

## Über den Alaun.

Von

R. MARC.

Bei meinen Untersuchungen über die Krystallisation aus wässrigen Lösungen<sup>1</sup> stellte ich auch Versuche mit Kalium-Aluminium-Alaun an. Ich benutzte anfänglich ein Präparat von KAHLBAUM (purum), das ich durch einmaliges Umkrystallisieren aus stark übersättigter Lösung noch weiter reinigte. Das ursprüngliche Material hatte noch etwas Natrium enthalten, das umkrystallisierte aber war vollständig frei davon. Als Verunreinigung des letzteren konnte nur eine sehr geringe Menge Ammonsalz entdeckt werden, die kolorimetrisch mit NESSLERs Reagens zu 0.00008 g in 1 g bestimmt wurde, also praktisch belanglos ist. Die Löslichkeit für 0° dieses Alauns betrug rund 5.6 g in 100 ccm Wasser. Der Alaun liefs sich recht gut übersättigen. Bei Zimmertemperatur waren etwa 10 g in 100 ccm löslich.

Als dieser Alaunvorrat verbraucht war, liefs ich mir weiteren von der Firma MERCK kommen und fand zu meinem Erstaunen, dafs dieser ein wesentlich abweichendes Verhalten gegenüber dem früheren Präparat zeigte:

1. Eine Lösung von nur 8 g in 100 ccm krystallisierte bei Zimmertemperatur (18°) über Nacht freiwillig aus.
2. Die Löslichkeit bei 0° war rund 4.3 g in 100 ccm.
3. Der Alaun liefs sich äufserst schlecht übersättigen. Bereits relativ schwach übersättigte Lösungen krystallisierten spontan.

Das gleiche Verhalten zeigte dieser Alaun auch nach einer Umkrystallisation aus heifsgesättigter Lösung.

Die qualitative Analyse ergab die Abwesenheit von Verunreinigungen irgendwelcher Art in mefsbaren Mengen aufer Ammoniak,

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **61**, 4, 385.

dessen Menge im ursprünglichen Präparat ca. 0.0001 g, im umkrystallisierten ca. 0.00007 g pro Gramm betrug, also wohl zu vernachlässigen ist.

Um diese Verschiedenheit aufzuklären, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, die zu außerordentlich interessanten und merkwürdigen Resultaten führten, die im wesentlichen hier vorweg genommen werden sollen:

Es zeigte sich, daß die scheinbare Löslichkeit des Alauns MERCK eine Funktion der Konzentration der übersättigten Ausgangslösung sei, d. h. wenn eine Reihe verschieden konzentrierter Lösungen dargestellt wurden und diese bei gleicher Temperatur durch Impfung zur Krystallisation gebracht wurden, so gelangt die Ausscheidung bei verschiedenen Konzentrationen zum Stillstand und zwar so, daß die Löslichkeit um so größer ist, je größer die anfängliche Konzentration der Lösung war.

Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung konnte in der Tatsache festgestellt werden, daß der Alaun, der aus relativ verdünnten Lösungen auskrystallisiert, wesentlich mehr Alkali enthält, d. h. basischer ist als derjenige, der aus konzentrierten Lösungen ausfällt.

In Krystallform und Habitus ist zwischen dem normal zusammengesetzten und dem mehr basischen Alaun kein Unterschied.

Von einer großen Reihe verschiedener Alaune der verschiedensten Provenienz zeigten nur die Präparate der Firma MERCK die oben erwähnte Eigentümlichkeit.

### Die Versuche.

Der auffallendste zunächst in die Augen springende Unterschied zwischen dem MERCKschen und dem KAHLBAUMschen Präparat besteht in der Löslichkeit. Wie bereits erwähnt, lösen sich vom KAHLBAUMschen Alaun rund 10 g in 100 ccm bei Zimmertemperatur, während eine nur 8 g enthaltende Lösung von MERCKschem Alaun bei gleicher Temperatur eine bedeutende Menge Salz freiwillig fallen läßt.

Über die Löslichkeit des Kalialauns finden sich eine Reihe von Untersuchungen in der Literatur, die sehr stark voneinander abweichende Werte ergeben.

Es finden:

Beobachter	Temp.	Löslichkeit: g in 100 ccm
BRANDIS <sup>1</sup>	12.5°	17.5
	37.5°	45.5
LOCKE <sup>2</sup>	25°	13.84
POGGIALE <sup>3</sup>	10°	9.5
	20°	15.1
	30°	22.0
MICHEL u. KRAFFT <sup>4</sup>	15°	10.34

Die außerordentlichen Unterschiede lassen sich entweder dadurch erklären, daß die Beobachter Systeme beobachtet haben, die noch nicht im Gleichgewicht waren oder aber, daß ähnliche Anomalien vorgelegen haben, wie der MERCKSCHE Alaun sie zeigt, oder drittens und dies scheint mir hier am wahrscheinlichsten, daß die Konzentrationsbestimmungen unrichtig ausgeführt worden sind. Soweit Angaben vorliegen, wurde die Konzentration der Lösung durch Rückstandsanalysen festgestellt, indem eingedampft und der Alaun bei Temperaturen von 140—200° entwässert wurde. Nach meinen Erfahrungen ist es ganz unmöglich, auf diese Weise die Gehaltsbestimmungen der Alaunlösungen richtig auszuführen, stets ist die Entwässerung unvollständig, oder der Alaun ist teilweise zersetzt.

Recht genaue und rasche Bestimmungen dagegen lassen sich durch Messung der Leitfähigkeit ausführen.

Ich verfuhr folgendermaßen: Je 5 ccm der Lösung, deren Gehalt bestimmt werden soll, werden mittels einer Pipette und Wattebausch aus dem Reaktionsgefäß herauspipettiert und in ein eigens zu diesem Zweck geaichtes, 65 ccm fassendes Mefskölbchen gegeben, bis zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und in ein verschließbares Kölbchen gegossen.

Das Leitfähigkeitsgefäß mit unverrückbaren platinieren Platin-elektroden befand sich während der Messungen in schmelzendem Eis, um stets reproduzierbare Temperaturen zu haben, und zwar mußte darauf geachtet werden, daß es stets gleich weit in das Eis eintauchte. In dem Gefäß befand sich ein Glasrührer, der durch 12 Volt-Motor und Excenter gehoben und gesenkt wurde. Die in Eis vorgekühlte Lösung wird in das Leitfähigkeitsgefäß gegeben, zunächst 10—15 Minuten gerührt um das Temperaturgleichgewicht

<sup>1</sup> O. DAMMER, Handb. d. anorg. Chemie III, S. 103.

<sup>2</sup> *Am. Journ.* 26, 166. 332.

<sup>3</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 8, 467.

<sup>4</sup> Nach RAMMELSBURG, Krystall. Phys.-Chemie I, S. 165.

herzustellen, der Rührer abgestellt, zwei Messungen gemacht, und weitere 5–10 Minuten gerührt und die Messung wiederholt. Die Konzentration 5 ccm auf 65 ccm wurde gewählt, weil bei derselben in meinem Gefäß alle Widerstände, die in Betracht kamen, in der Nähe von 100 Ohm zu liegen kommen.

Die Übereinstimmung mehrerer Messungen, die kurz hintereinander ausgeführt wurden, war stets vorzüglich, aber auch bei dauerndem Gebrauch änderte sich die Kapazität des Gefäßes praktisch nicht. Das Gefäß wurde empirisch mit einer Alaunlösung von bekanntem Gehalt geeicht. Die Werte Konzentration-Leitfähigkeit liegen in dem in Frage kommenden Gebiet sehr gut auf einer Geraden. Etwa alle 4 Wochen wurde die Eichung wiederholt, wobei sich niemals irgendwie erhebliche Abweichungen ergaben.

### Orientierende Versuche.

Zunächst wurde eine ganze Reihe von Präparaten des KAHLBAUMSchen Alauns und ebenso des MERCKSchen Alauns dargestellt, indem dieselben nach verschiedenen Methoden umkrystallisiert wurden, und die Löslichkeit von diesen Präparaten gemessen. Während aber die Löslichkeit aller KAHLBAUMSchen Präparate zu ca. 10 g in 100 ccm bei 17° gefunden wurde, ergaben die verschiedenen MERCKSchen Präparate sehr schwankende Werte, die aber bei der Wiederholung der Messungen untereinander vielfach keine Übereinstimmung gaben. Die Schwankungen bewegten sich zwischen 10 g in 100 ccm und 6 g in 100 ccm.

Ich vermutete zunächst, daß kleine Verunreinigungen oder die Dauer und Stärke der vorangegangenen Erhitzung bei der Auflösung die Ursache waren. Die letztere Annahme liefs sich leicht widerlegen, indem alle Bedingungen genau gleich gehalten wurden und nur die Dauer und Stärke der Erhitzung sehr stark variiert wurde. Dem Einfluß von Verunreinigungen begegnete ich durch möglichst sorgfältige Fernhaltung derselben (Auskochen der Gefäße usw.). Nach vielfachen Änderungen der Bedingungen gelang es mir nun endlich festzustellen, daß die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht abhängig war von der Konzentration der Ausgangslösung. Diese Eigenschaft fand sich bei sämtlichen Präparaten, die ich durch Umkrystallisieren aus dem MERCKSchen Alaun erhalten hatte, in graduell nur wenig verschiedenem Maße wieder.

### Quantitative Messungen.

Die definitiven quantitativen Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Gleichgewicht von oben: Verschiedene Mengen Alaun werden im Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser übergossen, im Wasserbad alles zur Auflösung gebracht, der Hals des Kölbchens mit Watte verschlossen und das Kölbchen in den Thermostaten gebracht. Wenn es Temperatur angenommen hat, wird mit 2—3 Körnchen Alaun geimpft, das Kölbchen verschlossen und versiegelt. Durch eine Welle mit Zahngetriebe und Elektromotor hält man nun die Lösung während einiger Stunden in Bewegung. Im allgemeinen liefs ich die Kolben 24 Stunden im Thermostaten, schüttelte aber nur etwa 5—6 Stunden.

Nun wurde eine Probe aus dem Kölbchen entnommen, dasselbe wieder verschlossen und weitere 24 Stunden, einschliesslich 6 Stunden Schüttelns, im Thermostaten belassen. In allen untersuchten Fällen war schon nach den ersten 24 Stunden das Gleichgewicht eingetreten.

Gleichgewicht von unten: Zu diesem Zweck werden jedesmal 10 g Alaun mit 50 ccm Wasser überschüttet, der Kolben verschlossen, versiegelt und im Thermostaten wie oben behandelt. In diesen Fällen war es bisweilen erforderlich, noch ein drittes Mal 24 Stunden zu behandeln, da am zweiten Tage noch eine geringe Auflösung stattgefunden hatte.

Der Thermostat brauchte nicht geheizt zu werden. Er befand sich in einem Krystallisierkeller des hiesigen Institutes, der durch

#### Versuchsreihe I.

Alaun MERCK einmal umkrystallisiert, Gleichgewicht von oben, Temp. 14.55°.

Nr.	Konzentr. <sup>1</sup> der Ausgangslösung in g	Leitfähigkeit <sup>2</sup> der Endlösung		Konzentration <sup>1</sup> der Endlösung	
		nach 24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	nach 24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>
1	8	0.00863	0.00868	6.15	6.20
2	10	0.00930	0.00927	6.72	6.68
3	12	0.00897	0.00894	6.44	6.40
4	14	0.01040	0.01040	7.62	7.62
5	18	0.01074	0.01079	7.92	7.96

vorzügliche Isolationen gegen Temperaturschwankungen geschützt ist. Auch wurden die zu vergleichenden Proben stets gleichzeitig behandelt. Die Temperaturschwankungen während der Dauer eines Versuches, also 48 Stunden, betrugen nie mehr als 0.05—0.1°, die Arbeitstemperatur war rund 14.5°.

Mit Ausnahme des Versuches 3, der merkwürdigerweise gegen 2 eine Abnahme zeigt (es dürfte hier wohl eine Verwechslung vorliegen) zeigen die Resultate ein stetiges Ansteigen der Löslichkeit mit zunehmender Ausgangskonzentration. Wegen der Abweichung bei Nr. 3 wurde diese Versuchsreihe wiederholt:

Versuchsreihe II.

Nr.	Konzentr. der Ausgangslösung	Leitfähigkeit der Endlösung		Konzentration der Endlösung	
	in g	nach 24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>
1	7	0.00812	0.00816	5.72	5.76
2	8	0.00858	0.00858	6.11	6.11
3	10	0.00940	0.00937	6.80	6.76
4	14	0.01038		7.62	
5	20	0.01086	0.01079	8.02	7.96

Hier sehen wir ganz genau die stetige Zunahme der Löslichkeit mit zunehmender Ausgangskonzentration. Die hier angeführte Eigenschaft zeigt der KAHLBAUMSche Alaun nicht. Er besitzt die gleiche Löslichkeit unabhängig von der Konzentration der Ausgangslösung, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Versuchsreihe III.

Alaun KAHLBAUM einmal umkrystallisiert, Präparat 2. Gleichgewicht von oben.  
Temp. 14.3°.

Nr.	Konzentr. der Ausgangslösung	Leitfähigkeit der Endlösung		Konzentration der Endlösung	
	in g	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>
1	12	0.01197	0.01197	8.95	8.95
2	16	0.01193	0.01187	8.93	8.86
3	20	0.01188	0.01198	8.88	8.96
	Das gleiche	Präparat.	Gleichgewicht	von unten	
4	0	0.01192	—	8.90	—
5	0	0.01187	0.01193	8.86	8.90
Alaun	KAHLBAUM umkrystallisiert.	Präparat 2.	Präparat 3.	Gleichgewicht	von unten.
		Temp.	14.7°		
6	0	(0.01232)	0.01211	(9.24)	9.07
7	0	0.01210	0.01202	9.05	9.06

Aus den Versuchen der Versuchsreihe III geht ohne weiteres hervor, daß der KAHLBAUMSche Alaun sich durchaus normal verhält und daß Ausfällung wie Auflösung zu ganz identischen Gleichgewichten führen. Es war nun interessant festzustellen, wie sich Alaun MERCK beim Auflösen verhalten würde, in dieser Richtung wurden zwei definitive Versuche angestellt.

Versuchsreihe IV.

Alaun MERCK einmal umkrystallisiert. Gleichgewicht von unten. Temp. 14.7°.

Nr.	Leitfähigkeit der Endlösung		Konzentration der Endlösung	
	Nach 24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>
1	0.01023	0.01033	7.50	7.58
2	0.01051	0.01042	7.72	7.65

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Versuchen 1 und 2 ist nicht ganz so vorzüglich wie zwischen den Versuchen der Reihe III. Immerhin aber sieht man die zunächst außerordentlich merkwürdige Tatsache, daß durch Auflösen in Wasser wesentlich konzentriertere Lösungen erhalten werden, als wenn man eine 8g enthaltende Lösung bei der gleichen Temperatur durch Impfung mit eben demselben Alaun, der dort am Boden liegt, zur Krystallisation bringt.

Es wurde nun zunächst weiter die Frage erörtert, ob noch andere Alaune sich finden lassen würden, die sich ähnlich wie das MERCKsche Präparat verhielten. Zufällig war noch ein altes Präparat von MERCK (pulv. purum) im hiesigen Institut vorhanden. Es zeigte dieselbe Eigentümlichkeit wie meine Präparate, nur graduell in etwas anderer Weise.

Versuchsreihe V.

Alaun MERCK pur. pulv. Gleichgewicht von oben. Temp. 14.2°.

Nr.	Konzentration der Ausgangslösung in g	Leitfähigkeit der Endlösung	Konzentration der Endlösung
1	8	0.009615	6.98
2	12	0.01100	8.13
3	20	0.01155	8.60

Alaune von vier weiteren chemischen Fabriken wurden untersucht, sie verhielten sich sämtlich normal und hatten die gleiche Löslichkeit wie der KAHLBAUMSche Alaun.

Versuchsreihe VI.

Nr.	Bezeichnung des Alauns	Temperatur in °	Gleichgewicht von	Konzentr. d. Ausgangslösung in g	Konzentr. der Endlösung
1	Alaun „König“	14.4	unten	0	8.95
2	„ „	14.4	oben	20	9.03
3	„ „	14.4	„	11	9.06
4	Alaun „Schuchardt“	14.4	„	20	9.04
5	„ „	14.4	„	11	9.00
6	„ „	14.25	unten	0	8.92
7	Alaun „Königswarter u. Ebell“	14.25	„	0	9.03
8	„ „	14.25	oben	20	9.02
9	„ „	14.25	„	11	9.07
10	Alaun „de Haën“	14.3	unten	0	9.06
11	„ „	14.3	oben	20	9.07
12	„ „	14.3	„	11	9.06

**Zusammensetzung der Bodenkörper.**

Eine Erklärung der oben dargelegten Eigenarten des Alauns MERCK erschien nur möglich, wenn die Lösungen verschiedener Konzentration jedesmal mit einem anderen Bodenkörper in Berührung waren.

Es wurde zunächst eine größere Menge dieses Bodenkörpers dargestellt, indem 40 g Alaun in 500 ccm gelöst wurden und diese Lösung im Thermostaten bei 15° zur Krystallisation gebracht wurde. Die Lösung wurde nicht geschüttelt, um größere Krystallindividuen zu erzielen. Nach einigen Tagen wurde abgesaugt und die Krystalle über Schwefelsäure getrocknet. Ein paar Krystalle wurden unter dem Mikroskop untersucht. Es sind echte Alaunoktaeder mit stellenweise durch Würffflächen schwach abgestumpften Ecken. Auch Rhombendodekaederflächen traten stellenweise auf. Im polarisierten Licht zeigten die Oktaeder schwache anomale Doppelbrechung (worauf mich Herr Geheimrat LINCK aufmerksam machte). Diese anomale Doppelbrechung zeigen nach BRAUNS<sup>1</sup> die reinen Alaune nicht, wohl aber die Mischkrystalle der verschiedenen Alaune.

Es wurde nun zur Analyse geschritten. Qualitativ zeigte sich der Alaun gleich zusammengesetzt wie das Ausgangsmaterial. Quantitativ ergaben sich folgende Resultate:

<sup>1</sup> *Neues Jahrb. f. Mineralogie* 1883 II, 102.



Bestandteil	Gefunden in %	Mittel aus	Berechnet
SO <sub>3</sub>	32.7	3 Bestimmungen	33.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.5	2 „	10.80
K <sub>2</sub> O	12.8	2 „	9.90
H <sub>2</sub> O	44.0	durch Differenz	45.56
	100.0		100.00

Wir sehen, daß das ausgeschiedene Produkt wesentlich mehr Alkali und weniger Schwefelsäure enthält als dem normalen Alaun zukommt. Maßgebend für die Beurteilung eines Alauns ist nicht sowohl die prozentische Menge Alkali und Schwefelsäure, da man nie vollständig sicher ist, ob das Produkt auch wirklich ganz trocken, oder ob es nicht etwa teilweise entwässert ist, sondern maßgebend ist das Verhältnis von Schwefelsäure zu Alkali. Dieses Verhältnis berechnet sich für normalen Alaun zu 3.408, während der obige Alaun das Verhältnis 2.548 zeigt.

Es wurde nun das Ausgangsmaterial, aus dem obiger basischer Alaun erhalten worden war, also das gewöhnliche MERCKsche Präparat analysiert. Es ergab sich:

Bestandteil	Gefunden in %	Berechnet	Verhältnis von SO <sub>3</sub> zu K <sub>2</sub> O	
			Gefunden	Berechnet
SO <sub>3</sub>	33.6	33.74		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.9	10.80		
K <sub>2</sub> O	9.9	9.90	3.394	3.408
H <sub>2</sub> O (a. d. Diff.)	45.6	45.56		

Hieraus geht hervor, daß, wenigstens innerhalb der Genauigkeit der analytischen Methode, der Alaun MERCK vollständig normal

Versuchsreihe VII.  
Alaun MERCK umkrystallisiert.

Nr.	Konzentration der Ausgangslösung in g	Konzentration der Endlösung bei 14.1°	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O
1	7	5.72	32.7	15.12	2.166
2	8	6.11	30.1	12.97	2.321
3	10	6.80	32.8	12.56	2.611
4	14	7.62	33.4	11.82	2.826
5	20	8.02	33.5	10.00	3.350
			Verhältnis ber.		3.408

zusammengesetzt ist. Schliesslich wurde noch eine Versuchsreihe ausgeführt, um zu zeigen, dass die Alkalität zunimmt mit der Abnahme der Löslichkeit und mithin der Konzentration der Ausgangslösung. (Versuchsreihe VII.)

Man ersieht hieraus, dass noch sämtliche Alaune basisch sind. Nr. 5 aber bereits sehr nahe normal zusammengesetzt ist. Es geht auch aus der Tabelle unzweifelhaft hervor, wie wichtig es ist nicht die Einzelwerte von Alkali und Schwefelsäure untereinander zu vergleichen, sondern das Verhältnis der beiden. Der Alaun 1 war offenbar teilweise entwässert, er hatte ca. 8 Tage im Exsiccator gelegen, der Alaun 2 dagegen war noch feucht, als er abgewogen wurde.

Es entsteht nun die Frage, wodurch wird gerade der Alaun MERCK befähigt, solche basische Alaune auszuscheiden?

Wie wir gesehen hatten, hatte der MERCKsche Alaun innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Methode die normale Zusammensetzung.

Von dem KAHLBAUMSchen Alaun wurden gleichfalls Analysen angestellt und zwar sowohl von dem ungereinigten als auch von dem umkrystallisierten Material. Eigentümlicherweise erwiesen sich beide Proben als schwach sauer, d. h. das  $\text{SO}_3\text{—K}_2\text{O}$ -Verhältnis war etwas grösser als berechnet, doch liegen die Unterschiede noch beinahe innerhalb der möglichen Fehlergrenzen und es soll daher noch keine bindende Behauptung aufgestellt werden, bevor nicht durch eine grössere Reihe sorgfältiger Analysen das Resultat erhärtet ist. Immerhin mögen die beiden Analysen hier folgen:

Bestandteil		Gefunden	Berechnet	$\text{SO}_2\cdot\text{K}_2\text{O}$
Alaun Kahlbaum ungereinigt	$\text{SO}_3$	33.85	33.74	3.586
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.9	10.80	
	$\text{K}_2\text{O}$	9.44	9.90	ber. 3.408
Alaun Kahlbaum umkrystallisiert	$\text{SO}_3$	33.98	33.74	3.582
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	
	$\text{K}_2\text{O}$	9.50	9.90	ber. 3.408

Wenn aber auch den Resultaten dieser Analyse volles Vertrauen noch nicht entgegengebracht werden konnte, so legten sie doch die Möglichkeit nahe, dass es eine geringe Alkalität ist, die dem MERCKschen Präparat seine Fähigkeit, basische Alaune zu

bilden, verleiht, oder ein geringer Säuregehalt, der das KAHLBAUMsche Präparat daran hindert. Beide Vermutungen bestätigten sich jedoch nicht. Weder Zusatz von geringen Mengen Schwefelsäure zu dem einen, noch von geringen Mengen Alkali zu dem anderen änderten ihre Eigenschaften. Ebenso erwiesen sich andere Zusätze, die ins Bereich der Möglichkeit fielen, z. B. Ammonsalze, Kalium-, Natrium-, Aluminiumsulfat und andere mehr als wirkungslos. Dies liefs sich übrigens von vornherein erwarten, da die Eigenschaft des MERCKschen Alauns durch Umkrystallisieren weder merklich geschwächt, noch erworben werden kann. Es mufs also fürs erste nur die Tatsache festgestellt werden, dafs der Alaun MERCK die oben geschilderte Eigentümlichkeit besitzt, bis weitere Untersuchungen eine Erklärung der Ursache möglich machen.

### Erörterung der Resultate.

Die erste Frage, die zu beantworten ist, ist die nach der Art des basischen Bodenkörpers. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs es sich hier um Mischkrystalle zwischen gewöhnlichem und einem basischen Alaun handelt. Dieses postuliert schon die Phasenregel. Denn wir haben hier ein System aus drei Bestandteilen, nämlich Wasser, basischem und normalem Alaun. Soll dieses System bei gegebenem Druck und Temperatur bei variablen Konzentrationen im Gleichgewicht sein, so dürfen nur zwei Phasen vorliegen, eine flüssige und eine feste. Ebenso deutet die stetige Änderung der Löslichkeit mit der Änderung des Bodenkörpers mit Notwendigkeit auf das Vorliegen von Mischkrystallen. Auch die mikroskopische Untersuchung zeigt, dafs es sich um einheitliche Individuen und nicht um Gemische handelt, und hier ist es nun besonders interessant, dafs die optische Anomalie, die ein Charakteristikum der gemischten Alaune ist, auch bei diesen neuen Mischungen auftritt.

Eine weitere Frage ist nun die, nach der Art des basischen Alauns. Hierauf ist es nicht ganz so leicht eine Antwort zu finden.

In der Literatur werden zwei Arten basischen Alauns angeführt. Der halbbasische sogenannte „neutrale“ Alaun, weil er auf Lackmus neutral reagiert  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2\text{K}_2\text{O}$  und der basische Alaun  $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2\text{K}_2\text{O}_2$ , der mit 6 Molekülen Wasser krystallisiert und fast unlöslich ist. Dieser letztere Alaun entspricht dem natürlich vorkommenden Alaunstein. Ich vermute nun, dafs es dieser letztere ist, der in den Mischkrystallen mit dem normalen Alaun auftritt.

Berechnen wir unter dieser Annahme, die auf Seite 201 angeführte vollständige Analyse, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

Aus den Werten für  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  findet man, daß 1.3% des Alauns auf unverbundene Tonerde entfallen. 1.3% unverbundene Tonerde entspricht aber 5.91% des oben erwähnten basischen Alauns. Danach bestünde der erwähnte Mischkrystall zu 94.1% aus normalem und zu 5.9% aus basischem Alaun. 94.1% normalen Alauns entsprechen 42.82% Wasser, 5.9% basischen Alauns 1.37% Wasser, zusammen ergibt das 44.19% Wasser, gefunden wurde in der Analyse 44.0%.

Dieser Befund macht also die Richtigkeit unserer Annahme von dem stärker basischen Alaun als Mischkomponente wahrscheinlich.

Es sei hier nun noch eine Erklärung für die merkwürdigste Erscheinung bei diesen Untersuchungen gegeben. Zum Verständnis seien noch ein paar experimentelle Versuche angeführt.

Es wurde eine Reihe von Impfversuchen ausgeführt und zwar wurde 1. der Versuch gemacht, ob nicht die normal sich verhaltenden Alaune durch Impfung mit dem basischen Mischkrystall zur Krystallisation gebracht werden könnten. Der Versuch verlief negativ. In Lösungen der fünf untersuchten „normal“ sich verhaltenden Alaune, die 8 g in 100 ccm gelöst enthielten, lösten sich die basischen Impfkryrstalle glatt auf. 2. Wie bereits erwähnt, krystallisierten bei 18° Lösungen, die 8 g Alaun „MERCK“ in 100 ccm enthielten, freiwillig aus. Diese Versuche waren im Hochsommer angestellt worden. Als im September, wo die Zimmertemperatur nur 14° betrug, die Versuche wieder aufgenommen wurden, trat die Krystallisation nicht mehr freiwillig ein, sondern mußte durch Impfung hervorgerufen werden. Zur Impfung eigneten sich nicht nur die basischen Mischkrystalle, sondern jede Art von Alaun, auch z. B. der KAHLBAUMSche. Dies ist ja an sich zunächst nicht merkwürdig, da Krystallisation auch durch andere isomorphe Substanzen hervorgerufen werden kann.

Betrachten wir aber nun die beiden folgenden Systeme:

1. Eine Lösung von 7 g in 100 ccm bei 14° entsprechend der Lösung 1 der Versuchsreihe II; am Boden befinden sich ein paar Impfkryrstalle von Alaun MERCK.

2. Eine Lösung von 7 g in 100 ccm bei 14°, die dadurch entstanden ist, daß 20 g Alaun MERCK mit Wasser bei 14° geschüttelt wurden. Am Boden liegen also 13 g Alaun MERCK.

Die beiden Lösungen sind scheinbar identisch, ebenso die Bodenkörper. Trotzdem beginnt Lösung 1 zu krystallisieren und macht erst Halt, wenn nur noch 5.7 g gelöst sind, Lösung 2 dagegen nimmt weiteren Alaun auf und zwar noch fast ein Gramm. Wir hätten hier also den theoretisch sehr merkwürdigen Fall, daß das Gleichgewicht von der Menge des Bodenkörpers abhängig ist.

Betrachten wir zunächst den Fall der Ausfällung. In der Lösung hat sich ein Gleichgewicht hergestellt zwischen einer Anzahl Ionen, von denen wir folgende betrachten wollen:  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  und  $\text{H}^{+}$  und den undissoziierten Bestandteilen  $\frac{\text{SO}_4}{2}\text{Al}(\text{OH})_2$  und  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ . Das Alkali sei der Einfachheit halber weggelassen.

Die Lösung sei an Mischkrystall, der diesem Verhältnis der beiden undissoziierten Bestandteile entspricht, übersättigt. Es wird nun nach erfolgter Impfung Krystallisation eintreten. Hierdurch wird zunächst die Verdünnung der Lösung wachsen und mit derselben einerseits die hydrolytische Spaltung resp. das Verhältnis

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \frac{\text{SO}_4}{2}\text{Al}(\text{OH})_2$  sich zugunsten des letzteren verschieben.

Andererseits wird durch Ausscheidung von basischem Salz die  $\text{H}^{+}$ -Ionenkonzentration wachsen und die Hydrolyse zurückdrängen, entsprechend der Gleichung:

$$\frac{C_{\text{Al}^{+++}} \cdot (C_{\text{H}_2\text{O}})^2}{C_{\text{Al}^{+}(\text{OH})_2} \cdot (C_{\text{H}^{+}})^2} = K.$$

Schließlich wird in irgend einem Augenblick die Lösung ein Verhältnis von  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 : \frac{\text{SO}_4}{2}\text{Al}(\text{OH})_2$  aufweisen, für das sie nicht mehr übersättigt ist, und es wird die Krystallisation zum Stillstand kommen. Dieser Zustand wird aber natürlich um so eher eintreten, je mehr bereits basischer Alaun ausgeschieden ist, d. h., je konzentrierter die anfängliche Lösung war. Ein kleiner Alaunkrystall, der in eine Lösung gebracht wird, die für reinen Alaun ungesättigt ist, wird deshalb weiter wachsen, weil er alsbald mit einer schützenden Decke basischen Alauns bedeckt ist.

Zur Erklärung des Verhaltens beim Auflösen müssen wir annehmen, daß der Vorgang  $\text{Al}^{+++} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}^{+}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^{+}$  relativ langsam verläuft. Die am Boden befindliche Masse leichtlöslichen normalen Alauns ist umgeben von einer Schicht gesättigter Lösung,

deren Konzentration an  $\text{Al}(\text{OH})_2$  resp. dem undissoziierten  $\frac{\text{SO}_4}{2}\text{Al}(\text{OH})_2$  gleich 0 ist. Mit dieser Schicht vermischen sich dauernd aus der Lösung kommend Teile, die bereits eine gewisse Konzentration von  $\text{Al}(\text{OH})_2 \frac{\text{SO}_4}{2}$  haben und bilden Lösungen, die wesentlich schwächer basisch sind als der Zusammensetzung der Hauptmasse der Lösung entspricht und lassen infolgedessen einen schwach basischen Mischkrystall fallen. Der Verlust wird sofort durch Nachlieferung von Al-Ionen gedeckt. Gleichzeitig wächst in der Lösung die H-Ionenkonzentration und die Hydrolyse wird zurückgedrängt. Nehmen wir an, daß der Vorgang der Bildung von  $\text{Al}^{+++}$ , d. h. der Auflösung, gegenüber der Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_2$  resp. dem undissoziierten  $\frac{\text{SO}_4}{2}\text{Al}(\text{OH})_2$  außerordentlich rasch erfolgt, so wird es möglich sein, daß wenn die Lösung so weit sauer geworden ist, daß die Hydrolyse hinreichend zurückgedrängt ist, bereits nahezu der ganze ursprüngliche Bodenkörper als  $\text{Al}^{+++}$  durch die Lösung gewandert ist und sich als schwach basischer Krystall wieder abgeschieden hat. Wir werden also zu einem gleichen Gleichgewicht gelangen, als wäre von vornherein aller Bodenkörper gelöst gewesen, d. h. als wären wir von einer Lösung ausgegangen, die 20 g in 100 cm gelöst enthielt. Ist die Geschwindigkeit des Vorganges 2 gegenüber 1 nicht verschwindend, sondern nur klein, so werden Gleichgewichte bei etwas geringerer Konzentration eintreten, wie dies tatsächlich der Fall ist (siehe Versuchsreihe II und IV).

Eine weitere Schwierigkeit bietet die Erörterung der Frage: Wodurch wird der Unterschied im Verhalten zwischen dem Alaun MERCK und den übrigen Alaunen bedingt?

Es ist wohl angebracht, eine Entscheidung hierüber so lange hinauszuschieben, bis experimentell die Ursache festgestellt worden ist und es soll nur angedeutet werden, daß zweierlei Möglichkeiten vorliegen.

Entweder handelt es sich um die katalytische Beschleunigung irgendeines an dem Gleichgewicht beteiligten Vorganges, dann aber kann in einem der beiden Fälle kein definitives stabiles Gleichgewicht vorliegen, sondern nur ein metastabiles. Denn denken wir uns, daß beispielsweise beim Alaun KAHLBAUM zunächst Gleichgewicht zwischen dem normal zusammengesetzten Bodenkörper und der Lösung sich eingestellt hat. Wir haben dann über dem Boden-

körper eine Lösung von 9 g in 100 ccm, die, wie Alaun MERCK zeigt, an basischem Mischkrystall übersättigt ist. Es müßte nun, selbst wenn der Vorgang Alaun neutral  $\longrightarrow$  Alaun basisch, außerordentlich langsam verlief, doch mit der Zeit basischer Alaun sich abscheiden, und Stillstand erst eintreten, wenn die überstehende Lösung eine genügend große H-Ionenkonzentration angenommen hat.

Es ist aber auch möglich, daß der Alaun MERCK ein anderes Individuum repräsentiert und daß in einer Lösung von beispielsweise 9 g Alaun MERCK ein ganz anderes Gleichgewicht zwischen den Ionen  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2$  und den undissoziierten Komplexen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\frac{\text{SO}_4}{2}\text{Al}(\text{OH})_2$  besteht, als in einer gleich konzentrierten Lösung eines normalen Alauns.

Eine Entscheidung kann nur auf experimentellem Wege erhofft werden und ich beabsichtige daher die Versuche eingehend fortzusetzen.

*Jena, Mineralogisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1908.

---