbindungslinie der Maxima für verschiedene Temperaturen stellt die Grenzkurve des metastabilen Zustandes dar.

Lecocq de Boisbaudran<sup>2)</sup> schloß aus der Beobachtung, daß eine Fortwachsungskruste von  $\text{NH}_4\text{Al}$ - über  $\text{KCr}$ -Alaun sich von diesem ablöste, ohne daß der Kern angegriffen war, daß sowohl zum Wachsen, wie zum Lösen eine gewisse Trägheit des Kristalles vorhanden sei, mithin zwei Grenzen für die Wirkung der Flüssigkeit auf den Kristall existieren, zwischen denen weder Wachstum noch Auflösung stattfindet; diese Grenzen seien verschieden für verschiedene Flächen. Dem entgegenen F. Klocke<sup>3)</sup> und G. Wulff,<sup>4)</sup> die die Erscheinung auf Fehlen der Konzentrationsströmungen zurückführen.

Das Wachstum in treppen- und skelettartigen Formen beobachtete W. Knop aus alkalischer und aus saurer Lösung<sup>5)</sup> dann F. Klocke<sup>6)</sup> bei Bildung aus normaler Lösung.

Vicinale Flächen, namentlich Triakisoktaeder, wurden von vielen Beobachtern erwähnt. A. Scacchi<sup>7)</sup> betrachtet sie als Polyedrie, d. h. die Eigenschaft, daß eine bestimmte Fläche an einem Kristall verschiedene Lage haben kann.

Z. Weyberg<sup>8)</sup> fand, daß Vicinalflächen dann entstehen, wenn die Konzentrationsströmungen von verschiedenen Punkten der Kristalloberfläche ausgehen; dieselben bewirken auch das Auftreten von Rissen und Streifen auf den Flächen und zwar letztere bei starker Übersättigung parallel den Strömungen, senkrecht dazu bei schwacher. Genauer verfolgte die Erscheinung H. A. Miers.<sup>9)</sup> Während des Wachstums bilden sich bei schwacher Erwärmung am Tage bzw. Abkühlung in der Nacht ganz flache Triakisoktaeder oder Ikositetraeder, die sprunghaft abwechseln; die Neigung wechselt zwischen  $2'$  und  $30'$  gegen die (111)-Fläche; am unteren Ende oder an tiefer liegenden Kristallen ist sie gewöhnlich kleiner; um den Kristall herum treten Konzentrationsströmungen auf, die Lösung hat in der unmittelbaren Nachbarschaft des Kristalls einen um 0,0007 höheren Brechungsexponenten (1,34336 statt 1,34263), was einem Gehalt an

<sup>1)</sup> H. A. Miers u. F. Isaac, Proc. chem. soc. **22**, 9.

<sup>2)</sup> Lecocq de Boisbaudran, C. R. **80**, 888 (1875).

<sup>3)</sup> F. Klocke, N. JB. Min. etc. **81**, 886 (1879); Z. Kryst. **2**, 293 (1878).

<sup>4)</sup> G. Wulff, ebenda **34**, 466 (1901).

<sup>5)</sup> W. Knop, Molekulare Konst. u. Wachstum d. Krist. 1867; Journ. prakt. Chem. **40**, 90; **41**, 81 (1847).

<sup>6)</sup> F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1871, 375.

<sup>7)</sup> A. Scacchi, Rend. Accad. sci. Torino Mem. Ser. 2, **21**; Z. Dtsch. geol. Ges. 1862, 56.

<sup>8)</sup> Z. Weyberg, Z. Kryst. **36**, 40–61 (1902).

<sup>9)</sup> H. A. Miers, Phil. Transact. Lond. A. **202**, 459; Z. Kryst. **39**, 234 flg. (1904); 1. Mitt. Rep. Brit. Assoc. 1894, 654; Z. Kryst. **27**, 105 (1897).

9,3 in 100 g Lösung entspricht statt 8,5 bei Konzentration bei der gleichen Temperatur ( $14^{\circ}$ , Dichte der Lösung 1,0458); diese Vicinalflächen bilden sich auch in bewegter Lösung; im großen und ganzen sind die Abweichungen bei rascherer Temperaturabnahme größer, aber nicht mit großer Regelmäßigkeit. H. A. Miers erklärt das Auftreten der Vicinalflächen so, daß der Schauer von Molekeln, der auf eine Kristalloberfläche niedergeht, nicht sehr dicht ist, da aus der Beobachtung hervorgeht, daß die Molekeln im Alaun etwa  $17\frac{2}{3}$  mal dichter liegen, als in der benachbarten Lösung. Die Dichte in der (100)-Fläche ist etwa 5,385 mal größer als etwa in der Ebene (025).

Den Beweis für die Existenz einer Kristallisationskraft versuchen G. F. Becker und A. L. Day<sup>1)</sup> zu bringen, indem sie die Dicke einer zwischen dem Boden des Kristallisationsgefäßes und der Unterseite eines belasteten Kristalles entstandenen neuen Schicht maßen. Ein solcher Kristall von 8,324 mm Dicke wuchs in 98 Stunden um 0,131 mm. Ein belasteter Kristall soll eine größere Löslichkeit besitzen als ein unbelasteter bzw. minder belasteter, so daß, wenn beide nebeneinander in der gleichen Lösung sich befinden, nur der unbelastete wächst, wie W. Bruhns und W. Mecklenburg<sup>2)</sup> fanden. Eine Bildung von Alaunkristallen zwischen einer Tonplatte und einem Becherglas erklären sie durch die Wirkung von Diffusion. An anderer Stelle<sup>3)</sup> wiesen sie aus den Beobachtungen von G. F. Becker und A. L. Day nach, daß ein Maximum des Wachstums vorhanden sei. St. Taber<sup>4)</sup> wiederholte die Versuche von G. F. Becker und A. L. Day und fand dieselben richtig. Ein Kristall von Alaun unter Pressung wird bei Anwesenheit eines ungepreßten gelöst; die Hebung, die direkt nachgewiesen wurde und auf der Ausscheidung innerhalb des Diffusionsraumes zwischen Kristall und Boden beruht, hört sofort auf, sobald spontane Kristallbildung außerhalb beginnt. Die übrigen Versuche, die eine namhafte Kraft bis zur Zersprengung von Gefäßen nachwiesen, wurden mit Kupfervitriol gemacht. Analoge Beobachtungen rühren auch von E. Tatumhong<sup>5)</sup> her.

Die Entstehung und Ausbildung dieser Wachstumsgrübchen an der Anwachfläche behandelt H. Himmel.<sup>6)</sup> Über rhythmische Kristallisation von K-Alaun, ähnlich K. Hrymakowski.<sup>7)</sup>

Die Kristallisation von Alaun aus übersättigten Tropfen beobachtete J. Chevalier.<sup>8)</sup> Er nimmt mehrere Stadien an: den metastabilen und den labilen Zustand. Seine Versuche wurden mit Lösungen von  $19\frac{3}{4}\%$  und  $18\%$  bei gewärmtem Objektträger gemacht. Der metastabile Zustand beginnt bei ersterer Konzentration bei  $40^{\circ}$ , bei letzterer bei  $37^{\circ}$ ; der labile bei  $25$  bis  $28^{\circ}$  bzw.  $21$  bis  $24^{\circ}$ . Bei sehr kleinen Tropfen erhielt er durch Ausschleiden eine amorphe Masse. Beim Abkühlen oder Verdampfen scheiden sich aus dem metastabilen Zustand Oktaeder nur dann aus, wenn solche in den Tropfen eingeführt wurden; aus dem labilen bilden sich zuerst doppel-

<sup>1)</sup> G. F. Becker u. A. L. Day, ZB. Min. etc. 1916, 337, 364; Proc. Wash. Acad. Sci. **7**, 283 (1905).

<sup>2)</sup> W. Bruhns u. W. Mecklenburg, Jber. niedersächs. geol. Ver. Hannover **6**, 92 (1913).

<sup>3)</sup> Dieselben, ZB. Min. etc. 1917, 125.

<sup>4)</sup> St. Taber, Am. Journ. Sci. **41**, 532 (1916).

<sup>5)</sup> E. Tatumhong, ebenda **43**, 289 (1918).

<sup>6)</sup> H. Himmel, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **54**, 88 (1926).

<sup>7)</sup> K. Hrymakowski, Z. Kryst. **64**, 156 (1926).

<sup>8)</sup> J. Chevalier, Min. Mag. **14**, 134 (1905).; **15**, 226 (1909).

brechende Sphärolithen, die einer wasserärmeren Verbindung angehören dürften. Entweder bilden diese allein das Ausscheidungsprodukt, oder es bildet sich aus dem Rest ein rechtwinkliges isotropes Netzwerk, das sich auch beim Einbringen eines Oktaeders in einen labilen Tropfen bildet; ebenso beim Berühren des Sphärolithen mit einem oktaedrischen Kristall. Hat sich in einem Tropfen auf einer Seite ein Sphärolith, auf der anderen ein Oktaeder gebildet, so wächst der letztere auf Kosten des ersteren; sobald das Oktaeder die Sphärolithen berührt, bildet sich das rektanguläre Netzwerk. An feuchter Luft werden die Sphärolithen isotrop.

W. Ostwald<sup>1)</sup> untersuchte die Impfwirkung von Alaun auf eine übersättigte Lösung. In einer Reibschale, die nach dem Verreiben von Alaun mit Wasser gewaschen und dann mit einem Tuch abgetrocknet worden war, findet noch Auskristallisierung statt. Durch Verreiben mit Milchzucker fand W. Ostwald, daß die Grenze der Wirkung um einige Potenzen tiefer liegen dürfte als bei  $\text{NaClO}_3$  (nämlich bei  $3,2 \cdot 10^{-10}$  g); verwittertes Salz wirkt ebenso wie frisches, ebenso auch ein isomorphes Salz ( $\text{NH}_4\text{Al}$  auf  $\text{KAl}$ -Alaun,  $\text{KCr}$  auf  $\text{NH}_4\text{Al}$ -Alaun). Hingegen wirkt ein auf eine Pt-Schlinge gebrachter Tropfen nicht, da sich ein wasserärmeres labiles Produkt gebildet hatte. In Milchzucker verriebener Alaun fängt bei  $70^\circ$  an, seine Wirkung abzuschwächen und verliert sie bei  $75^\circ$  ganz; auf einem Spatel hingegen erst zwischen  $93^\circ$  und  $100^\circ$ .

### Lösung.

In engem Zusammenhang mit den Wachstumserscheinungen stehen die der Lösung, die sich durch Entstehen von Ätzfiguren (Ätzgrübchen, Ätzhügel, Kristalldamast, Prärosionsflächen, Lösungskörper) kundgeben. Derartige Beobachtungen wurden bereits von D. Brewster<sup>2)</sup> gemacht, indem er die Lichtfigur, die von einer angeätzten Fläche reflektiert wurde, studierte. Er zeigte auch, daß diese Lichtfiguren abhängig sind vom Lösungsmittel und von der Dauer der Einwirkung.

Mit Wasser erhielt er einen dreistrahligem Stern, bei längerer Einwirkung kleine Reflexbilder in und neben den Strahlen; mit  $\text{HCl}$  einen sechsstrahligen Stern; mit Alkohol viel kürzere Strahlen als bei Wasser. In konzentrierte Lösung getaucht, durchlief das Bild alle Stadien bis zum einfachen Reflex zurück.

Vor D. Brewster hatte schon F. Daniel<sup>3)</sup> Ätzfiguren an unregelmäßig begrenzten Alaunstücken gefunden, die der Kombination (100)(111) und verschiedenen Formen dazwischenliegender Zonen entsprachen; Lösungskörper ist (111).

K. Haushofer<sup>4)</sup> erwähnt den Zusammenhang zwischen Lichtfiguren und Ätzgrübchen. Sehr eingehend befaßte sich mit diesen Erscheinungen F. Klocke,<sup>5)</sup> der sie auch auf verschiedene Alaune ausdehnte ( $\text{KAl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}$ ,  $\text{KCr}$ ,  $\text{KFe}$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}$ ). Mit Wasser erhielt er auf (111) flache Triakisoktaeder, auf (100) vierseitige Pyramiden (Ikositetraeder), die aber rascher wieder verschwanden als auf (111), auf

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **22**, 289 (1897).

<sup>2)</sup> D. Brewster, Edinburgh Transact. **14**, (1837); Phil. Mag. **5**, 20 (1853).

<sup>3)</sup> F. Daniel, Journ. Sci. R. Soc. London 1816, 24; Schweigg. Journ. Phys. **19**, 40 (1817).

<sup>4)</sup> K. Haushofer, Habil.-Schr., München 1865, 42.

<sup>5)</sup> F. Klocke, Z. Kryst. **2**, 126, 293, 552 (1879).

(110) nur Furchen. Die Figuren erscheinen ziemlich plötzlich, bei ruhiger Lage erreichen sie bald ein Maximum der Ausdehnung. Die Lage der entstandenen Flächen schwankt an einzelnen Kristallen, ist aber unabhängig von der Art des Lösens (Befeuchtung mit feuchtem Tuch oder einer nahezu konzentrierten Lösung eines Alauns). Mit Säuren erhält man auf (111) sechseitige, vertiefte Pyramiden, einer Kombination von Triakisoktaedern und Ikositetraedern entsprechend, und zwar nur bei mittlerer Verdünnung. Konzentrierte  $H_2SO_4$  macht die Fläche matt, verdünnte (1:1) wirkt wie Wasser, ebenso Essigsäure; mit verdünnter NaOH erhält man dreiseitige Pyramiden, die von einer großen Basis abgestumpft werden. In der eigenen konzentrierten Lösung wird zunächst die Basis der dreiseitigen Grübchen abgestumpft, in der Lösung eines isomorphen Alauns werden die Grübchen ohne Auffüllung überdeckt. Auf (100) des Kaliumalauns entstehen in Fe-Alaun Oktaederspitzen ohne (100); Erscheinungen einer Trägheit der Kristalloberfläche, wie sie Lecocq de Boisbaudran (siehe Seite 444) angibt, beobachtete F. Klocke nicht; Lösen und Wachsen tritt sofort ein. Ätzerscheinungen treten auch ein, wenn man ein Salz in die konzentrierte Lösung eines leichter löslichen, isomorphen bringt; nur bei KAl- und KCr-Alaun konnte er dies nicht beobachten; doch lösen sich kleine KCr-Alaunkristalle, wenn sie bei gleicher Temperatur mit KAl-Alaunlösung geschüttelt werden. Ist der Kristall in Ruhe, so erfolgt ein gewisser Austausch von Substanz, indem dünne Partien des Alauns der Lösung sich dabei bilden. Schütteln bewirkt keine Ausscheidung. Mit warm gesättigter Lösung des isomorphen Salzes tritt neben Fortwachsung auch Lösung ein, besonders stark z. B. bei  $NH_4Al$ - und  $NH_4Fe$ -Alaun, wo sofort nach Einbringen des Kristalles massenhafte Ausscheidung von Mischkristallen stattfindet. Enthält ein solcher die Komponenten ungefähr im Verhältnis ihrer Löslichkeit, so entstehen in der Lösung einer der Komponenten keine oder nur schlechte Ätzfiguren (ausgenommen bei KAl- und  $NH_4Fe$ -Alaun), wohl aber, wenn eine derselben im Kristall überwiegt. Kristalle, die in übersättigter Lösung des isomorphen Salzes fortwachsen, zeigen keine federartige Streifung, sondern unregelmäßig verteilte Dreiecke. Auf Würfelflächen bilden sich durch gesättigte Lösung der isomorphen Salze keine guten Ätzfiguren, sondern nur flache Gruben; beim Fortwachsen Oktaederspitzen. Die scheinbare Ungleichheit in der physikalischen Beschaffenheit gleichwertiger Flächen, die Lecocq de Boisbaudran (vgl. S. 405) erhalten hatte, erklären sich durch die verschiedene Lage.

Auf Grund der oben beschriebenen Ätzerscheinungen, die auf der Würfelfläche vierzählige Figuren hervorbringen, leugnet F. Klocke die Zugehörigkeit zur dyakisdodekaedrischen Klasse. Zu ähnlichen Resultaten wie F. Klocke waren auch H. Baumhauer<sup>1)</sup> und F. Exner<sup>2)</sup> gekommen. F. Klocke wendet sich auch gegen die Behauptung K. v. Hauer's,<sup>3)</sup> daß eine isomorphe Substanz in der Lösung der anderen, ohne vorher angeätzt zu werden, fortwächst und ein Kristall der leichter löslichen in der Lösung der schwerer löslichen Komponente wachsen kann, wenn die Lösung ein drittes, noch leichter lösliches Glied der Reihe enthalte.

L. Wulff<sup>4)</sup> zeigte, daß die asymmetrischen Lichtfiguren, die D. Brewster

<sup>1)</sup> H. Baumhauer, Pogg. Ann. 153, 76 (1874).

<sup>2)</sup> F. Exner, ebenda S. 57.

<sup>3)</sup> K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. 40, 539 (1860); 53 (II. Gruppe), 221 (1866).

<sup>4)</sup> L. Wulff, Z. Kryst. 5, 81 (1881).

auf (111) erhielt, mit der dyakisdodekaedrischen Klasse in Einklang stehen. Sechsstellige Figuren erhielt er nicht nur mit HCl, sondern auch mit Wasser, z. B. einen Wasserstrahl, ähnlich wie F. Exner.

In jüngster Zeit wurde die Methode der Beobachtung der Lichtreflexe wieder von H. Bauhans<sup>1)</sup> aufgegriffen. Er verfolgte die Entstehung der von D. Brewster beschriebenen Reflexzüge. Ihre Hauptentwicklung geht nach (111) und (110) als Primärknoten, in zweiter Linie nach (100). Mit fortschreitender Lösung entstehen an den Oktaederkanten krumme Lösungsflächen, deren Endform ein 48 flächner ist. Angeschliffene Flächen (201) zeigten rundliche Grübchen bei den als +, geleckte Oberfläche bei den als – bezeichneten Flächen. In stark saurer Lösung tritt die Zone (111)(100) gleichwertig mit der nach (110) auf. Kubischer Alaun gab als Endform einen Pyramidenwürfel. Kugeln von Alaun gaben beim Lösen einen Lösungskörper, dessen Reflexzüge ident mit den Gesamtreflexen auf den verschiedenen Flächen sind; an Stelle der Hauptknoten bilden sich Ecken; die Kanten zwischen denselben entsprechen den Hauptzonen; namentlich tritt die Zone (111)(111) usw. als Kante hervor. Im Anfang der Lösung ist ein Maximum der Lösungsgeschwindigkeit in den Hauptknoten, im weiteren Verlaufe ein Minimum in denselben vorhanden; die Richtungen größter Partikelattraktionen erscheinen als Ecken, die Ebenen der Maximalpartikelattraktion als Kanten. Daß auf den Hauptflächen zuerst Grübchen entstehen, erklärt H. Bauhans mit V. Goldschmidt so, daß die stärksten Orientierungskräfte auch die lösenden Partikel am stärksten anziehen.

Auf (110) erhielt H. Bauhans kahnförmige Vertiefungen oder längliche, vierseitige, unten abgestutzte Pyramiden.

Das Gesamtreflexbild von Cäsiumalaun zeigt deutliche pentagonal-dodekaedrische Symmetrie, (110) tritt an Bedeutung zurück, die Reflexzüge liegen in den Zonen  $p:e(111)(201)$ . Die Beobachtungen Lecocq de Boisbaudrans erklärt er ebenfalls durch die Lage gegen den Lösungsstrom.

Nach F. Müller<sup>2)</sup> sind Ätzfiguren in Gestalt und Häufigkeit von der Art des Züchtens der Kristalle abhängig, weil bei gleichen Versuchsbedingungen bei der Ätzung verschiedene Resultate erhalten wurden.

Z. Weyberg<sup>3)</sup> stellt fest, daß bei einer stärkeren Konzentration von HCl als 9,42% die Ätzfiguren geändert werden; die Ätzhügel sind dann von 6 Flächen begrenzt. Zu ähnlichen Resultaten wie H. Bauhans war auch H. A. Miers<sup>4)</sup> gekommen. Die Ätzfiguren sind von Triakisoktaedern begrenzt, unter den Prärosionsflächen treten auch Ikositetraeder auf.

Verwitterungsfiguren wurden zuerst von A. Pape<sup>5)</sup> studiert, doch bezogen sich die Untersuchungen, sowie die von E. Blasius<sup>6)</sup> auf Chromalaun (siehe dort). Chr. Gaudefroy<sup>7)</sup> erhielt solche von sechsstelligem Umriß analog den Ätzfiguren von L. Wulff (siehe oben).

<sup>1)</sup> H. Bauhans, Diss., Greifswald, Verh. d. naturhist. Ver. Heidelberg 1913, 319; J.B. Min. etc. 1914, I, 18.

<sup>2)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 165 (1924).

<sup>3)</sup> Z. Weyberg, Kosmos **35**, 487 (1910).

<sup>4)</sup> H. A. Miers, Z. Kryst. **39**, 234 (1904).

<sup>5)</sup> A. Pape, Pogg. Ann. **124**, 331 (1865); **125**, 517 (1865).

<sup>6)</sup> E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 224 (1885).

<sup>7)</sup> Chr. Gaudefroy, Bull. soc. min. **42**, 335 (1919).

**Dichtebestimmungen und Molekularvolumina** (siehe S. 407—409).

Außer diesen gibt R. Krickmeyer<sup>1)</sup> noch eine Zusammenstellung nach älteren Autoren:

Muschenbrock 1,714, P. A. Dufrénoy und Fr. Mohs 1,753, H. Schiff 1,722, H. Kopp 1,724, F. Štolba 1,7505, H. Buisine 1,757. Für natürlichen K-Alaun vom Vesuv gibt F. Zambonini<sup>2)</sup> 1,742 an. Die Angaben von J. Dewar beziehen sich anscheinend auf Ammonalaun, siehe dort. Die älteren Angaben von W. Spring<sup>3)</sup> waren:

0°	10°	20°	30°	40°
1,7546	1,7542	1,7538	1,7532	1,7526
50°	60°	70°	80°	90°
1,7521	1,7501	1,7474	1,7252	1,7067

siehe darüber S. 409.

Nach J. L. Andraee<sup>4)</sup> ist die Dichte bei:

13,1°	25,2°	41,95°	55,9°
1,7531	1,7525	1,7511	1,7503

**Optische Eigenschaften.**

Die optischen Eigenschaften sind ebenfalls schon zum größten Teil auf S. 410—417 einschließlich der optischen Anomalien angeführt; hier sei nur eine Zusammenstellung der Brechungsexponenten, soweit sie nicht schon in obengenannten Tabellen enthalten sind, für K-Alaun wiedergegeben:

*N* für Na-Licht.

Grailich <sup>5)</sup>	Kohlrausch <sup>6)</sup>	Stefan <sup>7)</sup>	Fock <sup>8)</sup>	Dufet <sup>9)</sup>
1,4549	1,4561	1,45601	1,4557	1,45622
Mühlheims <sup>10)</sup>	Borel <sup>11)</sup>	Miers <sup>12)</sup>		
1,45602	1,45626	1,4598 u. 1,4605		
Larsen <sup>13)</sup>	Schmidt			
a) 1,453 b) 1,455	1,4558			

<sup>1)</sup> R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 62 flg. (1896); siehe S. 407.

<sup>2)</sup> F. Zambonini, R. Acc. d. Linc. Napoli 1908, 156—159; Z. Kryst. **49**, 107 (1911).

<sup>3)</sup> W. Spring, Bull. Acad. Bruxelles [3] 1882, 331—358; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1254 (1882).

<sup>4)</sup> J. L. Andraee, Z. f. phys. Chem. **76**, 491 (1911).

<sup>5)</sup> J. Grailich, Kryst. opt. Untersuchungen, Preisschrift Wien-Olmütz 1858, 138.

<sup>6)</sup> F. Kohlrausch, Wied. Ann. **4**, 28 (1878).

<sup>7)</sup> J. Stefan, Sitzber. Wiener Ak. [II] **63**, 242 (1871).

<sup>8)</sup> A. Fock, Z. Kryst. **4**, 583 (1880).

<sup>9)</sup> H. Dufet, Bull. soc. min. **14**, 145 (1891).

<sup>10)</sup> A. Mühlheims, Z. Kryst. **14**, 223 (1888).

<sup>11)</sup> G. A. Borel, C. R. **120**, 1404 (1895); Arch. sci. phys. nat. Genève [3] **34**, 134, 230. Auf photographischem Wege gewonnen.

<sup>12)</sup> H. A. Miers, Z. Kryst. **39**, 252 (1904). Die erste Ziffer mittels Prismenmethode, die zweite mit Totalreflexion gewonnen.

<sup>13)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 95 (1921). a) Für Alaun von Silver Peak Distr. Nev. b) Von Volcano Lake, Imper. Valley, Calif.. Beide durch Immersionsmethode gewonnen.

## Dispersion.

	Grailich <sup>1)</sup>	Stefan <sup>2)</sup>	Mühl- heims <sup>3)</sup>	$\frac{\lambda = \mu}{:1000}$	Borel <sup>4)</sup>	$\Theta$ in °	Dufet <sup>5)</sup>
<i>A</i>	—	1,45057	—	361	1,47436	20	1,456217
<i>a</i>	—	—	1,45175	346	1,47691	21,5	1,456203
<i>B</i>	1,4511	1,45262	1,45276	340	1,47814	23,4	1,456173
<i>C</i>	1,4524	1,45359	1,45371	325	1,48145		
<i>E</i>	1,4583	1,45892	1,45893	274	1,49675	Einfluß des Polierens:	
<i>b<sub>1</sub></i>	—	—	—	257	1,50514	engl. Rot . .	1,45620
<i>b<sub>2</sub></i>	—	—	1,45955	231	1,52209	Tripl . . . .	1,45622
<i>F</i>	1,4606	1,46140	1,46140	226	1,52615	auf Glas . .	1,456273 bis
<i>G</i>	1,4650	1,46563	—	219	1,53280		1,456289
<i>H</i>	—	1,46907	—	214	1,53825	unter Druck	1,456324 bis
<i>v</i>	1,4717	—	—	—	—		1,456342
<i>dN/dΘ</i>	—	-0,0000134	—	—	—		

Die **Dielektrizitätskonstante** (DC) ist nach H. Starke<sup>6)</sup> 6,67, nach P. Curie<sup>7)</sup> 6,40; daraus berechnet  $N_{\infty}^2 = 2,2$ . P. Curie bestimmte DC durch Kompensation mittels eines in der Achsenrichtung gezerrten Quarzkristalles. Die Leitfähigkeit ist stark abhängig von der Temperatur, bei getrockneter Substanz geringer, sie steht zwischen Glas und Baryt (Baryt < Alaun < Glas).

Nach W. Schmidt<sup>8)</sup> ist DC = 6,40—6,25, nach H. Joachim<sup>9)</sup> 3,87 für Kristalle, 2,976 für Pulver. Das letztere besaß die Dichte 1,42, unter Annahme der Proportion  $\frac{d_1}{d_2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$  wurde DC der Kristalle berechnet.

Die Bestimmungen von W. Schmidt erfolgten durch Vergleich zweier Kurven, deren eine bei Einschaltung eines Kristallblättchens, deren andere mit Aichflüssigkeit im Kondensator für die Veränderung der Kapazität des letzteren erhalten wurden. Der Schnittpunkt ergab DC.

H. Joffé<sup>10)</sup> fand bei einem K-Alaunkristall, der etwas NH<sub>4</sub> enthielt, eine starke Abnahme mit der Zeit; erst nach 20 Stunden liegt der Endwert zwischen denen für die reinen Substanzen; nur bei höheren Temperaturen konnte eine Verarmung an NH<sub>4</sub> nachgewiesen werden. Die übrigen Messungen über die Leitfähigkeit der Kristalle sind an Ammonalaun gemacht worden.

Die **magnetische Suszeptibilität**, bezogen auf eine Volumeinheit:  $K = \frac{J}{H}$ , wobei *J* die Intensität des Magnetismus, *H* die magnetische Feldstärke bedeutet, ist nach W. Voigt und S. Kinoshita<sup>11)</sup>  $-1,01 \cdot 10^{-7}$ , auf Volumeinheit bezogen, mittels Drehwage bestimmt. *K'* auf Masseneinheit bezogen =  $-5,79 \cdot 10^{-7}$ , K-Alaun ist also diamagnetisch.

<sup>1)</sup> J. Grailich, l. c.

<sup>2)</sup> J. Stefan, l. c.

<sup>3)</sup> A. Mühlheims, l. c.

<sup>4)</sup> G. A. Borel, l. c.

<sup>5)</sup> H. Dufet, l. c.

<sup>6)</sup> H. Starke, Ann. d. Phys. **60**, 641 (1896).

<sup>7)</sup> P. Curie, Ann. chim. phys. [6] **17**, 385 (1889).

<sup>8)</sup> W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 931 (1902).

<sup>9)</sup> H. Joachim, ebenda **60**, 570 (1919).

<sup>10)</sup> H. Joffé, Ann. d. Phys. [4] **72**, 496 (1923).

<sup>11)</sup> W. Voigt u. S. Kinoshita, ebenda **24**, 506 (1907); Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Gött. **123**, 144 (1907); Z. Kryst. **47**, 82 (1910).

**Tribolumineszenz** wurde an K-Alaun von A. Imhof,<sup>1)</sup> mit blauem Lichte, beobachtet.

Die **Härte** wird nach älteren Autoren als 2—3 angeführt; F. Pfaff<sup>2)</sup> gibt für die Würfelfläche nach seiner Skala 5,7, für die Oktaederfläche 7 an, was ungefähr der Würfelfläche des Steinsalzes entspricht.

F. Exner<sup>3)</sup> erhielt nach seiner Methode auf (111) Kurven mit 6 Maximis, deren Richtungen die Dreieckswinkel halbierten und 6 Minimis (den Seiten parallel); sie verhalten sich wie 3,6:3,2. G. Cesàro<sup>4)</sup> nimmt für die Härtekurven die Inversen der Gewichte, die nach F. Exners Methode die Härte angeben und erhält so ein Sechseck, dessen Seiten parallel den Spalttracen(?) liegen.

Nach A. Reis und L. Zimmermann<sup>5)</sup> wird K-Alaun von sulfanilsaurem Natron, Manganammonsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und Ammonmolybdat geritzt, ritzt seinerseits aber noch Chromalaun, Nickelsulfat und  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , obwohl es in der Reihenfolge vor diesem liegt; nach der Methode von Martens<sup>6)</sup> ist die Ritzhärte 5 (bezogen auf Talk = 1).

Die **Elastizitätskoeffizienten** wurden von W. Voigt<sup>7)</sup> an Stäbchen, die parallel den Würfebenen und Kanten ( $s_{11}$ ) und solchen, deren Länge und Dicke parallel (111), die Breite senkrecht auf (111) war, bestimmt.

Die Hauptmoduln sind:

$$s_{11} = 53,2 \cdot 10^{-10}, \quad s_{22} = -15,6 \cdot 10^{-10}, \quad s_{44} = 115,2 \cdot 10^{-10}.$$

Die **Drehungs- oder Biegemoduln**:

$$(S_{33})_w = S_{11}' = S_{11}, \quad (S_{33})_q = S_q'' = \frac{1}{4}[2(S_{11} + S_{22}) + S_{44}].$$

J. Beckenkamp<sup>8)</sup> fand für Stäbchen senkrecht auf (100)  $\epsilon_1 = 1793$ , berechnet (Dehnungsmodul) 1806; auf (102)  $\epsilon_2 = 1894$ , berechnet 1892; auf (110)  $\epsilon_3 = 1998$ , berechnet 1987; auf (111)  $\epsilon_4 = 2035$ , berechnet 2057 (berechnet nach E. F. Neumann). Die Elastizität ist kleiner als die aller anderen Salze, woraus

J. Beckenkamp auch auf die Ursache der Doppelbrechung schließt.  $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} = 0,90$  ist der Einheit näher, als bei allen anderen Salzen. Die Hemiedrie ist an den Elastizitätsbestimmungen nicht zu erkennen.

Die **thermische Ausdehnung** wurde fast gleichzeitig von E. Wiedemann<sup>9)</sup> und W. Spring<sup>10)</sup> untersucht. Ersterer fand, daß Alaun sich bis 50° regelmäßig ausdehne, worauf eine von Trübung begleitete Kontraktion eintrete; bei 90° schmilzt K-Alaun unter starker Ausdehnung. Die Kontraktion nach dem Erhitzen beträgt 1,42%, sie soll eine Folge von Dissoziation sein.

W. Spring bestimmte die Dichten von 10 zu 10° (siehe S. 410), der Ausdehnungskoeffizient ist 0,0000267, 1/Mol.-Vol. 0,001848. Über

<sup>1)</sup> A. Imhof, Phys. Z. **18**, 84 (1917).

<sup>2)</sup> F. Pfaff, Sitzber. Münchener Ak. **14**, 263 (1884).

<sup>3)</sup> F. Exner, Preisschr., Wien 1873, Untersuch. ü. d. Härte an Krist., S. 40.

<sup>4)</sup> G. Cesàro, Ann. soc. géol. Belge, Mém. **15**, 204 (1888).

<sup>5)</sup> A. Reis u. L. Zimmermann, Z. f. phys. Chem. **102**, 298 (1922); Z. Kryst. **57**, 488 (1922).

<sup>6)</sup> Martens, Handb. d. Materialkunde, Maschinenbau 1898, 235.

<sup>7)</sup> W. Voigt, Göttinger Nachrichten 1919, 85—99.

<sup>8)</sup> J. Beckenkamp, Z. Kryst. **10**, 50 (1885).

<sup>9)</sup> E. Wiedemann, Wied. Ann. **17**, 567 (1882).

<sup>10)</sup> W. Spring, Bull. Acad. Bruxelles [3] 1882, 331—358; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1254 (1882).

60° findet eine plötzliche Ausdehnung bei innerer Zersetzung statt. Playfair und Joule<sup>1)</sup> bestimmten den kubischen Ausdehnungskoeffizienten von 0—100° = 0,00368.

Im Gegensatz zu W. Spring stellt E. N. Iwanowa<sup>2)</sup> fest, daß bei Alkali-alaun bis 87,3° keine Umwandlung eintrete, die mit Volumänderung verbunden ist.

Die **spezifische Wärme** ist nach H. Kopp<sup>3)</sup> zwischen 19 und 49°  $C = 0,324$ , zwischen 15—52° 0,349; nach E. Baud<sup>4)</sup>  $c = 331$ ; nach J. Dewar<sup>5)</sup> zwischen -188° und +18°  $c = 0,256$  zwischen -188° und -78° 0,223. Nach W. Nernst und F. Schwers<sup>6)</sup> bei  $T$  (absol. Temp.) = 25,7° 0,0293, bei 90,5° 0,1748, bei Temperatur um  $T = 40°$ : 0,0636.

**Molekularwärme (C)** nach derselben Arbeit:

	25,7°	28,3°	30°	31,2°	32,8°	34,7°	36,0°
C . . . . .	27,83	32,58	34,50	38,00	41,99	44,33	50,16
mittl. Atomw.	0,290	0,339	0,359	0,395	0,437	0,462	0,523
	41,7°	46,0°	50,6°	54,0°	71,9°	84,4°	90,5°
C . . . . .	60,33	72,33	77,91	88,08	120,16	141,66	165,66
mittl. Atomw.	0,628	0,753	0,812	0,918	1,252	1,476	1,726

Der **Schmelzpunkt** ist nach G. J. Mulder und O. Erdmann<sup>7)</sup> bei 92,5°, nach A. Tilden<sup>8)</sup> bei 84,5°, die Bestimmungen von J. Locke siehe S. 418.

Nach C. Hertwig bleibt der in seinem Kristallwasser geschmolzene Alaun längere Zeit flüssig und erstarrt dann zu einer kristallinen Masse; vorher längere Zeit bei 100° erhalten, wird er dickflüssig und verwandelt sich in eine Substanz mit 7H<sub>2</sub>O (siehe dort, S. 401). Nach A. Naumann<sup>9)</sup> wird er beim Schmelzen trübe; A. Naumann hält die Schmelze nicht für eine Lösung;<sup>10)</sup> J. Loewel<sup>11)</sup> macht eine analoge Beobachtung wie Hertwig; einige Zeit nach dem Erstarren zerspringt das Rohr.

Die Beobachtungen von E. Wiedemann siehe vor. Seite. Beim Erstarren, das teils in Form von Würfeln, teils in spießigen Kristallen stattfindet, tritt starke Kontraktion ein, das ursprüngliche Volumen wird dabei nicht erreicht.

Auch G. Duvernoy<sup>12)</sup> beobachtet eine Unterkühlung bis zu 30°.

Der **Dampfdruck**, den das Kristallwasser des Alauns ausübt, wurde von zahlreichen Forschern bestimmt; eine Zusammenstellung für verschiedene

<sup>1)</sup> Playfair u. Joule nach P. Groth, Chem. Krystallogr. 2, 567 (1878).

<sup>2)</sup> E. N. Iwanowa, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 48, 1905 (1917); Chem. ZB. 1923, I, 1561.

<sup>3)</sup> H. Kopp, Phil. Transact. London 155, 159 (1865); Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. III, 1—289 (1865).

<sup>4)</sup> E. Baud s. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. VII. Aufl.; in der zitierten Arbeit [Ann. chim. phys. [8] 27, 89 (1912)] steht von Alaun nichts.

<sup>5)</sup> J. Dewar, Proc. R. Soc. London 76, 332 (1905).

<sup>6)</sup> W. Nernst u. F. Schwers, Sitzber. Berliner Ak. 1914, 355.

<sup>7)</sup> G. J. Mulder u. O. Erdmann, Arch. Pharm. 232, 18 (1894).

<sup>8)</sup> A. Tilden, Journ. chem. Soc. 45, 266 (1884).

<sup>9)</sup> A. Naumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 456 (1877).

<sup>10)</sup> Derselbe, Jahresber. 1872, 241.

<sup>11)</sup> J. Loewel, Ann. chim. phys. [3] 43, 418 (1855).

<sup>12)</sup> G. Duvernoy, N. JB. Min. etc. 1852, 796.

Alaune siehe S. 418—421 nach F. Ephraim und P. Wagner, für isomorphe Mischungen von KAl- mit KCr- bzw. KFe-Alaun siehe S. 431. Nach G. J. Mulder<sup>1)</sup> beträgt der Wasserverlust bei:

40°	47°	56°	82°	101°	119°	172°	201°
2,5	9,6	27,2	29,6	34,2	37,4	42,9	44,5%

nach Ch. Gerhardt<sup>2)</sup> bei 120° 20 Mol H<sub>2</sub>O, bei 200° sämtliches Wasser. Nach Th. Graham<sup>3)</sup> verliert er bei 61° 18 H<sub>2</sub>O, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 180 Tagen dasselbe Quantum (34,15%), dies wurde von J. Precht und K. Kraut<sup>4)</sup> bestätigt. Beim Erhitzen im Luftstrom auf 100° entweicht in 120 Stunden das Wasser vollständig,<sup>5)</sup> im Vakuum des Hofmannschen Apparates bei 185° (Siedepunkt von Anilin) ebenfalls.<sup>6)</sup> F. Krafft<sup>7)</sup> beschleunigte durch Verbesserung des Vakuums das Entweichen — nach 30' 33,9%, in 4 Wochen 39,22% — erreichte aber eine vollkommene Entwässerung erst bei 250°.

Nach J. Juttke<sup>8)</sup> verliert K-Alaun im Vakuum der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur 19 Mol. H<sub>2</sub>O, durch genügend langes Erhitzen auf 100° 18 H<sub>2</sub>O, erhitzt man aber bei 91° bis zur Gewichtskonstante, so verliert er 19 H<sub>2</sub>O und die Fähigkeit, bei 100° zu schmelzen; er kann dann bei dieser Temperatur in 55 Stunden vollständig entwässert werden. Ebenso verhält sich das im Vakuum entwässerte Produkt. Schmilzt man zuerst bei 100° und pulverisiert dann, so verliert der Alaun nach 47 stündigem Erhitzen auf 100° das ganze Kristallwasser.

Der Austritt des Wassers beginnt bei 34°, nach 85 Stunden entweichen 5 H<sub>2</sub>O; bei 65° 11 H<sub>2</sub>O, das 19. Mol entweicht bei 91,19°.

Nach S. Lupton<sup>9)</sup> entweichen bei 190° 23 Mol H<sub>2</sub>O.

Geschmolzener und rasch erstarrter Alaun (sogenannter amorpher Alaun) besitzt nach C. Hertwig:<sup>10)</sup>

bei 20°	100°	120°	140°	160°	180°	200°
45,46	32,741	14,647	14,647	14,647	3,452	1,836%

Nach Gmelin<sup>11)</sup> nimmt gebrannter Alaun beim Liegen an der Luft innerhalb 47 Tagen 18 H<sub>2</sub>O wieder auf (Beob. v. Blücher), ebenso Alaun, das 18 Mol H<sub>2</sub>O über Schwefelsäure verloren hatte, nach 3 Monaten.

A. Rosenstiehl<sup>12)</sup> stellt die Regel auf, daß die Alaungruppe das Wasser nur als Multiplum von 3 H<sub>2</sub>O verliere; 6 (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> gehen bei niedrigerer Temperatur fort, als die restlichen 2 (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Über die Beobachtungen E. J. Maumenés siehe S. 436; gegen dieselben wandte sich zunächst P. de Boissieu;<sup>13)</sup>

<sup>1)</sup> G. J. Mulder, Scheijkundige Verh. Rotterdam 1864, 92. Diese von Gmelin und anderen Autoren vielfach zitierte Arbeit konnte leider nicht im Original durchgesehen werden, trotz aller Bemühungen seitens des Chemischen Instituts und der Universitätsbibliothek in Groningen.

<sup>2)</sup> Ch. Gerhardt, Journ. Pharm. [3] 12, 65 (1847); Jahresber. 1847/48, 398.

<sup>3)</sup> Th. Graham, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. 26, 30 (1838).

<sup>4)</sup> J. Precht u. K. Kraut, ebenda 177, 144 (1875).

<sup>5)</sup> Dieselben, ebenda Suppl.-Bd. IV, 126 (1865).

<sup>6)</sup> A. Schröder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4, 471 (1871).

<sup>7)</sup> F. Krafft, ebenda 40, 4774 (1907).

<sup>8)</sup> J. Juttke, Inaug.-Diss., Berlin 1887; Z. Kryst. 17, 216 (1890).

<sup>9)</sup> S. Lupton, Ch. N. 30, 272 (1874).

<sup>10)</sup> C. Hertwig, Pogg. Ann. 55, 105 (1842).

<sup>11)</sup> Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. VI. Aufl., II<sub>2</sub>, 660/67.

<sup>12)</sup> A. Rosenstiehl, Bull. soc. chim. [4] 9, 291.

<sup>13)</sup> P. de Boissieu, ebenda [2] 47, 494 (1887).

alle seine Versuche führten nie auf mehr als  $24\text{H}_2\text{O}$ . Der Dampfdruck im Hofmannschen Apparat, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmt, beträgt bei:

33°	43°	57°	67°	77°	100°
8,7	15,3	40,2	84,8	167,1	551,9 mm

Ein Alaun, der nur mehr  $15,8$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$  besaß, gab bei  $77^\circ$  einen Druck von  $165,3$  mm, ein solcher mit  $6\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$   $103,1$  mm.

H. Lescoeur u. D. Mathurin<sup>1)</sup> kamen zu folgenden Zahlen:

$\theta$	Mol $\text{H}_2\text{O}$	$p$ mm	$\theta$	Mol $\text{H}_2\text{O}$	$p$	Mol $\text{H}_2\text{O}$	$dp$
20°	26,1	15,4	—°	—	—	24	30
20	24,12	15,1	55	24	72,5	23,8	10,7
20	24	4,6	60	24	98	20—12,4	11
20	21,6	4,5	65	24	128	9,8—7,15	10,7
20	19,45	3,6	70	24	164	6,5	5,2
20	18,65	2,5	75	24	210	6—0	1
20	11,70	1,1					
30	24	6,45	100	6 $\text{H}_2\text{O}$	84	—	—
30	22,3	5,2	115	6 $\text{H}_2\text{O}$	127	—	—
30	16,7	4,1					
30	14,5	3,65					
30	13,7	3,1					
30	6,7	1,5					
30	5,85	< 1					
70	24	162					
70	12,8	164					
70	10,2	168					
70	8,7	161					
70	6,05	< 27					
100	5,85	125—127					
100	4,5	125					

Die Autoren schließen daher, daß bei  $\text{KAl}$ -Alaun zwei Hydrate bestehen: mit 24 und mit  $(6\text{H}_2\text{O})$

W. Müller-Erzbach<sup>2)</sup> bestimmte die relativen Spannungen von Kalialaun bei Temperaturen zwischen  $29,7$  und  $68,5^\circ$ , die gegebenen Zahlen sind jedoch von den Versuchsbedingungen abhängig und ihre Bedeutung nicht ganz klar. Jedenfalls scheint die relative Spannung bei derselben Temperatur verschieden zu sein. Der Verfasser kommt zum Schluß, daß die Trennung des Wassers nach der Formel:



anzunehmen sei. Die Versuchsergebnisse mögen im Originale nachgesehen werden.  $9\text{H}_2\text{O}$  wurden danach mit einer Dampfspannung von  $0,14$  bei etwa  $45^\circ$  abgegeben,  $3\text{H}_2\text{O}$  mit einer solchen von  $0,02$  relativer Spannung.

Nach S. Mazischewski<sup>3)</sup> bilden die Dampfdruckkurven zwischen  $60$  bis  $90^\circ$  zwei bei  $79,5^\circ$  sich schneidende Kurven; bei dieser Temperatur findet wahrscheinlich eine chemische Änderung statt. Die Funktion  $T \ln p_0/h$  ändert sich oberhalb des Schnittpunktes geradlinig.

<sup>1)</sup> H. Lescoeur u. D. Mathurin, Bull. soc. chim. **50**, 33 (1888).

<sup>2)</sup> W. Müller-Erzbach, Z. f. phys. Chem. **2**, 539 (1888); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2222 u. 3538 (1888).

<sup>3)</sup> S. Mazischewski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1917 (1917); Chem. ZB. **1923**, I, 1561.

Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe wurde von G. Tammann<sup>1)</sup> mittels Aspirators bestimmt; ist  $f$  die Dampfspannung bei der mittleren Temperatur  $\Theta$  des mit Wasserdampf gesättigten Luftvolumens,  $f'$  die am Schluß des Versuches bei der Temperatur  $\Theta'$  des Aspirators, so ist  $f'/f$  für K-Al-Alaun 0,12; für Ammon-Tonerdealaun 0,10, für Chromalaun 0,61, die Temperatur  $\Theta$  war bei allen vier untersuchten Alaunen um 17°.

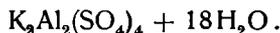
	$\Theta$	$f$	$f'$	$f'/f$		$\Theta$	$f$	$f'$	$f'/f$
Pulver	16,8	39,67	4,4	—	größere Stücke	17	39,44	3,47	0,88
	18,5	39,67	4,96	0,125		16	40,44	4,36	0,108

Bei der Leichtigkeit der Wasserabgabe ist es nicht zu verwundern, daß Alaun beim Zerreiben bereits Wasser abgibt; nach J. B. Bleeker<sup>2)</sup> beträgt dieser Verlust im Maximum 0,49 %.

F. Müller<sup>3)</sup> untersuchte hingegen die Wasserabgabe unter Druck:

$p$ (Tonne pro qcm) . . .	0	1,5	3	4,3	4,55	7,75	8,73	10,1	12	14
abgegeb. H <sub>2</sub> O (Molekel)	0	1,3	2,2	2,8	3	4,55	4,7	5,1	5,85	6,75

Einem Druck von 12 t/qcm entspricht die Formel:



### Löslichkeit.

Über die Löslichkeit des Alauns bestehen zahlreiche Bestimmungen:

Nach Poggiale<sup>4)</sup> lösen sich in 100 Teilen Wasser vom wasserfreien (a) und wasserhaltigen Salze (b):

$\Theta$ . . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
a . . .	2,10	4,99	7,74	10,94	14,88	20,09	26,70	35,11	45,66	58,68	74,53
b . . .	3,90	9,52	15,13	22,01	30,92	44,11	66,65	90,67	134,47	209,31	357,48

Dies entspricht bei graphischer Darstellung einer ziemlich geraden Linie.

Nach G. J. Mulder<sup>5)</sup> lösen sich vom wasserfreien Salze in 100 Teilen Wasser:

$\Theta$ . . . . .	0	5	10	15	20	30	40	50	60°
	3	3,5	4	5	5,9	7,9	11,7	17	25
$\Theta$ . . . . .	70	80	90	92,5	100	110	111,9°		
	40	71	109	119,5	154	200	210,6		

Nach R. Marc<sup>6)</sup> war die Löslichkeit eines Präparates von Kahlbaum bei 14,3° 8,95 g, bei 14,7° 9,05 g in 100 ccm Wasser, ebenda angeführt nach J. Dammer<sup>7)</sup> bei 12,5° 17,5 g, nach A. Michel und F. Krafft<sup>8)</sup> bei 15° 10,3 g.

Die Bestimmungen J. Lockes siehe S. 421—423.

Löslichkeit nach V. N. Berkeley:<sup>9)</sup>

1) G. Tammann, Wied. Ann. 33, 332 (1888).  
 2) J. B. Bleeker, Ch. N. 101, 30 (1910).  
 3) F. Müller, Z. f. phys. Chem. 112, 165 (1924).  
 4) Poggiale, Ann. chim. phys. [3] 8, 467 (1843).  
 5) G. J. Mulder, Scheijkdg. Verh. Rotterdam 1864, 90.  
 6) R. Marc, Z. anorg. Chem. 60, 193 (1908).  
 7) J. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. III, 103.  
 8) A. Michel u. F. Krafft, Rammelsbergs phys. Chem. 465, (1881).  
 9) V. N. Berkeley, London Trans. A. 203, 214, zitiert nach Landólt-Börnsteinsche Tab., V. Aufl., Tab. 120e.

$\theta$ . . . . .	0	15	30	45	60	92,5	100	110	111,9°
anh. Salz auf 100 g Lösung } .	2,87	4,80	7,74	12,48	19,85	54,45	60,63	66,67	67,81

Nach J. Redtenbacher<sup>1)</sup> lösen sich bei 17° in 100 Teilen H<sub>2</sub>O  
13,5 Teile kristallisierter Alaun.

Nach L. Marino<sup>2)</sup> lösen sich in 1000 Teilen H<sub>2</sub>O: A g in 1000, B g  
in 1000 Mol H<sub>2</sub>O Mol Alaun:

$\theta$ . . . . .	0	5	10	15	20	25	30	36°
A . . . . .	57,0	76,3	84,9	103,6	120,3	131,3	184,9	204,3
B . . . . .	1,—	1,4	1,6	1,9	2,2(?)	2,4	3,5	3,8
$\theta$ . . . . .	40	45	50	55	60	60,5	70	75°
A . . . . .	250,0	290,2	367,8	457,7	585,4	708,4	943,8	1280,9
B . . . . .	4,7	5,5	6,9	8,7	11,1	13,4	17,9	24,3
$\theta$ . . . . .	76	77	78	79	80	82	84	84,6°
A . . . . .	1412,1	1517,9	1630,1	1775,2	1950,0	2273,5	2661,5	2816,0
B . . . . .	26	28,8	30,4	33,7	37,0	43,0	50,5	59,3
$\theta$ . . . . .	85,1	85,3	85,6	86	87	88°		
A . . . . .	3166,6	3337,2	3374,2	3997,8	4825,4	6639,0		
B . . . . .	60,0	63,2	63,9	75,8	91,6	126,—		

Derselbe Autor untersuchte auch die Löslichkeit des Alauns in Wasser  
bei Gegenwart des Überschusses einer der Komponenten des Doppelsalzes.

#### A. Bodenkörper Alaun und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 18 (?) H<sub>2</sub>O.

$\theta$	Auf 1000 g H <sub>2</sub> O enth. g		Auf 1000 Mol. H <sub>2</sub> O enth. Mol.	
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 18 aq	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 18 aq	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0°	234,73	23,45	6,1	2,3
20	824,25	30,85	15,1	3,1
35	911,02	35,29	24,1	3,6
50	1243,21	59,55	33,5	6,1
65	1598,00	119,43	43,1	12,3
77	1872,11	183,80	50,5	18,9

#### B. Bodenkörper ist Alaun und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0	5,060	75,83	0,1	7,8
0,5	8,658	75,18	0,2	7,7
5	16,07	85,78	0,4	8,8
10	18,52	96,50	0,5	9,9
15	20,56	109,30	0,55	11,2
30	39,60	147,80	1,0	15,2
40	73,88	163,10	1,9	16,8
50	126,00	195,40	3,4	20,1
60	249,70	238,80	6,7	24,6
70	529,1	323,74	14,2	32,6
80	1044,1	517,27	28,1	53,4

Sättigt man eine bei 10° gesättigte Alaunlösung bei 9° mit MgSO<sub>4</sub>, so  
enthält sie auf 100 g H<sub>2</sub>O 2,7 wasserfreien Alaun, 31,24 MgSO<sub>4</sub>, mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
gesättigt: 0,86 Alaun, 9,16 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> J. Redtenbacher, Journ. prakt. Chem. 94, 442 (1865).

<sup>2)</sup> L. Marino, Gazz. chim. It. 35, II, 350 u. flg. (1905).

L. Marino schließt daraus, daß das Doppelsalz in Lösung nicht zersetzt wird.

Punkte der Isotherme bei 40°:

Auf 1000 g H <sub>2</sub> O enthalten g		Auf 1000 Mol H <sub>2</sub> O enthalten Mol	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 18H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 18H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1470,56	—	39,7	—
1035,00	18,21	27,9	1,8
1007,00	45,52	27,2	4,7
911,7	44,9	26,7	4,6
174,00	45,5	4,7	4,7
86,84	167,6	2,3	17,2
56,63	168,00	1,5	17,4
—	144	—	20,6

Analoge Untersuchungen wie L. Marino machte auch H. Th. Stanley Britton,<sup>1)</sup> indem er gesättigte Lösungen von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O in verschiedenen Verhältnissen bei 25° mischte und 3—4 Tage rührte. Die Zusammensetzung wurde durch Titration mit NaOH und Fällung von BaSO<sub>4</sub> nach Erreichung des Gleichgewichtes ermittelt. Es wurde eine Kurve konstruiert, wobei als Abszisse der Prozentgehalt an Al-Sulfat, als Ordinate diejenigen Gramm H<sub>2</sub>O aufgetragen werden, in denen 100 g des Gelösten eine gesättigte Lösung geben. Das Original mit der Kurve war dem Verfasser nicht zugänglich. Es treten zwei Schnittpunkte bei 90 und bei 6% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf. Von 100—90% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kristallisiert dieses Salz, von 90—6% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Alaun, bei ganz kleinem Gehalt an K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Al-Sulfat. Diese zwei Punkte, wo zwei feste Phasen im Gleichgewichte mit der Lösung sind, entsprechen den Maximis der Löslichkeit.

Ist *n* die Anzahl H<sub>2</sub>O in Gramm, die von 100 g des Gemenges eine gesättigte Lösung geben, so ist:

% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>n</i>	Feste Phase
100	830,4	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
93,4	773	—
89,6	679	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Alaun
45,5	1424	Max. d. Lösl.
6	211	Alaun + Al-Sulfat
3,4	245	—
0	261	—

[Nach E. Venable<sup>2)</sup> soll die Löslichkeit für K-Alaun bei Gegenwart von Natronalaun geringer sein.]

Mlle. de la Paulette<sup>3)</sup> untersuchte dasselbe feste System auch bei Gegenwart von Alkohol bei 20°. Die Löslichkeit ist gegeben in der Flüssigkeitsmenge von 100 cm, die Salz mengen sind als wasserfrei gedacht.

H <sub>2</sub> O	Alkohol	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kalialaun	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
100	—	8,530	2,511	31,288
80	20	1,210	0,355	19,085
60	40	0,370	0,058	3,791
40	60	0,076	0,011	0,343
20	80	0,005	0,008	0,038
0	100	0,002	0,005	0,0118

<sup>1)</sup> H. Th. Stanley Britton, Journ. chem. Soc. 121, 982 (1922).

<sup>2)</sup> E. Venable, Ch. N. 40, 198 (1879).

<sup>3)</sup> Mlle. de la Paulette, C. R. 176, 105 (1923).

Bei Gegenwart von überschüssigem Salz:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	Alkohol	Alaun gefällt	Alaun total
0,2	0,0435	25 ccm	25 ccm	0,2174	0,237
0,2	0,0217	25 "	25 "	0,0782	0,1185
1,0	0,0435	35 "	15 "	0,2122	0,237

Die Löslichkeit nimmt unter Druck zu (siehe auch S. 445); nach E. v. Stackelberg<sup>1)</sup> ist für einen Überdruck von  $n$ -Atmosphären die Löslichkeit bei 23—23,5<sup>0</sup> in 1 g  $\text{H}_2\text{O}$  in Milligramm:

$n = 0$	200	400	$\Delta n_{100-200}$	$\Delta n_{200-400}$	$\Delta n_{100}$ berechnet
113,6—115,7	120,4—130,5	140,0—144	5	6,7	13,2
Mittel 115	125	142	—	—	—

Die berechneten Löslichkeiten nach der Formel:

$$\Delta n_{100} = 82,44 \frac{\Delta V_1}{\lambda_1} \times \frac{\delta n}{\delta \Theta} \Theta,$$

wobei  $n$  der Salzgehalt in 1 g Lösung,  $\Delta V_1$  die Volumvermehrung für 1 g Salz ist.  $J\lambda_1$  die Wärmeentwicklung.  $J = 41,6 \cdot 10^6$ .  $\Theta$  die Temperatur. Das Eutektikum zwischen K-Alaun und Wasser liegt nach Landolt-Börnstein (V. Auflage) bei 2 $\frac{1}{2}$ %  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  und 97 $\frac{1}{2}$ %  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $\Theta = -0,47^0$ .

Nach H. Loewel<sup>2)</sup> bleibt die Lösung von 100 g Alaun in 100, 200, 300 oder 400 Teilen Wasser in der Hitze beim Abkühlen unter 0<sup>0</sup> klar; namentlich beim letztgenannten Verhältnis, bei  $-8$  bis  $-10^0$  gefriert sie und bleibt beim Auflösen eine klare Flüssigkeit, ohne zu kristallisieren; eine Lösung von 200 Teilen Alaun auf 100 Teilen Wasser bleibt, in geschlossenem Gefäß abgekühlt, auch noch flüssig, kristallisiert aber beim Kontakt mit Luft. In geschlossenen Flaschen erhitzt, zersetzt sich Alaun in  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und basisches Sulfat.

Persoz (Monit. scient. näh. Ang. fehlt) findet, daß ein kristallwasserhaltiges Salz das Volumen einer Lösung um so viel vermehrt, als das Kristallwasser ausmacht.

Vgl. die Tabelle von P. A. Favre und C. A. Valson, S. 425—426.

Nach Th. Dunlop<sup>3)</sup> wird die Löslichkeit in Wasser durch Glycerinzusatz vermindert, ebenso die in Glycerin durch Wasser.

In Provencröl ist Alaun etwas löslich; ein Kristall von 0,2641 g verlor bei 12<sup>0</sup> in 24 Stunden 0,0058 g.<sup>4)</sup>

Die Dichte einer Alaunlösung von Gewichtsprozenten des Salzes in 100 ccm der Sole ist nach C. Bischof:<sup>5)</sup>

	1	2	3	4	5	6%
$\delta$ . .	1,00520	1,01042	1,01564	1,02088	1,02615	1,03143
	7	8	9	10	11%	
$\delta$ . .	1,03674	1,04208	1,04745	1,05285	1,05829	

<sup>1)</sup> E. v. Stackelberg, Z. f. phys. Chem. **20**, 356 (1896).

<sup>2)</sup> H. Loewel, Ann. chim. phys. [3] **43**, 415 (1855).

<sup>3)</sup> Th. Dunlop, Pharm. Journ. [4] **31**, 6. Ref. Chem. ZB. 1910, II, 1124.

<sup>4)</sup> H. Przibram, Z. Kryst. **39**, 579, Fußnote (1904).

<sup>5)</sup> C. Bischof, Karstens Arch. f. Min. etc. **23**, 641 (1850) und Tab.

Für den Gehalt an wasserfreiem Salz berechnet sich die Dichte der Lösung nach der Formel (wenn  $P$  den Gehalt bedeutet):

$$\delta = 1 + 0,0094 P + 0,000043 P^2 + 0,000001 P^3,$$

für den an kristallisiertem:

$$\delta = 1 + 0,00512 P + 0,0000128 P^2 + 0,00000016 P^3;$$

nach Mac Gregory<sup>1)</sup> erhöht sich die Dichte zwischen 2—3% bis 20° bei Zunahme um 1% um 0,0095187. Nach F. Fouqué<sup>2)</sup> besitzt eine Lösung von  $n$  g auf 1 Liter Wasser für:

	$\theta = 0^\circ$	$9^\circ$	$12^\circ$
$n = 11$	1,0093	—	1,0090
$n = 34,2$	1,0304	1,0298	—

Nach Anthon<sup>3)</sup> beträgt die Dichte einer bei 8° gesättigten Lösung 1,045, nach Michel und Krafft 1,0488, nach F. Stolba 1,0456.

Nach F. Kohlrausch<sup>4)</sup> hat eine 5% ige Lösung bei 15° eine Dichte von 1,0477; nach G. Th. Gerlach<sup>5)</sup> für einen Gehalt von  $p\%$  und der Temperatur von 17°:

	4	8	12	13%
$\delta$	1,0205	1,0415	1,0635	1,0690

nach E. Forster<sup>6)</sup> ist sie bei 24° bei 3,15% 1,0279, bei 6,29% 1,0547.

Nach Mac Gregory<sup>7)</sup> bei 24,3° und 0,722% 1,00512, bei 1,726% 1,01465. Nach H. A. Miers<sup>8)</sup> besitzt eine konzentrierte Lösung (9,3% in 100 g) die Dichte 1,0458. Die Tabellen für Dichte usw. von G. Th. Gerlach siehe S. 423, die von Favre und Valson S. 426, die von K. Bindel bei spezifischer Wärme S. 464.

Der Brechungsexponent einer konzentrierten Lösung bei 22° ist nach J. Grailich<sup>9)</sup> für die Spektrallinien:

$B$	$C$	$D = Na$	$E$	$b$	$F$	$G$	$v$
1,3406	1,3412	1,3431	1,3457	1,3468	1,3512	1,3517	1,3553

Nach E. Forster<sup>10)</sup> ist für:

$$\delta = 1,0279 (3,15\%), N = 1,3377 \text{ für Na-Licht,}$$

$$\delta = 1,0547 (6,29\%), N = 1,3430 \text{ für Na-Licht.}$$

Das spezifische Brechungsvermögen  $(N_1 - 1) \times \delta = 0,254$ .

<sup>1)</sup> Mac Gregory, Trans. Roy. Soc. Canada 7, 23—31 (1889).

<sup>2)</sup> F. Fouqué, Ann. de l'observ. Paris 1868, 172; Landolt-Börnsteins Tab. 5. Aufl., I. Tab., 401.

<sup>3)</sup> Anthon, ebenda (Landolt-Börnstein).

<sup>4)</sup> F. Kohlrausch, Wied. Ann. d. Phys. [2] 6, 1 (1879).

<sup>5)</sup> G. Th. Gerlach, Chem. Ind. 9, 241; Chem. ZB. 1886, 78.

<sup>6)</sup> E. Forster, Mitt. Naturf. Ges. Bern 1878, 3; H. Arch. sci. phys. nat. Genève [3] 4, 621 (1881).

<sup>7)</sup> Mac Gregory, a. a. O.

<sup>8)</sup> H. A. Miers, Z. Kryst. 39, 254 fig. (1904).

<sup>9)</sup> J. Grailich, Krist. opt. Unters. Wien 1858, 138.

<sup>10)</sup> E. Forster, a. a. O.

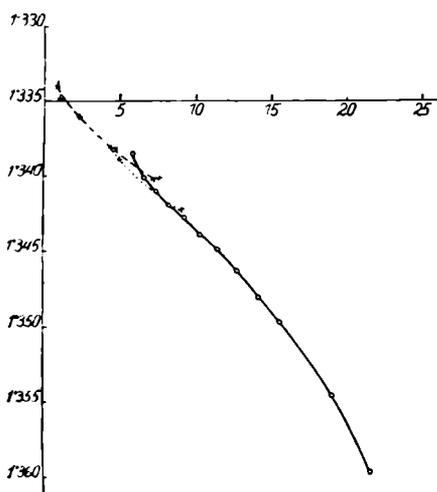


Fig. 97. Brechungsexponenten der Lösung von Alaun nach H. A. Miers, Z. Kryst. 39, 254—256 (1904). Abszisse: g Salz in 100 ccm Lösung. Ordinate (von oben nach unten gezählt)  $N/O$ -Punkt = 1,335. Die Zahlen mit x bez. sind separate Beobachtungen mit Minim.-Abl. Die punktierte Kurve sind Zahlen mit Totalreflexion gewonnen.

Nach H. A. Miers<sup>1)</sup> für konzentrierte Lösungen bei

18°	14°
$N = 1,34251$	$1,34263$

mittels Totalreflektometer bestimmt; mittels Prismenmethode (Minimum der Ablenkung) bei

16°	15°
$N = 1,34220$	$1,34280$

Für verdünnere Lösungen, sowie für überkonzentrierte Lösungen gibt H. A. Miers folgende Zahlen für eine Temperatur von 19°. In der Tabelle ist nur eine Auswahl von Werten gegeben; im Original stehen 32 Reihen- und mehrere Einzelbeobachtungen.

Verdünnte Lösungen bei 19°. Die Konzentration bezieht sich auf 100 ccm Lösung.

g Salz .	9,023	8,0802	7,4332	6,0710	5,0753	4,1643	3,0641	2,3036	1,1559
$N_{Na}$ .	1,3423	1,3411	1,3413!	1,3397	1,3389	1,3379	1,3369	1,3362	1,3348

Für übersättigte Lösungen mittels Hohlprisma bestimmt, bei 19°, siehe Fig. 97.

g Salz .	6,003	6,696	7,466	8,321	9,268	10,298
$N_{Na}$ .	1,3385	1,34035	1,34111	1,34192	1,34274	1,34388
g Salz .	11,455	12,729	14,134	15,667	19,226	21,253
$N_{Na}$ .	1,34497	1,34627	1,34806	1,34957	1,35439	1,35961

In der Nähe des Kristalles wurden beobachtet (mittels Totalreflexion):

$N = 1,34232$  gesättigte Lösung ohne Ausscheidung.

$N = 1,34240$  einige Kristalle wurden eingebracht.

$N = 1,34306$  das reflektierende Prisma in der Nähe des Kristalles.

$N = 1,34350$  dasselbe fast in Berührung mit dem Kristall.

$N = 1,34333$  der Kristall wurde selbst als reflektierendes Prisma verwendet (Mittel aus mehreren Bestimmungen).

Die elektrische Leitfähigkeit für Lösungen von Kalialaun beträgt nach F. Kohlrausch und L. Holborn<sup>2)</sup> bei einer 5%igen Lösung und 18°, Dichte 1,0477:

$$\kappa = 251 \cdot 10^4, \quad \frac{1}{\kappa_{18}} \frac{d\kappa}{d\Theta} = 0,0202,$$

<sup>1)</sup> H. A. Miers, a. a. O.

<sup>2)</sup> F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte.

nach F. Kohlrausch<sup>1)</sup> für Dichte 1,0474 (4,97<sup>0</sup>/<sub>o</sub>):

$$\begin{aligned} \theta &= 16,85, & \kappa &= 229 \cdot 10^{-8}, \\ \theta &= 27,49, & \kappa &= 280 \cdot 10^{-8}, \end{aligned}$$

$\kappa$  ist die Kapazität bei  $\frac{1}{10}$  Ohm und 1 mm Säule.

F. S. Svenson<sup>2)</sup> bestimmte die Leitfähigkeit  $\kappa$  in Siemens-Einheiten, die gegebenen Zahlen sind mit  $10^8$  multipliziert. Siehe folgende Tabelle von F. S. Svenson.

	1,25	1,73	2,60	3,21	3,80	4,39	4,95	5,51	6,06 <sup>0</sup> / <sub>o</sub>
$\theta$ . .	15	15	15	16	17	17	17	17	17
$\kappa$ . .	60	91	124	159	172	205	224	248	267

Nach W. Kistiakowsky:<sup>3)</sup> Es ist  $a$  = der Konzentration in g-Äquiv. pro 1000 g Lösung;  $mE$  die Äquivalentleitfähigkeit bei 18 bzw. 25<sup>o</sup>,  $k$  der Temperaturkoeffizient, dividiert durch die Leitfähigkeit bei 18<sup>o</sup> mal  $10^7$ .

$a$	$mE_{18}$	$mE_{25}$	$k$
0,0000882	—	557	—
0,00001749	—	559	—
0,0000125	475	—	—
0,00003865	454	—	—
0,0000422	450	543	3,0
0,0000806	430,4	517	2,9
0,0001478	—	479	—
0,0004385	348	409,3	2,5
0,002496	260	300,4	2,3
0,00475	232,3	—	—
0,00906	208,2	—	—
0,01305	195	—	—

Die Bestimmungen von H. C. Jones und Mackay siehe S. 427, die von H. H. Hosford und H. C. Jones:<sup>4)</sup> In der ersten Kolonne ist die Verdünnung  $V$  gegeben: 1 g-Mol in Litern, die molekulare Leitfähigkeit in Siemens-Einheiten (wohl mal  $10^8$ ) =  $\kappa$ .

$V$	Molekulare Leitfähigkeit $\Lambda$ in Siemens-Einheiten bei				Temperaturkoeffizient für das Intervall					
					0—12,5		12,5—25		25—35	
	0	12,5	25	35	i. Einh.	i. Proz.	i. Einh.	i. Proz.	i. Einh.	i. Proz.
8	78,9	108,9	140,3	165,3	2,40	3,04	2,51	2,30	2,50	1,78
32	101,2	140,8	182,2	215,7	3,17	3,13	3,31	2,35	3,35	1,84
128	127,6	177,7	232,9	283,7	4,01	3,14	4,42	2,49	5,08	2,18
512	158,8	223,7	294,9	358,3	5,19	3,27	5,69	2,54	6,34	2,15
1024	177,8	250,5	332,7	402,8	5,81	3,27	6,57	2,62	7,01	2,11
2048	197,5	281,8	378,4	470,0	6,74	3,41	7,73	2,74	9,16	2,42
4096	218,8	314,7	425,5	528,8	7,67	3,51	8,86	2,82	10,33	2,43

Für die Lösung eines sich später als Rb-haltigen erkannten Alauns der Firma Merck bestimmte R. Marc<sup>5)</sup> für die Endlösung:

7 g pro 100 ccm nach 24 Stunden	0,00812 rez. Ohm
" " " " 48 " "	0,00816 "
20 g " " " 24 " "	0,01086 "
" " " " 48 " "	0,01079 "

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch, Wied. Ann. d. Phys. **6**, 20 (1879).

<sup>2)</sup> F. S. Svenson, Beibl. z. Wied. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878).

<sup>3)</sup> W. Kistiakowsky, Z. f. phys. Chem. **6**, 103 (1890).

<sup>4)</sup> H. H. Hosford u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. **46**, 249 (1911).

<sup>5)</sup> R. Marc, Z. anorg. Chem. **60**, 193 (1908).

Nach A. Wojtaschewski<sup>1)</sup> zeigt die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat keinen Knickpunkt der Kurve, wenn die Leitfähigkeit als Ordinate, das Verhältnis von g-Mol der zweiten zu denen der ersten Komponente als Abszisse aufgetragen wird. Ausführlich im Original (russisch).

Die Diffusion wurde von Th. Graham<sup>2)</sup> untersucht; er fand in der diffundierten Lösung einen Überschuß von 28,74 und 28,27 %  $K_2SO_4$ ; bei Zusatz von KOH bis zur Bildung eines Aluminates war die Diffusion stärker (1,62—1,54 g  $Al_2O_3$  statt 0,95 g beim früheren Experiment).

Die Angaben von N. v. d. Wall, Ch. Parsons und W. W. Evans siehe S. 428.

Ersterer fand noch, daß eine Lösung von 5,43 g Kalialaun in 100 Teilen  $H_2O$  einen Überschuß von 36,71 %  $K_2SO_4$  ergab; ein Zusatz von  $H_2SO_4$  zu einer 2 % igen Lösung gab keine wesentliche Änderung (28,52 %  $K_2SO_4$ ).

J. Ch. Marignac<sup>3)</sup> gab folgende Berechnung nach der Formel:

$$\frac{k}{k'} = \frac{lA - lA' - 2p}{lA' - lA' - 2p'}$$

wobei  $A$  die Menge des Al-Sulfates im Diffusionsgefäß,  $A'$  die des Kaliumsulfates,  $p$  und  $p'$  die diffundierten Mengen,  $l$  eine Konstante bedeuten; es ergibt sich für das Verhältnis der Diffusion von  $\frac{\text{Aluminiumsulfat}}{\text{Kaliumsulfat}}$  bei einem Prozentgehalt von 2,5 Alaun 0,337, bei 1,25 % 0,285.

Der osmotische Druck beträgt für molekulare Lösungen verschiedener Verdünnung nach R. H. Adie<sup>4)</sup> in Atmosphären und die gelöste Menge in mg-Mol von  $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ :

Konz. mg-Mol i.	11	37,64	37,57	31,25	31	25	22,57	18,75	15,5	12,5	7,525	3,76
mg-Mol/160 . . .		6,023	6	5	4,82	4	3,616	3	2,41	2	1,205	0,602
Osmot. Druck . . .		2,70	—	—	2,32	—	1,84	—	1,18	—	0,61	0,37
$\xi_3$ . . . . .		—	3,36	2,695	—	2,04	—	1,56	—	1,08	—	—
Diss.-Grad $\gamma$ . . . .		3,20	4	3,85	3,44	3,65	3,64	3,72	3,50	3,86	3,63	4,39

⊖ für die Konzentration von mg-Mol / 40:

⊖ . . . . .	14	16	für die Summe der Komponenten	
$\xi_3$ . . . . .	1,96	2,39	2,56	
Diss. . . . .	3,50	4,27	—	

Der Dampfdruck einer gesättigten Lösung beträgt nach Tables de constants 1917—1921 290:

⊖ . . . . .	61,33	63,11	65,38	67,97	69,77	71,77
$p$ . . . . .	153,04	163,84	182,45	202,9	219,7	238,08
⊖ . . . . .	75,89	82,88	83,87	85,6	87,45	89,38
$p$ . . . . .	278,77	347,43	357,38	371,76	391,35	411,21

Nach G. J. Mulder<sup>5)</sup> siedet eine konzentrierte Lösung (216,6 g Alaun in

<sup>1)</sup> A. Wojtaschewski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1429 (1914); Chem. ZB. **17** [II], 2081 (1913).

<sup>2)</sup> Th. Graham, Phil. Trans. London **1**, 19flg. (1850).

<sup>3)</sup> J. Ch. Marignac, Arch. sci. phys. nat. (Bibl. univ.) Genève **50**, 9—122 (1874); Oeuvr. compl. II, 587—617. In der Formel könnte ein Fehler sein.

<sup>4)</sup> R. H. Adie, Journ. chem. Soc. **59**, 350 (1891).

<sup>5)</sup> G. J. Mulder, Scheijkdige Verh. Rotterdam 1864.

100 Teilen H<sub>2</sub>O) bei 111,9°; nach Griffith eine solche, die 52,51 Teile Alaun auf 100 Teilen Lösung enthält, bei 104,5°.

Nach G. Th. Gerlach<sup>1)</sup> sieden Lösungen in 100 Teilen Wasser, von *p* Teilen wasserfreien, *p'* wasserhaltigen Salzes bei:

<i>p</i> . . .	17	30,2	41,8	51,6	60,4	68,7	76,7
<i>p'</i> . . .	35,5	74	117,8	167	224	296	392
Siedep. .	100,5	101	101,5	102	102,5	103	103,5
<i>p</i> . . .	83,9	90,7	97,6	103,9	110,5	116,9	120,55
<i>p'</i> . . .	515	690	971	1449	2632	9096	—
Siedep. .	104	104,5	105	105,5	106	106,5	106,7

Bei 104,9° wird die Lösung schwach milchig-trüb, 106,7° ist der Siedepunkt des geschmolzenen Alauns.

Für äquivalente Mengen<sup>2)</sup>  $m = \text{Mol von } \frac{\text{KAl(SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}}{2 \cdot 100}$ .

<i>m</i> . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Siedep. . .	100,35	100,65	100,95	101,25	101,50	101,75	102	102,25
<i>m</i> . . . .	9	10	20	30	40	50	100	∞
Siedep. . .	102,45	102,65	103,8	104,54	104,96	105,2	105,9	106,7

Die Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay siehe S. 427. Nach W. A. Roth (aus Landolt-Börnsteins Tabellen, V. Aufl., II. Bd., S. 1448):

Anhydr. Salz in 100 Teilen H <sub>2</sub> O .	0,5321	1,1828	2,9627
Gefrierpunkt . . . . .	-0,0950	-0,1870	-0,4195
Mole in 1000 g . . . . .	0,02160	0,04579	0,1147
Molekulare Erniedrigung . . . . .	4,61	4,08	3,66

Die Lösungswärme beträgt nach Th. Thomson<sup>3)</sup> in 1200 Mol H<sub>2</sub>O -10,1 Kal. für KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O: +12,4 bei 20°.

Die Angaben von Favre u. Valson siehe S. 426, Kol. IX (*w*). Dieselben Autoren<sup>4)</sup> geben die Lösungswärmen für ein Äquivalent = 1/2 des Molekulargewichtes von KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O = 474,5 bei starker Verdünnung (etwa 1/1000) an zu: von 8—11°: -9803 cal, 19—20°: -9883 cal, 19,5°: -9627 cal bei konzentrierter Lösung (11,115 g und 1000 ccm Wasser). Bei 85° getrocknetem Alaun, der noch 10H<sub>2</sub>O enthält: +12616 cal, die Gesamtwärmeentwicklung daher 22047 cal. Wird K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O zugleich gelöst, so ist die Lösungswärme 1000 cal, bei (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3000 cal. Für die Bindung der restlichen 6H<sub>2</sub>O entfällt also eine Wärmemenge von 10500 cal.

Al-Sulfat, in einer Lösung, die 1 Äquiv. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, gelöst, entwickelt 3982 cal.

Die Molekularwärme von Alaun beträgt nach J. Ch. Marignac<sup>5)</sup> für eine Lösung von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 300 H<sub>2</sub>O 5436 cal, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 H<sub>2</sub>O 1770 cal, zusammen also 7206 cal. Die beiden Substanzen gemischt 7212 cal, also innerhalb der Fehlergrenze gleich. Die spezifische Wärme ist 0,9344. Im doppelten Quantum Wasser (600 bzw. 200 H<sub>2</sub>O) beträgt die Lösungswärme 10833 und 3560 cal, gemischt 14420, spezifische Wärme 0,9667.

<sup>1)</sup> G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. **26**, 413, 426, 435 (1887).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 433.

<sup>3)</sup> Th. Thomson, Thermochem. Untersuchungen Bd. II.

<sup>4)</sup> Favre u. Valson, C. R. **74**, 1019, 1165—1172 (1872).

<sup>5)</sup> J. Ch. Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 430 (1876); Oeuvr. compl. II, 636.

K. Bindel<sup>1)</sup> gibt eine Zusammenstellung von Dichten ( $\delta$ ), Kontraktionen ( $k$ ), molekulare und spezifische Wärme ( $mc$  und  $c$ ), Mol.-Volum ( $MV$ ) und Lösungswärmen ( $Lc$ ),  $p$  bedeutet die in 100 Teilen der Lösung enthaltenen Gewichtsprocente des Salzes,  $\Theta$  die Temperatur der gesättigten Lösung der gegebenen Menge Salz.

$p$	1 Mol in n H <sub>2</sub> O	$\Theta$	$\delta$	$k$	$MV$	$c$	$mc$	$Lc$	1 Mol in n H <sub>2</sub> O
6,33	212	16°	1,0650	1,0131	3825	0,954	3842	-3600	200
11,35	112	35	1,1204	1,0227	2030	0,917	2051	-3667	100
13,48	92	40	1,1448	1,0261	1672	0,902	1693	-3721	80
16,60	72	50	1,1826	1,0316	1314	0,879	1336	-3758	60
21,61	52	60	1,2437	1,0370	960	0,843	981	-3994	40
30,94	32	80	1,3476	1,0754	619	0,775	631	-4486	20
39,45	22	88	1,4357	1,0000	456	0,713	467	-7754	10

Dichte des Salzes ist bestimmt als 1,72,  $q_1 = 3,30$ . Fig. 98 gibt die Kurve der Molekularwärmen.

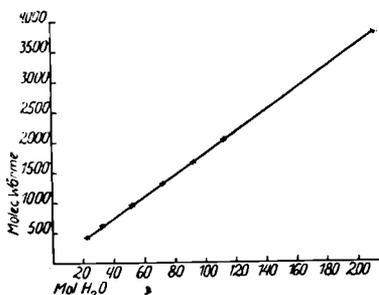


Fig. 98. Molekularwärme nach K. Bindel, Wied. Ann. **40**, 389 (1890). Die Kurve für NH<sub>4</sub> in K-Alaun verläuft bei diesen Koordinatengrößen fast identisch.

Beim Vermischen von 14 Teilen Alaun mit 100 Teilen H<sub>2</sub>O sinkt nach F. Rüdorff<sup>2)</sup> die Temperatur von 10,8 auf 9,4°.

Nach R. Broom<sup>3)</sup> findet eine Kontraktion von 3,33% statt, wenn man eine Lösung von 4,99 g wasserfreien Alauns in 100 ccm Wasser aufs neue mit 100 ccm Wasser verdünnt.

Die Neutralisationswärmen der Schwefelsäure mit BaCl<sub>2</sub> beträgt nach P. A. Favre und C. A. Valson<sup>4)</sup> 15026 cal, wenn dies unmittelbar nach dem Lösen geschieht, etwa 14 Tage später 14944, die beiden konstituierenden

Salze geben unter diesen Umständen 14893 bzw. 14902 cal und zwar entfallen auf die erste Hälfte 7601, auf die zweite 7815 cal.

Nach J. Thomsen (Thermochemie I, 366) soll bei der Umsetzung:



frei werden, nach A. V. E. Young<sup>5)</sup> soll aber der Prozeß anders verlaufen.

Ist  $n$  die Anzahl Äquivalente KOH, die auf K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> einwirken,  $W$  die entsprechende Wärmetönung,  $W/n$  die Wärmetönung auf 1 KOH, so gilt folgende Tabelle:

$n$	0,5	1	1,5	2,5	4,5	4,8
$W$	2850	5720	8090	13580	24420	25790
$W/n$	5690	5720	5390	5430	5430	5370
$n$	5,12	5,5	6	6,5	7,0	10
$W$	28390	30140	30660	30830	29590	29270
$W/n$	5550	5480	5110	4740	4230	2930

<sup>1)</sup> K. Bindel, Wied. Ann. d. Phys. **40**, 380 (1890).

<sup>2)</sup> F. Rüdorff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 68 (1869).

<sup>3)</sup> R. Broom, Beibl. z. Wied. Ann. **10**, 604 (1886).

<sup>4)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, l. c.

<sup>5)</sup> A. V. E. Young, Am. Chem. Journ. **8**, 23 (1885); Jber. d. Chem. I, 212 (1886).

Zwischen  $n = 1$  und  $n = 1,5$  tritt zuerst ein Niederschlag auf, der bei  $n = 8,13$  verschwindet. Bemerkenswert ist das Zunehmen der Wärmetönung über  $n = 6$  hinaus, wobei Tonerde in Lösung geht. Für die Umkehr der Reaktion  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{KOH} + n\text{H}_2\text{SO}_4$  ergeben sich die Wärmetönungen:

$n$ . .	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,20	3,00
$W$ . .	14680	21830	30050	47330	63550	69280	85070
$W/n$	29360	29100	30050	31600	31770	31490	28360

Die Neutralisationswärmen und damit die Bildungswärmen für Alaun nach J. Thomsen<sup>1)</sup> siehe S. 348.

**Synthese.** Da Alaun vorzugsweise Produkt der chemischen Industrie ist, wogegen die Gewinnung des natürlichen eine verschwindend kleine ist, so sei die künstliche Darstellung nur bei der technischen Erzeugung besprochen.

Das **chemische Verhalten** in trockner Hitze gründet sich besonders auf das Entweichen von Wasser und Schwefelsäure. Vor dem Lötrohr bildet sich nach V. Goldschmidt<sup>2)</sup> beim Erhitzen auf Kohle auf vorgelegtem Glas außen ein Beschlag öligler Tropfen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , innen ein weißer von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Der Rückstand gibt natürlich mit Soda die Heparreaktion.

Erhitzt man Kalialaun mit Salmiak wiederholt, so wird nach H. Rose<sup>3)</sup> ein großer Teil der Tonerde verflüchtigt, im Rückstand ist noch  $\text{SO}_3$ -freie vorhanden; es bildet sich außerdem eine schwer flüchtige Doppelverbindung  $\text{NH}_4\text{KCl}_2$ . Wenn er im Wasserstoffstrom im Porzellanrohr auf Rotglut gebracht wird, so entweicht Wasserdampf und  $\text{SO}_2$ , der Rückstand enthält kein Schwefelmetall, aber noch etwas  $\text{SO}_3$ ; mit  $\text{HCl}$  behandelt, bleiben 42,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ungelöst.<sup>4)</sup>

Nach C. Brunner<sup>5)</sup> läßt sich in einem bestimmten Stadium  $\text{KHSO}_4$  ausziehen.

Schon seit alter Zeit war bekannt, daß Alaun, mit einem Drittel seines Gewichtes an Kohle gemengt und geglüht, sich von selbst an der Luft entzündet (Pyrophor); die Beobachtung hat zuerst Homberg (vgl. H. Kopp, Gesch. d. Chemie IV, 64) gemacht, der jedoch menschliche Exkremente dazu verwendete. L. Lemery zeigte, daß auch andere organische Substanzen dazu gebraucht werden können.

Die hauptsächlichsten chemischen Eigenschaften des Alauns beruhen auf der Leichtigkeit, mit der in Lösung Hydrolyse eintritt und sind bereits am Eingang des Kapitels über Aluminiumsulfate behandelt worden (S. 327—339), so daß nur einige Spezialreaktionen hier zu besprechen sind.

Die Hydrolyse ist in der Regel geringer als bei reinem Al-Sulfat; die Dissoziationskonstante wurde von L. Kahlenberg, D. J. Davis u. R. E. Fowler<sup>6)</sup> mittels Gefrierpunktserniedrigung zu  $c = 0,01464$  gefunden; durch Invertierung

<sup>1)</sup> J. Thomsen, Pogg. Ann. **143**, 503 (1871).

<sup>2)</sup> V. Goldschmidt, Z. Kryst. **21**, 331 (1893).

<sup>3)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. **74**, 570 (1848).

<sup>4)</sup> O. Schuhmann, Ann. d. Chem. **187**, 307 (1877).

<sup>5)</sup> C. Brunner, Pogg. Ann. **98**, 490 (1856).

<sup>6)</sup> L. Kahlenberg, D. J. Davis u. R. E. Fowler, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 19 (1889), (siehe auch S. 328).

von Rohrzucker, wobei  $\frac{1}{4}$  Mol. Rohrzucker und  $\frac{1}{32}$  Mol. Kalialaun verwendet wurde, erfolgt nach 1 Stunde eine Änderung der Polarisationsebene um  $0,75^\circ$ , nach 8 Stunden um  $5,69^\circ$ , nach  $83\frac{1}{2}$  Stunden um  $14,39^\circ$ .  $c$  aus der Formel  $\frac{1}{t} \cdot \log_{10} \frac{A}{A-x}$  berechnet, ist  $0,02645$  im Mittel.  $A$  ist dabei der Zuckergehalt am Anfang,  $x$  der Betrag der invertierten Menge.

Die katalytische Wirkung bei der Hydratation von  $\text{CaSO}_4$  ist nach P. Rohland<sup>1)</sup> bei Kalialaun größer als bei  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; bei der Hydratation von Portlandzement hingegen hat die eine Komponente ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ?) eine verzögernde Wirkung.

J. M. Kolthoff<sup>2)</sup> bestimmte den Verlauf der Titration von reinem Alaun mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  unter Verfolgung der Leitfähigkeit und ebenso die Titration dieser beiden Lösungen mit Alaun. Die Leitfähigkeit bei der Titration mit  $\text{NaOH}$  (1,035 norm.) ändert sich anfangs durch die Bildung basischer Salze sehr unregelmäßig; der Knickpunkt bei der Bildung von Aluminat läßt sich genau bestimmen bei 1,925 ccm  $\text{NaOH}$ , bei der Titration mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ergeben sich zwei Knickpunkte; der erste, sehr unbestimmte, entspricht der Bildung von  $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$  (4,11 ccm 0,1 norm. Lösung), der zweite scharfe ( $792$  ccm 0,1 norm. Lösung) bei der Bildung des Aluminates. Dabei wirkt Alaun als vierbasische, Aluminiumhydroxyd als einbasische Säure. Bezüglich der Tabellen und Kurven muß auf das Original verwiesen werden.

Nach C. R. C. Tichborne<sup>3)</sup> wird Alaunlösung nur beim Kochen unter 11—12 Atm. Druck oder bei  $100^\circ$  in Verdünnungen mit 50000 oder 60000 Teilen Wasser zersetzt, es lassen sich dann bei sehr starker Beleuchtung ausgeschiedene Flocken erkennen.

Sättigt man nach P. Zemjatschensky<sup>4)</sup> rauchende  $\text{HCl}$  bei  $20^\circ$  Zimmertemperatur mit Alaun, so scheidet sich ein Salz  $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aus; die bei  $20^\circ$  gesättigte Lösung, vom Absatze getrennt, läßt einen Verdampfungsrückstand von  $13,62\%$  zurück, der bei  $100$ — $103^\circ$   $9,26\%$  seines Gewichtes abgibt und in eine sirupdicke Flüssigkeit übergeht; bei weiterem Trocknen büßt dieselbe noch  $2,65\%$  ein und scheidet federförmige Kristallaggregate aus (vgl. auch S. 440). Löst man in 30 ccm  $\text{HCl}$  + 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $30$ — $40^\circ$  44 g Alaun, so bleibt nach Ausscheidung eines großen Teiles des Alauns eine feinstrahlige, doppelbrechende, aus rhomboidalen Tafeln bestehende Substanz zurück, deren Analyse  $15,74 \text{ K}_2\text{O}$ ,  $13,31 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $22,63 \text{ SO}_3$ ,  $20,04 \text{ Cl}$  (Rest =  $\text{H}_2\text{O}$ ?)  $28,28$  ergibt.

Verdunstet man eine übersättigte Alaunlösung nach J. Jeannel<sup>5)</sup> in sehr dünner Schicht, so kristallisiert sie nicht, es bildet sich eine amorphe Modifikation; in großer Menge bei Luftzutritt verdunstet, bildet sich aus der Lösung ein modifiziertes Salz, das unter Wärmeentwicklung und Volumzunahme sich in Alaun rückverwandelt.

Unter Abschluß von Staub bei  $75$ — $80^\circ$  verdampft, bleibt nach Lecocq de Boisbaudran ein amorpher Rückstand, der beim Berühren mit Alaun

<sup>1)</sup> P. Rohland, Z. anorg. Chem. **31**, 439 (1902).

<sup>2)</sup> J. M. Kolthoff, ebenda **112**, 182 (1920).

<sup>3)</sup> C. R. C. Tichborne, Bull. soc. chim. Paris [2] **17**, 26 (1870); Jber. f. Chem. **1871**, 114.

<sup>4)</sup> P. Zemjatschensky, Mém. Acad. St. Petersburg [8] **30**, 1—19; Z. Kryst. **52**, 604 (1913).

<sup>5)</sup> J. Jeannel, C. R. **61**, 412 (1865).

sich nicht umwandelt, sondern erst beim Befeuchten undurchsichtig wird.<sup>1)</sup> Ähnliche Untersuchungen stammen von H. Loewel.<sup>2)</sup> Bei einer Konzentration von 250 Teilen Alaun auf 100 H<sub>2</sub>O scheidet sich eine blumenkohlartige Masse aus, die beim Öffnen des Gefäßes sich erhitzt, aufbläht und in gewöhnlichen Alaun übergeht; auf + 5 bis - 3° abgekühlt, scheiden solche Lösungen bisweilen Rhomboeder oder dicke Tafeln ab, die angeblich K- und Al-Sulfat in demselben Verhältnis enthalten wie Alaun; sie setzen sich, wie das frühere Produkt an der Luft um. Kristallisierter Alaun, im geschlossenen Gefäß am Wasserbad erhitzt, schmilzt und erstarrt zu einer trockenen, fasrigen Masse. Die konzentrierte Alaunlösung auf 140—150° erhitzt, scheidet ein basisches Sulfat als weißes Pulver aus, das in HCl schwer löslich ist. Im Filtrat hiervon ist KHSO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthalten. Das abgeschiedene, weiße, weiche Pulver verliert bei 350—400° etwa 8 H<sub>2</sub>O und gibt dann an Wasser noch etwas Alaun ab (also wohl eine dem Alunit entsprechende Verbindung?).

Alaun läßt sich nach J. Lemberg<sup>3)</sup> mikrochemisch mit Bleinitrat in einer Lösung von 1 H<sub>2</sub>O + 1 Alkohol nachweisen. 10 ccm Lösung von Blauholz und 3 ccm NH<sub>3</sub> in 10 ccm Alkohol färben Alaun und Haarsalz blau.

### Genesis, Vorkommen und Gewinnung.

Die Genese des natürlichen Alauns ist ganz ähnlich der des Alunogens, mit dem er häufig vergesellschaftet ist. Sie besteht im allgemeinen in einer Zersetzung von Aluminiumsilicaten durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in statu nascendi; nämlich entweder durch Oxydation vulkanischer Exhalationen von SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S, oder von Pyritimprägationen; dabei wird das Gestein angegriffen und sofern es kalihaltig ist, entsteht hierbei Kalialaun; daneben wohl auch Natronalaun, Ammonalaun (wobei stickstoffhaltige Substanzen mitwirken), Pickeringit, Halotrichit und Alunogen; bei höheren Temperaturen Alunit (siehe dort). Die älteren Vorkommen, die schon den Griechen bekannt waren, sind vielfach solche vulkanische Produkte vom griechischen Archipel und den liparischen Inseln.

Kristalle von Kalialaun gibt F. Zambonini<sup>4)</sup> vom Vesuv an; auch vom Cap Misenum und von der Solfatara bei Neapel werden solche angeführt. Nach A. Cossa<sup>5)</sup> ist der Alaun von der Grotta Faraglione auf der Insel Vulcano Ti-, Rb-, Cs-haltig, ebenso das zersetzte Gestein.

Von größerer Bedeutung aber sind die Vorkommen, die sich an pyritreiche Schiefer, die oft auch bituminös oder kohlig sind (sog. Alaunschiefer) anschließen, so nach Du Bosc<sup>6)</sup> und J. J. Ebelmen<sup>7)</sup> jene vom Dep. Aveyron in Frankreich in Begleitung der Liaskohle; gleichaltrig scheinen die von E. Tietze bei Surdar in Persien gefundenen,<sup>8)</sup> sowie vielleicht auch die chinesischen Alaune zu sein.

Älter sind die in Böhmen bei Pilsen (präkambrisch)<sup>9)</sup> und in Schweden.<sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Lecocq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. [4] 9, 176 (1866).

<sup>2)</sup> H. Loewel, ebenda [3] 43, 416 (1855).

<sup>3)</sup> J. Lemberg, Z. Dtsch. chem. Ges. 52, 488—496 (1900).

<sup>4)</sup> F. Zambonini, Rend. R. Accad. d. sci fis etc. Napoli 1908, 41.

<sup>5)</sup> A. Cossa, Transunti R. Accad. Lincei Ser. 3a 2, 34 (1878).

<sup>6)</sup> Du Bosc, Ann. min. 3, 17 (1818).

<sup>7)</sup> J. J. Ebelmen, ebenda [3] 14, 271 (1838).

<sup>8)</sup> E. Tietze, J. k. k. geol. R.A. Wien 29, 579 (1879).

<sup>9)</sup> F. Slavík, Abh. böhm. Ges. Wiss. Prag 1904, 26; N. JB. Min. etc. 1906, I, 51.

<sup>10)</sup> Hj. Sjögren, Ark. Kemi, Min. etc. Stockholm 1905, 2. Heft.

In kristallinischen Schiefen finden sich ebenfalls Alaunvorkommen, so z. B. die von E. Weinschenk<sup>1)</sup> in den Tauern beschriebenen, sowie die in der Schweiz.<sup>2)</sup>

Das Vorkommen von Saalfeld im Ruhrgebiet ist im Liegenden des Steinkohlengebirges.

Jung scheinen die Vorkommen bei Bonn, bei Freyenwalde und ein Teil der spanischen zu sein, sowie die in der Kreide in Sachsen. Bedeutende Alaunlager gibt auch J. D. Dana<sup>3)</sup> von Cap Sable bei Maryland an.

Die großen Alaunvorkommen von Chile, Bolivia und Argentinien sind anscheinend auch auf pyritreiche Gesteine und deren Oxydation zurückzuführen; von Ochsenius wird allerdings ein Zusammenhang mit den Salzlagerungen angenommen (siehe S. 529).

So verbreitet aber auch das Auftreten solcher „Alaun“-Ausblühungen ist, so ist in den wenigsten Fällen nachgewiesen, daß es sich um Kalialaun handelt; nur H. Loretz<sup>4)</sup> gibt an, daß er Kalialaunkristalle auf bituminösem Holz bei Arzberg im Fichtelgebirge beobachtet habe, während z. B. F. Slavík (l. c.) das Fehlen eigentlicher Alaune bei den Pilsener Vorkommen betont. In England wurden 1922 2487 englische Tonnen Alaunschiefer gewonnen; in Böhmen wurde 1907 die Gewinnung eingestellt.

Über alauführende Quellen siehe Al-Sulfat, S. 360—361.<sup>5)</sup>

Die älteren Verfahren zur Herstellung von Alaun schließen sich hauptsächlich an die sogenannten Alaunschiefer an, die geröstet oder der Verwitterung überlassen, dann ausgelaugt wurden; die Lauge wird gradiert oder eingedampft, wobei sich Ferrisulfat abscheidet; dann wird ein Kaliumsalz (KCl,  $K_2SO_4$  oder ein Rückstand von der Seifenfabrikation) zugesetzt. Durch Schütteln scheidet sich Alaun als Mehl aus, das dann umkristallisiert wird.

Über die Darstellung des sogenannten römischen Alauns, die hauptsächlich in der Tolfa in Italien ausgeübt wurde, dann aber auch in der Gegend von Beréghszász in Ungarn siehe bei Alunit.

In der Gegend von Berlin (Freyenwalde) wurden die harten Schiefer nach dem Glühen, die weichen direkt auf Halden gestürzt und etwa ein Jahr lang liegen gelassen; die durch Regen ausgelaugte Salzlauge wird in langen Bleipfannen bis Sirupdicke der erkalteten Lösung eingedampft, die Lauge nach dem Klären mit  $K_2CO_3$  versetzt.

Heute geht man bei der Darstellung von Alaun meist von den Rückständen bei der Al-Sulfat-Darstellung aus Bauxit oder, bei Reinpräparaten, von Al-Sulfat selbst aus, dem man  $K_2SO_4$  in entsprechendem Verhältnis zusetzt. Das entstehende Alaunmehl wird wie oben umkristallisiert; nach Th. B. Wright<sup>6)</sup> wird aber nicht  $K_2SO_4$  direkt verwendet, sondern es wird alkalische wäßrige KCl-Lösung mit  $Na_2SO_4$  behandelt und nach dem Ansäuern Al-Sulfat zugesetzt.

In bestimmten Fällen geht man jedoch, entsprechend dem Rohmaterial, von diesem selbst aus. So wird nach H. Grüneberg<sup>7)</sup> Bauxit in HCl gelöst

<sup>1)</sup> E. Weinschenk, Z. Kryst. 26, 425 (1895).

<sup>2)</sup> Siehe Bosjemannit, G. A. Kenngott, Die Minerale der Schweiz, S. 413.

<sup>3)</sup> J. D. Dana, System of Mineralogy 5. Aufl., S. 652.

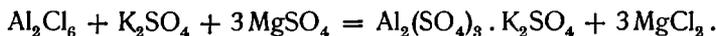
<sup>4)</sup> H. Loretz, N. JB. Min. etc. 1863, 671.

<sup>5)</sup> Alauführende heiße Quellen sollen auch in Neuseeland in der Taupozone auftreten (nach einem Vortrag von A. Reischek).

<sup>6)</sup> Th. B. Wright, Amer. Pat. 1396675.

<sup>7)</sup> H. Grüneberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 840 (1872).

und dann mit Schönit und Kieserit versetzt, wobei sich die Tonerde als Alaun ausscheidet,  $MgCl_2$  in Lösung bleibt:



Nach dem Amer. Pat. 1415346 wird Alaun aus kalihaltigem Schiefer durch Zersetzung mit  $H_2SO_4$  gewonnen. In Italien wurde nach Patenten von Alvisi Alaun aus Leucit durch Aufschließen bei  $70^\circ$  mit Kammer Säure gewonnen; dabei geht allerdings 15% Alaun verloren. Der so erhaltene Alaun dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von  $K_2SO_4$ , indem er, entweder mit Kohle im Perrotfen auf Dunkelrotglut erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen, zum Kochen erhitzt und mit Wasserdampf behandelt, oder auch ohne Reduktionsmittel bis  $450^\circ$  erhitzt wird; oder es wird die Lösung in der Kälte mit  $CaCO_3$  behandelt, wobei  $Al(OH)_3$  und Gips abgeschieden wird.<sup>1)</sup> Die Rückstände, die 80%  $SiO_2$  enthalten, werden nach P. Falcida<sup>2)</sup> zu keramischen Zwecken oder nach Calcinieren für die Glasfabrikation, sonst auch als Schlackenmaterial benützt.

Als Nebenprodukt wird Alaun nach H. Peterson<sup>3)</sup> bei der Li-Erzeugung aus Lepidolith gewonnen, wobei er gleichzeitig zur Darstellung des Rb- und Cs-Alauns dient. Der geschmolzene Lepidolith wird abgeschreckt, fein gepulvert und geschlämmt, dann mit dem gleichen Gewicht  $H_2SO_4$  unter Anwendung von Dampf Wärme aufgeschlossen und 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Wasser gekocht und zweimal durch bleierne Filterpressen filtriert, wobei die Flüssigkeit nicht auskühlen darf. Dann wird rasch auf  $40^\circ$  Bé eingedampft und abgekühlt, wobei K-armer Rb- und Cs-Alaun ausgeschieden wird. Die Mutterlauge wird mit abgekühlter Pottaschelösung versetzt (etwa  $\frac{1}{4}$  des Gewichtes der Lauge); der sich jetzt ausscheidende Alaun ist ziemlich eisenfrei. Die Mutterlauge wird nach Fällung des Restes  $Al_2O_3$  mit Pottasche auf Li weiter verarbeitet, indem man nach Eindampfen auf  $35^\circ$  Bé  $K_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  zum größten Teil ausfällt und Li dann mit  $Na_2CO_3$  fällt.

Ein ähnliches Verfahren von G. E. Bailey und A. E. Sedgwick<sup>4)</sup> gewinnt K-Alaun aus Li- und K-haltigen Erzen durch Erhitzen mit  $K_2SO_4$  auf Temperaturen nicht über  $652^\circ$ .

Eisenarme Alaune werden nach I. D. Riedl<sup>5)</sup> dadurch erhalten, daß man nicht bis zum vollkommenen Aufschluß geht, während A. Maureau<sup>6)</sup>  $Fe^{2+}$ -haltige Al-Lösung mit Chloriden zweimal umkristallisiert (das Produkt enthält nur mehr 0,01% Fe).

Über die Produktionsziffern von Alaun siehe Al-Sulfat, S. 380. Amerika erzeugte im Jahre 1914 nach W. C. Phalen<sup>7)</sup> 18238 Tonnen; Deutschland 1900 4355 Tonnen, 1901 4145 Tonnen.<sup>8)</sup>

Die **Verwendung** des Alauns wurde zum großen Teile schon bei Al-Sulfat besprochen, sofern sie ungefähr die gleiche ist. Dies gilt namentlich bei der Färberei und Gerberei, wo Alaun vielfach noch wegen der leichteren

<sup>1)</sup> C. Manuelli, Gazz. chim. It. **38** [II], 143—152 (1908); Chem. ZB. 1908, I, 1945.

<sup>2)</sup> P. Falcida, Ann. chim. appl. **8**, 82; Chem. ZB. 1918, II, 79.

<sup>3)</sup> H. Peterson, Dingler's Polytech. Journ. **224**, 177 (1877).

<sup>4)</sup> G. E. Bailey u. A. E. Sedgwick, Amer. Pat. 1430877; Chem. ZB. 1923, II, 87.

<sup>5)</sup> I. D. Riedl, D.R.P. 359975, 1920.

<sup>6)</sup> A. Maureau, Franz. Pat. 548201, 1922.

<sup>7)</sup> W. C. Phalen, U.S. Geol. Surv. Min. Res. 1914, I, 208.

<sup>8)</sup> Fortschr. Geol. 1892—1902, 284.

Möglichkeit, es eisenfrei darzustellen, vorgezogen wird. Ebenso wurde die Gelatine härtende Wirkung des Alauns bereits bei Al-Sulfat besprochen.<sup>1)</sup>

Nach R. H. Bogue<sup>2)</sup> wird nur die Viscosität, nicht die Festigkeit von Leim und Gelatine erhöht. Als Koagulationsmittel für Kautschuk ist Alaun nicht zu empfehlen.<sup>3)</sup> Als Düngemittel, zugleich zur Verbesserung schwer durchlässiger Böden siehe C. S. Scofield, S. 379, N. 4; sofern es aber als Ausgangsmaterial zur Darstellung von K-Salzen dient, siehe oben.

Die hauptsächlichste Verwendung, in der Alaun durch Al-Sulfat noch nicht verdrängt wird, bleibt die medizinische als Adstringens. Dieselbe beruht nach C. Barinetti<sup>4)</sup> auf einer Fällung der Kolloide, die bei einem bestimmten Verhältnis maximal, bei einem Überschuß jedes der beiden Reagenzien reversibel ist, außer nach stundenlangem Einwirken des Al-Salzes. Doch verursachen Mengen von Al-Salzen, die zur Koagulation nicht genügen, tiefgreifende physiologische Veränderungen; und zwar wirkt dabei nur das hydrolytisch abgespaltene  $Al(OH)_3$ . Alaun wirkt langsamer als Al-Sulfat und zwar wird dessen Wirkung durch das K-Sulfat abgeschwächt. Die therapeutische Dosis von 2—4 ‰ stellt gerade diejenige vor, die zur Kolloidfällung des Blutes nötig ist. (Auffallenderweise steht im Ref. d. Chem. ZB., S. 1934, daß bei Blutversuchen in vitro eine energische koagulationshemmende Wirkung erkannt wurde; erst bei hoher Konzentration entsteht eine Koagulation, die der der Serumversuche entspricht.) Die Resistenzerhöhung roter Blutkörperchen, die Verminderung der Dehnbarkeit von Geweben ist auf eine Fixation des Al-Salzes auf die Zellproteine zurückzuführen. Die adstringierende Wirkung ist das Resultat der physikalisch-chemischen Modifikation der Kolloide der histologischen Elemente und der Intrazellularen. Die Grenze für die koagulierende bzw. adstringierende Wirkung ist nach I. Grönberg<sup>5)</sup> für Erythrocyten des Hammels 0,00035, für die Nasenschleimhaut 0,0106, für Geschmackswirkung 0,0027 pro Liter(?).

Nach P. Mayer<sup>6)</sup> wird Alaun von tierischem und pflanzlichem Gewebe festgehalten und aufgespeichert; bei histologischen Präparaten dient der Al-Zusatz dazu, eine diffuse Verbreitung des Farbstoffes zu verhindern.

Toxische Wirkungen von Alaun wurden beobachtet von Ch. Duschkow-Kessiakoff,<sup>7)</sup> indem durch Einspritzung mit Alaun und Kochsalzlösung eine Nekrose des Zahnfleisches eintrat. Die Therapie erfolgte mit  $H_2O_2$  und Naphtalan.

A. N. Cook und S. Elliott<sup>8)</sup> fanden, daß, gemessen an der Konzentration, die zum Sterben eines Tieres innerhalb 5—7 Tagen nötig ist, Alaun bei Fröschen 20 mal, bei Fischen 8 mal stärker wirkt als Na-Benzoeat.

Als Mittel gegen Fußschweiß, und zwar 150 g Alaun, 100 g NaCl auf 2 Liter Wasser wird es von Cl. Génot<sup>9)</sup> empfohlen.

<sup>1)</sup> A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **35**, 676 (1905). — A. Gutbier, E. Sauer u. F. Schelling, Koll.-Z. **30**, 376.

<sup>2)</sup> R. H. Bogue, Chem. Met. Eng. **23**, 5 (1920); Chem. ZB. 1920, IV, 606.

<sup>3)</sup> H. P. Stevens, Caoutchouc u. Guttapercha **19**, 11414.

<sup>4)</sup> C. Barinetti, Arch. Farm. Sper. **16**, 210 (1913); Chem. ZB. **17** [II], 1934 (1913).

<sup>5)</sup> I. Grönberg, Skand. Arch. Physiol. **38**, 256 (1919); Chem. ZB. 1920, II, 632.

<sup>6)</sup> P. Mayer, Z. wiss. Mikrosk. **32**, 249 (1916).

<sup>7)</sup> Ch. Duschkow-Kessiakoff, Wiener Klin. Wochenschr. **29**, 212.

<sup>8)</sup> A. N. Cook u. S. Elliott, Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 503 (1916).

<sup>9)</sup> Cl. Génot, Journ. Pharm. Belge **4**, 521.

Zum Konservieren gegen Verschimmeln von Papiergarn wird Alaun von E. O. Rasser<sup>1)</sup> angewendet.

Auch zum Verfälschen von Nahrungsmitteln wird Alaun verwendet. Nach G. Borghesio<sup>2)</sup> wird das Alaun aus der in HCl gelösten Asche als basisches Acetat gefällt, mit 10%iger Sodalösung zur Lösung gebracht (wohl NaOH gemeint), dann dieselbe angesäuert und mit NH<sub>3</sub> gefällt oder nach der Entfernung der Proteine durch Tannin mit Cochenilletinktur oder mit alkoholischer Alizarinlösung bestimmt. E. H. Hadon<sup>3)</sup> weist Alaun in Brot durch Versaschen mit HNO<sub>3</sub> und Lösen oder durch Färben mit Campêche-Absud in 12 Stunden nach. Die Erkennung von Alaunzusatz in Wein aus der Fällung der Farblacke vgl. Al-Sulfat, S. 379.

Eine technische Verwendung, die wohl ebenfalls auf der Bildung amorpher Al-Verbindungen beruht, ist die zur Bindung von Erzbriketts. Alaun wird dabei dem Erz vor der Vermengung mit Zement und Gips zugesetzt.<sup>4)</sup>

Die Verwendung zur Darstellung essigsaurer Tonerde siehe S. 379—380. Als Katalysator wird es bei der Darstellung von Krotonaldehyd aus Acetaldehyd verwendet.<sup>5)</sup>

### Tschermigit (Ammonalaun).

Der Name stammt wahrscheinlich von F. v. Kobell, in dessen Tafeln zur Bestimmung der Mineralien (5. Aufl., 1853) er sich findet, ohne Angabe woher; ebensowenig in dessen im gleichen Jahre erschienenen Buche über Mineralnamen.

Die Kristallform ist die gleiche wie bei Kalialaun. Nach R. W. G. Wyckhoff<sup>6)</sup> gehört er wie dieser zum Atomgitter  $T_h^6$ , die N-Atome liegen wie beim K-Alaun die des K, die H-Atome lassen sich nicht anders in die Symmetrie des ganzen Gitters gruppieren als zu je zweien zu beiden Seiten eines N-Atomes in der dreizähligen Achse, was sich aber chemisch schwer vorstellen läßt.

Analysen.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\delta$ . . . . .	—	1,56	—	—	—	—
NH <sub>3</sub> . . . . .	4,9	3,619	4,12	6,58	3,721	3,83
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	} 0,06
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	
MgO . . . . .	1,0	—	—	0,28	0,115	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10,6	10,75	12,34	12,14	11,602	11,40
SO <sub>3</sub> . . . . .	43,24	33,682	38,58	36,00	36,065	34,99
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,7	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	39,66	51,00	44,96	45,00	48,390	49,72
	100,00	99,051	100,00	100,00	99,893	100,00

I. D. Ficusus, Schr. d. Ges. f. Min. z. Dresden II, 233; in einer älteren Analyse (ebenda I, 267) war der Ammongehalt übersehen worden; die Zahlen derselben: MgO 1,4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,1, SO<sub>3</sub> 43,24, SiO<sub>2</sub> 0,2, H<sub>2</sub>O 44,56.

1) E. O. Rasser, Pap.-Ztg. **43**, 578.  
 2) G. Borghesio, Giorn. Farm. chim. **59**, 49 (1910).  
 3) E. H. Hadon, Quart. Journ. Chem. Soc. **7**, 103 (1866).  
 4) D.R.P. 361378, für Blänsdorf & Co.  
 5) Elektr. Werk Lonza, Chem. ZB. 1923, II, 525.  
 6) R. W. G. Wyckhoff, Z. Kryst. **57**, 595 (1923).

- II. G. S. Gruner, Gilberts Ann. d. Phys. **69**, 219 (1821).  
 III. W. E. Lampadius, ebenda **70**, 185 (1822).  
 IV. F. Pfaff, Handb. d. anorg. Chem. II, 47; zit. nach C. Rammelsberg, Mineralchemie 1860, 285.  
 V. A. Strohmeyer, Pogg. Ann. **31**, 143 (1834). I.—V. beziehen sich auf das Vorkommen von Tschermig in Böhmen, das Wasser ist bei den meisten aus der Differenz bestimmt.  
 VI. J. V. Deichmüller u. H. Geißler, Sitzber. naturw. Ges. „Isis“ in Dresden 1885, 33; Z. Kryst. **13**, 85 (1888). Ammonalaun von der Grube „Vertrau auf Gott“ bei Dux.

	VII.	VIII.	IX.	ber.	X.
$\delta$ . . . . .	—	1,645	—	—	—
N . . . . .	—	1,457	1,46	—	1,774
NH <sub>3</sub> . . . . .	3,670	—	4,46	{ 3,75 } { bzw. 5,7 }	—
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .	—	5,23	—		10,82
Na <sub>2</sub> O . . . . .	} 0,170 {	} 0,21 {	—	—	1,57*)
K <sub>2</sub> O . . . . .			—	—	0,17
MgO . . . . .	—	0,13	—	—	0,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,390	11,57	11,59	11,36	6,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,007	—	—	—	1,10
SO <sub>3</sub> . . . . .	35,140	35,11	35,61	35,29	36,74
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,083	0,06	—	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	49,540	47,82	48,11	49,60	40,98
	100,000	100,13	99,97	100,00	100,00

\*) MnO einschl.

VII. A. Sachs, ZB. Min. etc. 1907, 465; Guido-Schacht bei Brüx, NH<sub>3</sub> aus der Differenz.

VIII. E. T. Erickson, Journ. Wash. Acad. sci. **12**, 49 (1922). Aus bituminösem Schiefer von Wamsutter, Wyoming.  $\frac{3}{4}$  des Wassers entweichen bei 105°, nahezu alles bei 200°, Gewichtsverlust beim Glühen 86,06%.

IX. A. Liffa u. K. v. Emszt, Földt. Közlöny 1923, 51/52, 45 bzw. 105.

X. S. d. Luca, Rückstand des Thermalwassers von der Solfatara von Pozzuoli; C. R. **74**, 124 (1871); in der Zahl für Na ist auch MnO enthalten; ferner ist noch 0,65 CaO und 0,97 FeO angeführt.

Ammonalaun ist eigentlich als das älteste bekannte Glied der Alaunfamilie anzusehen, denn bei den Angaben über Darstellung des Alaunes finden wir, daß faulender Urin als Zusatz zur Alaunerde gegeben wurde.<sup>1)</sup> Im übrigen hat man ihn bis vor gar nicht so langer Zeit von Kalialaun nicht getrennt, was z. T. auf die vollkommene, isomorphe Mischbarkeit mit demselben zurückzuführen ist. So gibt A. Breithaupt<sup>2)</sup> Kristalle von Ammonalaun in den Tonen des Alaunschieferbruches Wetzelstein bei Saalfeld in Thüringen an; welcher Ort in den meisten Handbüchern als Vorkommen von Alaun schlechthin bezeichnet wird. Da merkwürdigerweise Analysen des technisch ausgebeuteten Alauns wenig oder fast nicht publiziert sind, so findet man auch keine von isomorphen Mischungen von K- und NH<sub>4</sub>-Alaun. Das Vorkommen von Tschermig war von D. Ficinus ursprünglich für Mg-Alaun angesehen worden; doch wies bald darauf F. Wellner<sup>3)</sup> nach, daß derselbe Ammonalaun sei, was D. Ficinus selbst auch bestätigte.

<sup>1)</sup> H. Kopp, Gesch. d. Chemie IV, 62.

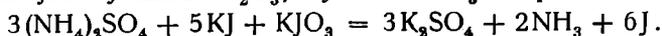
<sup>2)</sup> A. Breithaupt, Kastners Arch. d. Naturkunde **7**, 110 (1826).

<sup>3)</sup> F. Wellner, Gilberts Ann. d. Phys. **69**, 49 (1821).

Daß die Formel analog jener des K-Alaunes sei, stand auch vor der Entdeckung des Isomorphismus anscheinend nicht in Zweifel.

Über die **analytischen Methoden** zur Bestimmung der Tonerde und der Schwefelsäure siehe S. 339—346. Die Bestimmung des Ammons erfolgt nach F. P. Treadwell<sup>1)</sup> durch Erhitzung mit NaOH oder KOH, eventuell  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Auffangen des entweichenden Ammoniaks in einer Vorlage von HCl; man wägt dann entweder als  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  (bzw. met. Pt) oder titriert die Säure mit Methylorange als Indikator zurück.

S. E. Moody<sup>2)</sup> bestimmt das Ammonsulfat mit Jod, wobei von der Gesamtzahl des Jod 6J einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1J einem  $\text{NH}_3$  entspricht:



Die Jodkaliumlösung der Vorlage muß zu diesem Zwecke mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert sein, siehe S. 346 bei Al-Sulfat. Es ist  $\frac{126,97}{17} \cdot 7,469$ . Ammoniak = dem durch Ammonsulfat freigemachten Jod. Leider enthielt keine der als Beispiel gewählten Alaunsorten Ammon.

### Physikalische Eigenschaften.

Die **Wachstums-** und **Lösungserscheinungen** sind ganz analog denen des Kalialauns. Lecocq de Boisbaudran<sup>3)</sup> beobachtete, daß Kubooktaeder von Ammonalaun in einer schwach ammoniakalischen Lösung nur auf den Oktaederflächen fortwachsen.

H. Löwel<sup>4)</sup> wies nach, daß kubischer Ammonalaun dieselbe Zusammensetzung besitze wie oktaedrischer; und zwar 11,67—11,45  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35,34 bis 35,18  $\text{SO}_3$ .

Die **Dichte** des Ammonalauns von Schellenken bei Dux ist nach F. Cornu<sup>5)</sup> 1,636 bei 18°, die von Wamsutter (siehe oben) 1,645, E. S. Larsen<sup>6)</sup> gibt an 1,64. Die Dichte künstlicher Kristalle siehe S. 407, 409, 411; nach der Zusammenstellung von R. Krickmeyer<sup>7)</sup> wurde bestimmt: von Schiff 1,621, H. Kopp 1,626, J. P. Joule und L. Playfair 1,625, O. Petterson 1,642, H. Bignet 1,653, Ch. Soret 1,631. Solches von Mischkristallen mit K-Alaun siehe S. 412.

Die Angabe von J. Dewar<sup>8)</sup> (Dichte bei 17° = 1,6144, bei -188° = 1,6414) dürfte sich auf Ammonalaun beziehen. Die Zahl von D. Ficus (siehe S. 471) ist sicher zu niedrig.

Die **optischen Eigenschaften** siehe S. 410—418. Für natürlichen Tschermigit gibt A. Liffa und K. v. Emszt 1,46, E. T. Erickson 1,457 (siehe S. 472), E. S. Larsen (l. c.) 1,459.

Die Dispersion wurde außer von Ch. Soret (l. c.) von J. Grailich<sup>9)</sup> und G. A. Borel<sup>10)</sup> bestimmt.

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. 1905, II, 48 u. 416.

<sup>2)</sup> S. E. Moody, Am. Journ. Sc. [4] **22**, 483 (1905); Z. anorg. Chem. **52**, 286.

<sup>3)</sup> Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min. **2**, 39 (1878).

<sup>4)</sup> H. Löwel, C. R. **36**, 599 (1853).

<sup>5)</sup> F. Cornu, ZB. Min. etc. 1907, 467.

<sup>6)</sup> E. S. Larsen, Bull. U.S. geol. Surv. **679**, 172 (1921).

<sup>7)</sup> R. Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 78 (1896).

<sup>8)</sup> J. Dewar, Ch. N. **85**, 277 (1902).

<sup>9)</sup> J. Grailich, Krist. opt. Untersuch. Wien 1858, 137.

<sup>10)</sup> G. A. Borel, C. R. **120**, 1404 (1895); Arch. sci. phys. nat. Genève **34**, 134, 230 (1895); Z. Kryst. **28**, 104 (1897).

	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
Graulich	1,4585	1,4597	1,4624	1,4656	1,4683	1,4723
Borel ..	<i>D</i>	Cd <sub>9</sub>	Cd <sub>10</sub>	Cd <sub>11</sub>	Cd <sub>12</sub>	Cd <sub>17</sub>
$\lambda$ .....	589	361	346	340	325	274 $\mu\mu$
<i>N</i> .....	1,45935	1,47799	1,48043	1,48180	1,48500	1,50096
Borel ..	Cd <sub>18</sub>	Cd <sub>23</sub>	Cd <sub>24</sub>	Cd <sub>25</sub>	Cd <sub>26</sub>	
$\lambda$ .....	257	231	226	219	214 $\mu\mu$	
<i>N</i> .....	1,50943	1,52684	1,53106	1,53782	1,54349	

Die **Doppelbrechung** ist am stärksten bei gleichen Teilen K- und Ammonalaun, solche Kristalle weisen Sprünge auf und zerfallen beim Herausnehmen aus der Lösung.<sup>1)</sup> Der natürliche Ammonalaun von Tschermig und Dux ist nach F. Cornu (l. c.) einfachbrechend, auch nach dem Umkristallisieren. F. Klocke<sup>2)</sup> fand die Mehrzahl der Kristalle, auch durch die Oktaederfläche gesehen, so orientiert, daß die Schwingungsrichtung des kleineren Brechungs-exponenten parallel der Kante lag, seltener umgekehrt; sie verhalten sich also so, als ob sie nach der Kante gezerrt wären; durch Druck senkrecht zu dieser Kante wird die Erscheinung verstärkt, Stellen mit umgekehrter Orientierung kompensiert; Kristalle, die am Boden gewachsen waren, zeigten an der unteren Oktaederfläche eine isotrope Stelle. Kristalle, die durch Ziehen aus einer NH<sub>3</sub>-haltigen Lösung würfelige Ausbildung hatten, löschen parallel den Würfelfanten aus, auch wenn der Kern Oktaederform hatte.

F. Pockels<sup>3)</sup> fand an einem Parallelepipet, das so wie das von K-Alaun orientiert war (siehe S. 416) (Längskante parallel der Dodekaedernormale),  $c_1 = 2,00 \cdot 10^{-8}$ ,  $c_2 = 2,227 \cdot 10^{-8}$ ,  $a = -4,462 v_2 \cdot 10^{-8}$ ,  $b = 0,747 v_2 \cdot 10^{-8}$  und eine Auslöschungsschiefe von 19° gegen die Druckrichtung. Um den präexistierenden Gangunterschied, der einer Doppelbrechung von  $436 \cdot 10^{-5}$  entsprechen würde, zu kompensieren, wäre ein Druck von 5625 g nötig, welchen der Kristall nicht aushalten würde. Maximaler Achsenwinkel bei einem Druck senkrecht (110): 114° 04'.

**Reflexionsvermögen** der Reststrahlen siehe S. 417—418.

**Triboluminiszenz** in blauer Farbe beobachtete A. Imhof.<sup>4)</sup>

Die **Leitfähigkeit** für Kristalle von Ammonalaun untersuchte A. Joffé.<sup>5)</sup> Übereinstimmende Werte konnten aber erst nach dreimaliger Umkristallisation der ausgesuchten Kristalle erhalten werden und zwar erst nach  $2-2\frac{1}{2}'$ . Bei käuflichem Alaun lag sie zwischen 4200—6000 für Platten nach (100), 108000—360000 für solche parallel (111). Als Mittel ergibt sich eine Leitfähigkeit von  $21\frac{1}{2} \cdot 10^{-16}$ , als Minimum  $20 \cdot 10^{-16}$  rez. Ohm. Bei Temperaturerhöhung nimmt sie rasch zu nach der Formel  $\log \sigma = -\frac{A}{T} + B$ , wobei  $A = 0,105 \cdot 10^4$ ,  $B = 2,15$  ist.

$\theta$ .....	17	26	45	63°
Leitfähigkeit $\sigma$ ..	21,4	50	455	2925

Für Oktaeder und Würfelnormale sind die Werte innerhalb der Fehlergrenze gleich (21,3 bzw. 21,9) (an 4 mal umkristallisierten Proben).

<sup>1)</sup> R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1883, II, 103.

<sup>2)</sup> F. Klocke, ebenda 1880, I, 56 u. fig.

<sup>3)</sup> F. Pockels, ebenda Beil.-Bd. 8, 237 (1893).

<sup>4)</sup> A. Imhof, Phys. Z. 18, 84 (1917).

<sup>5)</sup> A. Joffé, Ann. d. Phys. [4] 72, 494 (1923).

Die **Härte** ist nach F. Cornu (l. c.) 1,5, nach E. S. Larsen (l. c.) 2, nach F. Pfaff<sup>1)</sup> in seiner Skala auf (111) 5, auf (100) 4,4.

A. Reis und Zimmermann (siehe S. 451) trennen K- und Ammonialaun nicht.

Die Ausdehnung durch die Wärme bestimmte außer W. Spring (siehe S. 409) E. Wiedemann; danach dehnt sich Ammonialaun von 20,6—73° regelmäßig aus, trübt sich dann und schmilzt bei 92°, erstarrt bei 62° und nimmt bei 22° wieder das ursprüngliche Volumen an.

Die **Ausdehnung** nach J. Dewar l. c. (0,000813) von -188 bis +18° bezieht sich wohl auf Ammonialaun (siehe spez. Gewicht).

Der **Schmelzpunkt** (Lösung im Kristallwasser) liegt nach A. Tilden<sup>2)</sup> bei 92°, nach J. Locke (siehe S. 418) bei 95°.

Der **Wasserverlust** des feingepulverten Alauns ist nach J. W. Mallet<sup>3)</sup> bei einer Temperatur zwischen 20 und 27° über Schwefelsäure (*n* die Anzahl Stunden von einem Versuche zum anderen gerechnet, *x* die Anzahl Moleküle Wasser):

<i>n</i> . . .	85	78½	78½	90	96	122	155	120	182	231	282	459	744
<i>x</i> . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
			<i>n</i> . . .	1121	1065	1024	969	964	9646				
			<i>x</i> . . .	14	15	16	17	18	19				

J. W. Mallet nimmt die verdoppelte Formel von Alaun gegen die gewöhnliche an, also  $K_4Al_4(SO_4)_8 + 48H_2O$ .

H. Lescoeur und Mathurin<sup>4)</sup> geben folgende Gehalte an Molekeln Wasser und damit verbundenen Dampfdruck an:

Θ	Mol. H <sub>2</sub> O	<i>p</i> in mm	Θ	Mol. H <sub>2</sub> O	<i>p</i> in mm	Bei 24 Mol. H <sub>2</sub> O	
						Θ	<i>p</i>
20°	gesätt. Lösg.	15,7	60°	12,9	48	60	46
20	24	6,7	60	9,8	46	69,3	82
20	23,95	4,6	60	6,5	17	78,8	147
20	23,7	< 2	100	6,12	113	88,4	320
30	24	8	100	4,48	76		
30	23,7	4,5	100	2,83	72		
30	20,01	3	100	6	75		
30	18,9	2,5					
30	17,8	2,2					
30	15,0	2,9					
30	9,6	3,3					
30	6,0	< 1					

Die Autoren nehmen danach die Existenz eines Salzes mit 6H<sub>2</sub>O an.

W. Müller-Erzbach<sup>5)</sup> schließt ebenfalls aus den Dampfspannungen, daß 9H<sub>2</sub>O lockerer gebunden sind als die übrigen. Nach Lupton<sup>6)</sup> wird bei 180—190° 23H<sub>2</sub>O abgegeben. Die Dampfspannungen nach F. Ephraim und P. Wagner siehe S. 419.

<sup>1)</sup> F. Pfaff, Sitzber. Münchener Ak. 14, 263 (1884).

<sup>2)</sup> A. Tilden, Journ. chem. Soc. 45, 266 (1884).

<sup>3)</sup> J. W. Mallet, Journ. Am. Chem. Soc. 1881 Sept.-Heft, Jahresber. Chem. 1882, 278.

<sup>4)</sup> H. Lescoeur u. Mathurin, Bull. soc. chim. 50, 33 (1888).

<sup>5)</sup> W. Müller-Erzbach, Z. f. phys. Chem. 2, 539 (1888).

<sup>6)</sup> Lupton, Ch. N. 30, 272 (1874).

Nach S. Mazischewsky<sup>1)</sup> besteht die Dampfdruckkurve zwischen 60 und 90° aus zwei sich bei 82,7° schneidenden Ästen, bei dieser Temperatur findet wahrscheinlich eine Änderung der Zusammensetzung statt.

Nach G. Tammann<sup>2)</sup> ist das Verhältnis  $f_1/f$  der Dampfspannungen bei mittlerer Temperatur zu der am Schlusse 0,11 (siehe S. 455).

**Löslichkeit.** Die Löslichkeit ist nach Poggiale<sup>3)</sup> in 100 Teilen H<sub>2</sub>O *A* für wasserfreies, *B* für wasserhaltiges Salz berechnet.

$\theta$ . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110,6
												Sdpk.
<i>A</i> . .	2,62	4,50	6,57	9,05	12,35	15,9	21,1	26,95	35,2	50,3	70,83	207,7
<i>B</i> . .	5,22	9,16	13,66	19,29	27,3	36,5	51,3	71,97	103,1	187,8	421,9	—

Nach G. Mulder<sup>4)</sup> lösen sich bei 25° 91,9 wasserfreies, 191,9 wasserhaltiges Salz. Nach J. J. Pohl<sup>5)</sup> sind von Ammonalaun bei 17 $\frac{1}{2}$ ° 8,738 Teile in 100 Teilen Wasser löslich, wenn es vorher bei 40° getrocknet war.

Die Löslichkeitsbestimmungen J. Lockes bei 25° siehe S. 421. Nach J. Locke soll bei Poggiale die Löslichkeit von Ammon- und Kalialaun vertauscht sein.

Nach H. Rüdorff<sup>6)</sup> enthält die an Al-Sulfat und Ammonsulfat gesättigte Lösung in 100 g bei 18,5° 3,69 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und 1,42 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 20 ccm einer solchen Lösung, mit 6 g kristallisiertem Al-Sulfat versetzt, enthalten (auf 100 Teile Lösung berechnet) nur mehr 0,45 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 16,09 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, versetzt man umgekehrt 20 g der obenerwähnten gesättigten Lösung mit 4 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so bleiben 0,29 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und 20 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 ccm Lösung.

Eine Lösung von Ammonalaun in Wasser gibt nach F. Guthrie<sup>7)</sup> ein Kryohydrat bei 0,2°, die niedrigste Temperatur, die sich mit Ammonalaun + Eis erzeugen läßt, -0,4°, im Kryohydrat sind 4,7% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wasserfrei, im vorhergehenden Kristallisierungsprodukt 4,2), dies entspricht 261,4 Mol H<sub>2</sub>O auf 1 NH<sub>4</sub>Al.(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Die Dichte einer Lösung nach G. Th. Gerlach siehe S. 423, nach K. Bindel S. 464 und nach P. A. Favre und C. A. Valson S. 426.

Die elektrische Leitfähigkeit ist nach F. S. Svenson:<sup>8)</sup>

	Bei 16°	Bei 15°				
Proz. . . . .	1,75	2,40	2,96	3,51	4,52	5,59
Siem.-Einh. mal 10 <sup>-8</sup> .	90	120	150	175	200	223

Die Angaben von H. C. Jones und E. Mackay siehe S. 427. Nach H. H. Hosford und H. C. Jones<sup>9)</sup> siehe folgende Tabelle: *V* die Verdünnung,

<sup>1)</sup> S. Mazischewsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1917 (1917); Chem. ZB. 1923, I, 1561.

<sup>2)</sup> G. Tammann, Ann. d. Phys. **33**, 333 (1888).

<sup>3)</sup> Poggiale, Ann. chim. phys. [3] **8**, 467 (1843).

<sup>4)</sup> G. Mulder, Scheijkdg. Verh. Rotterdam 1864, 91.

<sup>5)</sup> J. J. Pohl, Sitzber. Wiener Ak. **6**, 597 (1853).

<sup>6)</sup> H. Rüdorff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1159 (1885).

<sup>7)</sup> F. Guthrie, Phil. Mag. [4] **49**, 268 (1875).

<sup>8)</sup> F. S. Svenson, Wied. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878).

<sup>9)</sup> H. H. Hosford u. H. C. Jones; Am. Chem. Journ. **46**, 245 (1911).

$\mu$  die molekulare Leitfähigkeit, beim Temperaturkoeffizienten ist dieselbe unter  $a$  in Einheiten, unter  $b$  in Prozenten gegeben.

V	0	12,5	25	35	Temperaturkoeffizient					
					0 - 12,5		12,5—25		25—35	
					a	b	a	b	a	b
8	80,0	110,9	143,1	168,8	2,47	3,09	2,58	2,33	2,57	1,80
32	102,5	143,1	185,5	220,4	3,25	3,17	3,39	2,37	3,49	1,88
128	130,1	182,7	238,8	284,8	4,21	3,24	4,49	2,46	4,60	1,93
512	162,2	230,9	304,8	365,9	5,50	3,39	5,89	2,55	6,14	2,02
1024	181,0	257,5	342,4	415,1	6,12	3,38	6,79	2,64	7,27	2,12
2048	201,8	288,2	386,4	485,8	6,91	3,42	7,86	2,73	9,94	2,57
4096	224,1	322,8	437,6	540,3	7,90	3,53	8,38	2,60	10,27	2,35

Die Lösungswärme für 1 Mol. in 1000 Mol.  $H_2O$  beträgt nach P. A. Favre und C. A. Valson<sup>1)</sup> zwischen  $8-11^\circ$  — 9580 cal, bei  $19-21^\circ$  — 9631 cal, bei  $20^\circ$  — 9692 cal.

In konzentrierter Lösung (bei vorhandenem Bodenkörper, 11,255 g gelöst in 100 ccm), vorher bei  $85^\circ$  getrocknet, wonach 10,83 Mol.  $H_2O$  verblieben waren, ist die Wärmeentwicklung 12093 cal, daher die gesamte Lösungswärme 21724 cal. Aluminiumsulfat in  $(NH_4)_2(SO_4)$  gelöst, entwickelt 4064 cal pro Äquivalent, beide zugleich 3000 cal, also die Entwicklung 12500 cal zur Bindung von  $6H_2O$ .

Bei der Fällung mit  $BaCl_2$  wurden folgende Wärmeentwicklungen beobachtet:

Erfolgt dieselbe sofort nach dem Lösen des Alauns . . . . .	14888 cal
14 Tage nachher . . . . .	14650 "
Wenn die beiden konstituierenden Salze für sich allein gefällt werden	14812 "
In derselben Lösung gefällt . . . . .	14787 "

also innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Wärmemenge.

Die Wärmemengen beim Verdünnen von Lösungen bzw. die Dichten und Volumveränderungen siehe S. 426. Die spezifischen und Molekulärwärmen für Lösungen sind nach K. Bindel:<sup>2)</sup>

p	1 Mol. in n $H_2O$	$\theta$	$\delta$	k	MV	c	mc	1 Mol. in n $H_2O$	Le	
5,85	212	17	1,0570	1,0116	3835	0,942	3819	200	- 7994	$v' = 17,883 + 48,155$
10,52	112	38	1,0981	1,0113	2052	0,901	2030	100	- 8126	$\delta$ des Salzes = 1,624
12,52	92	45	1,1184	1,1013	1693	0,883	1672	80	- 8202	$\delta$ des wasserfreien, n.
15,46	72	55	1,1494	1,0189	1334	0,858	1316	60	- 8277	D. Clark berech.,
20,21	52	65	1,2010	1,0228	977	0,841	963	40	- 8472	= 4,92
29,15	32	82	1,3012	1,0226	625	0,752	611	20	- 9083	
37,44	22	93	1,3898	1,0077	456	0,691	437	10	- 10627	

p sind die Gewichtsprocente wasserfreien Salzes in der Lösung,  $\theta$  die Temperatur, bei der die angeführte Lösung gesättigt ist,  $\delta$  die Dichte der

<sup>1)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 74, 1018, 1165 (1872).

<sup>2)</sup> K. Bindel, Wied. Ann. d. Phys. 40, 380 (1890).

Lösung,  $k$  die Kontraktion,  $MV$  das Molekularvolumen der Lösung,  $c$  deren spezifische Wärme,  $mc$  deren Molarwärme,  $Lc$  die Lösungswärme für die Konzentration der vorletzten Kolonne.

Der osmotische Druck ist nach R. H. Adie<sup>1)</sup> für  $\frac{1}{40}$  Mol. Lösung bei  $16^\circ$  2,37 Atm., bei  $14^\circ$  1,98 Atm., für die Summe der Komponenten 2,53 bzw. 2,515. Der Dissoziationskoeffizient ist daher 2,25 bzw.  $3,54\%$ . Die Gefrierpunkterniedrigung nach H. C. Jones und E. Mackay siehe S. 427.

Die Dampfspannungserniedrigung bei  $100^\circ$  durch gelöstes Salz ist nach G. Tammann:<sup>2)</sup>

Gewichtsprozent wasserfreies Salz	10,97	21,27	34,41	48,47	67,89
$p_0 - p$ . . . . .	10,9	21,3	36,9	59,7	96,4

Der Dampfdruck für eine gesättigte Lösung ist nach Table de Constants (1917—1922, S. 290):

$\Theta$ . .	61,64	63,81	66,9	69,58	70,92	73,97	76,04	78,48
$p$ . .	152,67	168,11	191,97	215,54	226,37	256,1	276,67	302,77
$\Theta$ . .	83,03	83,58	86,15	87,05	88,61	88,61	91,7	
$p$ . .	354,87	360,65	386,65	397,56	415,29	415,29	452,35	

Siedepunkte für Ammonalaunlösungen sind nicht gegeben.

Die **chemischen Reaktionen** unterscheiden sich von jenen des K-Alaunes hauptsächlich nur durch die Flüchtigkeit des Ammonsalzes, so daß es nach dem Glühen, bei dem es sich stark aufbläht, bei starker Hitze eine schwammige Masse von reinem  $Al_2O_3$  zurückläßt. Das Ammonsalz verflüchtigt sich dabei nach P. A. Favre und C. A. Valson<sup>3)</sup> wesentlich schwerer als reines Ammonsulfat, so daß letzteres auf einer Unterlage von entwässertem Ammonalaun für sich allein verdampft. Nach S. U. Pickering<sup>4)</sup> bleibt beim Glühen größerer Mengen von Ammonalaun ein Rückstand, der etwa  $33\%$   $Al_2O_3$  enthält und beim Weitererhitzen noch  $SO_3$  abgibt; er besitzt aber keine konstante Zusammensetzung und ist in  $H_2O$  löslich.

Nach P. Marguerite<sup>5)</sup> bleibt nach dem Erhitzen zur Rotglut ein basisches Sulfat ( $Al_2O_3 \cdot 2SO_3$ ) zurück, das, mit Wasser aufgenommen, mit  $12H_2O$  in rhomboedrischen Kristallen sich ausscheidet (siehe S. 382 u. 390).

Die Einwirkung von  $NH_3$  auf das feste Salz wurde von V. Kohlschütter<sup>6)</sup> untersucht; es blieb dabei nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der  $SO_3$ -Reaktion ein Al-Hydroxyd teilweise in klaren Pseudomorphosen nach den ursprünglichen Kristallbruchstücken zurück, besonders bei konzentrierter  $NH_3$ -Lösung. In den folgenden Tabellen ist die Volumänderung der Körner nach der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen dargestellt, in Kolonne 2—3 der ersten Tabelle ist das Verhältnis des Wassergehaltes zur Tonerde ( $q$ ) nach der Trocknung bei  $40$  bzw.  $110^\circ$  angeführt.  $n$  bedeutet die Normalität der  $NH_3$ -Lösung.

<sup>1)</sup> R. H. Adie, Journ. chem. Soc. London **59**, 365 (1891).

<sup>2)</sup> G. Tammann, Mém. Acad. St. Petersburg **35**, Mém. Nr. 9, (1887); Z. phys. Chem. **2**, 42 (1888).

<sup>3)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. **75**, 803 (1872).

<sup>4)</sup> S. U. Pickering, Ch. N. **45**, 133 (1882).

<sup>5)</sup> P. Marguerite, C. R. **90**, 1354 (1880).

<sup>6)</sup> V. Kohlschütter, Z. anorg. u. allg. Chem. **105**, 1—25 (1919).

n	q		Körnervolumen für 1 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ccm			Ursprüngl. Volumen
	40°	110°	40°	110°	geglüht	
10	7,16	1,98	2,97	1,80	1,52	10,87
6	3,99	1,97	2,07	1,89	1,63	
3	3,69	2,35	2,64	2,57	2,17	
1,5	3,39	2,14	2,81	2,75	2,39	

Reaktionszeit 48 Std. Zusatz 5% Ammonsulfatlösung

Ohne Ammonsulfatzusatz

2	3,28	2,27	3,17	3,15	2,67
---	------	------	------	------	------

Das Ammonsalz aus der ursprünglichen 5%igen Lösung (a) im Schlierenapparat entfernt (b):

n	Körnervolumen von 1 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ccm					
	a			b		
	40°	110°	geglüht	40°	110°	geglüht
10	2,97	1,80	1,52	2,74	2,74	2,38
3	2,64	2,57	2,17	3,06	2,92	2,59

Einfluß der Temperatur bei der Reaktion: n = 6.

θ	q, getrocknet bei		Körnervolumen pro 1 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	40°	110°	40°	110°	geglüht
18	3,99	1,97	2,07	1,89	1,63
70	2,29	1,13	2,37	2,20	1,96

Im letzteren Falle blieben deutliche, klare Pseudomorphosen.

Einfluß der Reaktionszeit: t in Stunden.

n	t	q, getrocknet bei		Körnervolumen von 1 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Anmerkung
		40°	110°	40°	110°	geglüht	
6	5	8,88	2,07	3,00	1,85	1,54	Glasklare Pseudom. Opalisierende Pseudom. Trübe, unscharfe Kristallform
6	48	3,99	2,03	2,08	1,98	1,65	
6	96	4,65	2,31	2,40	2,05	1,76	

Einfluß von verschiedenen, zugesetzten Ammonsalzen; das Reaktionsprodukt wird im Schlierenapparat entfernt. n = 6. Zusatz 0,02 Mol. von:

Zusatz	q, getrocknet bei		Körnervolumen von 1 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Anmerkung
	40°	110°	40°	110°	geglüht	
—	3,50	2,40	3,06	2,82	2,42	Kreidige Körner
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,45	2,10	2,53	1,96	1,65	
NH <sub>4</sub> Cl	3,76	2,85	2,32	2,28	1,98	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,28	2,24	2,43	2,40	2,02	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,08	7,44	6,32	6,08	3,76	Hohlpsudomorph.

Sedimentation nach der Zerteilung in  $n/50$  HCl,  $k$  = spez. Leitfähigkeit bei  $15^{\circ}$  nach der Flockung in  $k \cdot 10^4$ ,  $n$  Normalität der  $\text{NH}_3$ -Lösung bei der Darstellung.

$n$	in 20 ccm g $\text{Al}_2\text{O}_3$		Flock. m. $n/50$ KOH		$k \cdot 10^4$		Anmerkung
	anfangs	n. 3 Tag.	anfangs	n. 3 Tag.	anfangs	n. 3 Tag.	
10	0,0506	0,0500	19,7	18,6	56,63	31,27	
3	0,0380	0,0338	19,4	19,8	60,3	42,4	
10	0,0326	0,0284	19,5	19,5	69,9	50,88	Ammons. entfernt
6	0,0574	0,0499	19,3	18,6	54,58	24,60	$\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusatz

Mit abnehmender Konzentration der bei der Darstellung angewandten Ammoniaklösung nimmt die Sedimentierungsgeschwindigkeit zu. Über die Beschaffenheit der Sole, die aus den einzelnen Präparaten durch Verteilung in  $n/50$  HCl erhalten wurden, muß auf das Original verwiesen werden.

Über die Wasserstoffkonzentrationen bei der Hydrolyse siehe S. 327. L. Kayser<sup>1)</sup> gibt für Ammonalaun keine Zahlen, nach dem Schema müßte sie bei beginnender Abscheidung des Hydroxydes etwa 3,2 betragen.

### Genesis und Vorkommen.

Die Entstehung des Tschermigits in der Natur ist mehr, als bei Kalialaun, auf Braunkohlenbrände beschränkt, als auf vulkanische Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf das benachbarte Gestein; immerhin scheint es aber nach H. Coquand<sup>2)</sup> auch in den Soffionen von Toscana vorzukommen. Nach S. de Luca<sup>3)</sup> ist ein Ammontonerdeeisensulfat in dem Thermalwasser der Solfatara von Pozzuoli enthalten, siehe Analyse X. Mit Braunkohlenflözen sind verbunden die Vorkommen von Tschermig, Dux, Brüx, Saalfeld, Freyenwalde, sowie das bekannte Vorkommen vom Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön, wo die tonigen Zwischenmittel reich an Pyrit sind; und das von einem Haldensturz von Arniston in Schottland.

Am Bauersberge soll nach A. Hilger<sup>4)</sup> der Tschermigit 68% der Effloreszenzen bilden, jenen von Arniston erwähnt I. J. Shand;<sup>5)</sup> den Tschermigit will der Besitzer des dortigen Grubenwerkes (Emily Coal-pit) beobachtet haben; I. J. Shand fand nur mehr die beiden Sulfate getrennt vor. Es scheint also bei Erhitzung an der Luft eine Trennung stattzufinden.

Die Tatsache, daß manche Vorkommen, wie das von Tschermig und das von Dux, K-frei sind, scheint darauf hinzuweisen, daß hier eine Art pneumatolytische Bildung vorliegt, indem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SO}_3$ -Dämpfe aufeinander wirkten. Bei unmittelbarer Wirkung auf das Gestein wäre doch ein nicht unbeträchtlicher K-Gehalt zu erwarten.

Die künstliche Darstellung ist, wie schon eingangs erwähnt, im wesentlichen die synthetische, aus  $\text{NH}_3$ -führenden (z. B. faulendem Urin) und sauren Aluminiumsulfatlösungen; sie ist wohl auch zu den ältesten Alaundarstellungen zu zählen. Wo Tschermigit in der Natur vorkommt, wird er natürlich durch

<sup>1)</sup> L. Kayser, Z. anorg. u. allg. Chem. **138**, 56 (1924).

<sup>2)</sup> H. Coquand, Bull. soc. géol. [2] **6**, 153 (1849). Von Tschermigit selbst ist dort nicht die Rede.

<sup>3)</sup> S. de Luca, C. R. **74**, 123 (1872).

<sup>4)</sup> A. Hilger, Ann. d. Chem. u. Pharm. **185**, 213 (1877).

<sup>5)</sup> I. J. Shand, Min. Mag. **15**, 404.

Auslaugen gewonnen. Er kann aber auch durch Zersetzung von Bauxit oder von Silicaten mit Ammonsulfat erhalten werden, siehe das Verfahren von W. Fulda und O. Heibling, sowie des D.R.P. 198707 (siehe S. 369 und 371). Nach E. L. Pease<sup>1)</sup> läßt man  $\text{NH}_3$ -haltige Gase über trockene, Al-sulfathaltige Massen streichen. Nach R. Gans<sup>2)</sup> wird beim Aufschluß mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ammonsulfat im Überschuß zugesetzt, dazu noch eine Base, die nach der Kristallisation des Alauns das basische Fe-Sulfat in Lösung hält. E. Frankland<sup>3)</sup> leitet Ammonwässer der Gasfabriken in die Rohalaunlösung; das ausgefällte Tonerdehydrat wird dann in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Ähnlich ist auch das Verfahren von A. Pedemonte.<sup>4)</sup>

Die **Verwendung** des Ammonalauns ist fast ganz analog der des Kalialauns und wird ersterer je nach dem Verfahren, das der Zeit oder dem Lande nach vorwiegt, mehr oder weniger als Kalialaun verbraucht.

Als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Aluminiumsulfat<sup>5)</sup> oder von Al-Hydroxyd bzw. Aluminiummetall<sup>6)</sup> ist es gegenüber dem Kalialaun wegen der Flüchtigkeit des Ammonsalzes bevorzugt; das Verfahren von E. Rinmann ergibt dabei ein pulverförmiges Hydrat aus Al-Sulfat mit  $\text{NH}_3$ .

Zum Ledergerben verwendet F. Jean<sup>7)</sup> Ammonalaun. Die mit Kalk und Schwefelnatrium enthaarten Felle (Büffel, Rind oder Pferd) werden mit einer Brühe von Hundekot (als phosphathaltigem Material) behandelt und dann in ein Bad von Ammonalaun mit Seesalz eingelegt, dann ausgewalkt und gefettet. Zur schnellen Analyse werden 10 ccm der filtrierten Flüssigkeit mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, mit Lackmus als Indikator mit  $\frac{1}{2}$  normaler  $\text{NH}_3$ -Lösung bis zur vollkommenen Blaufärbung titriert, die Kubikzentimeter mal  $8\frac{1}{3}$  geben die Gramm des kristallisierten Ammonalauns an.

Als Düngemittel ist es nach C. S. Scofield (vgl. Al-Sulfat, S. 379) zu verwenden, die Grenzen, außerhalb welcher es schädigend wirkt, wurden von Y. Yamano<sup>8)</sup> ermittelt. In Wasserkulturen wirkt eine 0,2%ige Lösung nach 3 Wochen schädigend auf Gerste, 0,8% brachte sie nach wenigen Tagen zum Absterben. Bei Bodenkulturen wirkt 0,2—2 g Ammonalaun auf 1 kg Boden als Reiz auf die Entwicklung der Pflanzen. (Zur Kontrolle wurde die entsprechende Menge von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$  statt Alaun verwendet.)

Statt Ammon können Aminverbindungen in die Formel eintreten, siehe S. 403. So erhielt W. Meyeringh<sup>9)</sup> durch direkte Synthese in guten Kristallen den entsprechenden Alaun von Hydroxylamin. Dieses wurde durch Fehling'sche Lösung bestimmt. Das entsprechende Cr-Salz wurde auf gleiche Weise dargestellt.

Eine isomorphe Mischung des Ammontonerdealauns mit dem Ammonthallialaun erhielt Fortini.<sup>10)</sup> Der reine Ammonthallialaun ist nicht beständig. Die Selenalaune erhielt E. Wohlwill.<sup>11)</sup>

<sup>1)</sup> E. L. Pease, Engl. Pat. 162314 1920; Chem. ZB. 1921, IV, 696.

<sup>2)</sup> R. Gans, Franz. Pat. 519526; Chem. ZB. 1921, IV, 694.

<sup>3)</sup> E. Frankland, Rep. 25, Meet. Brit. Assoc. Sept. 1855, 62.

<sup>4)</sup> A. Pedemonte, Franz. Pat. 577671.

<sup>5)</sup> P. Marguerite Delacharlonny, Ann. chim. phys. [6] 1, 427 (1884).

<sup>6)</sup> E. Rinmann, D.R.P. 201893.

<sup>7)</sup> F. Jean, Ann. chim. pure u. appl. 4, 259.

<sup>8)</sup> Y. Yamano, Bull. Coll. Agriculture Tokyo 6, 429 (1904); Chem. ZB. 1905, I.

<sup>9)</sup> W. Meyeringh, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 1946 (1877).

<sup>10)</sup> Fortini, Gazz. chim. It. 35 [II], 459 (1905).

<sup>11)</sup> E. Wohlwill, Ann. d. Chem. u. Pharm. 114, 19 (1860).

## Kalium- und Ammonchromalaun.

Diese beiden Alaune sind als natürliche Minerale bisher nicht beobachtet worden; da sie, namentlich der erstere, aber größere technische Verwendung haben und auch manche Untersuchungen, die für die ganze Gruppe von Bedeutung sind, an ihnen ausgeführt worden sind, so sollen die wichtigsten Eigenschaften hier erwähnt werden.

Die Zweifel über die Zugehörigkeit zur dyakisdodekaedrischen Klasse sind besonders bei Cr-Alaun auf gewisse Abweichungen in der Flächenbildung und auf asymmetrische Streifung begründet worden, so von Lecocq de Boisbaudran,<sup>1)</sup> A. Brezina und G. Uzielli.<sup>2)</sup> Doch geht aus den Beobachtungen von G. Uzielli hervor, daß die Lösungstreifen nur auf der Unterseite der liegenden Kristalle auftreten und von der Lage des Kristalles im Gefäß, von dessen Material(?), von der Diffusionskraft und den Luft-einschlüssen abhängen, nicht von der Verdünnung der Lösungsflüssigkeit. Kristalle mit (100) sind bei Cr-Alaun schwer zu erhalten, und zwar nur als Fortwachsung auf (100) von KAl-Alaun,<sup>3)</sup> oder aus einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-haltigen Lösung, deren Mutterlauge zu einer Gallerte erstarrt war.<sup>4)</sup> Hingegen sollen nach Lecocq de Boisbaudran (l. c.) sich Würzelflächen ausbilden, wenn Cr-Alaun in einer NH<sub>4</sub>Al-Alaunlösung gelöst wird. Eine ausführliche Arbeit über Wachstum, Kombinationsstreifung und Ätzung rührt von K. Grimakowski<sup>5)</sup> her, die auch Angaben über Absorptionsspektren enthalten soll, welche aber im Referat fehlen.

Nach K. Grimakowski besitzen nicht alle gleichnamigen Begrenzungselemente gleiche Auflösungs-geschwindigkeit; un- oder übersättigte Lösungen wirken verschieden auf dieselben. Die Kanten 'stumpfer Winkel sind stabiler als die spitzer bei niedriger Temperatur, umgekehrt bei höherer. Die These Pavlows von der vektoriellen Eigenschaft, die die Richtung der Deformation bestimmt, gilt bis zum Zwillingszerfall, der auf die Anwesenheit einer Temperaturgrenze für das mögliche Gleichgewicht des Systems: Kristall + Mutterlauge, bei der die Oberflächenenergie ein Maximum ist, deutet. Das Oktaeder ist die stabilste Form; der Übergang zu weniger stabilen geht über (110) zu (100) und (*hhl*) (Trapezoeder). Die grünviolette Form geht bei 78° in die grüne über.

Über Wachstumsgeschwindigkeit nach J. J. Valetou siehe S. 442.

Die Ätzfiguren sind ähnlich wie bei Kalitonerdealaun. Verstäubungsfiguren wurden hauptsächlich an KCr-Alaun untersucht. So bekam C. Pape<sup>6)</sup> bei Erwärmung auf 28° auf (111) kleine Kreise, ebenso auf (100) und (110). E. Blasius<sup>7)</sup> erhielt in Alkohol von 97,7—99 Vol.-Proz. außer kreisförmigen Figuren auch solche, die in der Form den Ätzfiguren entsprechen; auf (110) aber nicht bloß Striche, sondern auch rhombische Figuren mit einem Winkel

<sup>1)</sup> Lecocq de Boisbaudran, Bull. soc. min **2**, 37 (1879). — Die Notiz von A. Brezina, ebenda, S. 183.

<sup>2)</sup> G. Uzielli, Trans. R. Acc. d. Lincei Roma **3**, 115 (1877).

<sup>3)</sup> A. Polis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 360 (1880).

<sup>4)</sup> H. v. Foullon, Verh. k. k. geol. R.A. 1881, 533.

<sup>5)</sup> K. Grimakowski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 802 (1912). Ref. Z. Kryst. **55**, 199 (1915). Original nur russisch.

<sup>6)</sup> C. Pape, Pogg. Ann. d. Phys. **124**, 331 (1865).

<sup>7)</sup> E. Blasius, Z. Kryst. **10**, 224 (1885).

von 75°. Es ist aber nicht unmöglich, daß es sich hier um eine Lösung in dem, wenn auch sehr geringen Wassergehalt des Alkohols gehandelt hat. Chr. Gaudefroy<sup>1)</sup> erhielt an der Luft gerundete, in Alkohol polygonale Verstäubungsfiguren. Isomorphe Mischungen mit dem KFe-Alaun gaben nach 18 Stunden gerundete Sechsecke, die Masse blättert sich dann auf. Über Ätzfiguren siehe H. Bauhans, S. 448.

Daß ein Austausch isomorpher Materials in einer konzentrierten Lösung desselben stattfindet, beobachtete K. v. Hauer,<sup>2)</sup> da eine Lösung von Al-Alaun trotz Fortwachsens der eingelegten KCr-Alaunkristalle sich blau färbte. Ebenso fand C. C. Robinson,<sup>3)</sup> daß KCr-Alaun in einer konzentrierten KAl-Alaunlösung unter Abscheidung des letzteren aufgelöst werde, bei Luftabschluß ohne Fortwachsung. In NH<sub>4</sub>Al-Alaunlösung wächst KCr-Alaun ohne Stoffwechsel fort, ebenso in NH<sub>4</sub>Fe-Alaunlösung. Nach P. Gaubert<sup>4)</sup> wachsen durch Lösung gerundete Ecken als (112) und (122) weiter.

Die Dichte des kristallisierten Kalichromalaunes nach L. Playfaire und J. P. Joule siehe S. 407, nach P. A. Favre und C. A. Valson S. 426, nach W. Spring S. 409, nach Ch. Soret S. 411, siehe an diesen Stellen auch die Dichten der Ammonchromsalze. Nach O. Petterson<sup>5)</sup> ist sie für das Kalisalz zwischen 1,839 und 1,849, nach J. Dewar<sup>6)</sup> bei -188° 1,834; die des Ammonsalzes nach H. Schrötter<sup>7)</sup> 1,738, nach O. Petterson 1,728.

Die Lichtbrechung nach Ch. Soret und E. Widmer siehe S. 411, 413 u. 414, nach F. Kohlrausch<sup>8)</sup> 1,481.

Die optischen Anomalien siehe S. 415—417. Reflexion der Reststrahlen S. 417. Farbe bei -82° hell weinrot, mit flüssiger Luft gekühlt noch heller.<sup>9)</sup>

Die magnetische Suszeptibilität ist nach E. Wilson<sup>10)</sup> zwischen 0,0000137 und 0,0000130, bezogen auf die Masseneinheit,  $K/\delta = \chi$  bei 18° + 22, bei 22° + 13.

Die Härte liegt nach A. Reis und L. Zimmermann<sup>11)</sup> zwischen Ammonbichromat, Zitronensäure, Mn-Ammonsulfat, Ammonmolybdat und Kalialaun einerseits, Ni-Sulfat und ZnK-Sulfat andererseits. Ritzhärte in Gramm pro 10  $\mu$  Ritzbreite = 4.

Der Elastizitätskoeffizient  $\epsilon$  beträgt nach J. Beckenkamp:<sup>12)</sup>

für Stäbchen senkrecht auf (111)	1909,	berechnet	1832	pro kg in mm	= $\epsilon_1$ ,
" " " " (110)	1726,	"	1771	" " " "	= $\epsilon_2$ ,
" " " " (100)	1618,	"	1608	" " " "	= $\epsilon_3$ ,

nach der Formel von F. Neumann:

$$\frac{1}{s} = \left( \frac{1}{2e} - \frac{B}{(A-B)(A+2B)} - \frac{1}{2e} - \frac{1}{A-B} \right) (\alpha_3^4 + \beta_3^4 + \gamma_3^4).$$

<sup>1)</sup> Chr. Gaudefroy, Bull. soc. min. **42**, 335 (1919).

<sup>2)</sup> K. v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **80**, 221 (1860).

<sup>3)</sup> C. C. Robinson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **9**, 732 (1878).

<sup>4)</sup> P. Gaubert, Bull. soc. min. **18**, 141 (1896).

<sup>5)</sup> O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1561 (1876); **15**, 1739 (1882).

<sup>6)</sup> J. Dewar, Ch. N. **85**, 277 (1902).

<sup>7)</sup> H. Schrötter, Pogg. Ann. d. Phys. **53**, 513 (1841).

<sup>8)</sup> F. Kohlrausch, Z. Kryst. **2**, 100 (1878).

<sup>9)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 163 (1924).

<sup>10)</sup> E. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A. **98**, 274 (1921).

<sup>11)</sup> A. Reis u. L. Zimmermann, Z. Kryst. **57**, 488 (1922).

<sup>12)</sup> J. Beckenkamp, ebenda **12**, 421 (1887).

Für den Oktaederwert nach der Formel:

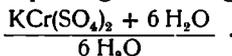
$$\epsilon = \frac{1}{2} \frac{P}{S} \frac{l^3}{h^3 b} \left( 1 + 3 \left( \frac{h}{l} \right)^2 \right),$$

wobei  $S$  die Senkung,  $b$  die Breite des Stäbchens,  $h$  der Querschnitt,  $P$  das Gewicht,  $l$  die Länge ist; wird der Ausdruck in der Klammer vernachlässigt, so ergibt sich für  $\epsilon_1$  1818, für  $\epsilon_2$  1680, für  $\epsilon_3$  1534.

Die thermische Ausdehnung beträgt nach W. Spring<sup>1)</sup> im Intervall von 0—50° 0,0000246,  $\delta/M$  0,001831, über die unregelmäßige Kontraktion siehe S. 410.  $\text{NH}_4\text{Cr}$ -Alaun soll sich wie das entsprechende Tonerdesalz verhalten.

Die spezifische Wärme bei Temperaturen zwischen 20 und  $-188^\circ$  ist 0,243, zwischen  $-78$  und  $-188^\circ$  0,222.<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt liegt nach A. Tilden<sup>3)</sup> bei  $89^\circ$  unter Umwandlung in das grüne Salz. Dampfdruck nach F. Ephraim und P. Wagner siehe S. 419. W. Müller-Erzbach<sup>4)</sup> fand, daß das violette Salz  $\frac{1}{3}$  des Wassergehaltes mit der Spannung 0,47 bei  $45,8^\circ$ , 0,49 bei  $27,8^\circ$  abgibt. Ein Rückstand mit  $6\text{H}_2\text{O}$  erlitt bei  $30^\circ$  in 7 Tagen keinen Gewichtsverlust.

Die Formel der Wasserabspaltung ist analog der des Na-Alauns:



Danach verliert Cr-Alaun im Vakuum 12—13 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  (von 24) und ist dann nicht mehr schmelzbar, bei  $100^\circ$  und sehr langer Erhitzung ist er vollkommen entwässerbar; analoge Angaben machen auch C. Pape (l. c.) und A. Piccini;<sup>5)</sup> nach letzterem Autor gibt Cr-Alaun bei  $100^\circ$  in 17 Stunden 39,9% =  $21\text{H}_2\text{O}$  ab, bei längerer Dauer noch mehr. Ähnliches gibt auch A. Recoura<sup>6)</sup> und Chr. Gaudefroy<sup>7)</sup> an.

Nach E. Beutel<sup>8)</sup> verliert Cr-Alaun in ultraviolettem Lichte das Doppelte, im Sonnenlichte das  $2\frac{1}{2}$  fache an Wasser gegenüber der Abgabe bei Lichtabschluß.

Die Dampfspannungsgeschwindigkeit  $f'/f$  ist nach G. Tammann<sup>9)</sup> im Mittel 0,61.

Die Dampfspannung nach H. Lescoeur u. D. Mathurin<sup>10)</sup> beträgt für:

$\Theta$	Mol $\text{H}_2\text{O}$	$p$ in mm	$\Theta$	$p$ für 24 Mol $\text{H}_2\text{O}$	$\Theta$	Stunden	$p$
20	24,6	15	10	3,7	Über $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei $75^\circ$ ent- standen	6	12
20	24,2	9,8	15	6		24	25
20	23,6	9,1	20	9,1		48	112
20	19,2	10	25	12,3		245	72
20	18	9,1	30	16,7			
20	12,02	10	35	23,8			
20	11,44—10	3,2	63	127			
20	7,85	<1,5	85	245			
			100	520			

<sup>1)</sup> W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1254 (1882).

<sup>2)</sup> J. Dewar, Ch. N. **85**, 277 (1902).

<sup>3)</sup> A. Tilden, Journ. chem. Soc. **45**, 267 (1884).

<sup>4)</sup> W. Müller-Erzbach, Z. f. phys. Chem. **2**, 545 (1888).

<sup>5)</sup> A. Piccini, Z. anorg. Chem. **11**, 109 (1896), Fußnote.

<sup>6)</sup> A. Recoura, Ann. chim. phys. [7] **4**, 515 (1895).

<sup>7)</sup> Chr. Gaudefroy, Bull. soc. min. **42**, 335 (1919).

<sup>8)</sup> E. Beutel, Östr. Chem.-Ztg. N. F. **19**, 123.

<sup>9)</sup> G. Tammann, Ann. d. Phys. **33**, 333 (1888).

<sup>10)</sup> H. Lescoeur u. D. Mathurin, Bull. soc. chim. **30**, 33 (1878).

Nach G. Uzielli<sup>1)</sup> ist das KCr-Salz zu 7 Teilen in 100 Teilen Wasser löslich, nach Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. V. Aufl., Bd. II<sub>2</sub>, 349 und Landolt-Börnsteinsche Tabellen 3. Aufl., Tab. 88c zu 16,6 Teilen, soweit es das violette Salz betrifft. C. F. Rammelsberg<sup>2)</sup> fand, daß aus Lösungen, die die gleiche molekulare Menge Tonerde und Chromalaun enthielten, Kristalle mit wechselndem, aber stets vorherrschendem Tonerdegehalt kristallisierten.

Das grüne Salz, das nach A. Recoura (l. c., S. 494) ein basisches Salz ist, bildet bei 91—92% eine gallertartige Haut, die sich beim Erkalten wieder löst. Der Siedepunkt dieser Lösung ist 102,5°. Aus einer 90%igen Lösung setzen sich nach einigen Stunden kleine, violette Kristalle, aus einer 70%igen nach einigen Tagen, aus einer 50%igen erst nach einigen Wochen ab.<sup>3)</sup>

Die Dichte dieser Lösung ist 1,547. Die Tabelle der Dichten für Lösungen verschiedener Konzentration nach demselben Autor siehe S. 424.

Die Brechungsexponenten einer Lösung wurden von J. Grailich<sup>4)</sup> bestimmt.

Kon- zentration	Fraunhofer sche Linien							Dichte
	a	B	C	γ	b	F	β	
0,2428 : 1	1,3490	1,3495	1,3502	1,3558	—	1,3557	1,3589	1,1046
0,1174 : 1	1,3323	1,3394	1,3412	—	1,3446	1,3469	1,3492	1,0466

Die Lösung von 310 g Chromalaun in 1 Liter Wasser absorbiert nach Le Roy<sup>5)</sup> in einer 4,7 cm dicken Schicht das Licht der Na-, Li-, Sr-, Ba-, Ca-Linien, und läßt nur das von K, Rb, Cs durch, so daß eine solche Lösung zur Erkennung der letzteren Elemente in Silicaten verwendet werden kann.

Eine schwach erwärmte Lösung von Cr-Alaun + Al-Alaun zeigt ein ähnliches Farbenspiel wie Alexandrit (Violett bei künstlichem Grün bei Tageslicht.<sup>6)</sup>

Eine 7%ige Lösung zeigt in einer 1 cm starken Schicht ein nicht genau begrenztes Band zwischen C und E (etwa von  $\frac{2}{3}$  der Distanz zwischen C und D bis  $\frac{3}{4}$  der Distanz zwischen D und E, von C bzw. D gerechnet). Das Maximum der Absorption liegt im äußersten Rot und zwischen F und G, der Absorptionskoeffizient =  $\frac{\text{Prozentgehalt}}{\text{Extinktionskoeffizienten}}$  im Mittel 0,05457 für die Gegend zwischen D 50 E ( $\frac{1}{2}$  der Distanz der beiden Linien) und D 87 E. Der Extinktionskoeffizient =  $\log_{10} \frac{\text{ursprünglicher Lichtstärke}}{\text{Lichtst. n. d. Durchgang}}$ .<sup>7)</sup>

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  einer Lösung ist nach F. D. Svenson<sup>8)</sup> in Siemens-Einheiten mit  $10^8$  multipliziert:

<sup>1)</sup> G. Uzielli, Trans. R. Acc. d. Lincei Roma 3, 115 (1877).

<sup>2)</sup> C. F. Rammelsberg, Journ. prakt. Chem. 62, 77 (1854).

<sup>3)</sup> G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. 28, 466, 497 (1889).

<sup>4)</sup> J. Grailich, Kryst. opt. Untersuchungen Wien 1858, 140.

<sup>5)</sup> Le Roy, nach Mac Cay, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 2958; Chem. ZB. 1924, I, 937.

<sup>6)</sup> C. Hlawatsch, Min. petr. Mit. 22, 500 (1903).

<sup>7)</sup> K. Vierordt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 35 (1872).

<sup>8)</sup> F. D. Svenson, Wied. Bleibl. z. d. Ann. d. Phys. 2, 46 (1878).

## A. Violette Modifikation.

%	1,39	2,70	3,96	5,16	5,74	6,31	6,87	8,46	11,61
θ	15	15,5	17	16	16	16	16	15,9	16
x	66	112	170	205	215	236	255	282	365

## B. Grüne Modifikation.

%	1,39	2,70	3,96	5,16	5,74	6,31	6,87	7,41	8,46
θ	15,5	16	17	17	17	16	16	16,8	16,8
x	85	139	198	231	244	258	277	295	321
%			10,56	12,61	15,77	18,92	25,12	31,54	
θ			15,5	15,5	15,9	15,1	16,5	16	
x			357	426	498	532	629	510	

V. Monti<sup>1)</sup> gibt ebenfalls eine Zunahme der Leitfähigkeit nach der Umwandlung an und zwar für eine frisch bereitete Lösung bei 16,5° einen Widerstand von 24,7 Ohm, nach der Umwandlung 22,2 Ohm bei derselben Temperatur. Konzentration?

Die Leitfähigkeitsbestimmungen von H. C. Jones und E. Mackay, siehe S. 427.

H. H. Hosford und H. C. Jones<sup>2)</sup> bestimmten dieselbe für beide Modifikationen nebst dem Temperaturkoeffizienten; A. für das Kalisalz, B. das Ammonsalz. Über V und x siehe S. 461.

## A.

V	0°		12,5°		25°		35°	
	violett	x grün						
8	75,8	101,0	105,0	130,1	135,3	158,4	159,4	179,6
16	87,3	119,3	121,2	154,0	157,3	188,1	185,3	213,2
32	99,0	137,8	138,1	179,3	179,6	219,5	211,3	249,3
128	127,0	177,7	179,5	234,4	236,7	290,6	374,5	426,6
512	161,1	210,8	232,0	283,5	311,5	359,1	443,8	479,0
1024	186,6	229,7	271,6	310,9	369,6	399,6	520,6	539,1
2048	213,3	247,0	314,2	339,5	428,8	441,3	613,9	616,2
4096	245,8	273,1	364,8	379,4	500,1	500,3		

## Temperaturkoeffizient:

V	von 0—12,5°				von 12,5—25°				von 25—35°			
	Einheiten		in %		Einheiten		in %		Einheiten		in %	
	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün
8	2,34	2,33	3,09	2,31	2,42	2,26	2,31	1,74	2,41	2,12	1,78	1,34
16	2,71	2,78	3,10	2,33	2,89	2,73	2,38	1,77	2,80	2,51	1,78	1,33
32	3,13	3,32	3,16	2,41	3,32	3,22	2,40	1,80	3,17	2,98	1,77	1,36
128	4,20	4,54	3,31	2,55	4,58	4,50	2,55	1,92	4,32	4,29	1,82	1,48
512	5,67	5,81	3,52	2,76	6,36	6,05	2,74	2,13	6,30	6,75	2,02	1,88
1024	6,80	6,50	3,64	2,83	7,84	7,10	2,89	2,28	7,42	7,94	2,01	1,99
2048	8,07	7,40	3,78	3,00	9,17	8,14	2,92	2,40	9,18	9,78	2,14	2,22
4096	9,52	8,50	3,87	3,11	10,82	9,67	2,97	2,55	11,38	11,59	2,28	2,32

<sup>1)</sup> V. Monti, Atti R. Acc. Torino **30**, 704; Z. anorg. Chem. **12**, 751 (1896).

<sup>2)</sup> H. H. Hosford u. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. **46**, 251 (1911).

B.

V	0°		12,5°		25°		35°	
	violett *	grün						
8	77,5	103,6	106,4	133,2	137,3	162,9	162,7	185,3
16	88,9	119,7	123,2	155,4	159,5	190,6	188,3	219,3
32	100,8	136,4	140,3	178,2	182,2	220,8	216,0	255,1
128	129,5	172,3	183,0	228,4	240,2	288,1	285,9	336,4
512	165,5	202,6	238,0	274,4	321,0	355,7	385,9	423,2
1024	187,0	215,6	272,0	294,2	372,6	386,2	455,7	471,2
2048	211,9	222,0	310,7	313,5	428,5	414,0	530,0	518,4
4096	240,7	234,4	355,6	328,4	492,2	458,1	617,0	593,8

Temperaturkoeffizient:

V	von 0—12,5°				von 12,5—25°				von 25—35°			
	Einheiten		in %		Einheiten		in %		Einheiten		in %	
	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün	viol.	grün
8	2,31	2,37	2,98	2,29	2,47	2,38	2,32	1,70	2,54	2,24	1,85	1,38
16	2,74	2,70	3,08	2,26	2,90	2,82	2,35	1,82	2,88	2,86	1,81	1,51
32	3,16	3,34	3,14	2,45	3,35	3,41	2,39	1,91	3,38	3,43	1,86	1,55
128	4,28	4,49	3,31	2,61	4,57	4,78	2,50	2,09	4,57	4,83	1,90	1,68
512	5,80	5,74	3,51	2,83	6,64	6,50	2,79	2,37	6,49	6,75	2,02	1,90
1024	6,80	6,29	3,64	2,92	8,00	7,36	2,94	2,50	8,37	8,50	2,25	2,20
2048	7,90	7,32	3,73	3,37	9,40	8,07	3,03	2,57	10,15	10,44	2,37	2,52
4096	9,19	7,52	3,82	3,21	10,93	10,38	3,07	3,16	12,48	13,57	2,54	2,96

Die magnetische Suszeptibilität einer Lösung von KCr-Alaun, bezogen auf die des Wassers, ist nach O. Liebknecht und A. P. Wills<sup>1)</sup> 2,8400; für Ammon-Cr-Alaun 2,8070, die molare Suszeptibilität  $i_m = 0,000629$  für Kali-, 0,000605 für Ammonchromalaun.

Die Lösungswärme ist nach P. A. Favre und C. A. Valson<sup>2)</sup> folgende:

In verdünnter Lösung bindet 1 Äquiv.  $[= \frac{1}{2} KCr(SO_4)_2 + 12H_2O]$  bei 8—11° 9651 cal, bei 19—21° 9499 cal; in konzentrierter Lösung (bei anwesendem Bodenkörper) bei 20° 9706 cal. Bei 85° getrocknet, wobei es noch 11,67 äquiv. H<sub>2</sub>O enthält, werden 3825 cal frei.

Durch Kochen grün geworden, läßt Chromalaun nicht mehr die ganze SO<sub>3</sub> auf einmal mit BaCl<sub>2</sub> fällen. Aus kaltem, violetterm Cr-Alaun wird beim Fällern mit BaCl<sub>2</sub> 14767 cal sofort nach dem Lösen, 13623 cal, wenn die Fällung nach 14 Tagen erfolgte, frei, und zwar:

- 7514 cal nach der ersten Hälfte,
- 3680 " " dem ersten Viertel,
- 3702 " " dem zweiten Viertel,
- 7388 " " der zweiten Hälfte,
- 3665 " " dem dritten Viertel,
- 3699 " " dem vierten Viertel,

also ziemlich gleichmäßig im Mittel 3686,5 cal.

<sup>1)</sup> O. Liebknecht u. A. P. Wills, Ann. d. Phys. [4] 1, 186 (1900).

<sup>2)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 74, 1019 (1872).

Hingegen werden bei grüner Alaunlösung im ganzen 8251 cal, und zwar:

8142 cal	nach der ersten Hälfte,
204 "	" " der zweiten Hälfte frei,
4104 "	" " dem ersten Viertel,
4102 "	" " dem zweiten Viertel,
146 "	" " dem dritten Viertel.

Nach G. Uzielli<sup>1)</sup> bewirken 50 g Cr-Alaun in 300 ccm H<sub>2</sub>O eine Temperaturerniedrigung von  $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$ .

Bei Ammonchromalaun absorbiert nach P. A. Favre und C. A. Valson (siehe oben) 1 Äquiv. bei 8—11° 9628 cal, bei 19—21° 9889 cal in stark verdünnter Lösung. Bei 85° getrocknet, behält es 10,75 äquiv. H<sub>2</sub>O, beim Lösen werden 4851 cal frei. Beim Fällen mit BaCl<sub>2</sub> im Überschuß werden in der Kälte bei violetterm Salze, wenn die Fällung sofort nach der Lösung erfolgt, 14636 cal, 13900 wenn 14 Tage später, bei grünem 7641 cal.

Der osmotische Druck beträgt nach R. H. Adie<sup>2)</sup> bei der Konzentration von *n*-mol in 1000 Liter:

<i>n</i>	(im Original)	<i>p</i> in Atmosphären		Dissoziations-Koeffizient	
		violett	grün	violett	grün
31,25	$\frac{5}{160}$	2,70	—	3,85	—
25	$\frac{4}{160}$	2,46	2,08	4,40	3,72
18,75	$\frac{3}{160}$	1,62	1,33	3,86	3,17
12,5	$\frac{2}{160}$	1,10	—	3,96	—
6,25	$\frac{1}{160}$	0,47	—	3,36	—

Nach R. H. Adie soll Cr-Alaun in Lösung also nur sehr wenig dissoziiert sein, hingegen soll nach G. Th. Gerlach<sup>3)</sup> im Dialysator die diffundierte und die nicht diffundierte Lösung verschiedene Zusammensetzung besitzen, wie bei Tonerdealaun. Gefrierpunkterniedrigung siehe S. 427.

Die Umwandlung von der violetten in die grüne Modifikation findet langsam unter Wärmeabsorption im Intervalle zwischen 50—70° statt, die grüne Lösung ist nicht mehr kristallisierbar und die Schwefelsäure aus derselben nicht mehr vollständig fällbar.

Eine ähnliche Umwandlung soll nach G. Th. Gerlach (l. c.) durch Alkoholzusatz bewirkt werden, indem es mit diesem eine unlösliche, grüne Masse gibt.

Aus der grünen Lösung wird nach F. Krüger<sup>4)</sup> eine opalartige Masse ausgeschieden mit der Zusammensetzung  $6K_2O \cdot 5Cr_2O_3 \cdot 18SO_3$ , in Lösung bleibt  $2K_2O, 3Cr_2O_3, 14SO_3$ . Über die Natur der grünen Modifikation als basisches Salz siehe A. Recoura, S. 489. Über Wasserabgabe siehe S. 484.

Nach O. Schumann<sup>5)</sup> entwickelt Cr-Alaun im Wasserstoffstrom im Porzellanrohr geglüht, SO<sub>2</sub>, später S und H<sub>2</sub>O und es bleibt eine grüne Masse

<sup>1)</sup> G. Uzielli, *Tranc. R. Acc. Lincei Roma* **3**, 115 (1877).

<sup>2)</sup> R. H. Adie, *Journ. Chem. Soc. Lond.* **59**, 344 (1891).

<sup>3)</sup> G. Th. Gerlach, *Z. f. anal. Chem.* **28**, 97 (1889).

<sup>4)</sup> F. Krüger, *Pogg. Ann.* **61**, 218 (1884); *Ann. Pharm.* **126**, 88 (1863).

<sup>5)</sup> O. Schumann, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **187**, 307 (1877).

die nach  $H_2S$  riecht und beim Lösen auch  $H_2S$  entwickelt. Mit Kohle läßt er sich nach F. Jean<sup>1)</sup> zersetzen:



was zur Wiedergewinnung des Chromoxyds ausgenützt werden kann. Es wird dazu der bei der Darstellung der Anlinfarben zurückbleibende Chromalaun verwendet.

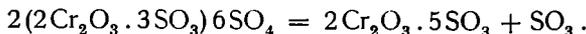
Die Reaktion auf Jodchinin gibt Chromalaun, der mehrmals umkristallisiert wurde, nach M. Carey Lea<sup>2)</sup> nicht mehr; durch Carbonate oder Oxyde wird Chromalaun nach B. Haas<sup>3)</sup> zersetzt, was ebenfalls in der Technik angewendet wird. Nasse Verfahren werden dabei vorgezogen.

Mit Cyaniden oder Rhodaniden reagiert Chromalaun unter Bildung von Cyandoppelsalzen; so erhält man nach A. Kaiser<sup>4)</sup> durch Vermischen einer heißen Lösung von 6 Teilen KCN mit 5 Teilen Chromalaun und längerem Erhitzen unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Hinzufügen von Alkohol nach dem Erkalten und Abfiltrieren vom Niederschlage aus dem Filtrate hellgelbe Kristalle von der Form des roten Blutlaugensalzes und der Zusammensetzung  $H_3Cr(CN)_6$ . Analog erhielt J. Rössler<sup>5)</sup> dunkelrote quadratische Kristalle von KCr-Rhodanid ( $3KCNS + Cr(CNS)_3 + 8H_2O$ ) bzw. das entsprechende Ammonsalz.

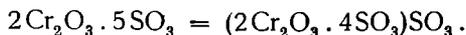
Nach Liechti und Schwitzer<sup>6)</sup> bleibt beim Versetzen von Chromalaun mit der äquivalenten Menge Rhodanbarium ein Teil des Ba-Sulfates suspendiert, aus dem Filtrat kann es mit  $H_2SO_4$  gefällt werden, nicht mit einer anderen Säure.

A. u. L. Lumière u. Seyewetz<sup>7)</sup> geben an, daß man, um einen bleibenden Niederschlag zu erhalten, zu einer Lösung von 100 g Chromalaun eine Menge  $Na_2O$  bei Temperaturen bis zu  $50^\circ$  zusetzen muß, die 8,435 g  $H_2SO_4$ , in kochender Lösung eine solche, die 12,8 g  $H_2SO_4$  entspricht. Die Autoren nehmen eine Spaltung in zwei Phasen unter Einwirkung von Alkali an:

I. Reaktion von A. Recoura:



II. Mit Überschuß von Alkali:



An den Ammonchromalaun schließen sich einige Derivate des Ammonsalzes, so das Hydroxylaminsalz nach W. Meyeringh<sup>8)</sup> und das Methylaminsalz nach F. Müller<sup>9)</sup>, siehe auch S. 420.

<sup>1)</sup> F. Jean, C. R. **68**, 198 (1869).

<sup>2)</sup> M. Carey Lea, Z. anorg. Chem. **4**, 445 (1893).

<sup>3)</sup> B. Haas, Chem.-Ztg. **38**, 993.

<sup>4)</sup> A. Kaiser, Journ. prakt. Chem. **98**, 346 (1866).

<sup>5)</sup> J. Rössler, Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 185 (1867).

<sup>6)</sup> Liechti u. Schwitzer, Chem. Rep. **10**, 21 (1886); Mitt. Techn. Gew.-Mus., Sekt. Färberei [2], 30 u. 58 (1885).

<sup>7)</sup> A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1074 (1902).

<sup>8)</sup> W. Meyeringh, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1946 (1877).

<sup>9)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 164 (1924).

### Darstellung und Verwendung.

Im Gegensatz zu den Tonerdealaunen werden die Chromalaune meist nicht auf synthetischem Wege gewonnen, sondern durch Reduktion der Chromate bzw. des Dichromates mit  $\text{SO}_2$ , Alkohol,<sup>1)</sup> Oxalsäure oder anderen organischen Substanzen, besonders Anilinderivaten; daher es auch bei der Anilinfabrikation gewonnen wird (Oxydation zu Alizarin). Das so entstehende Salz ist meist mit organischen Substanzen und Gips verunreinigt. Der Vorgang unter Annahme von  $\text{SO}_2$  als Reduktionsmittel ist:



Das Chromat wird aus Chromeisenstein durch Schmelzen mit Kalkstein,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Flammofen gewonnen; aus der Schmelze wird es mit Schwefelsäure ausgelaugt.<sup>2)</sup>

Auf elektrolytischem Wege erhielten J. L. Howe und E. A. O'Neal<sup>3)</sup> Ammonchromalaun aus schwefelsäurehaltiger Chromatlösung an der Kathode; ein Vorgang, der von A. Piccini<sup>4)</sup> auch auf andere schwerer darstellbare Alaune angewendet wurde (Mn-, Ir- und Ti-Alaune). Hingegen konnten J. L. Howe und E. A. O'Neal Kalichromalaun auf diese Weise nicht erhalten.

Durch die elektrosynthetische Erzeugung von Ferrochrom in größeren Mengen wurden aber synthetische Methoden anwendbar; so wird nach Kinzelberger & Cie.<sup>5)</sup> 66% chromhaltiges Ferrochrom in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Erwärmen gelöst, filtriert,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zugesetzt und längere Zeit stehen gelassen. Aus der Mutterlauge wird Chrom mit  $\text{CaCO}_3$  gefällt, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder gelöst und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zugesetzt. Das Natriumsalz wird von J. Michael<sup>6)</sup> durch Verwendung von Ferrochrom als Anode und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltiger Lösung durch Elektrolyse dargestellt.

Die Verwendung des Chromalauns (abgesehen von der oben erwähnten zur Rückgewinnung des Chromoxyds) liegt hauptsächlich in der Wirkung desselben auf Gelatine oder ähnliche organische Kolloide, namentlich auf Leder, daher es besonders in der Gerberei von Bedeutung ist.

Nach A. u. L. Lumière und Seyewetz<sup>7)</sup> erfolgt die Härtung der Gelatine um so rascher, je mehr Gelatine und je weniger Chromsulfat in der Lösung enthalten sind:

Bei 5% Gelatine besitzt dieselbe keine Widerstandsfähigkeit.

Bei 10% schmilzt die Mischung bei 100° außer derjenigen, der 1 bis 5 ccm Chromalaun zugesetzt worden war.

Bei 20% Gelatine wird die Mischung gegen kochendes Wasser widerstandsfähig; die Unlöslichkeit wird durch HCl aufgehoben, wenn zu 20 ccm einer 20% igen Gelatinelösung und 5 ccm neutralisierter Chromalaunlösung 0,15 ccm 20% ige HCl zugesetzt wird. Neutralisiert man Chromalaun bis zur Bildung eines leichten Niederschlages, so macht diese Lösung Gelatine unlöslich, und

<sup>1)</sup> N. W. Fischer, Kastner Arch. f. Naturk. **14**, 164 (1828); **16**, 212 (1830). — H. Schrötter, Pogg. Ann. **53**, 513 (1841). — M. Traube, Ann. Pharm. **66**, 169 (1848). — O. Boettger, Journ. prakt. Chem. **36**, 138 (1845).

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl., II, 342.

<sup>3)</sup> J. L. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 759.

<sup>4)</sup> A. Piccini, Z. anorg. Chem. **17**, 361 (1898).

<sup>5)</sup> Kinzelberger & Cie., Chem. ZB. 1923, II, 318; IV, 535.

<sup>6)</sup> J. Michael, Östr. Pat. 97908.

<sup>7)</sup> A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1074 (1902).

zwar proportional der Menge des zugesetzten Chromalaunes bis zu einer gewissen Grenze und bleibt dann konstant.

Die Wirkung beim Gerben beruht nach C. F. Thompson und W. R. Atkin<sup>1)</sup> auf der Neutralisation der + Ladung der sauren Blößen durch die negative Ladung des Chromkomplexes. Nach Donald Burton<sup>2)</sup> schreitet die Hydrolyse schnell vorwärts, wenn die freie Säure durch Alkalien oder durch die Haut gebunden wird; bei basischen Lösungen langsamer als bei neutralen. Die Basizität wird durch Zusatz von Neutralsalzen, namentlich Sulfaten erhöht.

P. Chambard und L. Meunier<sup>3)</sup> finden, daß bei gegebener Basizität (z. B. durch Zusatz von Soda) die von der Haut gebundene Menge von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nach der Sättigung von der Konzentration der Lösung unabhängig ist, wenn diese während der Gerbung mehrmals verstärkt wird (Ersatz des gebundenen Chroms).

Nach einem Patente<sup>4)</sup> der chemischen Fabrik „Griesheim Elektron“ wird die ganze Chromsalzmenge in stärkerer Konzentration, aber geringerer Flottenmenge (25—50° Bé) und etwa ein Drittel des Gewichtes der Blöße angewendet, wobei das Durchgerben bei leichten Fellen in 10—20 Minuten, bei schweren in 1—3 Stunden vollzogen ist.

## Eisenalaune.

### Kaliumeisenalaun, $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

In der Natur ist ein Eisenalaun im Sinne obiger Formel nicht bekannt. Diejenigen Vorkommen, die in der Literatur angegeben werden, sind entweder Halotrichit:  $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 + 22$  (oder 24?)  $\text{H}_2\text{O}$  oder Voltait  $\text{Fe}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{10} + 15\text{H}_2\text{O}$  (wobei Fe'' zum Teil durch Mg und  $\text{K}_2$ , Al durch Fe''' ersetzt ist), siehe über diese beiden Minerale den Artikel Eisensulfate von R. Scharizer.

Der Name Eisenalaun ist überhaupt in der älteren Literatur für Halotrichit sehr gebräuchlich. Zum Voltait gehört der sogenannte Eisenalaun von der Solfatara bei Neapel, der von Chr. Wöllner<sup>5)</sup> auch im Kristallisiersumpf von Pützchen bei Bonn beobachtet und aus einer Lösung von  $\text{FeSO}_4$  und käuflichem Alaun, sowie aus der Mutterlauge einer Lösung von  $\text{FeSO}_4$  in Alaunmutterlauge oder beim Kristallisieren von 11,5 Teilen Bittersalz, 22 Eisenvitriol, 18  $\text{FeCl}_2$  und Alaun erhalten wurde. Ob das Vorkommen von der Insel Tscheleken, das Iwanow<sup>6)</sup> beschrieb, sowie das von Boleadde auf Ceylon Halotrichit war, ist mangels einer Analyse nicht zu ersehen.

Kaliumeisenalaun ist nach F. Müller<sup>7)</sup> der unbeständigste Alaun; die Untersuchungen an Kristallen beziehen sich daher meist auf den beständigeren Ammoniumeisenalaun.

Die Dichte siehe S. 407 (H. Topsoe u. C. Christiansen), 411 (Ch. Soret), 426 (C. A. Favre und P. A. Valson); nach O. Petterson<sup>8)</sup> ist sie 1,819 bis 1,831. Brechungsexponent siehe S. 411 und 413—414.

<sup>1)</sup> C. F. Thompson u. W. R. Atkin, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **17**, 571.

<sup>2)</sup> Donald Burton, ebenda, S. 555.

<sup>3)</sup> P. Chambard u. L. Meunier, Chem. u. Ind. **8**, 325 (1922).

<sup>4)</sup> D.R.P. 414867 (1921); Chem. ZB. 1925, II, 792.

<sup>5)</sup> Chr. Wöllner, Kasiners Arch. f. Naturk. **6**, 364 (1825).

<sup>6)</sup> A. Iwanow, Bull. Acad. sci. St. Petersburg 1909, 165; N. JB. Min. etc. 1910, I, 356.

<sup>7)</sup> F. Müller, Z. f. phys. Chem. **112**, 163 (1924).

<sup>8)</sup> O. Petterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1561 (1876).

Die violette Farbe rührt nach A. Christensen<sup>1)</sup> von einer isomorphen Beimischung von Mn-Alaun her; nach F. Müller<sup>2)</sup> wird der Eisenalaun bei  $-80^{\circ}$  farblos. Der Elastizitätskoeffizient ist nach J. Beckenkamp<sup>3)</sup>  $E_3 = 1862$ , ( $\perp 110$ ), doch ist an der genannten Stelle nicht gesagt, ob sich derselbe auf K- oder  $\text{NH}_4\text{Fe}$ -Alaun bezieht. Der Schmelzpunkt nach J. Locke =  $28^{\circ}$ , siehe S. 418.

Die Lösungswärme nach P. A. Favre und C. A. Valson<sup>4)</sup> ist zwischen  $8-11^{\circ}$  bei großer Verdünnung 16016 cal, beim Kochen werden  $76,1/80$  nicht gefällt, von  $\text{SO}_3$  verhält sich der gefällte zum ungefallten Teil wie 60,3:130,9. Bei der Fällung mit  $\text{BaCl}_2$  werden 18161 cal entwickelt, wenn dies sofort nach der Lösung geschieht; 14 Tage später 18092 cal.

Nach G. Th. Gerlach<sup>5)</sup> beginnt eine Lösung von 35% bei  $15^{\circ}$  zu kristallisieren, bei  $83^{\circ}$  zersetzt sie sich unter Abscheidung eines basischen Doppelsulfates, was auch H. Rose<sup>6)</sup> beobachtet hatte.

Nach A. u. L. Lumière u. Seyewetz<sup>7)</sup> gibt Fe-Alaun eine Fällung mit einer Sodamenge, die auf 100 g des Alauns 1,78—2,567 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht, dieser Niederschlag löst sich wieder unter Dunkelfärbung der Lösung.

Mit Jodchinin gibt Eisenalaun nach M. Carey-Lea<sup>8)</sup> die Herapathitreaktion. Aus der teilweise dissoziierten Lösung bildet sich die ursprüngliche Verbindung schwerer wieder, als bei den Tonerdealauen.

Dargestellt wird Kalieisenalaun nach J. L. Howe u. E. A. O'Neal<sup>9)</sup> durch Elektrolyse einer Lösung, die  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält; die Ausbeute ist gering. Sonst durch Synthese.

Die übrigen Eigenschaften der Kristalle und der Lösungen siehe im allgemeinen Teil über Alaune.

## Eisenammonalaun.

Über Nichtvorkommen in der Natur siehe das Kalisalz.

Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde von Z. Weyberg<sup>10)</sup> auf (110) doppelt so groß, auf (100) 4,47—3,36 mal so groß wie auf (111) gefunden. Das Elementarparallelogramm für (100) ist 1,14, das für (110) 1,63.

A. Knop<sup>11)</sup> erhielt durch Einbringen eines Kristalles von  $\text{NH}_4\text{Fe}$ -Alaun in eine gesättigte Lösung des entsprechenden Tonerdealuens oder Cr-Alauns Hohlpsedomorphosen nach dem erstgenannten; hingegen findet L. Frankenheim,<sup>12)</sup> daß Cr-Alaun sich etwas in der gesättigten Eisenalaunlösung löst, in derselben bildet sich dann (100) und (110) aus.<sup>13)</sup> Auch C. C. Robinson<sup>14)</sup> fand, daß eine Fe-Ammonalaunlösung über KAl- oder KCr-Alaunkristallen

<sup>1)</sup> A. Christensen, Övers. Vid. Selsk. Förh. 4, 173 (1906).

<sup>2)</sup> F. Müller, l. c.

<sup>3)</sup> J. Beckenkamp, Z. Kryst. 12, 422 (1887).

<sup>4)</sup> P. A. Favre u. C. A. Valson, C. R. 74, 1019 (1872).

<sup>5)</sup> G. Th. Gerlach, Z. f. anal. Chem. 28, 487, 496 (1889), s. d. auch  $\delta$  der Lösung.

<sup>6)</sup> H. Rose, Journ. prakt. Chem. 64, 432 (1855).

<sup>7)</sup> A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] 27, 1074 (1902).

<sup>8)</sup> M. Carey-Lea, Z. anorg. Chem. 4, 445 (1893).

<sup>9)</sup> J. L. Howe u. E. A. O'Neal, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 759.

<sup>10)</sup> Z. Weyberg, Z. Kryst. 34, 531 (1901).

<sup>11)</sup> A. Knop, ebenda 4, 260 (1880).

<sup>12)</sup> L. Frankenheim, Pogg. Ann. 113, 491 (1861).

<sup>13)</sup> K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. 40, 539 (1860).

<sup>14)</sup> C. C. Robinson, Proc. Roy. Soc. Edinburg 9, 732 (1878).

Fortwachsungen liefert, in der Lösung von Ammontonerdealaun erfolgt ein Austausch unter Abscheidung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , in einer Ammonchromalaunlösung löst sich der Fe-Alaun, wobei ein Skelett zurückbleibt, das mit Ammontonerdealaun ausgefüllt werden kann.

Die Dichte siehe S. 407, 411 und 426, nach O. Petterson (siehe S. 491, Note 8) ist sie 1,720—1,725, Mol.-Vol. 559,4.

Die Brechungsexponenten siehe S. 411—414.

Abnormale Doppelbrechung beobachtete F. Klocke<sup>1)</sup> ähnlich wie bei Ammontonerdealaun; große Kristalle bekamen dabei bald Sprünge; längs derselben zeigten sich aber keine besonderen Polarisationserscheinungen.

Triboluminiszenz gibt A. Imhof<sup>2)</sup> an.

Magnetische Influenz wurde von B. Bavník<sup>3)</sup> untersucht, Eisenalaun steht danach in der Reihe, die bei Magnetit beginnt, an vorletzter Stelle zwischen Pyrit und Nickelsulfat.

E. Wiedemann<sup>4)</sup> beobachtete gleich beim Einfüllen in den Apparat eine Kontraktion(?). Der Schmelzpunkt soll bei  $34^\circ$  liegen, wobei eine braune Flüssigkeit entsteht; nach C. A. Favre und P. A. Valson liegt er aber etwas unterhalb  $85^\circ$ , nach F. Ephraim und P. Wagner<sup>5)</sup> bei  $50^\circ$ , nach J. Locke (siehe S. 418) bei  $40^\circ$ .

Nach J. Juttke<sup>6)</sup> verliert  $\text{NH}_4\text{Fe}$ -Alaun im Vakuum der Luftpumpe 20 bis 21 Mol. Wasser. Die unter dem Schmelzpunkte entwässerte Masse schmilzt nicht mehr und verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser.

Über die Dampfspannung siehe F. Ephraim u. P. Wagner auf S. 419.

Über Löslichkeit nach J. Locke siehe S. 421, die Dichte der Lösungen nach G. Th. Gerlach siehe S. 425. Die Färbung einer Lösung (durch Hydrolyse braun) wird bei Zusatz von Essigsäure nach A. Müller<sup>7)</sup> nicht proportional demselben, sondern in abnehmendem Verhältnisse verändert. Genauer studierte diese Verhältnisse W. N. Rae.<sup>8)</sup> Danach zeigt eine Lösung von 0,04 g Fe-Alaun auf 1 ccm Wasser Absorptionsbänder im Violett und Blau, auf Zusatz von Zucker, KCl, Alkohol, besonders aber von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verbreitern sich dieselben gegen Grün, bei Zusatz von 0,1 norm.- $\text{H}_2\text{SO}_4$  bedeckt die Bande nur das halbe Violett, bei Zusatz von Ammonsulfat verbreitert sie sich auch dann. Die Zahlen in folgender Tabelle geben in Zeile III den Wert 100/Colorimeter Ablesung.

g in 1 ccm Lsg.	0,05	0,05	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,040
Zusatz . . .	—	0,11 $\text{H}_2\text{SO}_4$	—	0,11 $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,0 dto.	0,1 Sacchar.	0,1 KCl	50 % Alkoh.
Färbungszahl .	67	59	55	46	64	106	62	62	135

W. N. Rae führt die Färbung nicht wie W. Ostwald auf kolloides

<sup>1)</sup> F. Klocke, N. JB. Min. etc. 1881, I, 74.

<sup>2)</sup> A. Imhof, Phys. Z. **18**, 84 (1917).

<sup>3)</sup> B. Bavník, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **19**, 419 (1904).

<sup>4)</sup> E. Wiedemann, Wied. Ann. d. Phys. **17**, 571 (1882).

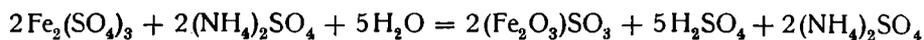
<sup>5)</sup> F. Ephraim u. P. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1100 (1917).

<sup>6)</sup> J. Juttke, Z. Kryst. **17**, 216 (1890).

<sup>7)</sup> A. Müller, Journ. prakt. Chem. **96**, 340 (1865).

<sup>8)</sup> W. N. Rae, Journ. chem. Soc. London **109**, 1331 (1916).

Hydroxyd, sondern auf ein basisches Salz zurück, da sie anders als bei  $\text{FeCl}_3$ -Lösung verläuft; etwa nach der Gleichung:



oder:



Die elektrolytische Leitfähigkeit einer Lösung ist nach K. Svenson:<sup>1)</sup>

$\frac{\rho}{\rho_0}$ . . . . .	1,99	3,24	4,43	5,57	6,66	8,06	9,18
$\theta$ . . . . .	15	15	15	15	15,2	16	16
Siem.-Einh. $\times 10^{-9}$ .	104	142	190	221	252	303	340

Die Zahlen nach H. C. Jones und E. Makay siehe S. 427.

Die Lösungswärme ist nach P. A. Favre und C. A. Valson (l. c., siehe S. 426)

bei  $8-10^\circ$  16517 cal in verdünnter Lösung,  
 $19-21^\circ$  18060 „ in verdünnter Lösung,  
 $20^\circ$  18570 „ in konzentrierter Lösung bei Gegenwart des Bodenkörpers.

Bei Fällung der  $\text{SO}_3$  mit  $\text{BaCl}_2$  werden 191 500 cal entwickelt, pro Äquivalent  $\text{SO}_3$  5285. Bei Zusatz von  $\text{HCl}$  (3 Äquivalente auf 1 Äquivalent Fe-Alaun) werden 750 cal gebunden.

Die Fällung, mit  $\text{BaCl}_2$  fraktioniert, gibt beim ersten Viertel 4570, beim zweiten 4600, beim dritten 4793 und beim vierten 4712 cal.

Läßt man eine Lösung von  $\text{NH}_4\text{Fe}$ -Alaun stehen, so bildet sich ein Niederschlag, der nach W. N. Rae (l. c.) die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{SO}_9 + n\text{H}_2\text{O}$  hat; auf wasserfreie Substanz berechnet 81,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 18,2%  $\text{SO}_3$ ; die Zusammensetzung ist annähernd dieselbe, ob heiß oder kalt aus verdünnter Lösung gefällt wird (80,3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus kalter, konzentrierter nach 2 Wochen). Obiger Niederschlag, mit Wasser behandelt, enthielt nach 2 Wochen 88,7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; anfangs ist er blaßgelblichbraun, nach dem Kochen rotbraun. Mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt  $\text{NH}_4\text{Fe}$ -Alaun einen weißen Niederschlag, der, mit Eisessig gewaschen und dann getrocknet, sich als die wasserfreie Verbindung erweist ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 4$ ).

Außer auf dem synthetischen Wege läßt er sich nach J. L. Howe und E. A. O'Neal (siehe S. 491) durch Elektrolyse einer Lösung von  $\text{FeSO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit freier Schwefelsäure an der Anode darstellen. Die technische Verwendung der Eisenalaune erfolgt in der Färberei.

Die übrigen Alaune, die sämtlich nicht in der Natur vorkommen, siehe im allgemeinen Teil, S. 403—433.

Nur die Tonerdealaune der übrigen Alkalien (Rb, Cs, Tl) kommen als Beimengung nach A. Cossa<sup>2)</sup> in den stalaktitischen Alaunausblühungen der Grotte Faraglione auf der Insel Vulcano und im großen Krater in der Zone „la Schicciola“ vor, die nach wiederholtem Umkristallisieren Rb, Cs, Tl spektroskopisch erkennen lassen. Cs kann von Rb als  $\text{Cs}_8\text{SbCl}_9$  getrennt werden.

R. Marc<sup>3)</sup> erhielt aus einem Präparat, das sich nachträglich als Rb-haltig

<sup>1)</sup> K. Svenson, Beibl. z. Wied. Ann. d. Phys. **2**, 46 (1878).

<sup>2)</sup> A. Cossa, Mem. R. Accad. Linc. [3] **2**; Z. Kryst. **2**, 510 (1878).

<sup>3)</sup> R. Marc, Z. anorg. Chem. **60**, 193 (1908)

erwies, Kristallisationen mit abnehmendem Verhältnis  $K_2O:SO_3$ ; die erste Kristallisation ergab bei der Analyse, wobei Rb nicht gefunden worden war:

		Theor. Präparat	Original-Präparat
$K_2O$ . . .	12,8	9,90	9,9
$Al_2O_3$ . . .	10,5	10,80	10,9
$SO_3$ . . .	32,7	33,74	33,6
$H_2O$ . . .	44,0	45,56	45,6

Das Präparat war in Wasser wesentlich weniger löslich als ein solches von F. Kahlbaum (bei  $14,5^\circ$ : 5,76—8,60; F. Kahlbaum 8,95—9,05 pro 100 ccm).

### Basische Salze.

Ein wasserfreies, basisches Salz der Zusammensetzung  $K_2O$  23 $\%$ ,  $Al_2O_3$  46,3 $\%$ ,  $SO_3$  30,7 $\%$  erhielt Fürst Salm-Horstmar<sup>1)</sup> durch Schmelzen von  $Al_2O_3$  mit  $KHSO_4$  und Lösen in Wasser, wobei sechsseitige Tafeln obiger Zusammensetzung zurückblieben; diese sind in wenig verdünnter  $H_2SO_4$  und in  $HCl$  in der Wärme löslich.

### Alunitgruppe.

Von Doppelsalzen der Alkalien mit Tonerdesulfat existiert in der Natur eine Gruppe isomorpher Mineralien, von der jedoch nur drei Glieder bekannt sind (das eine davon nur künstlich), während von den entsprechenden Eisenverbindungen der Jarositgruppe mehrere beschrieben wurden, darunter auch eine, deren elektronegatives Element sonst nicht isomorphe Salze mit den Alkalien zu bilden pflegt.

Es sind bekannt von der Reihe  $R''(R'''(OH)_2)_n(SO_4)_4$ :



Über die Verbindungen mit  $Fe'''$  siehe den Artikel von R. Scharizer. C. Rössler<sup>3)</sup> erhielt durch längeres Kochen einer In-Alaunlösung einen weißen Niederschlag eines Kalium-Indium-Alunits von der Zusammensetzung  $K_2O$  7,19 $\%$ ,  $In_2O_3$  60,97 $\%$ ,  $SO_3$  24,44 $\%$ ,  $H_2O$  7,30 $\%$ . Außerdem gehört hierher eine wasserhaltige, nicht kristallisiert bekannte Substanz der ersten Gruppe.

### Natronalunit.

Isomorph mit dem Kalisalz; das Achsenverhältnis siehe dort. Eine genauere Messung der Kristalle, die einen Unterschied im Achsenverhältnis gegen das Kalisalz ergeben hätte, scheint nicht vorgenommen worden zu sein.

<sup>1)</sup> Fürst Salm-Horstmar, Journ. prakt. Chem. **52**, 319 (1851).

<sup>2)</sup> A. Schempp, Am. Journ. Sc. **6**, 73 (1923).

<sup>3)</sup> C. Rössler, Journ. prakt. Chem. **7**, 10 (1873).

Zum Unterschied von der Alaungruppe ist aber der Na-Alunit anscheinend vollkommen mit dem Kalisalz mischbar und in der Natur sind ausschließlich solche Mischungen bekannt geworden; der Name wurde von W. T. Schaller<sup>1)</sup> dem hypothetischen Endglied, das künstlich von A. Mitscherlich schon dargestellt worden war, gegeben (siehe unten).

### Analysen.

	1.	2.	3.	4a.	4b.	5.	6.	7.	8.
$\delta$ .	—	—	2,826–2,843	2,63	—	2,71	—	—	—
Na <sub>2</sub> O .	4,32	4,02	4,41	5,27	6,83	4,90	4,07	7,79	4,83
K <sub>2</sub> O .	4,03	3,27	4,26	3,05	1,04	2,46	5,42	—	4,21
MgO .	Spur	—	—	—	—	0,15	—	—	—
CaO .	0,35	0,08	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	38,91	42,35	39,03	39,02	38,46	36,23	36,46	38,41	37,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	—	—	—	—	—	1,24	0,24	—	—
SO <sub>3</sub> .	35,91	35,24	38,93	30,52	25,03	36,52	37,64	40,22	39,65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	—	in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> enthält.	—	—	—	0,56	—	—	—
SiO <sub>2</sub> .	2,82	2,54	—	7,46	10,27	2,61	0,95	—	—
H <sub>2</sub> O +	13,03	11,99	13,35	14,87	17,60	15,19	15,45	13,58	13,38
H <sub>2</sub> O —	—	0,13	—	—	—	0,33	0,06	—	—
Unlös.	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—
	99,37	99,62	100,48	100,19	99,23	100,19	100,29	100,00	100,00

+ bedeutet über 110° abgegeben; — unter 110°.

1. Alunitpseudomorphosen nach älteren Alunitkristallen von Rosita-Hills bei Silver-Cliff, Custer Co. (Colorado); Ch. Whitman-Cross, Am. Journ. Sc. **41**, 473 (1891); Z. Kryst **22**, 421 (1894); Proc. Col. sci. Soc. 1890, 277. Anal. L. G. Eakins. Mol.-Verh.: K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O 1,01, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,42, SO<sub>3</sub> 4,00, H<sub>2</sub>O 6,49.

2. Alunit aus Monzonitporphyrit, pseudomorphos nach Orthoklas, von Rico Mts. (Colorado); grobkörnig, grau, vom Westabhang d. Calico Peak; Ch. Whitman-Cross und A. C. Spencer, 21<sup>st</sup> Ann. Rep. U.S. Geol. Surv. II, 92–94 (1900). Anal. G. Steiger. Mol.-Verh.: SiO<sub>2</sub> 42, SO<sub>3</sub> 440, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 415, Na<sub>2</sub>O 65, K<sub>2</sub>O 35, H<sub>2</sub>O 666.

3. Mit Enargit, Fahlerz und Pyrit; National Bell Mine, Red. Mts. (Ouray Co.); E. B. Hurlburt, Z. Kryst. **26**, 520 (1896); Am. Journ. Sc. **48**, 130 (1894). Dichte mit Thoulet'scher Lösung bestimmt. Anal. W. J. Hillebrand. Mol.-Verh.: Na<sub>2</sub>O 0,075, K<sub>2</sub>O 0,042, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,382, SO<sub>3</sub> 0,486, H<sub>2</sub>O 0,741.

4a. u. b. Alunit von Funeral Rge. bei Death Valley (Californien); a von der Oberfläche des Grubenbodens, b aus einer Tiefe von 60 Fuß; E. T. Wherry, Proc. Unit. St. Nat.-Mus. **51**, 83 (1916). Anal. R. K. Bailey. a enthält 54,98 Na-Alunit, 21,82 K-Alunit, 23,39 Ton Rückstand; b 56,60 Na-Alunit, 5,90 K-Alunit, 36,73 % Rückstand. Härte 2½.

5. Natronalunit von Kalgoorlie (Australien); H. Bowley, Roy. Soc. Journ. West-Austr. **7**, 51. Anal. A. J. Robertson.

6. Von Kanowna; anal. F. S. Simpson, ebenda.

7. Theoretische Zusammensetzung für reinen Natronalunit, für die Formel: Na[Al(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

8. Berechnete Zusammensetzung für das Verhältnis K : Na = 4 : 7.

Über Konstitutionsformeln, chemische Eigenschaften und Analysenmethoden siehe Kalialunit.

Mittlerer Brechungsexponent nach E. S. Larsen<sup>2)</sup> 1,568, opt. +. Das Material von Funeral Rge. soll teilweise amorph gewesen sein. Es ist unsicher,

<sup>1)</sup> W. T. Schaller, Am. Journ. Sc. [4] **32**, 359 (1911).

<sup>2)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 114 bzw. 187 (1921); Z. Kryst **59**, 584.

ob nicht ein Druckfehler vorliegt, denn auf S. 187 gibt E. S. Larsen an  $N_{\infty} = 1,585$ ,  $N_{\epsilon} - N_{\infty} = 0,01$ . Dichte 2,6. Härte 4. Die Härte wird sonst niedriger angegeben:  $2\frac{1}{2} - 3\frac{1}{2}$ .

Ein dem Natronalunit entsprechendes Produkt war schon von A. Mitscherlich<sup>1)</sup> dargestellt worden, indem derselbe  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Wasser und einem großen Überschuß von schwefelsaurer Tonerde im geschlossenen Glasrohre auf  $190^\circ$  erhitzte. Vielleicht ist auch das von P. Marguerite<sup>2)</sup> und von Athanasesco<sup>3)</sup> erhaltene Produkt etwas Ähnliches gewesen.

Die technische Verwertung ist ungefähr dieselbe wie bei Kalialunit, da er sich von demselben nicht gut trennen läßt. Für die Gewinnung von Kalisalzen als Düngemittel ist er natürlich weniger wertvoll, ebenso für die Gewinnung von Al-Sulfat, da sich der leicht lösliche Na-Alaun schwer vom Toneresulfat trennen läßt. Hingegen wäre er geeignet zur Gewinnung von Schwefelsäure.

Ein Mineral, mutmaßlich von ähnlicher Zusammensetzung, Dichte 2,5, gibt S. Calderon<sup>4)</sup> von der Grube S. Ildefonso, Benahadux y Gador, als das dem Calafatit (siehe dort) entsprechende Natronsalz an und nennt es Almeriit. Die Analyse ist aber leider irrtümlich von Calafatit noch einmal abgedruckt, die Originalnotiz von N. Preus<sup>5)</sup> ist leider dem Verfasser unzugänglich. In der tabell. Übersicht von Groth-Mieleitner, S. 58, ist die Formel  $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{S}_8\text{O}_{47} + 17\text{H}_2\text{O}$  geschrieben, die aber auch aus den Zahlen von Calafatit berechnet ist. Im Referat Z. Kryst. 54, 80 steht von Almeriit nichts. Hingegen wurde in letzter Zeit ein Mineral Almerait genannt, das ein K- und Na-Chlorid ist.<sup>6)</sup>

### Alunit (Kalioalunit).

Die älteren Namen sind Aluminit, Aluminolith (Delametherie), Alaunstein [Wallerius, Mineralsystem II, 33 (1783)], Alaunspat (A. Breithaupt).

Der Name Alunit wurde fast gleichzeitig von L. Cordier<sup>7)</sup> und F. S. Beudant<sup>8)</sup> vorgeschlagen.

**Kristallform:** Rhomboedrisch (skalenoedrisch),  $a:c = 1:1,2523$ ;  $\alpha = 89^\circ 10'$ ,  $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 90^\circ 49' 38''$  nach A. Breithaupt.<sup>9)</sup>

Als Entdecker des Minerals von der Tolfa gilt J. de Castro, die Identität der Kristalle mit Alaunstein wurde aber erst von Biagio de Andreis erkannt.<sup>10)</sup>

Die älteren Analysen, die sich meist auf das feinkörnige oder dichte Rohmaterial bezogen, weisen namhafte Beträge von Kieselsäure auf und lange Zeit galt dieselbe als wesentlicher Bestandteil des Alunits. L. Cordier (l. c.) wies aber schon darauf hin, daß die kompakten Varietäten durch infiltrierte Kieselsäure erhärtet wurden.

<sup>1)</sup> A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 472 (1861).

<sup>2)</sup> P. Marguerite, C. R. **90**, 1354 (1880).

<sup>3)</sup> Athanasesco, ebenda **103**, 271 (1886).

<sup>4)</sup> S. Calderon, Los Mineral. d. España **2**, 206.

<sup>5)</sup> N. Preus, Eng. Min. Journ. **91**, 261 (1911).

<sup>6)</sup> L. Thomas, Miner. d. Cataluna Trat. Inst. Catal. d. Hist. nat. Barcelona 1919/20.

<sup>7)</sup> L. Cordier, Ann. chim. et phys. **9**, 71 (1818); Ann. min. **5**, 317 (1819).

<sup>8)</sup> F. S. Beudant, Voyages miner. en Hongrie III, 446.

<sup>9)</sup> A. Breithaupt, Jb. geol. R.A. Wien **3**, 4. Heft, 25 (1852).

<sup>10)</sup> Gf. Dunin-Borkowski, Taschenbb. Min. **10**, 386 (1816).

## Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\delta$ . . .	—	—	—	—	—	2,7517 (Krist.; 2,694 dicht)
K <sub>2</sub> O . . .	3,08	4,0	1	5,79	13,8	10,377
FeO . . .	—	—	—	1,44	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	43,92	19	17,5	31,80	40	39,533
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	—	—	—	Spur	—	—
SO <sub>3</sub> . . .	25	16,5	12,5	27,03	35,6	35,263
SiO <sub>2</sub> . . .	24	56,5	62,25	28,40	—	—
H <sub>2</sub> O+ . . .	4	3	5	3,72	—	14,827
H <sub>2</sub> O- . . .	—	1	—	—	—	—
Verlust . .	—	—	1,75	1,82	10,6	—
	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0	100,000

1. Alunit von der Tolfa; anal. L. N. Vauquelin, zitiert nach L. Cordier, Ann. min. 5, 316 (1820).

2. Alunit ebendaher; anal. M. Klaproth, Gehlens Journ. d. Chem. 6, 44 (1806). Aufschluß mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aus der Lösung in HCl in getrennten Teilen SO<sub>3</sub> als BaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub> gefällt.

3. Alunit von Muzsay; zitiert nach L. Cordier, siehe 1.

4. Alunit von Mt. Dôre, Vallée de Craie; anal. L. Cordier, Ann. min. [2] 4, 210 (1819). Geschmolzen mit Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nach Ausfällen des Ba mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen Al mit NH<sub>3</sub> gefällt; der eingedampfte und geglühte Rückstand war K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>O in getrennter Portion durch Erhitzen bis zur Rotglut bestimmt.

5. Alunit von Montione; anal. Collet Descostils, ebenda 1, 374 (1816). Aufschluß durch Schmelzen mit KOH, SO<sub>3</sub> u. Al wie gewöhnlich, K als K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> abgeschieden, gelöst und als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewogen nach Trennung von Pt mit H<sub>2</sub>S.

6. Alunit von der Tolfa; anal. L. Cordier, ebenda [2] 5, 315 (1820). — L. Cordier gibt an: 42,959 Al-Hydroxyd, 38,507 Al-Sulfat, 18,534 K-Sulfat. SO<sub>3</sub> im Aufschluß mit KOH, Al und K in der Lösung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>O aus der Differenz bestimmt.

	7.	8.	9.	10.
$\delta$ . . .	—	—	—	2,481
K <sub>2</sub> O . . .	7,3	3,974	9,40	5,69
MgO . . .	—	0,407	—	—
CaO . . .	—	0,558	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	26,0	19,063	30	23,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	4,0	1,130	—	1,93
SO <sub>3</sub> . . .	27,0	16,505	31,00	25,55
SiO <sub>2</sub> . . .	26,5	50,711	19,00	24,66 (unlös. Rückstd.)
H <sub>2</sub> O+ . . .	8,2	7,231	10,60	10,00
S . . . . .	—	—	—	7,33
Verlust . .	—	—	—	1,31
	99,0	99,579	100,00	100,00

7. Alunit von Béreghszász; anal. P. Berthier, Ann. min. [4] 2, 461 (1842). SiO<sub>2</sub> ist hier ausdrücklich als Quarz angegeben. Sauerstoffverh.: K<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 0,124:1,210:1,600:0,71. Das geglühte Pulver in HCl gelöst, K als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al und SO<sub>3</sub> in einem Aufschluß mit alkoh. KOH-Lösung, H<sub>2</sub>O aus der Differenz bestimmt. Glühverlust —SO<sub>3</sub>.

8. Alunit von Gleichenberg in Steiermark; anal. F. Fridau, N. JB. Min. etc. 1851, 594; Ann. d. Chem. u. Pharm. 76, 106 (1851). — F. Fridau gibt außerdem noch an: Kieselsaures Kali 0,307, MgSO<sub>4</sub> 0,058, MgCl<sub>2</sub> 0,033.

9. Alunit von Milos (Griechenland), kompakte Massen; anal. F. Sauvage, Ann. min. [4] 10, 84 (1846).

10. Alunit von Mt. Dôre; anal. J. Gautier-Lacroze, C. R. 57, 363 (1863).

	11.	12.	13.	14.	15.
$\delta$ . . .	—	—	2,601	—	—
Na <sub>2</sub> O . . .	1,84	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O . . .	8,99	10,67	7,2	10,6	6,3
CaO . . .	0,70	0,49	—	1,9	2,4
BaO . . .	0,29	0,19	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	36,83	39,15	38,3	} 36,3	38,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	—	Spur		
SO <sub>3</sub> . . .	38,63	36,93	37,6	34,7	23,9
SiO <sub>2</sub> . . .	—	—	8,2	2,3	13,4
H <sub>2</sub> O+ . . .	12,72	12,57	8,5	—	14,6
	100,00	100,00	99,8	—	98,7

11. Alaunstein von der Tolfa; anal. A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. 83, 464 (1861). Aufschluß im geschlossenen Rohr mit HCl.

12. Alaunstein von Muzsay; anal. Derselbe, ebenda. Nach Abzug der SiO<sub>2</sub> (28,10 u. 19,24%) aus 2 Analysen berechnet. Das Wasser ist aus der Differenz von 100 berechnet. Aufschluß mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Tonerde-, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur SO<sub>3</sub>-Bestimmung.

13. Alunit von Breuil bei Isoire. Äußere Umhüllung eines roten Tonlagers, das einen Teil der Tuffe bildet; anal. Truchot; A. v. Lasaulx, N. JB. Min. etc. 1875, 142.

14. Alunit von La Brugère, weißes Mehl; anal. Amiot; A. Delesse, Rev. Géol. 13, 39 (1877).

15. Alunit von Madriat; anal. Derselbe, ebenda. An derselben Stelle noch drei weitere Analysen mit mehr oder weniger SiO<sub>2</sub>.

	16.	17.	18.	19.
$\delta$ . . .	2,645	—	—	—
Na <sub>2</sub> O . . .	1,25	—	—	} 11,4
K <sub>2</sub> O . . .	9,80	8,83	12,5	
MgO . . .	0,16	0,56	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	37,02	38,94	35,5	37,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	1,03	1,20	0,05	—
SO <sub>3</sub> . . .	34,71	34,93	29,96	38,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,82	1,03	—	—
SiO <sub>2</sub> . . .	0,15	0,25	13,41	—
H <sub>2</sub> O+ . . .	14,76	14,12	8,49	13,3
H <sub>2</sub> O— . . .	0,20	—	—	—
Unlös. . .	0,60	0,10	—	—
	100,50	99,96	99,86	100,0

16. Strohgelbe, erbsen- bis apfelgroße Knollen im Oligocänsand von Bennewitz im Muldental; anal. A. Frenzel, N. JB. Min. etc. 1877, 833a; Sitzber. naturforsch. Ges. Leipzig 1877, Nr. 2, s. a. Anal. 17.

17. Dieselben von Wurzeln; anal. A. Schwarz; H. Credner, Z. Dtsch. geol. Ges. 30, 618 (1878). Das Material soll optisch isotrop sein.

18. Rohmaterial von der Tolfa, technische Anal. C. Schwarz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2887 (1884).

19. Alunit aus einem Bimsstein von Akrotiri auf Thera; anal. F. Fouqué, Eull. soc. min. 13, 245 (1890). Die Alkalien aus der Differenz berechnet.

	20.	21.	22.	23.	24.	25.
$\delta$ . . . .	—	—	2,78	—	2,8	—
Na <sub>2</sub> O . . . .	—	2,12	2,78	1,12	—	2,14
K <sub>2</sub> O . . . .	7,55	6,77	4,48	9,51	10,40	6,98
CaO . . . .	—	0,38	0,55	—	0,76	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	27,60	37,66	38,05	37,52	36,36	36,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	1,20	—	0,23	0,26	—	—
SO <sub>3</sub> . . . .	29,74	37,92	38,50	36,76	36,80	36,37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	—	—	Spur	—	—	—
SiO <sub>2</sub> . . . .	22,71	1,79	2,64	1,92	—	4,78
TiO <sub>2</sub> . . . .	—	—	0,40	—	—	—
H <sub>2</sub> O+ . . . .	11,20	13,03	11,92	13,19	13,60	13,61
H <sub>2</sub> O— . . . .	—	0,06	—	0,06	—	—
Unlös. . . .	—	—	—	—	2,20	—
	100,00	99,73	99,55	100,34	100,12	100,00

20. Rohmaterial von der Tolfa; anal. P. Guyot, Ch. N. 53, 27 (1886); C. R. 95, 694 (1882).

21. Feinkörnige Ader von der Südseite des Calico Peac, Rico Mts. (Colorado); Umwandlungsprodukt eines monzonitischen Gesteins; anal. G. Steiger. — H. W. Cross und A. C. Spencer, 21<sup>st</sup> Ann. Rep. U.S. Geol. Surv. 1900, II, 92—94.

22. In Andesittuffen in jurassischen Tonschiefern, Tres Cerritos, Mariposa Co. (California); anal. W. Valentin e. Dichte wurde mittels Schwebemethode bestimmt. — H. W. Turner, Am. Journ. Sc. [4] 5, 421—428 (1898).

23. Hellachsfarben. Alunit, an der Grenze von Quarzporphyr und permocarbonischem Sandstein; Bullah-Delah (N.S.-Wales); anal. E. F. Pittmann, Rep. Geol. Surv. N.S.-Wales 1901, 419—429.

24. Alunit von Realmont, zwischen Kaolin und Schiefer; unter dem Kaolin liegt Rhyolith; anal. F. Pisani. — P. Termier, Bull. soc. min. 31, 215 (1908).

25. Alunit aus tonigen, lateritischen Gesteinen, die aus zersetzten Phyllitschiefern hervorgegangen sind. Hochebene von Er, Colon. Eritrea, Debaroa am Mareb; anal. E. Manasse, Contrib. a Studio petrogr. d. Colonia Eritrea, Siena 1909, 46. Ref. Z. Kryst. 50, 511 (1912). H<sub>2</sub>O aus der Differenz bestimmt.

	26a.	26b.	27a.	27b.
$\delta$ . . . .	—	—	2,82	—
Na <sub>2</sub> O . . . .	2,94	2,41	0,33	0,56
K <sub>2</sub> O . . . .	9,77	8,78	10,46	9,71
MgO . . . .	—	0,07	—	—
CaO . . . .	—	0,92	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	38,04	35,44	37,18	34,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	0,53	1,08	Spur	Spur
SO <sub>3</sub> . . . .	33,26	30,23	38,34	36,54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	—	—	0,58	0,50
SiO <sub>2</sub> . . . .	1,99	7,15	0,22	5,28
H <sub>2</sub> O+ . . . .	13,74	15,20	12,90	13,08
H <sub>2</sub> O— . . . .	—	—	0,09	0,11
	100,27	101,28	100,10	100,18

26. Alunit aus einer Kaolinbank von Torniella, Prov. Grosseto; in Liparit. 26a. aus den Äderchen, 26b. durch Schlämmen aus der Unterlage gewonnen; anal. U. Panichi, Rend. R. Acc. d. Linc. Rom 1910, 19 [II], 656.

27a. u. 27b. Alunit aus einem breiten Gang in Dacit, 7 Meilen südwestlich von Marysvale, Piute Co., Custer Group, Utah; anal. W. T. Schaller. 27a. entspricht dem

besten Material, grobkörnig, kristallin, = 92,74% Alunit (K-Al), 3,98% Na-Alunit, 1,43%  $Al_2O_3$ -Überschuß, 0,88%  $SO_3$ . 27b. feinkörnig, porzellanartig, 85,28% K-Alunit, 5,57% Na-Alunit, 0,71%  $Al_2O_3$ , 1,36%  $SO_3$ -Überschuß, 0,04%  $H_2O$ . — B. S. Butler u. H. S. Gale, Bull. U.S. geol. Surv. 511, 64 (1912); ebenda 610, 150 (1916). — G. F. Loughlin, ebenda 620, 246 (1916).

	28.	29a.	29b.	30.	31a.	31b.	31c.	31d.
$\delta$ . . . . .	2,67	2,787	1,966	—	2,65	—	—	—
$Na_2O$ . . . . .	2,81	—	—	—	1,54	2,14	2,56	0,40
$K_2O$ . . . . .	6,39	6,18	6,09	11,91	8,02	9,32	7,56	3,10
$MgO$ . . . . .	—	—	0,69	—	—	—	—	—
$CaO$ . . . . .	—	—	—	—	0,24	—	—	—
$Al_2O_3$ . . . . .	36,31	37,40	35,88	36,66	33,24	35,01	n. best.	13,08
$Fe_2O_3$ . . . . .	0,34	Spur	Spur	—	0,61	0,79	—	0,36
$SO_3$ . . . . .	32,89	34,90	38,65	38,35	35,37	37,84	37,45	1,24
$P_2O_5$ . . . . .	2,20	—	—	—	0,09	—	—	—
$SiO_2$ . . . . .	3,95	—	—	—	7,40	0,45	—	78,44
$H_2O+$ . . . . .	15,20	13,24	11,60	13,08	13,23	14,55	—	2,80
$H_2O-$ . . . . .	—	—	—	—	0,32	—	—	0,03
Unlös. . . . .	—	7,42	6,42	—	—	—	—	—
	100,09	99,14	99,33	100,00	100,06	100,10	—	99,45

28. Alunit von Gonzalez Co. (Texas); anal. J. E. Whitfield u. E. T. Wherry, Proc. U.S. Nation. Mus. 51, 82—88 (1917). Auf mineralogische Zusammensetzung berechnet: 9,96% Ton, 51,01% Kalialunit, 32,80% Na-Alunit, 3,90% Hitchcockit ( $K_2Al_6P_4O_{20} + 8H_2O$ ).

29a. u. 29b. Alunit von Kinkwaseki, Taiwan, Formosa, Chojin Mine, in goldführenden Quarzadern, mit Pyrit, Schwefel und Enargit im Dacit, an der Grenze gegen das Tertiär. Alunit und Schwefel hier als letzte Bildung; anal. Kobayashi in: Yuhashiro Okamoto, Beitr. z. Min. Japans 1912, 165—185. 29a. Violett, 29b. Weiß.

30. Optisch isotropes Mineral von der Solfatara bei Neapel. Von den Begleitmineralen mit Benzol getrennt, dann mit verdünnter HF und neutralisiert mit verdünntem  $NH_3$ ; anal. E. Ramann u. A. Spengel, ZB. Min. etc. 1919, 35—38.

31a.—31d. Alunit aus Westaustralien: a. vom Edjudina District, b. von ML12x, Kanowna, c. von ebenda, d. imprägnierter Ton. — H. Bowley, Roy. Soc. Journ. West-Austr. 7, 48 (1920); anal. vom genannten Autor. Von der bei c. angeführten  $SO_3$  sind 0,13 in  $H_2O$  löslich.

	32a.	32b.	32c.	33.	34.
$Na_2O$ . . . . .	0,47	0,46	0,46	0,2—0,6	—
$K_2O$ . . . . .	10,19	9,48	8,46	11,0	11,36
$Al_2O_3$ . . . . .	32,87	14,21	7,88	34,5	36,97
$Fe_2O_3$ . . . . .	4,01	15,83	34,69	—	—
$SO_3$ . . . . .	37,66	36,23	30,42	37,0	38,63
$P_2O_5$ . . . . .	0,25	0,14	0,06	—	—
$SiO_2$ . . . . .	1,30	1,09	7,27	2,5	—
$TiO_2$ . . . . .	0,31	0,25	0,47	—	—
C. . . . .	0,05	—	0,14	—	—
$H_2O+$ . . . . .	13,09	12,54	10,16	—	13,04
$H_2O-$ . . . . .	0,04	0,07	0,20	—	—
NaCl . . . . .	Spur	0,13	—	—	—
	100,24	100,43	100,21	—	100,00

32a.—32c. Alunitnollen aus der Nullaghie-Serie (Schiefer und Sandsteine prä-carbonischen Alters) von weißer bis gelber Farbe. a. von Alunit Gully, b. aus einer

Ader, c. senfgelbe, gebänderte (Jarosit)-Knollen; anal. E. S. Simpson, Roy. Soc. Journ. West-Austr. 9 [II], 45—63 (1923).

33. Alunitlager von S. Antonio, Centr. Texas; anal. J. G. Brann, Eng. Min. Journ. 111, 225.

34. Berechnete Werte.

Anmerkung: Von den Analysen, die K. V. v. Vogt [Natürliche produktive Kräfte Rußlands IV, 25 (1917)] von Alunit von Zaglik, Gouv. Elisawetpol angibt, weist die I. von isoliertem Material 105 $\frac{1}{2}$ % auf, es dürfte also ein Fehler (vermutlich in der SO<sub>3</sub> gelegen) vorliegen; II. u. III. sind von SiO<sub>2</sub>-reichem Alaunfels.

Da Alunit in Säuren, namentlich in verdünnten<sup>1)</sup> unlöslich ist, so sind zur Analyse, die im übrigen in der gewöhnlichen Weise durchgeführt wird, verschiedene Aufschlußmethoden angewendet worden: M. Klaproth (siehe Anal. 2) schloß mit Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf, L. Cordier und Collet-Descostils zur Bestimmung des K ebenfalls, für die Tonerde und die Schwefelsäure mit dem doppelten Gewicht KOH. Collet-Descostils scheint übrigens zur Bestimmung des Alkalis die Substanz einfach bis zum Entweichen von SO<sub>3</sub> erhitzt und dann mit Wasser ausgezogen zu haben. Eine zweite Bestimmung wurde durch Aufschluß mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Kochen und Stehenlassen durch einige Tage gemacht. A. Mitscherlich<sup>1)</sup> erhitzte im geschlossenen Rohre mit 25% HCl auf 190—200°; zur Bestimmung des Kali wurde der geglühte Alunit in HCl gelöst. A. Mitscherlich schlägt auch eine Analyse durch Erhitzen im Walzapparat vor, SO<sub>3</sub> wird dann durch Verlust bestimmt.

### Formel und Konstitution. Wassergehalt.

Collet-Descostils hatte bei seinen Analysen bereits erkannt, daß zur wesentlichen Zusammensetzung des Alunits die Kieselsäure nicht gehöre, wie es früher von A. Werner und anderen älteren Autoren angenommen wurde.

L. Cordier betrachtete bereits Alunit als eine Kombination von K-Sulfat mit Al-Hydrat und zwar 1 Atom K-Sulfat, 2 Atome Al-Sulfat, 5 Atome Al-Hydrat, woraus sich 10,377% K<sub>2</sub>O, 39,533% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35,263% SO<sub>3</sub> und 14,827% H<sub>2</sub>O berechnet.

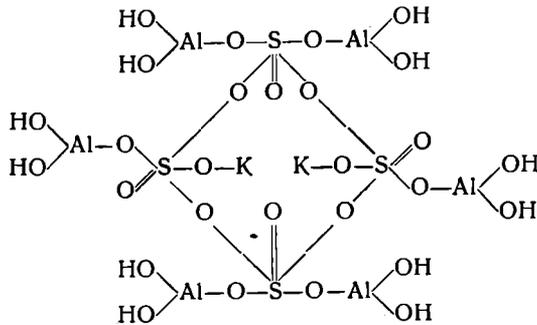
Das Wasser wurde von fast allen älteren Autoren als Konstitutionswasser erkannt, da es erst beim Glühen entweicht. A. Mitscherlich stellt daher die Zusammensetzung als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> dar. P. Berthier (l. c.) ist hingegen nicht hierzu geneigt, wegen der Unlöslichkeit des Alunits in HCl vor dem Glühen und der Löslichkeit des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach demselben; er gibt ihm die Zusammensetzung K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SO<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O; nach dem Glühen soll er ein Doppelsalz von Al- und K-Sulfat sein.

P. Groth (Tabell. Übers., 4. Aufl., S. 69) schreibt, wie E. B. Hurlburt die Formel (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Al · 2OH]<sub>3</sub>K.

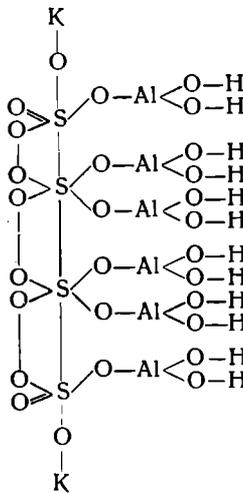
W. T. Hillebrand und S. L. Penfield<sup>2)</sup> nehmen die doppelte Formel und denken sich dieselbe folgendermaßen als Konstitutionsformel, um die Existenz des Plumbojarosits zu erklären; in demselben würden die beiden K durch Pb ersetzt sein (Al natürlich durch Fe).

<sup>1)</sup> A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. 81, 110 (1860).

<sup>2)</sup> W. T. Hillebrand u. S. L. Penfield, Z. Kryst. 36, 545 (1902); Am. Journ. Sc. [4] 14, 211 (1902).



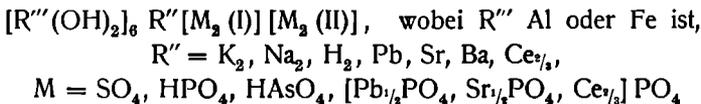
H. Bowley (siehe Anal. 31) nimmt hingegen folgende Strukturformel an:



Eine Art Strukturformel, wobei bereits an molecules integrantes gedacht war, gibt auch L. Cordier an, die molecules integrantes sollen aus 100 Atomen bestehen, und zwar 12O, 4S, 6O, 2Al, 6O, 2S, 2O, 1K, 15O, 30H, 15O, 5Al oder zu Oxyden gruppiert:  $4\text{SO}_3$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SO}_3$ ,  $1\text{K}_2\text{O}$ ,  $15\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ob eine Isomorphie im strengsten Sinne des Wortes mit Jarosit vorliegt, ist nicht sicher; auffallend ist, daß isomorphe Mischungen, mit Ausnahme der letzten Analysen von E. Simpson, nicht bekannt sind; und bei letzteren gibt der Autor an, daß es nicht bestimmt ist, ob nicht vielleicht mechanische Gemenge vorliegen; das Material bestand nur aus knolligen, gebänderten Aggregaten. P. v. Jereméjew (s. unten) gibt an, daß das Material von Hadji Kân braune Kerne besessen habe.

W. T. Schaller<sup>1)</sup> trennt die Formel folgendermaßen:



<sup>1)</sup> W. T. Schaller, Amer. Journ. Sc. (4) **32**, 359 (1911); Z. Kryst. **50**, 111 (1912).

und stellt den Alunit und Jarosit in eine Gruppe mit Carphosiderit ( $R''' = \text{Fe}$ ,  $R'' = \text{H}_2$ ,  $M = \text{SO}_4$ ), dann mit Hamlinit, Plumbogummit, Gorceixit und Florencit

( $R''' = \text{Al}$ ,  $R'' = \text{Sr, Pb, Ba, Ce}_{1/2}$ ,  $M(\text{I}) = [\text{HPO}_4]$  bzw.  $[\text{Ce}_{1/2}\text{PO}_4]$ ,

$M(\text{II}) = [\text{Sr, Pb, Ba, Ce}_{1/2}, (\text{PO}_4)_2]$ , dann mit Beudantit, Corkit, Svanbergit, Hinsdalit und Harttit, bei den beiden ersten ist  $R''' = \text{Fe}$ ,  $R' = \text{Pb}$ ,  $M(\text{I}) = \text{SO}_4$ ,  $M(\text{II}) = \text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$ , bei Svanbergit und Hinsdalit  $R''' = \text{Al}$ ,  $R'' = \text{Sr}$  bzw.  $\text{Pb}$ ,  $M(\text{I}) \text{SO}_4$ ,  $M(\text{II}) = \text{Sr}$  bzw.  $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$ .

Diese Zusammenstellung gibt auch G. T. Prior.<sup>1)</sup>

Röntgenographische Untersuchungen an Alunit wurden dem Verf. nicht bekannt.

### Physikalische Eigenschaften.

Außer den bei den einzelnen Analysen angeführten Dichtebestimmungen sind noch Angaben vorhanden von K. Haberle,<sup>2)</sup> Dichte 2,404–2,39 für die splittrige, 2,468 für die körnige Varietät, A. Breithaupt<sup>3)</sup> 2,749–2,795, F. Mohs (voriges Zitat) 2,665, F. S. Beudant (l. c.) 2,708, J. W. Muschketoff,<sup>4)</sup> bestimmt von P. W. Jereméjew an Material von Hadji Kân (Knollen in tertiärem Gips) 2,5935. Das Molekularvolumen gibt G. T. Prior<sup>1)</sup> mit 150 an.

Alunit ist optisch +, einachsig, ohne optische Anomalien. Das Material von E. Ramann und A. Spengel, sowie das von H. Credner (siehe Anal. 33 bzw. 16 und 17) scheint aber isotrop gewesen zu sein und stellt vielleicht eine andere Modifikation dar, wenn es nicht zum Löwigit gehört. Der Brechungsexponent ist nach E. S. Larsen<sup>5)</sup>  $N_\omega = 1,580$ ,  $N_e = 1,592$ , E. T. Wherry an Na-reichem Alunit (siehe Anal. 28) für den mittleren Brechungsexponenten 1,580,  $N_e - N_\omega = 0,005$ , H. Bowley (Anal. 30) 1,58. A. Lacroix<sup>6)</sup> für  $N_e - N_\omega = 0,018$ .

Die Angaben über die Härte sind außerordentlich verschieden, je nachdem man mit Kieselsäure imprägniertes Material, kristallisiertes oder weiches, etwas pulvriges Material hatte: so gibt A. Breithaupt für kristallisierten Alunit  $4\frac{1}{2}$ –5 an, für den dichten von Bereghszász  $7\frac{1}{2}$ –8(!), L. Cordier und mit ihm Dana  $3\frac{1}{2}$ –4, E. T. Wherry aber  $1\frac{1}{2}$  an.

Spaltbar ist Alunit nach der Basis (111) bzw. (0001).

Alunit gilt als vor dem Lötrohr unschmelzbar. G. Spezia<sup>7)</sup> konnte ihn mittels eines Gaslötrohres mit erwärmter Luft randlich glasig erhalten.

### Chemische Eigenschaften.

In Wasser ist Alunit fast ganz unlöslich (nach P. Berthier, l. c., S. 459) nach H. Bowley ist sehr fein gepulverter Alunit bei 100° zwei Tage mit Wasser digeriert, zu 0,00027 g in 100 ccm H<sub>2</sub>O löslich.

Vor dem Lötrohr dekrepitiert er, auf Kohle wird dabei das Pulver erst in einiger Distanz von der Probe wieder abgesetzt. Es entweicht beim

<sup>1)</sup> G. T. Prior, Min. Mag. 13, 218.

<sup>2)</sup> K. Haberle, Schweiggers Journ. d. Phys. 21, 151 (1817).

<sup>3)</sup> A. Breithaupt, Charakter. d. Min. 2, 199 (1841).

<sup>4)</sup> J. W. Muschketoff, N. JB. Min. etc. 2, 162 (1883).

<sup>5)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679, 186 (1921).

<sup>6)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. Min. 10, 170 (1890).

<sup>7)</sup> G. Spezia, Atti Accad. Torino 1887, 24; Z. Kryst. 14, 504 (1888).

Glühen  $\text{SO}_2$  und O, was bereits Gay-Lussac<sup>1)</sup> beobachtete. Nach A. Mitscherlich kann die Schwefelsäure fast ganz ausgetrieben werden. Bei 100° fand derselbe Autor im Walzapparat einen Gewichtsverlust von 0,034 und 0,065 %, was wohl als Feuchtigkeit angesprochen werden kann, bei 350° 0,031  $\text{H}_2\text{O}$ , bei schwacher Rotglut 12,88 %. Der Rückstand nach dem Glühen ist zum Teil löslich, was bekanntlich zur Gewinnung von Alaun benützt wird. Dabei wird auch etwas überschüssige Tonerde (0,52 %) gelöst. In HCl ist der Rückstand in der Kälte zum Teil, beim Kochen ganz löslich. Dieses Verhalten wird zur Gewinnung von Al-Sulfat außer dem Alaun angewendet, wobei natürlich  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Lösen genommen wird. Genauer wurden diese Verhältnisse erforscht von P. Guyot.<sup>2)</sup>

Die Versuche wurden mit je 100 Tonnen gemacht, die in Mengen von 625 kg geröstet wurden.

Rösttemperatur . . . . .	600°	700°	800°	900°	Analyse: 3)
Dauer in Stunden . . . . .	5 1/4	3	3	1 3/4	
Glühverlust . . . . .	16,87	16,82	19,06	16,96	$\text{K}_2\text{SO}_4$ . . 14,00
Lösliches K-Sulfat . . . . .	7,64	8,50	15,00	12,0	Alaun . . . 26,55
$\text{SO}_3$ im löslichen Teil . . . . .	8,00	7,92	11,10	11,62	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . . 6,56
$\text{Al}_2\text{O}_3$ im löslich. Teil . . . . .	4,49	4,99	8,85	7,04	$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . 18,58
$\text{Al}_2\text{O}_3$ in Säuren löslich . . . . .	23,00	20,16	24,00	23,00	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . 0,80
Unlösliches K-Sulfat . . . . .	7,56	7,02	1,80	4,28	$\text{SiO}_2$ . . . . 21,62
Unlösliches Al-Sulfat . . . . .	14,84	14,99	3,52	8,30	$\text{H}_2\text{O}$ . . . . 11,90
Unlösliches $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	—	3,60	—	—	
Unlösliches $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,00	1,00	1,00	1,00	
$\text{SiO}_2$ -Rückstand . . . . .	33,47	31,82	34,73	32,76	

Es ergibt sich mithin ein Optimum der Aufschließbarkeit bei etwa 800°.

E. B. Hurlburt<sup>4)</sup> berichtet über Versuche an geglühtem Material von Marysvale und zwar bei a) von Sunshine Fraction Claim, bei b) von North-Fork Claim.

Analyse	Geglüht		Auslaugungsprodukt		
	a.	b.	a.	b.	
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	17,2	18,6	Glühverl. . . . .	42,8 42,1	
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	19,0	18,1	Rückstand . . . . .	39,3 37,6	Rückstand . . . 61,8 62,2
$\text{MgO}$ . . . . .	0,29	0,31	$\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	16,8 18,5	$\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . 32,6 32,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	61,1	61,1	— ( $\text{K}_2\text{O}$ ) . . . . .	9,1 10,0	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . . 4,4 5,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,6	1,1			
$\text{SiO}_2$ . . . . .	0,03	0,72			

Die noch eingehenderen Untersuchungen über Zersetzung beim Glühen und die Löslichkeit, die von H. Bowley (siehe Anal. 31c, S. 501) angestellt wurden, sollen weiter unten im Zusammenhang erwähnt werden.

Nach Waggaman<sup>5)</sup> findet beim Erhitzen auf 500° ein Entweichen des Wassers und eine Zersetzung in  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  statt. Nach E. Sorel<sup>6)</sup> bildet sich dabei ein basisches Al-Sulfat ( $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ ), bei stärkerem Er-

<sup>1)</sup> Gay-Lussac, Gehlens Journ. d. Chem. 6, 59 (1806).

<sup>2)</sup> P. Guyot, Ch. N. 53, 27 (1886).

<sup>3)</sup> Bauschanalyse siehe Anal. 20, S. 500.

<sup>4)</sup> E. B. Hurlburt, Z. Kryst. 26, 250 (1896); Am. Journ. Sc. 48, 130 u. flg. (1894).

<sup>5)</sup> Waggaman, Bull. U.S. Dep. Agricult. 415, 2.

<sup>6)</sup> E. Sorel, Geol. Ind. Chim. Min. 716.

hitzen  $7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$ . Beim Lösen in der Wärme bildet sich in diesem Stadium kein Niederschlag. Bei  $960^\circ$  bildet sich neben dem löslichen Teil, der nur  $3,85\%$   $\text{K}_2\text{O}$  enthält, ein unlösliches Salz.

In  $\text{HCl}$  ist Alunit nur bei höherer Temperatur unter Druck löslich (A. Mitscherlich, siehe oben). Konzentrierte Salzsäure, mit  $38,5\%$   $\text{HCl}$ , greift Alunit wenig an, auch im geschlossenen Rohre bei  $100^\circ$  nur teilweise;<sup>1)</sup> geglühter Alunit wird mit  $25\%$  iger Salzsäure beim Kochen zersetzt, mit konzentrierter bei  $100^\circ$  im geschlossenen Rohre ganz aufgeschlossen. Mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,845 löst sich Alunit bis auf einen kleinen Rest, mit ganz konzentrierter bleibt unlösliches K- und Al-Sulfat zurück, wie dies auch von L. Cordier beobachtet worden war; das beste Verhältnis ist 8 Gew.-Teile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Gew.-Teil  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lösung erfolgt beim Kochen in 2—3 Minuten. Bei einem Verhältnis von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O} = 2 : 1$  wird Alunit fast nicht, bei 1:1 gar nicht mehr zersetzt, mit einer Säure, die ihn beim Kochen nicht mehr löst, gelingt dies im geschlossenen Rohre bei  $210^\circ$ . C. Schwarz<sup>2)</sup> erhielt nach dem Erhitzen auf  $\theta^\circ$  beim Auslaugen mit Schwefelsäuren folgender Dichten an Alunit der Zusammensetzung von Analyse 28 Gehalte von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Lösung:

## Säure I.

	$\delta = 1,842$		$\delta = 1,711$		$\delta = 1,530$		$\delta = 1,297$	
	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$200^\circ$	8,99	23,41	12,28	30,43	17,75	17,85	5,89	1,70
$300^\circ$	10,85	26,31	11,17	27,74	7,07	11,57	7,85	15,41
$400^\circ$	7,24	25,49	9,93	26,40	8,57	30,00	4,84	21,38
$500^\circ$	12,34	31,44	10,61	28,83	12,46	35,45	12,39	35,15

Die günstigste Temperatur der Vorerhitzung ist also etwa  $500^\circ$ , die günstigste Säurekonzentration  $50^\circ$  Bé.

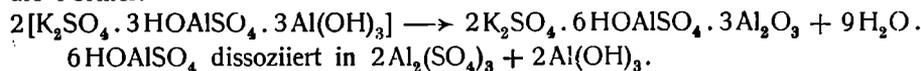
Von Alkalien ist Alunit leichter angreifbar; durch Schmelzen mit  $\text{KOH}$  wird er vollkommen aufgeschlossen.<sup>3)</sup>

Die obenerwähnten Untersuchungen von H. Bowley,<sup>4)</sup> die hauptsächlich auf die Gewinnung des K-Sulfates aus dem Alunit ausgingen, beziehen sich auf Zersetzbarkeit und Löslichkeit in allen vorerwähnten Verhältnissen.

Der Verlust betrug bei einer Erhitzung auf:

$100^\circ$	$300^\circ$	$418^\circ$	$525^\circ$	$801^\circ$	$960^\circ$
			Schmpkt. $\text{Sb}_2\text{S}_3$	Schmpkt. $\text{NaCl}$	Schmpkt. $\text{Ag}$
0,012%	0,42%	9,67%	13,08%	41,44—41,76%	29,0—30,54%
		(= $4\frac{1}{3}\%$ $\text{H}_2\text{O}$ )			

Der bei  $418^\circ$  gebliebene Rückstand ist in Wasser nur wenig löslich, leicht in  $5\%$   $\text{NaOH}$ . Im ersteren Falle entsteht ein voluminöser Niederschlag von Al-Hydrat mit Spuren von  $\text{SO}_3$ . Die Reaktion wird ausgedrückt durch die Formel:



Al-Sulfat und K-Sulfat bilden dann Alaun.

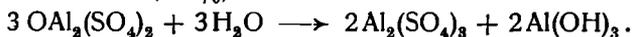
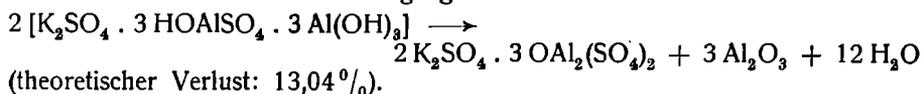
<sup>1)</sup> A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **81**, 109 (1861).

<sup>2)</sup> C. Schwarz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 2887 (1884).

<sup>3)</sup> L. Cordier, Ann. min. **5**, 311 (1820).

<sup>4)</sup> H. Bowley, Roy. Soc. Journ. West-Austr. **7**, 52flg. (1920). Die Untersuchung am Material von Kalgoorlie wurde von R. Robertson ausgeführt.

Bei 525° stellt sich der Vorgang so dar:



Löslichkeit in HCl:

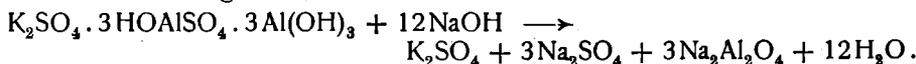
A. Material von Kalgoorlie				B. Material von Kanowna		
Konz. der HCl	Zeit in Stunden	Proz. SO <sub>3</sub> in Lösg.	Temp.	Zeit in Stunden	Proz. SO <sub>3</sub> gelöst	Temp. in °
5 E	10–15	1,35	Erwärmt	10	0,33	70–75
10 E	10	3,52	"	10	0,11	75
10 E	20	6,52	"	20	0,49	75
10 E	30	20,38	Gekocht	30	4,56	100

Löslichkeit in HF				Löslichkeit in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Konz. d. Säure	Zeit	Temp. in °	Zer- setzung	Konz. d. Säure	Zeit	Temp. in °	Alunit gelöst
5 E	15	90	komplett	5 E	1	90	Spur
10 E	30	20	wenig	10 E	1	90	wenig
10 E	5	90	komplett	36 E	1	90	viel
				36 E	1/8	200	komplett

Beim Abkühlen kristallisiert das wasserfreie Sulfat aus.(!?)  
 Von Alunit ist löslich in:

Stunden . . .	2	4	2	Stunden . . .	2	4	2
Temperatur. .	20°	20°	91°	Temperatur. .	20°	20°	91°
1% NaOH . . .	19,2	30,4	98,6	1,325% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,13	0,35	43,85
5% " . . .	84,3	—	100	6,625% "	1,09	—	71,60
5% KOH in 30'	—	—	36,52				

Die Gleichung für diese Reaktion ist:



500 mg eines Materials mit 95,05% Alunit, das 3,62% Na<sub>2</sub>O und 5,46% K<sub>2</sub>O enthält, wurde mit 400 ccm einer Lösung von Ca(OH)<sub>2</sub> behandelt (bei Lufttemperatur).

Ca(OH) <sub>2</sub> in %	Tage	Gelöst		v. Gesamtgeh.		Ca(OH) <sub>2</sub> in %	Tage	Gelöst		v. Gesamtgeh. K <sub>2</sub> O in %
		Na <sub>2</sub> O in %	K <sub>2</sub> O in %	Na <sub>2</sub> O in %	K <sub>2</sub> O in %			Na <sub>2</sub> O in %	K <sub>2</sub> O in %	
0,1327	1	2,03	2,97	47,2	46,0	0,0714	1	2,05	2,24	34,7
0,1327	2	3,41	3,87	61,5	59,9	0,0714	2	2,57	2,67	41,3
0,1327	3	3,09	5,21	82,8	80,6	0,0714	3	2,63	2,85	44,1
0,1327	4	3,44	5,51	87,6	85,3	0,0714	4	2,64	3,38	52,3
0,1327	7	3,03	5,77	91,7	89,3	0,0714	7	2,47	3,36	52,0

Nach Erhitzen auf 800°:

0,1327	7	3,41	6,29	—	97,4
--------	---	------	------	---	------

Eine Probe von 83 g Alunit mit 7,98%  $K_2O$  mit 38 g 90% igem CaO 32 Tage stehen gelassen, gab 30,9% vom Gesamtkaligehalt ab; eine andere von 453 g fein gepulvert und gesiebt, mit 226 g CaO und einer Gallone Wasser 2 Tage lang umgerührt, gab 70,1% seines Kaligehaltes ab. Die gleiche Probe wie in obiger Tabelle [Behandlung mit  $Ca(OH)_2$ ] wurde mit aufgeschlämmten  $CaCO_3$  stehen gelassen; es gingen in Lösung:

Substanz in g	$CaCO_3$ in g	$H_2O$ in ccm	Tage	Gelöst		v. Gesamtgehalt
				$Na_2O$ in %	$K_2O$ in %	$K_2O$ in %
0,5	0,716	400	1	0,42	0,34	5,3
0,5	0,716	400	2	0,42	0,44	6,8
0,5	0,716	400	3	0,40	0,30	4,6
0,5	0,716	400	4	0,48	0,44	6,8
0,5	0,716	400	7	0,54	0,46	7,1

### Synthese.

Künstlich wurde Alunit zuerst von A. Mitscherlich<sup>1)</sup> dargestellt, indem er 3 g schwefelsaure Tonerde und 1 g Kalialaun mit 10 ccm Wasser im Glasrohr auf 230° erhitze. Das Produkt war kristallographisch identisch mit dem natürlichen. Statt Kaliumalaun kann man auch aus Kalialaunlösung gefällte, nicht rein ausgewaschene Tonerde verwenden, die man in  $H_2SO_4$  wieder löst, mit viel Wasser verdünnt und dann in einem Rohr von Kaliglas auf 230° erhitzt; das Kali wird dann zum Teil dem Glas entnommen. Bei 210° findet noch keine Zersetzung des Glases statt. A. Mitscherlich erhielt auf analoge Weise auch den Na- und  $NH_4$ -Alunit, indem er aus Aluminit von Halle dargestellte, reine schwefelsaure Tonerde im großen Überschuß mit  $Na_2SO_4$  oder  $(NH_4)_2SO_4$  im Glasrohr auf 190° erhitze. Versuche mit  $MgSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $CaSO_4$  ergaben kein Resultat. Wohl aber konnte er auf analoge Weise Jarosit darstellen. Auf gleiche Weise, wie A. Mitscherlich, stellte L. Bourgeois<sup>2)</sup> den Alunit dar.

Aus der Darstellung A. Mitscherlichs folgt wahrscheinlich, daß die von Athanasesco (siehe S. 382) erhaltenen Rhomboeder von angeblichem Alumian Alunit gewesen sind.

Einen Indiumalunit erhielt C. Rössler<sup>3)</sup> durch Kochen einer Lösung von In-Alaun als weißen pulverigen Niederschlag der Zusammensetzung: 7,19  $K_2O$ , 60,97  $In_2O_3$ , 24,44  $SO_3$ , 7,30  $H_2O$ .

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß einige der beim Erhitzen von Kalialaun über seinen Schmelzpunkt hinaus erhaltenen kristallinischen Bildungen zum Alunit zu stellen sind.

### Genesis und Vorkommen.

Was die Genese des Alunits in der Natur anbelangt, so ist dieselbe wohl zumeist auf höhere Temperatur und größeren Druck, als bei der des Alauns oder des Alunogens zurückzuführen. Es sind aber mehrere Typen von Alunit-

<sup>1)</sup> A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. 83, 471 (1861).

<sup>2)</sup> L. Bourgeois siehe A. Lacroix, Bull. soc. min. 10, 170 (1890).

<sup>3)</sup> C. Rössler, Journ. prakt. Chem. 7, 18 (1883).

vorkommen zu unterscheiden, die in der Bildungsweise sicher nicht ganz gleichartig sind, aber doch in einem gewissen Zusammenhange stehen.

Die verbreitetste Art des Auftretens ist die in Verbindung mit meist jungen, sauren Eruptivgesteinen, die dabei zum größten Teil zersetzt sind. Oft werden Pseudomorphosen von Alunit nach Orthoklas angegeben, z. B. von H. Coquand,<sup>1)</sup> K. J. Andrae,<sup>2)</sup> F. Rinne<sup>3)</sup> und anderen. Der Alunit wurde darum lange Zeit einfach als vulkanisches Produkt angesehen, etwa als direktes Eruptionsprodukt (Solfatarenprodukt); er war von S. Breislak<sup>4)</sup> in der Solfatara bei Neapel entdeckt worden; von L. Cordier aus verschiedenen vulkanischen Gesteinen vom Ätna, vom Pic von Teneriffa, am Vesuv [wo er auch von F. Zambonini<sup>5)</sup> beobachtet wurde], auf der Insel Bourbon an älteren Trachiten, im Mt. Döregbiet am Puy de Sancy beschrieben; von F. Fouqué auf der Insel Thera (Akrotiri); von F. Sauvage auf der Insel Milos; von F. E. Wright<sup>6)</sup> in zersetztem Obsidian von Hrafnunhyggur auf Island usw. Bekannt sind die großen Vorkommen von der Tolfa im Kirchenstaat und in der Gegend von Beregszász in Ungarn. Die ersteren sind wiederholt beschrieben worden; sie sind ja der klassische Erzeugungsort des römischen Alauns; die letzteren namentlich von F. S. Beudant,<sup>7)</sup> J. Grimm<sup>8)</sup> und später von F. v. Richthofen.<sup>9)</sup>

Die erste Frage ist nun die, ob Alunit dabei durch direkte Fumarolenwirkung auf das umgebende Gestein oder durch die bei der Verwitterung von Pyrit entstehende Schwefelsäure gebildet wird. Dabei können in beiden Fällen nicht allein die vulkanischen Gesteine selbst und deren Tuffe bzw. Explosionsbreccien angegriffen worden sein, sondern auch die damit in Kontakt stehenden sedimentären Gesteine (Tone, Mergel, Kalksteine, die mit Tonen wechsellagern usw.).

H. Lotz<sup>10)</sup> zeigte auch, daß verschiedene Silicate von einem Gemenge von 80% feuchter Luft, 19% CO<sub>2</sub> und 1% SO<sub>2</sub> merklich angegriffen werden und namentlich Tonerde ausgelöst wird; CO<sub>2</sub> ohne SO<sub>2</sub> zeigte dabei keine Wirkung. Doch gibt dies zunächst nur zur Entstehung von Alunogen Anlaß.

In Ungarn in der Gegend von Beregszász bei Nagy-Muzsaly tritt Alunit mit sogenannten Mühlsteinporphyren, ähnlich wie bei Mt. Döre auf. Er bildet teils großzellige Massen, deren Hohlräume mit Alunit ausgekleidet sind und deren Grundmasse durch Quarzinfiltation sehr hart geworden ist; oder kleinporöse, weichere, großmuschelartig brechende (dichter Alaunfels nach F. S. Beudant).

Als Alunit führend und zur Alaunfabrikation geeignet wurden diese Gesteine, die früher hauptsächlich zur Mühlsteinfabrikation gedient hatten, von Dercsényi erkannt. In der großzelligen Varietät ist Quarz, in eine erdige blaue Masse gebettet, in den Hohlräumen angehäuft. In beiden Arten tritt auch Baryt auf. F. v. Richthofen geht bei der Erklärung der Entstehung von den Beobachtungen an einem Steinbruch bei Bene, östlich von Beregszász

<sup>1)</sup> H. Coquand, Bull. soc. geol. 6, 94 flg. (1848).

<sup>2)</sup> K. J. Andrae, Jb. geol. R.A. Wien 6, 271 (1855).

<sup>3)</sup> F. Rinne, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 327 (1900).

<sup>4)</sup> S. Breislak, Voy. phys. etc. d. l. Camp. II, 74.

<sup>5)</sup> F. Zambonini, Atti R. acc. sci. fis. Napoli [2] 15, 12. Abh., 50 (1912).

<sup>6)</sup> F. E. Wright, Bull. Amer. geol. soc. 26, 255 (1915).

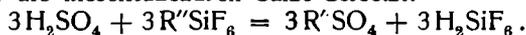
<sup>7)</sup> F. S. Beudant, Voy. min. Hongrie II, 284.

<sup>8)</sup> J. Grimm, N. JB. Min. etc. 1837, 555.

<sup>9)</sup> F. v. Richthofen, Jb. geol. R.A. Wien 11, 256 (1860).

<sup>10)</sup> H. Lotz, Ber. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkde. Naturw. Abt. 4, 70—108 (1910/11); N. JB. Min. etc. 1913, II, 181.

aus, wo der Rhyolith, von Klüften ausgehend, in den Mühlsteinporphyr bzw. Alaunfels umgewandelt ist. Quarz zeigt dabei abgerundete Kanten und zerfressenes Aussehen. Nach F. v. Richthofen ist nun der Alunitbildung eine Exhalation von HF-haltigen Wasserdämpfen vorausgegangen, wobei sich Kieselflußsäure bildete:  $4\text{SiO}_2 + 18\text{HF} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Die Kieselflußsäure greift ihrerseits die Silicate unter weiterer  $\text{SiO}_2$ -Abscheidung an. Durch Schwefelsäure, welche teils aus direkter Exhalation von  $\text{SO}_2$ , teils aus der Verbrennung des sekundären Schwefels ( $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ ) entstand, werden die kieselflußsauren Salze zersetzt:



F. v. Richthofen meint, daß aus gesättigten Silicaten durch Austausch von Säuren saure Salze entstehen müßten und führt die Entstehung des basischen Alunits auf die Entfernung des  $\text{SiF}_4$  zurück. In Wirklichkeit dürfte die Hydrolyse des Al-Salzes zur Bildung des basischen Salzes beigetragen haben.

Im Steinbruch von Graf Vaj ist in einer Kluftausfüllung Quarz, roter Alunit und roter Glaskopf vergesellschaftet, was auf die Zersetzung der gebildeten Eisensalze hindeutet. F. v. Richthofen meint aber, daß die Alunitbildung dort in Verbindung mit heißen Quellen steht.

A. Mitscherlich (l. c.) erklärt die Alunitbildung, namentlich die in der Tolfa, durch Einwirken von Sulfaten von K und Al aufeinander bei hohem Druck und hoher Temperatur ( $\theta > 180^\circ$ ,  $p > 9$  Atm.). Die Sulfate bilden sich entweder durch Einwirkung heißer  $\text{SO}_2$  auf das Gestein oder kalten  $\text{H}_2\text{S}$  auf Fe-Verbindungen, die dann oxydieren. Die Sulfate sickern in eine Tiefe, bei der der hydrostatische Druck größer als 9 Atm. ist (bei etwa 300 Fuß Tiefe). Überwiegt Tonerde, so bildet sich Alunit, waltet  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vor Löwigit. A. Mitscherlich ging dabei vom gangartigen Auftreten des Alunits in Cava Gregoriana in der Tolfa und den beobachteten Dampfexplosionen in den Borsäurevorkommen vom Lago di Solfore am Mte. Rotondo aus. Dort waren früher auch Alaunwerke, die aber nicht aus Alunit, sondern aus Alaunschiefern (Macigno) den Alaun gewannen.

Das Vorkommen von der Tolfa, das in der älteren Literatur namentlich von L. Cordier, Collet-Descostils und anderen geschildert wurde, ist in neuerer Zeit durch L. Delaunay<sup>1)</sup> beschrieben worden, wo auch auf ältere geologische Literatur von B. Lotti hingewiesen ist. Nach L. Delaunay sind die Kalke und Schiefer, die von Descostils und H. Coquand als jurassisch bezeichnet werden, Eocän; darauf liegt jüngerer Trachyt, der die eocänen Kalke metamorphosiert hat. Letztere, sowie z. T. auch der Trachyt, sind von Pyrit durchsetzt. Der Pyrit oxydierte durch Eindringen der Wasser, die den Trachyt kaolinisierten. Wo Schwefelsäure in hinreichender Menge vorhanden war, ist der Trachyt in Alunit umgewandelt; der rote Alunit, in Begleitung von Roteisenstein, entspricht der Oxydationszone, der weiße durch Auslaugung der Zementationszone. Alunit ist hier übrigens oft neu gebildet, indem er radialblättrig oder fasrig senkrecht auf die Gangwände steht. Auch F. v. Richthofen gibt das Vorkommen von Roteisenstein in dem Alunit von Muzsay und Beregszász an.

Hingegen betonen B. S. Buttler und H. S. Gale<sup>2)</sup> sowie G. F. Loughlin,<sup>3)</sup> daß bei den Vorkommen von Marysvale jüngerer, mit Alunit gleichaltriger

<sup>1)</sup> L. Delaunay, C. R. du XI<sup>ème</sup> Congr. géol. Intern. à Mexico 1907, I, 679.

<sup>2)</sup> B. S. Buttler u. H. S. Gale, Bull. geol. Surv. U.S. Washington 511 (1912).

<sup>3)</sup> G. F. Loughlin, ebenda 620, 237 fig. (1915).

Pyrit auftritt;<sup>1)</sup> während der Dacit, der auf jurassischen Schichten aufliegt, zum großen Teil in Alunit umgewandelt ist; letzterer tritt aber auch gangförmig auf und G. F. Loughlin hält diese für die jüngsten von dreierlei Gangtypen, die nach Verfestigung des Gesteins auftraten: 1. Carbonatische Gangminerale, 2. Quarz-Adulargänge, 3. Alunit-Quarzgänge. Der Alunit kann nicht aus dem Feldspat des zweiten Typus hervorgegangen sein, da der Quarz eine ganz andere Struktur zeigt, als jener des letzteren und auch mit Alunit gleichartig ist.

Eine einfache Zersetzung des Dacits bzw. Andesits kann hier, obschon Pseudomorphosen von Alunit nach Feldspat vorkommen, nicht vorliegen, da das Gestein zu kaliarm ist, um die Massen von Kalialunit geliefert zu haben.

Einige Analysen von Bailey stellen die Zusammensetzung des Gesteinsmaterials dar.

	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	
I.	60,83	13,83	3,89	mittlere Zusammensetzung des Gesteins vom Gipfel des Sheeprock (35,6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Alunit).
II.	70,78	10,56	2,90	mittlere Zusammensetzung des Gesteins von Stake Nr. 2 (25,7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> ).
III.	30,12	26,53	6,87	hochwertiges Produkt.

G. F. Loughlin ist der Ansicht, daß der Kaligehalt auf die Zersetzung eines tiefer gelegenen, jetzt entfernten kalireichen Porphyrs zurückzuführen sei. B. S. Buttler und H. S. Gale nehmen dabei relativ tiefe Temperatur und niedrigen Druck an.

Es liegt hier gewissermaßen ein Übergang zur zweiten Erscheinungsform als thermale Bildung in Verbindung mit Erzgängen vor.

Zu jungvulkanischen Vorkommen sind noch die des Búdös in Siebenbürgen [nach J. Grimm<sup>2)</sup>] und die von Aegina<sup>3)</sup> zu rechnen, zu tertiären das von Gleichenberg in Steiermark; ferner die von H. Whitman Cross beschriebenen von Demokrate-Hill und Mt. Robinson, Custer Co., Colorado,<sup>4)</sup> wo sie ein Umwandlungsprodukt des Rhyolithes, nicht der anderen, benachbarten vulkanischen Gesteine (Trachyte usw.) vorstellen. H. Whitman Cross gibt auch die Analyse einiger zersetzter Gesteine:

	I.		II.		III.	
	%	Mol.-Verh.	%	%	Mol.-Verh.	
Na <sub>2</sub> O . . .	0,34	0,032	Spur	1,19	0,019	
K <sub>2</sub> O . . .	2,44	—	—	2,32	0,025	
MgO . . .	Spür	—	—	—	—	
CaO . . .	0,07	—	Spur	—	—	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	13,72	0,134	19,45	12,95	0,127	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	—	Spur	0,55	—	
SiO <sub>2</sub> . . .	69,67	—	76,22	65,94	—	
TiO <sub>2</sub> . . .	—	—	0,11	—	—	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	—	—	0,13	—	—	
SO <sub>3</sub> . . .	9,27	0,114	0,29	12,47	0,156	
H <sub>2</sub> O . . .	4,73	0,263	3,82	4,47	0,248	
	100,24		100,02		99,80	

<sup>1)</sup> Auch beim Alunit von der Tolfa führt Graf Dunin-Borkowski [Taschb. Min. 10, 388 (1816)] frischen Pyrit an.

<sup>2)</sup> J. Grimm, N. JB. Min. etc. 1837, 10.

<sup>3)</sup> Virlet d'Aoust, Bull. soc. géol. Paris 2, 357 (1832).

<sup>4)</sup> H. Whitman Cross, Am. Journ. Sc. 41, 468 (1891).

- I. Gestein vom Mt. Robinson mit 23,96% Alunit.
- II. Vom Westende dessen Kammes, bestehend aus bläulichem Quarz und Diaspor.
- III. Gestein vom Gipfel des Democrate Hill. Sämtliche Analysen von L. G. Eakins.

Das Diasporgestein scheint durch Umwandlung des Alunit durch nachträgliche Erwärmung hervorgegangen zu sein, den Alunit selbst hält H. Whitman Cross für ein Produkt der Solfatarentätigkeit. Von amerikanischen Aluniten sind als vulkanische Produkte noch einige andere zu erwähnen: Cactus Rge. Nev.,<sup>1)</sup> Balt. Humboldt-House,<sup>2)</sup> Camp Alunit, südöstlich von Las Vegas, sowie das von E. Turner beschriebene von Tres Cerritos, Mariposa Co. (siehe Anal. 22).<sup>3)</sup>

Bei letzterem Vorkommen handelt es sich um einen Kontakt von Augitandesit-Tuff mit jurassischen Tonschiefern, das Alunitgestein erinnert im Aussehen an einen Quarzit und ist ein Gemenge von Quarz und Alunit.

Analog ist auch das von W. Lindgren<sup>4)</sup> beschriebene, erdige Vorkommen von Ryerson Mn.; Morenci, Ariz. am Kontakt von verändertem Porphyry und Schiefer.

Auch das Vorkommen von Almazarron, Prov. Carthagera in Spanien,<sup>5)</sup> scheint nach Ezquerria del Bayo nahe der Kontaktgrenze zu liegen. Ebenso gehört das Vorkommen von der Tolfa eigentlich hierher.

An ältere, permocarbonische Quarzporphyre und deren Tuffe, ebenfalls an der Grenze gegen den Sandstein, ist das Alunitvorkommen von Bullah-Delah, Gloucester Co., N.S.-Wales gebunden.<sup>6)</sup>

Als Zersetzungsprodukt nicht effusiver Facies von Eruptivgesteinen, sondern von Monzonitporphyren tritt Alunit in den Rico Mts. Texas nach H. Whitman Cross und A. C. Spencer (siehe Anal. 21) auf.

Überall an diesen vulkanischen Vorkommen ist eine starke Silicifizierung des Gesteines zu beobachten.

Ob die Anreicherung an Sulfaten in zersetzten Basalten, z. B. vom Bauersberge der Rhön und von Wolfersheim, die das Liegende von Braunkohlenlagern bilden, mit Alunitbildung in Zusammenhang steht, ist wohl nicht entschieden;<sup>7)</sup> unter Steinkohlenlagern ist derselbe schon ausgezogen.

Zum zweiten Typus, als Umwandlung von Sedimenten, gehört nach A. Lacroix<sup>8)</sup> der Alunit, der in kleinen Mengen in den Tonen, die aus Glimmerschiefer des Arztales, bei St. Jacut (Morbihan) hervorgingen, auftritt.

Nach H. Coquand<sup>9)</sup> ist Alunit bei Cavabianca, bei Campiglia, nächst Montione, wechsellagernd mit silicifizierten Schichten, weißen Tonen und Gips in Nestern im Hangenden von jurassischen Kalken zu finden. Bei weniger Alunit ist die Erhaltung der Textur des Gesteins zu beobachten. Charakteristisch ist auch hier die massenhafte Entwicklung amorpher Kieselsäure; ähnlich auch bei Montione. Bei Pereta soll Alunit in der Nachbarschaft der Sb- und S-Vorkommen durch Wirkung der Oxydationsprodukte auf die Mergel entstanden sein.

<sup>1)</sup> S. H. Ball, Bull. geol. Surv. U.S. 308, 48 (1907).

<sup>2)</sup> F. Adams, ebenda 225, 500 (1904).

<sup>3)</sup> H. W. Turner, Am. Journ. Sc. [4] 5, 421 (1898).

<sup>4)</sup> W. Lindgren, U.S. geol. Surv., Prof. Paper 43, 119 (1905).

<sup>5)</sup> Ezquerria del Bayo, N. JB. Min. etc. 1851, 32.

<sup>6)</sup> E. F. Pittman, Rep. Geol. Surv. N.S.-Wales 1901, 419—429.

<sup>7)</sup> K. Endell, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 31, 23 (1911).

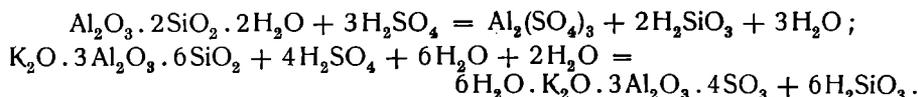
<sup>8)</sup> A. Lacroix, Bull. soc. min. 31, 349 (1908).

<sup>9)</sup> H. Coquand, Bull. soc. géol. Paris 6, 117 (1848).

Ähnlicher Natur scheinen auch einige spanische Vorkommen zu sein, so das von Tarragona, bei Llaveria, während die Existenz des Alunits als Imprägnation in den Pyritschichten von Cadíz, Huelva und Sevilla noch unsicher ist.<sup>1)</sup>

E. Manasse<sup>2)</sup> fand Alunit häufig in tonig-lateritischen Gesteinen der Hochebene von Er, Kol. Eritrea, die aus zersetzten Phyllitschiefern hervorgegangen waren; U. Panichi<sup>3)</sup> in einer Kaolinbank in der Umgebung von Torniola, Prov. Grosseto.

E. S. Simpson<sup>4)</sup> beschreibt Alunitkonkretionen in der Nullaghie Series (Schiefern und Sandsteinen präcambrischen Alters) im Nordwesten des Staates West-Australien, Chichester Gänge. Er gibt für die Umwandlung von Kaolin und Feldspat in Alunit folgende Formel an:



Das Auftreten von Knollen eines alunitähnlichen Minerals, das aber nach E. Ramann und A. Spengel (siehe Anal. 30) isotrop sein soll (vielleicht Löwigit?), beschrieb H. Credner<sup>5)</sup> aus einer Sandgrube von Bennewitz, unweit Wurzen in Sachsen. Die Konkretionen finden sich innerhalb einer braunen Kruste eines stark eisenschüssigen Quarzkörneraggregates.

Der dritte Typus der Alunitvorkommen ist der auf Erzlagerstätten und schließt sich durch das Vorkommen von Marysvale an das erste an, insofern, als man für Erzbildung thermale Entstehung annehmen will. Andererseits hängt diese Entstehung auch mit der Zersetzung von Eruptivgesteinen durch postvulkanische Prozesse zusammen; aber hier tritt er mit sulfidischen Erzen, auch solchen, die leicht oxydierbar sind, auf.

So beschreibt F. L. Ransome<sup>6)</sup> das Vorkommen von Goldfield, Nevada, in dem Alunit massenhaft auftritt, aber nicht gerade auf die Nähe der Erzgänge beschränkt ist, sondern ein Zersetzungsprodukt der Rhyolithen bildet; am Nordabhang des Preble Mt. füllt er einen selbständigen Gang aus. Er spielt als weiche, erdige Masse in der sulfidischen Zone die Rolle, die in der Oxydationszone dem Kaolin zufällt. In der Combination Mine bildet er die Ausfüllung zwischen Gold und sulfidischen Erzen; in der Jumbo-Extension Mine, Diamondfield, tritt er zusammen mit einem Goldtellurid kristallisiert auf. Daneben findet sich auch Diaspor. Die reicherer Erze treten in der Regel in Quarz, nicht in Alunit auf. Bemerkenswert unter den Erzen ist Famatinit, da Minerale der Enargitgruppe auch an anderen Orten den Alunit begleiten. (Z. B. auch in der Mátra bei Paráđ und bei Schemnitz in Ungarn bzw. Slowakei.) F. L. Ransome führt Alunit auch vom Silverton Quadrangle in der Silverledge Mine mit Aluminit, Allophan, Gibbsit und Kalkspat an.<sup>7)</sup> Ähnlich diesem ist auch das Vorkommen von der Chojin Mine in Kinkwaseki

<sup>1)</sup> D. S. Calderón, Min. d. España II, 197.

<sup>2)</sup> E. Manasse, Contrib. a. Stud. petr. d. Colonia Eritrea, Siena 1909, 46. Ref. Z. Kryst. 50, 511 (1912).

<sup>3)</sup> U. Panichi, Rend. R. Acc. Lincei Roma [II] 19, 656 (1910).

<sup>4)</sup> E. S. Simpson, Roy. Soc. Journ. West-Austr. 9, 45 (1913).

<sup>5)</sup> H. Credner, Z. Dtsch. geol. Ges. 30, 617 (1878).

<sup>6)</sup> F. L. Ransome, U.S. geol. Surv., prof. pap. 66, 130 (1909). Ref. Z. Kryst. 50, 188 (1912).

<sup>7)</sup> Derselbe, Bull. geol. Surv. U.S. 182, 265 (1901).

auf der Insel Formosa, das Yuhashiro Okamoto<sup>1)</sup> beschreibt. Auch hier begleitet er Enargit, Gold, Schwefel in der sulfidischen Zone. Die Menge an Alunit nimmt mit der Teufe zu. Y. Okamoto führt die Entstehung auf Solfatarentätigkeit des dacitischen Eruptionsgebietes, das das kohlenführende Tertiär durchbrach, zurück. Hierher gehört auch das von E. B. Hurlburt<sup>2)</sup> beschriebene von der National Bell Mine, Red. Mts., Ouray Co.

G. T. Prior und A. C. Spencer<sup>3)</sup> führen Alunit als lockeres Aggregat von Oruro, Itos Mine, an. Verwandt mit dem amerikanischen Vorkommen dürfte auch das von Kalgoorlie in Australien sein.

Auf älteren Gängen gibt F. Slavík<sup>4)</sup> Alunit als drusige Kruste auf rötlichem Quarz von Schlaggenwald an.

Ein eigenartiger Typus, mit dem vielleicht der vorgenannte von Schlaggenwald verwandt ist, ist der von E. T. Wherry<sup>5)</sup> beschriebene von den Phosphatlagerstätten von Gonzalez Co. (Texas), doch ist leider keine Beschreibung der paragenetischen Verhältnisse gegeben.

### Technische Verwendung.

Die älteste technische Verwendung des Alunits ist eigentlich nicht durch dieses Mineral bedingt, sondern durch die bei dessen Entstehung gebildete Kieselsäure: nämlich als Mühlstein. So wurden namentlich die ungarischen Vorkommen hierfür ausgebeutet und auch nach der Einführung der Alaunherstellung wurden für diese mehr die Abfälle verwertet.

Die Alaungewinnung aus dem Alunit von der Tolfa, zumindest deren bedeutende Entwicklung geht auf J. d. Castro (oder Castrel nach Descostils) zurück, doch soll nach H. Kopp<sup>6)</sup> im 13. Jahrhundert eine Alaungewinnung durch Rösten von Alaunfels schon bei Smyrna bestanden haben; um die Mitte des 15. Jahrhunderts unter Bartholomäus Perdix auf Ischia.

Die Gewinnung des Alauns aus Alunit beruht, wie bereits S. 505 erwähnt wurde, auf der Zersetzung des Alunits in der Hitze, wobei Alaun in löslicher Form entsteht, während Tonerde unlöslich zurückbleibt.

Nach Collet-Descostils<sup>7)</sup> ist der Vorgang dabei folgender:

Die Blöcke von Alaunfels werden in Haufen, die über konischen Öfen aufgeschichtet werden, 5—5½ Std. geröstet. Dann werden sie handgeschieden und auf einem Platze, der mit einer Zementunterlage von Puzzolan versehen und von vier mit Wasser gefüllten Gräben umgeben ist, begossen, bzw. dem Regen ausgesetzt. Das dauert 3—3½ Monate (3 im Winter, 3½ im Sommer). Es entwickelt sich etwas H<sub>2</sub>S, der durch Reduktion des K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu KHS durch die Feuergase und Umsetzung mit Al-Sulfat entsteht. Ein Überschuß der Lösung in den Kanälen wird in das Mutterlaugenreservoir zurückgeleitet.

Nach dieser Zeit wird die Masse, die sich beim Begießen aufbläht und dann zerfällt, in Kupferkessel gebracht, die zuerst mit der Mutterlauge gefüllt werden; der fehlende Rest wird mit Süßwasser ergänzt, dann durch 6 Stunden bis etwa 50° erhitzt. Hierauf werden die in den Kristallisiergefäßen am

<sup>1)</sup> Yuhashiro Okamoto, Beitr. z. Min. Japans **165**, 185 (1912).

<sup>2)</sup> E. B. Hurlburt, Am. Journ. Sc. **48**, 130 (1894); Z. Kryst. **26**, 520 (1896).

<sup>3)</sup> G. T. Prior und A. C. Spencer, Z. Kryst. **29**, 358 (1898).

<sup>4)</sup> F. Slavík, ebenda **39**, 295 (1904).

<sup>5)</sup> E. T. Wherry, Proc. U.S. National Museum **51**, 82—88 (1917).

<sup>6)</sup> H. Kopp, Gesch. d. Chem. **4**, 59 (1847).

<sup>7)</sup> Collet-Descostils, Ann. min. **1**, 319flg. (1816).

Boden abgesetzten Kristalle dazugeworfen und erst zum Schluß der macerierte Alunit. Die am Boden sich absetzende Masse wird an den Rand des Kessels hinausgeworfen, große Stücke kommen zurück zum Calcinieren, kleinere kommen naß auf die Halde, der Rest wird mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Schließlich wird die Lauge in die Kristallisiergefäße gelassen, das Wasser von dem Auswaschen der ausgeworfenen Massen bleibt in dem Kessel. In den Kristallisiergefäßen scheidet sich der brauchbare Alaun an aufgehängten Latten ab, der am Boden abgesetzte wandert wieder in den Kessel, die Mutterlauge in das Reservoir.

Die jährliche Produktion betrug damals 6000 met Alaun, 20000 cbm machte das verwendete Rohmaterial aus. Zur Zeit Descostils war nur mehr eine Mine, Gangalandi, in Betrieb. 1860 betrug die Produktion in Italien 3788 t Alunit, 1891 4000 t, 1880 4443 t Alaun, 750 t Al-Sulfat, 1891 4443 t Alaun, 1029 t Al-Sulfat. Nach L. Delaunay<sup>1)</sup> wurde 1907 nur mehr der Gang „Providenza“ abgebaut. Eine ähnliche Produktionsstätte befand sich auch in Montione (Piombino).

Die ungarischen Vorkommen wurden auch nach diesem Verfahren ausgebeutet.

Diese Gewinnungsart, bei der sich ein eisenfreier Alaun von etwas rötlicher Farbe infolge des basischen Charakters der Mutterlauge in würfelförmigen Kristallen abschied (römischer oder kubischer Alaun), hatte den Nachteil, daß die größere Menge des Aluminiums, für die man damals keine Verwendung hatte, unausgenützt blieb.

Als aber die Produktion von Aluminiumsulfat (siehe Alunogen) an Bedeutung gewann, wurde natürlich auch dieses primitive Verfahren, das als Alaungewinnung verhältnismäßig ökonomisch war, umgeändert.

So schlug z. B. Vinck<sup>2)</sup> vor, 100 t geglühten Alunites mit 1500 t einer Mischung von 80 Teilen Wasser und 70 Teilen 50% iger Schwefelsäure eine Stunde lang zu kochen, dann zu klären und einzudampfen. Man erhält so 95 Teile Alaun, 119 Teile Al-Sulfat mit 12,5%  $Al_2O_3$  und 35 Teile Rückstand, der noch 35%  $Al_2O_3$  enthält, welche mit Alkalien ausgezogen werden können.

P. Guyot<sup>3)</sup> behandelte 8000 kg Alunitpulver sukzessive mit 7,8, 8,8 und 9,8 Teilen  $H_2SO_4$  von 52° Bé und verdünnte dann auf 30° Bé. Die Reaktion begann bei 80—90°. Nach Eindampfen auf 38° Bé wird  $K_2SO_4$  zugesetzt und auf 41—42° Bé gebracht. Der schlammige Teil wird auf 24° Bé verdünnt, die geklärte Lösung mit der ersten vereinigt.

Für 12,5%  $K_2SO_4$  soll nicht mehr als 9,8 t  $H_2SO_4$  auf 8 t Rohmaterial kommen.

Bei den ungarischen Alaunwerken war nach F. Trögler<sup>4)</sup> bis 1907 ein dem Guyotschen entsprechendes Verfahren in Anwendung.

Das Rohmaterial besaß eine Zusammensetzung von:

$SiO_2$	. . .	24,93—46,4 %
$SO_3$	. . .	20,60—30,8
$Al_2O_3$	. . .	19,70—35,39
$K_2O$	. . .	5,80— 7,80
$H_2O$	. . .	4,00—10,90

<sup>1)</sup> L. Delaunay, C. R. du X. Congr. géol. Intern. à Mexico 1907, I, 682.

<sup>2)</sup> Vinck, Brev. Franc. 106853 (1875).

<sup>3)</sup> P. Guyot, Ch. N. 1886, 53.

<sup>4)</sup> F. Trögler, Österr. Chem.-Ztg. 1904, 7. Heft; Chem. ZB. 1904, I, 841.

Es wurde auf eine Korngröße von 5 mm gebracht und dann im Flammofen auf 700—830° (helle Rotglut) erhitzt, hierauf fein gemahlen und mit Schwefelsäure von 35° Bé auf 100° mittels Dampf in verbleiten Holzbottichen erhitzt. Der Alaunstein wird dabei in die heiße Säure geschüttet, bis kein Aufwallen mehr stattfindet. Sodann wird Dampf und Waschlauge von früheren Operationen eingelassen und drei Stunden gekocht, bis die ganze Masse 39° Bé zeigt (36° Bé bei 90° C nach dem Klären). Bei höherer Konzentration als 37° Bé setzt sich feinblättriges, bei noch höherer gelatinöses Al-Sulfat ab. Die Lauge wird jetzt mit Wasser überschüttet und 2 Tage stehen gelassen und kommt dann in die Kühlpfanne, wo sich nach 8 Tagen Alaun mehlartig absetzt. Dieses wird nebst dem Bodenabsatz der Kristallisiergefäße in Wasser, dem die Mutterlauge Reste zugefügt werden, unter Dampferwärmung gelöst und umkristallisiert.

Die Höchstkonzentration der Alaunlauge ist 38—40° Bé bei 90° C, nach dem Abkühlen 8,5.

Die Lauge von den „Mehlkasten“ wird mit Kalkmilch neutralisiert und nach kurzem Klären in die Reservoirs gespritzt und dort bis 50° Bé eingedampft und dann in flachen Pfannen erstarren gelassen.

Das so erhaltene Tonerdesulfat enthält: 0,02—0,04% Unlösliches, 0,4 bis 0,8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,04—0,08 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,4—0,6 K<sub>2</sub>O.

Die Laugen vor dem Auskristallisieren des Alauns enthalten bei einer aufgeschlossenen Menge von 2000 kg.:

	Vor d. Auskühlen		Nach d. Auskühlen		Von Alaunmehl abgezogen
	21° Bé	36° Bé	19° Bé	33,5° Bé	
kg freie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	13,2	20	14,7	35,8	25—35
Alaun . . . . .	164,5	330,5	35,4	24,4	4—5
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	259,3	468,0	303,3	635,5	540—635
Liter Lauge . . . . .	3536	3774	2643	2332	FeO : 0,144—0,160
enth. K-Alaun . . . . .	582	1247	93,6	56,9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,100—0,148
Al-Sulfat . . . . .	917	1766	802	1484	—
Ausb. an Alaun . . . . .	—	—	83,9	95,4	—
Alaun pro 100 t . . . . .	—	—	11,6	3,9	—
Al-Sulfat . . . . .	—	—	—	—	—

Der Schlamm enthält: 12,4% SiO<sub>2</sub>, 33,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29,9% SO<sub>3</sub>, 6,0% K<sub>2</sub>O, 18,3% H<sub>2</sub>O.

Im Rückstand von den Alaun- und Al-Sulfatlaugen, der zweimal im heißen Wasser gewaschen wird, ist noch enthalten:

	Sandig	Schlammig
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,6	0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,8	6,1
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,0	5,8
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,8	10,1

Von der theoretisch enthaltenen Menge bleibt ein Verlust von 6,9% Alaun, 17,4% Al-Sulfat. Dazu rechnet F. Trögler die 14% Glühverlust und erhält so eine Ausbeute von 72,9% Alaun und 71% Al-Sulfat. In Wirklichkeit kann aber bei 10,7% H<sub>2</sub>O-Gehalt des Steines nur mit 3—4% Verlust gerechnet werden. Eine vollkommener Ausbeute würde das Dreifache des

Brennmaterials erfordern, käme also zu teuer. Durch weiteres Eindampfen der Sulfatlauge kann ein basisches Al-Sulfat mit 18<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielt werden.

In Bullah-Delah in Australien wird das Rohprodukt bis zum Entweichen von SO<sub>2</sub>-Dämpfen geglüht und dann mit viel Schwefelsäure in Bleipfannen gekocht; nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit unter Bewegung abgekühlt; es scheidet sich jetzt Alaun ab; die von diesem getrennte klare Lösung wird mit neuen Mengen calcinierten Materials neutralisiert, bis zur teilweisen Zersetzung gekocht und dann eingedampft. Das unreine Produkt wird direkt erstarren gelassen, die besseren Qualitäten in Kupfertröge gegossen und dann gemahlen.<sup>1)</sup> Die Alaungewinnung betrug nach L. N. Sullivan<sup>2)</sup> von 1908—1913 190000 Dollar, 1200 t Alunit wurden jährlich nach England verschifft.

A. Matheson<sup>3)</sup> erhitzt Alunit im Muffelofen und leitet die Gase über schon gerösteten Alunit unter Zusatz von Wasser; zu dem ausgezogenen Al-Sulfat wird H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt.

Zur Gewinnung von Alaun und Al-Sulfat scheint jedoch Alunit jetzt weniger verwendet zu werden; trotzdem zu vermuten wäre, daß bei der zunehmenden Verwendung von Bauxit und Tonen zur Aluminiumdarstellung und entsprechenden größeren Schwefelsäureverbrauch sich die Verwendung von Alunit besser rentieren sollte, als die Zersetzung von Silicaten mit Schwefelsäure. Statt dessen wird Alunit jetzt zum größeren Teile, so namentlich das große Vorkommen von Marysvale und das australische von Kanowna, zur Gewinnung von Kalisalzen verwendet. Es wird dabei der Alunit zerkleinert, mit Kohlengrus vermischt und in einem rotierenden Ofen calciniert und ausgelaut. Die theoretisch ausgebrachte Menge ist 17,9<sup>0</sup>/<sub>100</sub> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so daß 92<sup>0</sup>/<sub>100</sub> vom Gesamtkaligehalt entzogen wird. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Rückstand dient zur Herstellung feuerfester Ziegel, eventuell bei reinerem Material zur Gewinnung anderer Al-reicher Produkte (Alundum, Ca-Aluminat) oder zur Aluminiumdarstellung.<sup>4)</sup> Vom Kalisalz, das 93—99<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig ist, konnte die dortige Anlage 25—35 t pro Tag herstellen; das Vorkommen von Marysvale könnte nach Loughlin<sup>1</sup>/<sub>4</sub> des Kalibedarfs der U.S.A. decken.

Ein ähnliches Verfahren zur Darstellung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird von Chappell<sup>5)</sup> angegeben. J. L. Silsbee<sup>6)</sup> röstet Alunit in feingemahlenem Zustand tot und versetzt ihn heiß mit dem Lösungsmittel; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird gelöst, das suspendierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird abfiltriert und dient zur Aluminiumgewinnung.

Die Versuche Bowleys (siehe S. 506—508) zielen auf eine Kaligewinnung durch Auszug des Alunits mit Alkalien, namentlich mit Ca(OH)<sub>2</sub> ab.

Da das Kalisulfat hauptsächlich zu Dünge Zwecken in Betracht kommt, schlägt Waggamann<sup>7)</sup> vor, calcinierten Alunit direkt als Düngemittel zu verwenden; Skinner und Jackson<sup>8)</sup> fanden, daß er ebensogut wirke, wie K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und eine Zunahme des Wachstums um 35—43<sup>0</sup>/<sub>100</sub> (also mehr als KCl) bedinge; roher Alunit hingegen wirkt schlechter.

<sup>1)</sup> Pittman, Geol. Surv. N.-S.-Wales 1901, 419, 429.

<sup>2)</sup> L. N. Sullivan, Daily Cons. et Trade Rep. 199, 991.

<sup>3)</sup> A. Matheson, Chem. ZB. 1921, II, 958; IV, 1092.

<sup>4)</sup> W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. 511, 58, 61.

<sup>5)</sup> Chappell, Chem. ZB. 1922, II, 562, 623.

<sup>6)</sup> J. L. Silsbee, Amer. Pat. 1386031 (1917).

<sup>7)</sup> Waggamann, U.S. Dep. Agric. Bur. of Soils Circ. 70, 31. Juli 1912.

<sup>8)</sup> Skinner u. Jackson, ebenda Circ. 76, 1913.

Es existieren auch Vorschläge, aus Alunit Schwefelsäure zu gewinnen, was als Nebenprodukt bei der Röstung zur Kaliherstellung möglich wäre. Direkt verwendet dies A. Matheson,<sup>1)</sup> um Rohphosphate in Superphosphate umzuwandeln, indem er die Dämpfe vom Glühen des Alunits über Rohphosphat leitet, oder Alunit mit Rohphosphat mengt.

Zur Gewinnung von Tonerde für die Al-Industrie versetzt L. Petit-Devancelle<sup>2)</sup> Alunit mit KOH, CaO, CaCO<sub>3</sub> zur Bindung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und wäscht mit H<sub>2</sub>O aus; aus dem Rückstand wird Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Lauge aufgelöst.

## Löwigit.

**Kristallsystem** unbekannt (amorph?).

**Analysen.**

	1.	2.	3.	3a.	4.	5.	6.	7.
$\delta$	2,58	—	—	—	2,67	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	—	0,39	—	—	3,93	—	—	—
K <sub>2</sub> O	10,10	9,30	7,17	9,63	5,07	10,6	10,82	10,66
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,16	—	—	—
MgO	—	0,55	3,21	—	—	—	—	—
CaO	—	0,28	0,07	—	—	—	—	—
BaO	—	0,44	—	—	0,19	—	—	—
CuO, MnO	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO, FeO	—	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,37	34,95	26,29	36,01	36,87	33,9	35,16	34,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,68	—	—	0,44	—	—	—
C	—	0,26	—	—	0,53	—	—	—
CO <sub>2</sub>	3,37	—	—	—	0,06	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	—	0,47	—	—	0,67	—	—	—
SO <sub>3</sub>	34,84	34,81	27,63	37,86	34,76	38,0	36,19	36,18
H <sub>2</sub> O	18,32	17,88	12,04	16,50	16,67	17,5	17,82	18,32
Unlöslich	—	—	23,59	—	0,60	—	—	—
	100,00	100,01	100,00	100,00	99,95	100,00	99,99	100,00

1. Strohgelbe Koncretionen mit muscheligen Bruch aus der Steinkohle von Tabrze. F. Römer, Z. Dtsch. geol. Ges. **8**, 246 (1856); N. JB. Min. etc. 1857, 716. Anal. Löwig.

2. Dasselbe Mineral; anal. A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 475 (1861).

3. Amorphe Masse aus der Tolfa; anal. A. Mitscherlich, ebenda.

3a. Nach Abzug der Verunreinigungen.

4. Unregelmäßige, feinkörnige Koncretionen; schwach doppelbrechend, aus oligozänem gipshaltigen Mergel, neun Werst nördlich der Station Mineralnija Wody in der Umgebung von Pjatigorsk (Kaukasus); anal. W. W. Arschinow, „Lithogaea“, Moskau 1913; N. JB. Min. etc. II, 302 (1914).

5. Künstliches Produkt (durch Zersetzung von Alaun mit Zink in Berührung von Platin) von H. Debray, Bull. soc. chim. [2] **7**, 10—31 (1867).

6. Dto. durch Neutralisation von Alaunlösung mit KOH und Auswaschen des Niederschlages nach H. Riffault, Ann. chim. phys. **16**, 355 (1821).

7. Theoretische Zusammensetzung nach A. Mitscherlich.

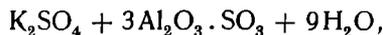
H<sub>2</sub>O ist in den Analysen durch Verlust bestimmt.

<sup>1)</sup> A. Matheson, l. c.

<sup>2)</sup> L. Petit-Devancelle, Franz. Pat. 524810 (1915); Chem. ZB. 1921, IV, 1132.

### Formel und Wassergehalt.

A. Mitscherlich gibt dem Löwigit die Formel:



also etwa gleich dem Alunit:



die Härte ist 3—4; Dichte siehe Anal. 1 u. 4. Andere Angaben über physikalische Konstanten fehlen.

Die von C. Ochsenius<sup>1)</sup> beschriebenen weingelben „Löwigit“-Kristalle aus dem Carnallit von Douglas Hall (oktaederähnlich, doppeltbrechend) sollen nach A. Finkener  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{O}$  enthalten, also wohl eher Jarosit sein; eine quantitative Analyse fehlt.

Löwigit verliert bei der Temperatur siedenden Schwefels in  $\frac{1}{2}$  Stunde 2,18%  $\text{H}_2\text{O}$ , was etwa einem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht; der Rückstand mit Wasser ausgezogen, gibt 0,49%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Spuren von Tonerde ab; etwas über die genannte Temperatur erwärmt, verliert er 5,67%  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas Schwefelsäure; beim Auswaschen gehen 3,53%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 0,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Lösung. Vom Rückstande lösen sich in kochender  $\text{HCl}$  0,80%  $\text{K}_2\text{O}$ , 11,86%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,84%  $\text{SO}_3$ . Noch etwas stärker erhitzt, verliert er 25,54%, auswaschbar sind (vom Rückstand berechnet!) 7,88%  $\text{K}_2\text{O}$ , 1,67%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9,25%  $\text{SO}_3$ . Mit Salzsäure gekocht, löst sich der Rückstand bis auf 4,25%. In der Auflösung sind 2,37%  $\text{K}_2\text{O}$ , 33,19%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 19,81%  $\text{SO}_3$  enthalten. Löwigit ist in  $\text{HCl}$  etwas löslich. Beim Glühen zerfällt er nach obigem, also nicht in Alaun und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sondern  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und basisch schwefelsaure Tonerde; vor dem Lötrohr ist er unschmelzbar.

Das von W. Arschinow untersuchte Mineral ist in heißer  $\text{HCl}$ , in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in  $\text{KOH}$  löslich; nach dem Glühen färbt es Curcumapapier orange.

### Genesis und Synthese.

Was die Entstehung des Löwigits anbelangt, so gibt F. Römer nur an, daß der verwitternde Eisenkies dabei eine Rolle gespielt habe; A. Mitscherlich meint, daß vielleicht ein Erdbrand vorhanden gewesen sein könnte; der Löwigit von der Tolfa soll sich so gebildet haben, daß die Schwefelsäure die Kalisilicate des Gesteins stärker aufgelöst habe und so (bei einer Temperatur > als  $180^\circ$  und einem Druck > als 9 Atm.) ein Überschuß von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vorhanden gewesen sein konnte. A. Mitscherlich erhielt nämlich ein schweres, unkristallinisches Pulver, als er unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen, wie bei Alunit (im Glasrohr bei  $200^\circ$ ),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit Alunit oder Alaun mit Wasser oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  mit einem Überschuß von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhitzte. Wurden 5 g Kalialaun mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  im Glasrohr bei  $170$ — $230^\circ$   $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, so gewann er 1,4105 g Löwigit. (A. Mitscherlich führt leider das Resultat der Analyse desselben, die er vorgenommen hatte, nicht an.) 3,39% Löwigit blieb in Lösung.

Die von H. Debray und H. Riffault (siehe Anal. 5 und 6) erhaltenen Produkte zeigen wohl ähnliche Zusammensetzung; das von H. Riffault ist jedoch in  $\text{HCl}$  leicht löslich.

<sup>1)</sup> C. Ochsenius, N. JB. Min. etc. 1889, I, 273.

C. Rössler<sup>1)</sup> fand, daß bei einem Verhältnis von 12 Teilen  $H_2SO_4$  und 1 Teil  $Al_2O_3$ , das letztere gänzlich ausgefällt werde. Das von H. Debray durch Erhitzen einer Alaunlösung mit Zink und Platin erhaltene Produkt war kristallinisch, unlöslich in HCl oder konz.  $HNO_3$ , löslich in einem Gemisch gleicher Teile  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ . Vielleicht entsprach dieses eher dem Alunit.

W. Crum<sup>2)</sup> erhielt ferner ein ähnliches Produkt durch Erhitzen von Alaunlösung mit  $Al(OH)_3$  oder basischen Acetat; H. Bley<sup>3)</sup> durch Zusatz von Ammoncarbonat im Überschuß zu siedender Alaunlösung oder unzureichender Mengen KOH oder  $K_2CO_3$  körnige, unlösliche Produkte wechselnder Zusammensetzung.

A. Mitscherlich will auf analoge Weise, wie den Kalium-Aluminium-Löwigit, auch die entsprechende Ammonverbindung und die KCr-Verbindung erhalten haben; letztere bei Zusatz von KOH.

A. Maus<sup>4)</sup> erhält eine Verbindung von  $(NH_4)_2SO_4$  mit  $Al_2O_3 \cdot 2SO_3$  durch Fällen einer Ammon-Alaunlösung mit  $NH_3$  bis sich der Niederschlag gerade noch löst; fällt man in der Siedehitze mit einer ungenügenden  $NH_3$ -Menge, so entsteht ein Niederschlag mit 37,57%  $Al_2O_3$  und 38,72%  $SO_3$ ;  $NH_3$  und  $H_2O$  sind nicht quantitativ bestimmt. Bei allen diesen Produkten ist aber mangels Kenntnis von Kristallformen wenig Wert auf Identifikation zu legen.

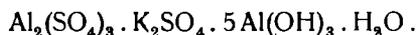
Zum Löwigit gehört vielleicht auch der **Calafatit**, den S. Calderon<sup>5)</sup> nach N. Preus,<sup>6)</sup> als kompaktes, weißes Mineral aus der Grube S. Ildefonso in Benahadux y Gador, Prov. Almeria, beschreibt. Dasselbe kommt dort in Gips in großen Massen vor, zuerst wurde es von Calafat gefunden. Die Analyse, durch Aufschluß mit  $NaHCO_3$  und dann mit HCl gewonnen, ergab:

$K_2O$ . . . . .	9,64
$Al_2O_3$ . . . . .	37,98
$SO_3$ . . . . .	34,77
$H_2O$ . . . . .	17,61

Anal. G. Pereira.

Dichte 2,75, Härte  $3\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ .

S. Calderon gibt ihm die Formel:



Das entsprechende Na-Mineral nannte er Almeriit, siehe darüber bei Na-Alunit, S. 497.

W. T. Schaller hält Calafatit für identisch mit Alunit, doch spricht der höhere Wassergehalt, sowie das kompakte Auftreten mehr für Löwigit.

Zu letzterem, vielleicht als entwässertes Material, gehören wahrscheinlich die isotropen Knollen von Wurzeln, die H. Credner und A. Frenzel beschrieben haben, sowie jenes von der Solfatara nach E. Ramann und A. Spengel (siehe Anal. 16 u. 17 bzw. 30 bei Alunit).

Eine ebenfalls mit Alunit oder Löwigit verwandte Substanz beschreibt K. K. Flug<sup>7)</sup> als nierenförmige Konkretionen im weißen Sande von Bachmut,

<sup>1)</sup> C. Rössler, Z. f. anal. Chem. **17**, 150 (1878).

<sup>2)</sup> W. Crum, Ann. Chem. u. Pharm. **89**, 163 (1854).

<sup>3)</sup> H. Bley, Journ. prakt. Chem. **39**, 17 (1846).

<sup>4)</sup> A. Maus, Pogg. Ann. **11**, 81 (1827).

<sup>5)</sup> S. Calderon, L. Min. d. España 1910, II, 205.

<sup>6)</sup> N. Preus, Eng. d. chem. Ind. **91**, 261 (1911); Z. Kryst. **54**, 80 (1915).

<sup>7)</sup> K. K. Flug, Verh. d. kais. russ. min. Ges. **23**, 116 (1887); Z. Kryst. **13**, 306 (1888).

Gouv. Jekaterinoslaw, und nennt sie nach Graf N. P. Ignatiew, der ihm das Material gesandt hatte, **Ignatiewit**.

Die Analyse ergab:

Na <sub>2</sub> O	. 2,89
K <sub>2</sub> O	. 6,37
MgO	. 0,23
CaO	. 1,40
FeO	. 0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. 36,39
C	. 1,50
SiO <sub>2</sub>	. 3,33
SO <sub>3</sub>	. 30,57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. 3,83
H <sub>2</sub> O	. 12,72
Feuchtigkeit	. 0,45

daraus berechnet er folgende Zusammensetzung:

3,33 SiO<sub>2</sub>, 1,50 org. Subst. 3,40 CaSO<sub>4</sub>, 6,60 Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,  
 11,79 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6,62 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,69 MgSO<sub>4</sub>, 0,67 FeSO<sub>4</sub>, 26,54 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,  
 39,09 Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, hygroskop. Wasser 0,45.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in KOH leicht, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach dem Glühen oder in der Wärme. Am leichtesten in einem Gemisch gleicher Teile von HCl und HNO<sub>3</sub>. Der Verfasser hatte es als eine Varietät des Aluminits bezeichnet.

Ein wesentlich basischeres Produkt, das auch mehr Wasser enthält, ist der

### Kauaiit

eine weiche, cremefarbige Substanz, die Benj. Sharp und W. Libbey auf Lava der Insel Kauai in den Sandwich-Inseln fanden, die E. Goldsmith<sup>1)</sup> näher untersucht hat.

#### Analyse.

	%	nach Abzug der kohligen Substanz	Sauerstoff- verhältnis
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,40	Na <sub>2</sub> O	0,44
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7,18	K <sub>2</sub> O	1,25
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,68
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,91	SO <sub>3</sub>	10,52
H <sub>2</sub> O	39,57	H <sub>2</sub> O	29,82
Kohlige Substanz	5,94		

Dichte 2,566, Härte 0,5.

In Canadabalsam gebettet, wird die Substanz durchsichtig, doppeltbrechend, mit stark übernormalen Interferenzfarben (wahrscheinlich für Gelb einfachbrechend).

In Säuren erst nach dem Glühen, in kochenden Alkalien vollkommen löslich.

<sup>1)</sup> E. Goldsmith, Proc. Acad. Nat. sci. Philadelphia 1894, 105; Z. Kryst. 26, 528 (1896).

Im geschlossenen Rohre wird das Mineral grau, stark erhitzt, gibt es eine ölige Substanz ( $H_2SO_4$ ?) und sauer reagierendes Wasser ab; im Bunsenbrenner dekrepitiert es und gibt die Na-Flamme. Vor dem Lötrohr schäumt es auf und schmilzt schließlich zu weißem Email; auf Kohle geglüht, leuchtet es stark auf und wird mit Kobaltsolution blau.

Verfasser stellt eine Formel auf, wobei  $SO_3:Al_2O_3:R_2O = 1:2:3$  ist,  $H_2O$  wird in  $R_2O$  eingerechnet.

Es handelt sich offenbar um eine Fumarolenbildung.

Ein ebenfalls noch nicht genau bekanntes Mineral ist der

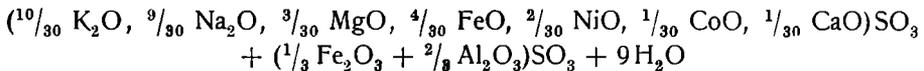
### Plagiocitrit (F. Sandberger),

beschrieben von S. Singer,<sup>1)</sup> als monokline oder trikline, citronengelbe Täfelchen.

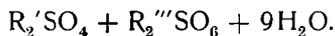
#### Analyse.

$Na_2O$	. . . . .	4,04
$K_2O$	. . . . .	4,23
$MgO$	. . . . .	1,19
$CaO$	. . . . .	0,43
$FeO$	. . . . .	1,64
$NiO$	. . . . .	0,97
$CoO$	. . . . .	0,58
$Al_2O_3$	. . . . .	14,37
$Fe_2O_3$	. . . . .	7,95
$SO_3$	. . . . .	35,44
$H_2O$	. . . . .	29,42

S. Singer berechnet daraus die Zusammensetzung zu:



oder kürzer



L. Darapsky<sup>2)</sup> schreibt die Formel einfach



Dichte 1,881 bei 13° C.

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagiert sauer. Beim Liegenlassen an der Luft verwittert das Salz und wird orange gelb. Vor dem Lötrohr bläht es sich stark auf und es bleibt ein rotbrauner, schwammiger Rückstand. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich  $SO_3$ -freies Eisenoxyd ab. S. Singer stellt das Mineral, das mit anderen Sulfaten auf der alten Halde des Bauernberges bei Bischofsheim v. d. Rhön auftritt, in die Nähe des Gelbeisenerzes. Nähere Angaben fehlen.

### Doppelsulfate mit zweiwertigen Metallen.

Außer der großen Gruppe der eigentlichen, regulären Alaune gibt es noch eine zweite, deren Kristallform nicht genau bekannt ist (mit Ausnahme eines

<sup>1)</sup> S. Singer, Inaug.-Diss. Würzburg 1879. Ref. Z. Kryst. 5, 607 (1881).

<sup>2)</sup> L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 130.

Na-Salzes, dessen Zugehörigkeit zu obiger Gruppe aber naturgemäß nicht sicher nachweisbar ist), deren Glieder hauptsächlich Doppelsalze des Aluminiums mit Elementen der Mg-Gruppe sind. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß entweder das oben erwähnte, künstlich dargestellte Na-Salz (siehe bei Mendozit) oder ein zu diesem heteromorphes, der eigentliche Mendozit, dieser isomorphen Gruppe angehört, da einige Analysen von „Mg-Alaunen“, so der Sesquimagnesiaalaun, einen namhaften Na-Gehalt aufweisen.

E. S. Larsen<sup>1)</sup> gibt auch ein doppeltbrechendes, faseriges K-Salz von Mt. Wingen an, wenigstens erwähnt er dasselbe unter Kalinit, das aber mit dem von ihm Kalinit genannten, optisch einachsigen Mineral nicht identisch ist (siehe darüber unter Mendozit bzw. Kalinit).

Diese Gruppe ist am besten unter dem alten Namen „Federalaune“ zusammenzufassen; als isomorphe Beimischungen nehmen an ihr auch die entsprechenden Salze von Cu, Ni, Co in kleinen Mengen teil, auch ein problematisches, neues Element „Masrium“. Die Glieder derselben sind, im Gegensatz zu den regulären Alaunen, hauptsächlich in der Natur bekannt, die wichtigsten sind:

Pickeringit . . .	MgSO <sub>4</sub> . Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . 22H <sub>2</sub> O,
Halotrichit . . .	FeSO <sub>4</sub> . Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . 22H <sub>2</sub> O (? 24H <sub>2</sub> O),
Apjohnit . . .	MnSO <sub>4</sub> . Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . 22H <sub>2</sub> O,
Dietrichit . . .	ZnSO <sub>4</sub> . Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . 22H <sub>2</sub> O.

Von diesen wird Halotrichit in dem Artikel über Fe-Sulfate behandelt.

### Pickeringit.

**Synonyma:** Federalaun, Magnesiaalaun, Talkalaun, magnesisches Hversalt (Forchhammer), Keramohalit (E. F. Glocker).

Der Name Pickeringit wurde der Substanz erst von A. A. Hayes<sup>2)</sup> zu Ehren von John Pickering, dem Präsidenten der Amerikanischen Akademie gegeben. Der Name Pikoalunogen ist auf eine Analyse von wahrscheinlich unreinem Materiale zurückzuführen.

Kristallform nicht bekannt, nach den optischen Verhältnissen (nach A. Arzruni<sup>3)</sup>) wahrscheinlich monoklin.

#### Analysen.

	1.	2.	3.	4a.	4b.
MgO . . .	4,0	2,3	8,19	5,25	5,21
FeO . . .	4,0	2,9	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	10,0	16,7	9,16	10,21	10,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	4,2	—	—	—
SO <sub>3</sub> . . .	35,7	39,3	36,39	37,11	36,70
H <sub>2</sub> O + . . .	46,3	33,3	45,69	46,89	47,21
Unlöslich . . .	—	—	—	0,22	0,78
	100,0	98,7	101,39	99,68	100,32

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 679, S. 95 (1921).

<sup>2)</sup> A. A. Hayes, Am. Journ. Sc. **46**, 360 (1844).

<sup>3)</sup> A. Arzruni, Z. Kryst. **6**, 93 (1882).

1. Pickeringit aus der sogen. Schwefelquelle bei Aix-les-bains. P. Berthier berechnet daraus: 33,3 Al-Sulfat, 11,7 Mg-Sulfat, 8,5 Ferrosulfat, 46,5 Kristallwasser. Die Substanz ist offenbar mit  $MgSO_4$  gemengt. Ann. Min. 11, 477 (1837).

2. Pickeringit vom Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön; anal. A. Hilger, Ann. d. Chem. u. Pharm. 185, 213 (1877).

3. Picroalunogen (i. Orig. Picroallumogen) von der Vigneria, Insel Elba, stalaktitisch, radialfasrig; anal. G. Roster, Boll. Com. Geol. 7, 302, 1876.  $MgO : Al_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1 : 1,3 : 6,6 : 12,4$  oder 22,08  $MgSO_4$ , 31,56  $Al_2(SO_4)_3$ . Nicht weit vom Kontakt des Tonschiefers mit dem Erzlager. Formel nach G. Roster:  $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 28H_2O$ .

4a. u. b. Dasselbe Vorkommen; anal. Giov. Dachiardi, Proc. verb. Soc. Tosc. sci. nat. 19, 23–25 (1910).

	5.	6.	7.	8.
$\delta$ . . . . .	—	1,7290–2,0105 (letzt. in Terp.-Öl best.)	1,78–1,80	1,83
$Na_2O$ . . . . .	0,23	0,68	—	—
$MgO$ . . . . .	4,79	4,89	4,682	4,64
$CaO$ . . . . .	—	—	0,126	0,31
$FeO$ . . . . .	0,13	—	} 0,430	—
$MnO$ . . . . .	0,45	—		—
$NiO$ . . . . .	0,14	—	—	—
$CoO$ . . . . .	0,06	—	—	0,014
$CuO$ . . . . .	0,02	—	—	0,013
$Al_2O_3$ . . . . .	10,64	11,90	12,130	11,85
$SO_3$ . . . . .	36,43	38,69	36,322	37,28
$H_2O +$ . . . . .	45,93	41,94	45,450	46,12
Unlöslich . . . . .	0,48	1,90	—	Cl 0,02
	99,30	100,00	99,140	100,247

5. Pickeringit vom Flüßchen Meander, N.-Schottland, Hants Co., in den Schiefern; anal. H. How, Journ. chem. Soc. (2) 1, 200 (1863); Journ. prakt. Chem. 91, 63 (1864). Der  $H_2O$ -Gehalt ist das Mittel aus 4,  $SO_3$  aus 3 Bestimmungen.

6. E. Goldsmith, Proc. Acad. Philadelphia 1876, 333. Na und K sind als Chloride vorhanden. Fasrige Massen von Monument, bei Colorado cty.

7. Nadelige Kristalle oder lange Fasern von Iquique; anal. A. A. Hayes, Amer. Journ. Sc. 46, 360 (1844). A. A. Hayes gibt noch an 0,604 HCl, Verlust 0,26. Al war mit Ammonbicarbonat gefällt worden, bis zur Gewichtskonstanz geglüht, in  $HNO_3$  gelöst und dann mit  $K_2CO_3$  nochmals gefällt und mit KOH gekocht, dann in HCl gelöst. Aus dem Filtrate wurde nach Fällung von Cl und  $SO_3$ , bzw. von Ag und Ba das Mg als  $MgSO_4$  durch Eindampfen und Glühen gewogen.  $P_2O_5$  war vorhanden, wurde aber nicht bestimmt.

8. Pickeringit aus den Sulfatlagern von Cerros Pintados, Chile; anal. H. Schulze, Verh. d. deutsch. wiss. Ver. Santiago d. Chile 1889, 49–60.

	9a.	9b.	10.	11a.	11b.
$Na_2O$ . . . . .	1,289	1,384	1,046	0,893	0,926
$MgO$ . . . . .	6,750	5,834	5,901	4,606	4,739
$Al_2O_3$ . . . . .	10,896	11,698	10,817	13,406	9,921
$Fe_2O_3$ . . . . .	—	—	0,608	—	2,806
$SO_3$ . . . . .	37,021	36,648	35,828	36,449	35,616
$H_2O$ . . . . .	44,952	43,816	45,799	45,480	45,330
	100,908	99,380	99,999	100,834	99,338

- 9a. Kugelige Aggregate von Gualfin, Catamarca, Argentinien.
- 9b. Kristallinische Knollen, ebenda.
- 10. Effloreszenzen von Quebrada d. l. Horqueta, Cuesta de Carapunco, Fuente de Andalgala, Prov. Tucuman.
- 11a. Mikrokristallinische Massen von Famatina.
- 11b. Aggregat warziger Knollen, ebendaher.

	12.	13.	14.
Na <sub>2</sub> O . . . .	0,568	6,759	1,469
K <sub>2</sub> O . . . .	—	4,194	—
MgO . . . .	2,576	9,241	2,746
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	11,185	4,773	13,942
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	3,390	—	—
SO <sub>3</sub> . . . .	36,577	42,482	38,207
H <sub>2</sub> O . . . .	45,671	32,549	43,429
	99,967	100,00	99,803

- 12. Tal bei Portezuelo de Ajutienva, nördlich Fuente de Andalgala.
- 13. Gemenge von Salzen von Puerta de Belén.
- 14. Angeblicher Alunogen von Famatina.

Sämtliche Analysen 9—14 sind entnommen aus L. Brackebusch, *Espec. Miner. de Argentina* 1879, 74. Analysen von Schickendantz.

	15.	16.	17.	18.	19a.	19b.
δ . . . . .	—	—	—	—	2,2	—
Na <sub>2</sub> O . . . .	—	0,53	Spur	—	—	—
K <sub>2</sub> O . . . .	0,74	0,32	1,06	—	—	—
MgO . . . .	2,38	9,03	4,76	5,04	4,55	4,62
CaO . . . .	—	—	0,30	—	—	—
FeO . . . .	Spur	—	0,21	—	—	—
MnO . . . .	—	—	0,59	—	Spur	—
NiO . . . .	—	—	} Spur	—	—	—
CoO . . . .	—	—		—	—	—
CuO . . . .	—	—		—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	10,65	7,14	10,91	11,22	12,14	12,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	1,27	—	—	1,66	—	—
SO <sub>3</sub> . . . .	30,28	35,68	38,14	37,31	37,76	38,09
H <sub>2</sub> O . . . .	37,23	45,79	43,12	44,88	45,45	45,44
Unlöslich . .	17,89	1,51	1,74	—	—	—
	100,44	100,00	100,83	100,11	99,90	100,37

15. Mt. Victoria N.S.-Wales aus den Höhlungen eines Konglomerates, nahe dem äußersten Punkte des Berges. G. W. Card, *Rec. geol. Surv. N.S.-Wales* 4, 133 (1895); anal. vom Assistenten.

16. Capertee bei Mt. Victoria; anal. J. C. Mingaye, ebenda 5, 6. Wasser aus der Differenz bestimmt.

17. Von Shoalhaven, Adern in Sandstein, ebenda.

18. Wetzelstein bei Saalfeld, Thüringen; anal. Dr. Eyme. (Zitat s. Anal. 19.)

19a. u. b. Bärenstein bei Lehesten (Thür.); apfel- bis handgroße Ausblühungen; anal. H. Hess v. Wichdorff, *ZB. Min. etc.* 1912, 43.

	20.	21.	22a.	22b.
Na <sub>2</sub> O . . . .	—	0,40	—	—
K <sub>2</sub> O . . . .	0,16	—	—	—
MgO . . . .	3,12	4,08	14,44	4,40
CaO . . . .	0,37	—	—	—
FeO . . . .	0,74	—	—	—
MnO . . . .	Spur	0,42	—	—
NiO . . . .	1,21	0,38	—	—
CoO . . . .	0,10	—	—	—
CuO . . . .	—	0,63	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	11,91	11,42	8,28	9,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	—	Spur	—	—
SO <sub>3</sub> . . . .	37,76	36,25	34,06	43,74
H <sub>2</sub> O . . . .	44,74	45,78	43,86	43,86
Unlöslich . .	—	0,74	—	—
Cl . . . .	Spur	—	—	—
	100,11	100,10	100,64	101,41

20. Krusten auf dem Eise des Gletschers Schtschurowskawo (Mittelmoräne), Oberlauf des Isfara, Turkestan; anal. W. Silberminz, Bull. Acad. St. Petersburg 1913, 997. Ref. N. Jb. Min. etc. 1914, II, 213.

21. Krusten auf Keratophyren und Porphyren in der Nähe des St. Georgs-Klosters in der Krim; dünne Häute und strahlige Kristallbüschel; anal. S. Popoff, ebenda 1913, 253—256. Ref. N. Jb. Min. 1914, II, 368. Über H<sub>2</sub>O aufbewahrt zerfließlich.

22a. Pickeringit von Cripple Creek, angeblich Alunogen; anal. W. O. Hotschkiss.

22b. Dasselbe; anal. R. M. Capmann, W. H. Hobbs, Amer. Geol. 36, 179 (1906). Ref. Z. Kryst. 43, 394 (1907).

	23.	Mol.-Verh.	umger.	24.	Mol.-Verh.
MgO . . . .	4,06	1,01	4,75	4,16	0,103
CaO . . . .	0,70	—	—	—	—
CuO . . . .	—	—	—	0,17	—
NiO . . . .	—	—	—	Spur	—
FeO . . . .	0,23	—	—	—	—
MnO . . . .	Spur	—	—	1,02	0,015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	9,52	} 1,03	12,24	11,64	0,114
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	4,04		—	0,24	0,002
SO <sub>3</sub> . . . .	36,62	4,00	37,05	36,86	0,461
H <sub>4</sub> O . . . .	45,42	22,05	45,96	46,10	2,559
	100,59		100,00	100,43	

23. Pickeringit von Opálbánya, nadelig, gelbliche Aggregate vom Péchschlag, Josefistollen am Libankagrate; anal. V. Zsivny, Z. Kryst. 55, 629 (1920). — Probe I: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach M. Dittrich mit Natronschmelzmethode nach Titrierung des FeO, Probe II: H<sub>2</sub>O-Bestimmung durch Glühen mit Soda im Glasrohr; SO<sub>3</sub> nach Küster und Thiel mit BaCl<sub>2</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO mit NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abgeschieden, dann als Succinat bestimmt.

24. Pickeringit von Stricklandquarry, Portland Conn.; J. F. Schairer u. C. C. Lawson, Am. Journ. sci. (5) 11, 301 (1926); SO<sub>3</sub> aus verdünnter Lösung vor den Basen mit Ba gefällt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zweimal mit NH<sub>3</sub> gefällt, getrennt durch Schmelzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Auslaugen, der Rückstand mit HCl unter Zusatz von Citronensäure versetzt, Fe als FeS abgeschieden, gelöst und als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefällt und gewogen, Mn mit Br aus dem Filtrat von Tonerde gefällt und als Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gewogen. H<sub>2</sub>O im trocknen Luftstrom unter Vorlage von erhitztem, wasserfreiem Ni<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgetrieben und von CaCl<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufgefangen. Das Material bestand nur aus frischen Nadeln.

	25.	26.	theor.	
			22H <sub>2</sub> O	24H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> O . . . .	0,08	—	—	—
MgO . . . .	4,15	9,170	4,70	4,51
FeO . . . .	Spur	—	—	—
MnO . . . .	0,60	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	12,01	7,600	11,90	11,42
SO <sub>3</sub> . . . .	37,28	35,945	37,27	35,77
H <sub>2</sub> O . . . .	45,93	47,285	46,13	48,30
	100,05	100,000	100,00	100,00

25. Pickeringit von Glen-Ross West-Australien, Upper Ashburton Riv., fasriges Aderwerk in kohligem Schiefer; anal. E. S. Simpson, Roy. Soc. Journ. West-Austr. 9, 62 (1923).

26. Künstlicher Mg-Alaun; anal. von C. Klauer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 14, 261 (1835). C. Klauer berechnet daraus die dem Sesqui-Mg-Alaun entsprechende Formel: 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3MgO, 6SO<sub>3</sub>, 36H<sub>2</sub>O.

**Formel.**

Aus den besten dieser Analysen geht mit ziemlicher Sicherheit die Zusammensetzung MgAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> + 22H<sub>2</sub>O hervor, wie dies auch K. How angibt; während A. A. Hayes wegen der Analogie mit den tesseraleen Alaunen geneigt ist, einen Wassergehalt von 24H<sub>2</sub>O anzunehmen, obwohl er aus der Analyse 22H<sub>2</sub>O berechnet; diese Annahme stammt von R. Kane,<sup>1)</sup> nach dessen Angabe diese Gruppe von C. Klauer aufgestellt wurde. Auch J. Uhlig<sup>2)</sup> nimmt für Halotrichit 24H<sub>2</sub>O, für Pickeringit 22H<sub>2</sub>O an. F. Wirth,<sup>3)</sup> der angeblich künstlichen Halotrichit dargestellt hatte, nimmt für diesen auch 24H<sub>2</sub>O an; doch ist es wahrscheinlicher, daß der geringere der richtige ist und höhere Ziffern für Wasser auf Mutterlauge-Einschlüsse oder hydroskopische Feuchtigkeit zurückzuführen sind. Wie nämlich aus den Analysen 1—14 und 20 hervorgeht, sind isomorphe Mischungen von Pickeringit, Halotrichit und Apjohnit (Mg-, Fe- und Mn-Alaun) nachgewiesen. Nach J. Blaas<sup>4)</sup> ist das Vorkommen von der Salzwüste Siakuh in Persien auch eine solche. V. Zsivny nimmt auch eine Mischung mit der entsprechenden Ferriverbindung an, ebenso W. F. Alexejew;<sup>5)</sup> J. Uhlig und P. Marguerite Delacharlonny weisen auf die hygroskopischen Eigenschaften des Eisensalzes hin.

Die analytischen Methoden sind, soweit sie von den gewöhnlichen abweichen, bei den Analysen erwähnt.

**Physikalische Eigenschaften.**

Die Angaben über die Dichte des Pickeringits, wie sie bei einzelnen Analysen in der ersten Zeile angeführt sind, sind sehr schwankend; die Differenzen gehen weit über das gewöhnliche Maß derselben hinaus. Zum Teil mag dies wohl auf die isomorphe Mischung von Halotrichit zurückzuführen sein, doch lassen sich nicht alle Grenzwerte so erklären, denn wir finden hohe Angaben gerade bei eisenfreien Vorkommen. Verfasser hat deshalb an langfasrigem

<sup>1)</sup> R. Kane, Ann. chim. phys. 72, 368 (1839).

<sup>2)</sup> J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 775.

<sup>3)</sup> F. Wirth, Z. f. angew. Chem. 1923, 83.

<sup>4)</sup> J. Blaas, Min. petrogr. Mitt. 3, 499 (1880).

<sup>5)</sup> W. F. Alexejew, Verh. russ. min. Ges. 31, 350 (1894).

Material von Tarapacá, das aus dem Nachlasse von Dir. Dr. Arist. Brezina stammt und bei Prüfung mit  $K_4Fe(CN)_6$  als eisenfrei erkannt wurde, mittels Schwebemethode in Jodmethylbenzoldmischung für die schwersten Fasern 1,965 bei  $15^\circ$  gefunden. Dieser Wert ist nicht mehr sehr weit von dem von E. Goldsmith in Terpentinöl bestimmten entfernt (2,0105); die anderen Bestimmungen sind wohl infolge von Luft und Mutterlaugeneinschlüssen zu niedrig ausgefallen; E. S. Larsen<sup>1)</sup> gibt 1,85. Übrigens erhielt auch Verfasser beim Zerdrücken von Pickeringitfasern unter Benzol eine flockige Ausscheidung.

Nimmt man einen Wassergehalt von  $22H_2O$  und damit das Molekulargewicht 1079,15, so ist das Molekularvolumen gleich 549,2.

Die mittlere Lichtbrechung ist gering; nach J. Uhlig<sup>2)</sup> 1,48, nach E. S. Larsen ist  $N_\alpha = 1,476$ ,  $N_\beta = 1,480$ ,  $N_\gamma = 1,483$  ( $\pm 0,003$ ). J. F. Schairer und C. C. Lawson (l. c.) geben  $N_\gamma = 1,485$ , die Richtung dieses Hauptbrechungsexponenten bildet mit der Längsrichtung  $28^\circ$ . Die Doppelbrechung ist also gering (manche Autoren geben sie stark an); die Richtung  $\gamma'$  bildet mit der Längsrichtung etwa  $35^\circ$ ; der Achsenwinkel soll nach E. S. Larsen klein sein, die Achsenebene liegt in der Symmetrieebene (monoklines System vorausgesetzt); die Beobachtungen des Verfassers stimmen mit obigen überein. Die Farbe ist weiß, gelblich bei dem von Tarapacá, in großen Stücken blaßrosa.

Die Härte wird gleich 1 angegeben. Die Fasern sind sehr elastisch.

### Chemische Eigenschaften.

Die Löslichkeit wurde noch nicht genauer bestimmt, sie scheint größer zu sein als bei Kalialaun.

Nach R. Kane<sup>3)</sup> verlieren Salze dieser Gruppe bis  $212^\circ$   $18H_2O$ , bis  $300^\circ$  weitere 6, aber erst beim Schmelzpunkt von Blei alles  $H_2O$ .

Beim Erwärmen schmilzt er im Kristallwasser; geglüht schwillt er zu einer weißen porösen Masse auf, die nicht weiter schmelzbar ist. Das beim stärkeren Erhitzen im Kölbchen entweichende Wasser reagiert sauer, die Lösung der Substanz ebenfalls, das so erhitzte Material reagiert nicht mehr, ist aber in heißem Wasser löslich; erst nach stärkerem Glühen vor dem Lötrohr, wobei Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, wird es in Wasser, konzentrierter Salzsäure und in Schwefelsäure nicht mehr ganz gelöst. Mit Kobaltsolution geglüht, wird es blau mit violettem Stich (G. Roster).

### Genesis und Vorkommen.

Das Vorkommen und die Bildung des Pickeringits ist so wie bei den übrigen Alaunen, mit denen er übrigens meistens zusammen vorkommt; ebenso auch mit Epsomit und Gips. Eigentlich bildet er neben Halotrichit das Hauptmineral bei den Alaunlagern (siehe Anal. 13), bei der auch eine ziemliche Menge Bittersalz mit beigemischt sein dürfte; ebenso bei dem Alaunlager von Antofagasta de la Sierra (Puma de Atakama), dessen Material 35% Magnesiumsulfat und 19% Al-Sulfat aufweist, nach F. Reichert.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> E. S. Larsen, Bull. U.S. geol. Surv. **679**, 244 (1921).

<sup>2)</sup> J. Uhlig, ZB. Min. etc. 1912, 775.

<sup>3)</sup> R. Kane, Ann. chim. phys. **72**, 368 (1839).

<sup>4)</sup> F. Reichert, Ann. Mus. Landwirtschaft Rep. Argentinien **2**, Heft 2 (1907). Ref. Z. Kryst. **47**, 207 (1910).

Pickeringit findet sich daher häufig als Zersetzungsprodukt infolge Vitrioleszierens pyrithaltiger Schiefer; dem kleinen Mg-Gehalt entsprechend braucht das Gestein dabei nicht einmal sehr reich an Mg zu sein, wie dies H. Hess von Wichdorff an den Vorkommen von Lehesten nachweist; der Schiefer enthält dort nach Dr. Eyme 0,28—2,60% MgO.<sup>1)</sup> H. Schulze (siehe Anal. 8) führt die Entstehung der großen Massen von Pickeringit bei Tarapacá an den Cerros Pintados auf Vitrioleszieren der Kiese zurück, während C. Ochsenius<sup>2)</sup> auch die Anwesenheit der Mutterlaugen von Blödit, NaCl und MgSO<sub>4</sub> voraussetzt. Das auslaugende Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konnte hier infolge des Vitrioleszierens der Kiese kein NaNO<sub>3</sub> bilden.

Was die künstliche Darstellung des Pickeringits betrifft, so ist natürlich wegen der mangelhaften Kenntnis der kristallographischen und optischen Eigenschaften eine Identifikation sehr unsicher. Ficinus<sup>3)</sup> will durch Auflösen von Magnesia und Tonerde in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tesseral Kristalle von (111)(110)(100) erhalten haben. C. Klauer stellte die Doppelsalze von Al-Sulfat mit Mg und Fe dar<sup>4)</sup> (siehe auch Analyse 25), indem er bei starkem Überschuß von Schwefelsäure MgSO<sub>4</sub> bzw. FeSO<sub>4</sub> neben Al-Sulfat an mäßig warmem Orte eindampfen ließ. Das Mg-Salz bestand aus warzenartigen Bildungen feiner Nadeln. Von Zn-, Mn- und Ni-Alaun erwähnt C. Klauer aber nichts.

G. Roster (siehe Anal. 3) erhielt beim Verdunsten einer Lösung von Al- und Mg-Sulfat mit einem kleinen Säureüberschuß Knöllchen und prismatische Kristalle, die aber die Zusammensetzung 3MgSO<sub>4</sub>.Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 36H<sub>2</sub>O besitzen haben sollen und vielleicht mit Sonomait bzw. Dumreicherit identisch sind.

Technische Verwendung findet Pickeringit nur dort, wo er in großen Mengen gefunden wird, wie in Tarapacá, in Persien<sup>5)</sup> und Mt. Victoria in Australien; früher wurde er auch am Wetzelstein bei Saalfeld (Thür.) und bei Amsteg in der Schweiz auf Alaun verarbeitet. Zu diesem Zwecke muß K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt werden, wobei Kalialaun auskristallisiert.

Dem Pickeringit schließen sich eine Anzahl Minerale an, die nicht genauer erforscht sind, ihren Analysen nach z. T. Gemenge sein können, z. T. vielleicht auch isomorphe Mischungen, eines dürfte vielleicht hygroskopisches Wasser enthalten haben.

## Seelandit.

**Kristallform** unbekannt; „prismatische Nadeln mit rechteckigem Querschnitt“.

**Analyse** von A. Brunlechner.<sup>6)</sup>

		Berechnet
MgO . . .	4,07	4,22
CaO . . .	} Spuren	—
FeO . . .		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	10,54	10,82
SO <sub>3</sub> . . .	34,03	33,74
H <sub>2</sub> O . . .	51,20	51,22

<sup>1)</sup> Dr. Eyme, Jb. geol. L.A. Berlin **28**, 524 (1907).

<sup>2)</sup> C. Ochsenius, Z. Dtsch. geol. Ges. **41**, 371 (1889).

<sup>3)</sup> Ficinus, Gilb. Ann. Phys. **69**, 47 (1821). S. Singer beschreibt eine isotrope Substanz vom Bauersberge, deren Zusammensetzung dem Halotrichit entspricht FeO = 4,235, CoO = 0,949, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10,182, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,903, SO<sub>3</sub> = 35,905 und H<sub>2</sub>O = 45,830; δ = 1,594.

<sup>4)</sup> C. Klauer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **14**, 261 (1835).

<sup>5)</sup> E. Tietze, Jb. geol. R.A. Wien **29**, 579 (1879).

<sup>6)</sup> A. Brunlechner, Jahrb. d. naturhist. Mus. Klagenfurt 1893, 22. Heft; Carinthia II, 1891, 52. Ref. Z. Kryst. **25**, 432 (1896).

Die Berechnung stammt von Mitteregger.

A. Brunlechner nimmt nach dieser Analyse die Formel  $(\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 + 27\text{H}_2\text{O})$  an. Die Substanz bildet dünne Nadeln als Ausblühhung über Eisenpat von Lölling. Sie ist in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht löslich, die Lösung reagiert neutral (zum Unterschied von Pickeringit). Das übrige Verhalten ist das gleiche.

### Sesquimagnesiaalaun.

**Kristallform** unbekannt; fasrige Massen auf einer glashellen Unterlage. Daß es sich dabei nicht um homogene Substanzen handelt, ergeben die Analysen, die sämtlich von L. Darapsky<sup>1)</sup> stammen.

#### Analysen.

	1.	2.	3a.	3b.	3c.	4.	5.
MgO . . . .	8,18	5,82	6,04	6,90	} 17,13	4,19	6,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	7,75	11,60	10,91	10,26		8,29	10,30
SO <sub>3</sub> . . . .	37,93	35,95	35,93	37,17	35,97	25,65	36,00
H <sub>2</sub> O . . . .	45,22	45,97	—	48,54	47,66	36,13	47,70
MgCl <sub>2</sub> . . . .	0,20	0,24	0,16	0,14	—	1,07	—
Unlöslich. . .	0,73	0,36	—	—	—	—	—
	100,01	99,94		101,01	100,76	—	100,00

1. Kristallinische, glasige Masse, von den äußeren Partien.
2. Dieselbe, von den inneren Partien.
3. Faserige Partie. a) Ohne  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung; b)  $\text{H}_2\text{O}$  als Glühverlust bestimmt,  $\text{SO}_3$  als Rest; c)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  als Mittel aus fünf Bestimmungen.
4. Verwittertes Pulver.
5. Berechnet nach der Formel:  $3\text{MgSO}_4 + 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 53\text{H}_2\text{O}$ .

Das Mittel aus den Analysen 1 und 2 entspricht ungefähr der Analyse G. Rosters (siehe Pickeringit, Anal. 3), des von ihm **Picroallumogen** genannten Minerals. Die Differenz der beiden obigen Analysen, sowie die G. Dachiardis (4a und b) lassen wohl mit Sicherheit schließen, daß es sich um ein Gemenge mit  $\text{MgSO}_4$  handelt. L. Darapsky gibt auch an, daß das gesamte Wasser beim Glühen fortgeht. Der Wassergehalt von  $53\text{H}_2\text{O}$  entspricht auch ziemlich genau einem Pickeringit, dem die Hälfte an  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  beigemischt ist. Die Kristalle, die C. Klauer erhalten hatte (siehe oben), stimmen aber wieder mit der Analyse G. Rosters. Auch H. Schulze,<sup>2)</sup> der im Sesquimagnesiaalaun 7,10 MgO und 10,10  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fand, hält die Substanz nicht für einheitlich.

Ähnlich dürfte es sich mit den Mineralen:

### Aromit, Sonomait und Dumreicherit

verhalten.

Bei allen dreien handelt es sich um kristallinische Massen, faserige Aggregate oder Krusten, deren Kristallform nicht bekannt ist. Die Analysen sollen hier für alle drei zusammengestellt werden.

<sup>1)</sup> L. Darapsky, N. JB. Min. etc. I, 133 u. 134 (1887).

<sup>2)</sup> H. Schulze, Verh. dtsh. wiss. Ver. Santiago II, 59 (1889).

Analysen.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\delta$ .	—	—	—	1,604	—	—
Na <sub>2</sub> O . . . .	—	—	1,03	—	—	Spur
MgO . . . .	12,71	15,90	2,87	7,14	7,51	11,61
FeO . . . .	—	—	9,45	2,01	1,56	—
CuO . . . .	—	—	2,12	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	5,00	1,15	4,68	7,66	8,36	7,14
SO <sub>3</sub> . . . .	33,71	33,21	34,59	38,78	38,30	36,65
Cl . . . .	—	—	Spur	—	—	Spur
H <sub>2</sub> O . . . .	48,58	49,87	45,36	44,41	44,27	45,01
	100,00	100,13	100,10	100,00	100,00	100,41

1. Aromit, kristallinische Stücke, blähen sich vor dem Lötrohr auf, sonst zeigen sie alle Eigenschaften des natürlichen Epsomites.

2. Epsomit, reine durchsichtige Stücke. Beide Pampa de Aroma, Tarapacá.

3. Derbe harte Fasern, gelblich, eine Spalte füllend, Copiapó (Chile); anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1890, I, 49.

4. u. 5. Sonomait, seidenglänzendes Mineral von den Geisern von Sonoma (Kalifornien); gesammelt von F. V. Hayden, E. Goldsmith, Proc. Acad. nat. sci. Philadelphia 1876, 263.

6. Dumreicherit, dünne Krusten auf Klüften der Lava von S. Antão im Pauletal und im Rio de Patas, Cap Verden. C. Doelter, Die Vulkane der Cap Verden. Graz 1882, 157. Anal. F. Kertscher.

Für Aromit, an dessen Selbständigkeit als Spezies L. Darapsky selbst zweifelt, nimmt er (nach Abzug des Kupfervitriols) die Formel:



an, wobei in 3. der größere Teil des Mg durch Fe ersetzt ist.

Ähnliche Minerale, wie Aromit, beschreiben auch G. Raimondi<sup>1)</sup> und J. Domeyko.<sup>2)</sup> Der Aromit bildet nach L. Darapsky kristallinische Stücke mit muscheligem Bruch.

Nach Th. Haenke lassen sich die „natürlichen Alaune“ von Peru in drei Gruppen teilen: a) weißer, b) gelber Cachina, letzterer auch Colquenillo genannt, c) Millo. Der erstere findet sich gangweise im Schiefer, im äußersten Teile der Provinz La Paz. Er ist eisenfrei.

Colquenillo scheint dem Halotrichit zu entsprechen, er ist vielfach mit Eisenvitriol gemengt. Th. Haenke empfahl ihn zur Darstellung von Salpetersäure aus Kalisalpete. Millo sind Ausblühungen aus den Schiefem.

Dem Millo von Sicasica, Caranjas, Poopó und Oruro, dem Federalaun von Porco, Chayante und Cercado de Oruro scheinen große Quantitäten Bittersalz beigemengt zu sein.

Nach J. M. Dalence<sup>3)</sup> findet sich sogenannter „harter Alaun“ auch in mächtigen Gängen in Inquisivi.

Für Sonomait, von dem sonst keine nähere Beschreibung gegeben ist, nimmt E. Goldsmith die Formel:



an, was ungefähr 1 Pickeringit + 2MgSO<sub>4</sub> + 6H<sub>2</sub>O entspricht.

<sup>1)</sup> G. Raimondi, Ap. al. Cat. Raz. d. l. Miner. del Perú 23, Ann. d. Cuerpo etc. de Minas del Peru, II.

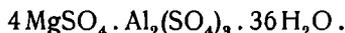
<sup>2)</sup> J. Domeyko, An. d. l. Soc. d. Farmacia II, 109; zit. 1 u. 2 nach L. Darapsky.

<sup>3)</sup> J. M. Dalence, Bosquejo hist. y estad. de Bolivia S. 257.

Dem Sonomait entspricht vielleicht die von G. Roster<sup>1)</sup> aus einer mit  $H_2SO_4$  angesäuerten Lösung von  $MgSO_4$  und  $Al_2(SO_4)_3$  in Knöllchen und prismatischen Kristallen von gleicher Zusammensetzung wie sein Pikroalunogen erhaltene Substanz, während bei Umkristallisierung des letzteren schiefe Prismen entstanden, die vielleicht dem Dumreicherit verwandt sind.

Letzterer bildet nach C. Doelter stengelig aggregierte Leisten mit geringer Auslöschungsschiefe; aus Wasser umkristallisiert, erhält man längliche, sechsseitige Leisten mit einer großen Fläche (010); Endflächen werden von Orthodomen oder Pyramiden gebildet. Nach der Untersuchung im Konoskop sind die Kristalle sicher nicht rhombisch.

C. Doelter berechnet aus der Analyse die Formel:



Dieses Salz hat vielleicht noch die größte Wahrscheinlichkeit, als selbständige Spezies zu gelten für sich. Es ist in Wasser leicht löslich, schmilzt im Kristallwasser und besitzt adstringierenden Geschmack. Genannt ist es nach Al. Freih. v. Dumreicher.

Eine isomorphe Mischung oder ein mechanisches Gemenge mit Mendozit oder Natronalaun stellt vielleicht der:

## Stüvenit

L. Darapskys vor.

Die Kristallform ist auch hier nicht bekannt, es sollen vier- oder sechsseitige doppelbrechende Stäbchen, die nicht seidenglänzend sind, sein.

### Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$Na_2O$ . . .	2,7	2,25	4,706	6,572	3,42	3,57
$K_2O$ . . .	Spur	—	—	4,078	—	—
$MgO$ . . .	1,0	3,10	10,844	8,986	2,22	2,30
$CaO$ . . .	—	0,10	—	—	—	—
$Al_2O_3$ . . .	11,6	12,40	4,288	4,642	11,27	11,74
$SO_3$ . . .	36,1	36,20	37,980	41,312	35,36	36,82
$H_2O$ . . .	47,6	45,95	41,205	31,648	47,73	45,57
$MgCl_2$ . .	—	—	0,878	0,642	—	—
	99,0	100,00	99,901	97,880	100,00	100,00

1. Stüvenit von Alcaparosa; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1887, I, 126.

2. Natronmagnesiaalaun; anal. J. Domeyko, Mineralojia 3. Aufl., S. 519.

3. Sulfatgemenge vom Vulkan Antofagasta.

4. Sulfatgemenge von Puerta de Belén am Flusse Gualfin, beide Analysen von Schickendantz, Acta acad. nac. d. sci. exact. en la Univers. Córdoba I (1875); Ref. aus obiger Arbeit L. Darapskys.

5. Berechnete Zahlen für die Formel:  $(\frac{1}{2}Na_2O + \frac{1}{2}MgO)SO_3 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ .

6. Unter Annahme von  $22H_2O$ .

Die Analyse 1 ist nach eigener Angabe L. Darapskys nicht sehr genau, das Wasser ist als Glühverlust abzüglich der mitentweichenden  $SO_3$  bestimmt, die Ziffern für  $Na_2O$  und  $MgO$  sollen noch ungenauer sein.

<sup>1)</sup> G. Roster, Boll. Com. Geol. Ital. 1876, 302.

Das Verhalten vor dem Lötrohr, der Geschmack usw. ist derselbe, wie bei allen Alaunen, doch wird eine Grünfärbung der Flamme erwähnt, deren Natur nicht ermittelt werden konnte, es wird  $B_2O_3$  vermutet.

Eine isomorphe Mischung von Dietrichit und Pickeringit scheint der

### Magnesiazinkalaun

zu sein, den G. W. Card<sup>1)</sup> als einen 20 Fuß mächtigen Gang in Neu-England, N.S.-Wales beschreibt. Die im Departement Laboratorium von N.S.-Wales ausgeführte Analyse ergab:

Na <sub>2</sub> O . . .	0,60
K <sub>2</sub> O . . .	Spur
MgO . . .	5,78
ZnO . . .	3,34
CaO . . .	Spur
CuO . . .	Spur
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	9,36
SO <sub>3</sub> . . .	34,62
H <sub>2</sub> O . . .	43,51
Unlöslich . . .	2,51
	99,72

Das Wasser ist aus der Differenz bestimmt.

Eigentlich sind ja auch die Dietrichit genannten Substanzen nicht die reine Zinkverbindung, sondern Mischungen mit dem Mg- und Fe"-Salz.

Über Halotrichit siehe den Artikel von Prof. R. Scharizer.

### Apjohnit und Bosjemannit.

Monoklin, faserig.

**Kristallsystem** nur optisch bestimmt (nach A. Arzruni teils gerade, teils schiefe Auslöschung).<sup>2)</sup>

Analysen.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	0,20	0,20	0,58	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O . . .	—	1,54	—	—	—	—	?	—
MgO . . . . .	—	—	0,30	3,690	5,94	5,65	3,74	—
FeO . . . . .	—	—	0,39	—	—	—	1,06	4,23
MnO . . . . .	7,33	7,44	8,73	2,167	2,12	2,41	2,51	2,56
(CO, Ni)O . .	—	—	0,29	—	—	—	—	1,02
CuO . . . . .	—	—	0,02	—	—	—	0,22	—
CaO . . . . .	—	—	—	—	—	—	0,27	—
MsO . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	10,65	10,47	10,03	11,515	10,40	10,65	10,55	10,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	—	—	—	—	0,15	0,09	—	1,63
SO <sub>3</sub> . . . . .	32,79	35,90	35,47	36,770	35,85	35,92	35,69	36,78
KCl . . . . .	—	—	—	0,205	—	—	—	—
MgSO <sub>4</sub> . . . .	1,08	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	48,15	46,99	44,18	45,739	46,00	46,75	44,26	40,35
	100,00	102,34	99,31	100,086	100,66	101,67	98,88	100,00

<sup>1)</sup> G. W. Card, Rec. Geol. Surv. N.-S.-Wales 4, 133 (1894).

<sup>2)</sup> A. Arzruni, Z. Kryst. 6, 92 (1882).

1. Apjohnit 600 Meilen von Kapstadt Lagoa-Bay 20' dicke Lagen von seidenglänzenden Fasern. Mol.-Verh.  $MnO$  0,205,  $Al_2O_3$  0,414,  $SO_3$  0,817,  $H_2O$  5,350; anal. J. Apjohn, Roy. Irish Acad. 10. April 1838; Phil. Mag. **10**, 103, (1838). Apjohn nimmt die Formel  $MnAl_2(SO_4)_4 + 26H_2O$  an, im Original der Irish Acad. sollen Bemerkungen über Schwierigkeiten in Bezug auf isomorphe Mischung, über solche bei der Analyse, sowie über die Möglichkeit eines Mn-Alauns, bei dem Mn das einzige Metall ist, stehen. Mn ist als „Oxyd of Manganese“ ausgewogen.

2. Apjohnit. Dasselbe Vorkommen; anal. E. Ludwig, Arch. Pharm. [II], **143**, 97; zit. nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 2. Aufl. (1875, S. 273). Original leider nicht zugänglich, die Ziffern in Rammelsberg sind wahrscheinlich umgerechnet.

3. Feine, seidenglänzende Nadeln aus Alum Cave, Sevier Co., Tennessee; anal. W. G. Brown, Amer. Chem. Journ. **6**, 97 (1884). Unlöslich 0,66; Dichte in Alkohol bestimmt 1,782. Brown nimmt für den südafrikanischen Apjohnit die Formel  $RA_2(SO_4)_4 + 24H_2O$  an. Für das aus der Schweiz  $R_3Al_4(SO_4)_6 + 48H_2O$ . Für das vorliegende und für das von Utah  $R_3Al_4(SO_4)_6 + 51H_2O$ ; daraus berechnet  $MnO$  10,36,  $Al_2O_3$  9,93,  $SO_3$  35,04,  $H_2O$  44,67.

4. Seidenglänzende elastische Fasern aus einer Höhle am Bosjemannflusse, Südafri.; anal. Stromeyer, Pogg. Ann. **31**, 142 (1834). Nach Salzen zusammengesetzt 38,398  $Al_2(SO_4)_3$ , 10,820  $MgSO_4$ , 4,597  $MnSO_4$ , 45,734  $H_2O$ , 0,205 Cl.

5. u. 6. Alum Point, Salt Lake Utah; anal. J. Lawrence-Smith, Am. Journ. Sc. **18**, 379 (1854). Die analysierte Substanz war aus Wasser umkristallisiert worden (nadelige Kristalle, in  $H_2O$  leicht löslich).

7. Federalaun vom Maderanertal; anal. E. Schweizer,  $NH_3$  vorhanden, aber nicht bestimmt. Mol.-Verh. 0,123  $K_2O$ , 1,87  $MgO$ , 0,294  $FeO$ , 0,707  $MnO$ , 0,096  $CaO$ , 0,055  $CuO$ , 2,052  $Al_2O_3$ , 8,922  $SO_3$ , 49,178  $H_2O$ . G. A. Kenngott, Die Min. d. Schweiz. Leipzig 1866, S. 413.

Analyse 4 bis 7 beziehen sich auf Bosjemannite.

8. Masrit; anal. H. Droop-Richmond u. Hussein Off, Proc. Chem. soc. **18**, 87 (1892); Z. Kryst. **24**, 207 (1895). Hierzu 2,61 unlöslich.

Wie aus den Analysen hervorgeht, gehört der Apjohnit der Gruppe der Doppelsulfate zweiwertiger Metalle mit Al an; der Wassergehalt ist wohl bei den meisten Analysen höher, als  $22H_2O$  entsprechen würde; da aber anscheinend eine Mischungsreihe der Mn- mit der Mg-Verbindung besteht (Bosjemannit) und für letzteres der Wassergehalt ziemlich sicher  $22H_2O$  betragen dürfte, so ist es wahrscheinlich, daß dies auch für das Eisen- und Mangansalz gilt. Der Bosjemannit (auch Buschmannit) bildet nach Angabe von J. Stromeyer in einer Höhle 200' über dem Flußbette unter  $30^\circ 30'$  südl. Breite,  $26^\circ 40'$  östl. Länge v. Greenwich den Bodenbelag. Die Unterlage ist Bittersalz, unter diesem steht von Salzen durchtränkter Quarzfels an. Die Substanz ist schneeweiß und bildet starke, elastisch biegsame Fasern. Sie ist durch Zersetzung von Schwefelkies und dessen Einwirkung auf die Unterlage entstanden.

Nach R. Kane, siehe oben S. 529, soll Klauer auch einen künstlichen Mn-Alaun dargestellt haben. R. M. Caven und T. C. Michell<sup>1)</sup> weisen durch Feststellung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Bodenkörper im System:  $MnSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  und  $H_2O$  nach, daß die solide Phase der Zusammensetzung  $MnAl_2(SO_4)_4 + 22H_2O$  entspricht.

Die optischen Eigenschaften gibt E. S. Larsen<sup>2)</sup> für Bosjemannit vom Bosjemannriver an:  $N_\alpha = 1,478$ ,  $N_\beta = 1,482$ ,  $N_\gamma = 1,482$ ; für alle drei  $\pm 0,003$ ; opt. — 2V klein, Schnitte parallel der Achsenebene zeigen große Auslöschungsschiefe,  $\gamma : c$   $29^\circ$ , solche senkrecht darauf gerade Auslöschung, Härte 1,5.

Die letzte Analyse bezieht sich auf ein alaunartiges Salz aus Ägypten; im Referat ist ein näherer Fundort nicht angegeben. Es scheint danach im

<sup>1)</sup> R. M. Caven u. T. C. Michell, Journ. chem. Soc. London **127**, 527 (1925).

<sup>2)</sup> E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 41 (1921).

wesentlichen eine isomorphe Mischung von Halotrichit und Apjohnit zu sein mit verschiedenen anderen Beimengungen, unter anderen von einem neuen Elemente, das die Verff. nach dem arabischen Namen Ägyptens Masrium nennen und das, aus seinem Oxalate berechnet, das Atomgewicht 228 besitzen soll. Sie nehmen eine Formel mit niederem Wassergehalt (20H<sub>2</sub>O) an.

**Ettringit.**

Wahrscheinlich ident mit Chalkomorphit (G. v. Rath).<sup>1)</sup>

Hexagonal, Achsenverhältnis nach J. Lehmann  $c = 0,9434$ , nach G. vom Rath 1,8993, Brauns  $c = 0,9946$ .

**Analysen.**

	1.	2a.	2b.	2c.	2d.
Na <sub>2</sub> O . . .	—	—	—	—	1,16
MgO . . .	—	—	—	—	2,43
CaO . . .	27,27	25,615	24,174	26,31	12,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	7,76	10,157	8,298	9,72	21,56
SiO <sub>2</sub> . . .	—	1,901	3,497	—	45,86
SO <sub>3</sub> . . .	16,64	17,675	—	18,54	—
H <sub>2</sub> O + . . .	} 45,82	10,872	15,514	} 45,41	11,74
H <sub>2</sub> O - . . .		33,109	30,613		4,45
Verlust . . .	2,51	—	—	—	—
	100,00	99,329	82,096	99,98	99,99

1. Ettringit vom Ettringer Bellerberg; anal. J. Lehmann, Verh. d. Naturhist. Ver. preuß. Rhld. u. Westf. 31, 22 (1874).

2. Lucky Cuss Fissure Mine, Tombstone Ariz. a) reineres Material, b) aus unreinem Material, c) nach Abrechnung des anhaftenden Ganggesteins = d); Mol.-Verh.: 0,470 CaO, 0,095 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,232 SO<sub>3</sub>, 1,918 H<sub>2</sub>O (bei 115°), 0,605 H<sub>2</sub>O bei Rotglut. Anal. A. J. Moses, School of Mines Quart. 14, 323. Ref. Z. Kryst. 22, 16 (1894); 26, 603 (1896).

	3.	3a.	4a.	4b.
CaO . . . . .	26,99	0,4813	26,77	22,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,40	0,0920	8,21	9,55
SO <sub>3</sub> . . . . .	18,43	0,2303	19,12	18,72
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,59	0,0099	—	—
H <sub>2</sub> O + } . . . . .	45,40	2,5200	45,90	45,50
H <sub>2</sub> O - }				
	100,81		100,00	99,98

3. Aus Kalkeinschlüssen der Basaltlava von Mayen; anal. R. Brauns, D. Miner. d. Niederrhein. Vulkangeb., S. 173. Ref. N. JB. Min. etc. II, 32 (1924). Anal. P. Hett.

3a. Molekularverhältnisse hierzu.  
4a. Berechnet nach J. Lehmann.  
4b. Nach A. J. Moses.

J. Lehmann gibt dem Mineral die Formel:



A. J. Moses (H<sub>28</sub>Ca<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>)O<sub>30</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> + 40H<sub>2</sub>O oder R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SO<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O bzw. 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SO<sub>3</sub> · 10CaO · 14H<sub>2</sub>O + 40H<sub>2</sub>O. Für das Material von Ettringen (H<sub>18</sub>Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>18</sub>) · (SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 24H<sub>2</sub>O; R. Brauns schreibt die Formel folgender-

<sup>1)</sup> G. vom Rath, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 6, 376 (1873). Rath gibt die Analyse CaO 44,7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,0, SiO<sub>2</sub> 25,4. Glühverlust 16,4. Der Verlust 9,5% soll z. T. auf Na<sub>2</sub>O entfallen.

maßen:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{CaSO}_4 + 8\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ . Nach Brauns und Moses scheinen kleine Mengen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  in die Formel einzugehen. Nach Groth (Tab. Übers.) 4. Aufl., S. 76  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_4\text{Ca}_{10}(\text{OH})_{12} + 42\text{H}_2\text{O}$ .

Die Dichte nach J. Lehmann in Alkohol mit Pyknometer bestimmt 1,7504; nach R. Brauns mittels Schwebemethode in Bromoform 1,791; G. v. Rath 1,73 am Chalkomorphit; A. J. Moses 1,55, unter Abrechnung des Silicats 1,27.

Härte wenig über 2, spaltbar ausgezeichnet nach dem Prisma.

$N_\omega$	1,4642	$N_z$	1,4590	für Rotfilter,
"	1,4661	"	1,4612	für Na-Licht,
"	1,4721	"	1,4673	für Grünfilter.

Also optisch einachsigt negativ.

Vor dem Lötrohr krümmen sich die Kristalle wurmartig; sie sind nach J. Lehmann vor dem Lötrohre unschmelzbar, nach R. Brauns sintern sie zusammen und schmelzen nur bei den höchsten Temperaturen; die von A. J. Moses werden als leicht schmelzbar, unter Rotfärbung der Flamme, angegeben. Es ist daher noch unsicher, ob das Material entweder etwas anderes war oder ein Flußmittel beigemischt enthält. Es deutet übrigens schon die geringe Dichte auf etwas anderes.

Nach J. Lehmann entweicht bei  $100^\circ$  schon etwas Wasser, bei  $120^\circ$  ist der Verlust  $33\%$ , bei  $150^\circ$   $34\%$ , bei  $200^\circ$   $36\%$ , beim Glühen  $45,8\%$ .

Durch Wasser und rascher noch durch  $30\%$  ige HCl wird Ettringit unter Gipsbildung zersetzt, wobei auch etwas  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  ausgeschieden werden. Auf Lackmuspapier reagiert das befeuchtete Mineral alkalisch. Das Material von Moses ist in HCl und Essigsäure leicht löslich, beim Zerreiben wird es feucht und klebrig.

Die Bildungsweise ist nach R. Brauns eine jugendliche, nicht auf Fumarolen zurückzuführen; es tritt in Hohlräumen von Kalkeinschlüssen, die mit HCl reichlich Gelatine geben, auf. Das Material von Moses tritt in Sprüngen eines zersetzten Kalktonerdesilicats auf, das die Zusammensetzung Analyse 2d. besitzt die ungefähr einem zersetzten Skapolith entspricht; die Dichte desselben ist 2,66.

Chalkomorphit ist ein zersetzter Ettringit. F. Sandberger hatte nach J. Dechen [Z. Dtsch. geol. Ges. 17, 125 (1865)] das Mineral für Gips gehalten. Noch unaufgeklärt in ihrer Zugehörigkeit sind die folgenden Minerale:

### Klinophaeit.

Monoklin, Achsensystem nicht bestimmt.

Analyse von S. Singer [Inaug.-Dissert. Würzburg, S. 16. Ref. Z. Kryst. 5, 608 (1881)]:

$\text{Na}_2\text{O}$	. . . . .	6,35
$\text{K}_2\text{O}$	. . . . .	21,79
$\text{MgO}$	. . . . .	1,88
$\text{CaO}$	. . . . .	0,77
$\text{FeO}$	. . . . .	6,06
$\text{NiO} + \text{CoO}$	. . . . .	0,76
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . . .	4,04
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . . . .	9,48
$\text{SO}_3$	. . . . .	37,01
$\text{H}_2\text{O}$	. . . . .	14,72

---

102,86

Singer nimmt die Formel  $5(\text{RO} \cdot \text{SO}_3) + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ , wobei RO gleich ist  $\frac{9}{52} \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\frac{30}{52} \text{K}_2\text{O}$ ,  $\frac{2}{52} \text{MgO}$ ,  $\frac{1}{52} \text{CaO}$ ,  $\frac{9}{52} \text{FeO}$ ,  $\frac{1}{52} \text{NiO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3 = \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Analyse ist nach Abzug von  $7,88\%$  hygroskopischen Wassers berechnet.

Schwarzgrüne Rhomboeder-ähnliche, optisch zweiachsige Kristalle, Dichte 2,979 bei  $12^\circ$ .

Geschmack eisenhaft zusammenziehend, vor dem Lötrohr unter Aufblähen schmelzbar, bei starken Glühen bleibt ein magnetischer Rückstand. Vorkommen am Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön.

### **Klinocrocit.**

Monoklin, saffrangelbe Kriställchen. (Qualitative) Analyse von S. Singer (siehe oben) unterscheidet sich von der des Klinophaeits nur durch das Fehlen von FeO. Mit den übrigen Sulfaten am Bauersberge bei Bischofsheim, ferner auf einem Gemenge von Coquimbit, Copiapit und Stypticit von Copiapó von F. Sandberger beobachtet.

### **Millosevichit.**

Glasglänzende blaue Masse von triklinen Kriställchen bedeckt, aus der Grotta dell' Alume bei Faraglione zwischen Vulcano und Vulcanello. U. Panichi [R. Acad. Lincei **22**, I, 303 (1913)]. Keine Analyse bekannt, nur die Angabe Eisenaluminiumsulfat. Hierher gehört auch der Lippit von W. B. Brown (Chem. News **48**, 98).