

454. Alex. Naumann: Dissociation des Kupfervitriols.

(Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit Jahren angestellte Experimentaluntersuchungen über die Zersetzung und Rückbildung wasserhaltiger Salze haben mich bezüglich der Dampfspannungen der letzteren zu einem abweichenden Ergebnisse geführt, als zu welchem Debray¹⁾ und neuerdings Wiedemann²⁾ gelangt sind, wie ich glaube in Folge unzureichender Dauer ihrer Beobachtungen bei den jeweiligen Versuchstemperaturen. Vielleicht dient es zugleich zur Milderung der in dieser Sache erhobenen Prioritätsansprüche³⁾, wenn ich das Verhalten des Kupfervitriols erläutere, welcher Körper wegen des Farbenwechsels bei Abgabe und bei Wiederaufnahme von Wasser eine eingehendere Beobachtung und weitergehende Schlüsse gestattet.

Der Schwerpunkt meiner Versuchsergebnisse liegt darin, dass sich für eine bestimmte Temperatur eine constant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes nicht beobachten lässt. Aus theoretischen Gründen sollte zwar einem wasserhaltigen Salze bei gleicher und gleichbleibender Beschaffenheit in allen seinen Theilen für jede Temperatur eine ganz bestimmte Dampfspannung zukommen. Aber die durchweg gleiche und gleichbleibende Beschaffenheit lässt sich praktisch wohl kaum erreichen oder festhalten. Indem nämlich beim Erwärmen Wasser abgegeben und von Anfangs entwässerten Theilen theilweise auch wieder aufgenommen wird, ändert sich fortwährend der Zustand des erwärmten Krystalls oder Salzes und damit auch die Dampfspannung, wie das Verhalten des Kupfervitriols lehrt.

Setzt man nämlich einen im Vacuum des Hofmann'schen Dampfdruckbestimmungsapparats befindlichen Kupfervitriolkrystall der Temperatur des Dampfes von siedendem Alkohol aus, so färben sich, bei hinreichender Grösse des Krystalls im Vergleich zum Rauminhalt des Vacuums, zunächst einzelne Stellen weiss, und zwar vorwiegend diejenigen, welchen durch ihre Berührung mit dem Quecksilber oder der Glasrohrwand zuerst die Wärme zugeführt wurde. Unter allmählig langsamer werdender Zunahme der Spannung breiten sich die hellen Stellen immer mehr aus und entstehen auch an vorher unangegriffenen Theilen der Krystalloberfläche. Aber selbst nach stundenlanger Beobachtung wächst die Spannung immer noch, wenn auch sehr langsam, während das Weiss der ursprünglich angegriffenen Stellen in ein Schmutzigweiss bis Grünweiss übergegangen, dagegen der Krystall

¹⁾ Compt. rend. 66, 194; Jahresber. für Chemie 1868, 75.

²⁾ Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 474; Journ. f. pract. Chem. (2) 9, 338.

³⁾ Compt. rend. 1874, 79, 895; diese Berichte VII, 1548.

bis in grössere Tiefe angegriffen worden ist. Dabei kann es vorkommen, dass einzelne Flächen des Krystalls ganz blau geblieben sind, und dass bei Wiederholung des Versuchs nach vorherigem langsamen Erkalten, wodurch sich die angegriffenen Stellen wieder bläulich färbten, gerade die früher unveränderten Flächen nun in erster Linie in Anspruch genommen werden.

Die erwähnte Dunkelung der früheren Angriffspunkte der Zersetzung in Folge der Wiederaufnahme von Wasser bei fortwährender Zunahme der Dampfspannung lehrt, dass dem wasserärmeren Kupfersulfat eine niedrigere Spannung zukommt, als dem noch nicht entwässerten Kupfervitriol, und dass von einer Gleichgewichtsspannung erst dann die Rede sein könnte, wenn durch theilweise Entwässerung der noch unzersetzten Krystalltheile und durch Wiederaufnahme von Wasser von Seiten der vorher und stärker entwässerten der Zustand der einzelnen Theile der Salzmasse ein ganz gleichmässiger geworden wäre, wozu wochen- oder gar monatelanges Erwärmen auf die nämliche Temperatur erforderlich sein würde.

Ist der Krystall verhältnissmässig klein, aber immerhin noch bedeutend grösser, als nöthig wäre, um den dargebotenen Raum vollständig mit Wasserdampf bei gegebener Temperatur zu sättigen, so wird sehr rasch die ganze Oberfläche angegriffen, um aber dann ebenfalls bei fortwährend steigender Dampfspannung allmählig wieder dunkler zu werden. Nach stundenlangem Erhitzen geht die Zunahme der Spannung so langsam vor sich, dass man versucht sein könnte, den Eintritt eines Gleichgewichtszustandes anzunehmen, wie z. B. in den unten mitgetheilten Versuchsreihen bei 78°. Von der Irrigkeit einer solchen Annahme konnte man sich jedoch überzeugen durch geduldige längere Beobachtung bei freilich schwierig zu erhaltender, lange Zeit ganz gleichbleibender Temperatur, oder durch eine geringe Temperaturerniedrigung, wie in den Versuchsreihen *IX* und *VII*, welche keine Abnahme, sondern nach einiger Zeit eine Zunahme der Spannung ergaben, zum Beweise, dass bei der vorhergehenden höheren Temperatur ein Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Wie bei den nämlichen Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen, die nach gleichen Zeiten eintretenden Dampfspannungen nicht übereinstimmen, so sind dieselben auch bei Wiederholung des Versuchs mit der nämlichen eingeführten Salzmenge verschieden. Die stärkste Veränderung der Gestalt und Structur tritt durch Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten ein. Bei Wiederholung des Versuchs ergibt sich dann unter sonst gleichen Versuchsbedingungen für die nämliche Temperatur rascher die gleiche und dann eine höhere Dampfspannung, wie die Versuchsreihe *IX* erkennen lässt, und wogegen die Versuchsreihe *VII* nicht angezogen werden darf, da hier bei Wiederholung des Erwärmens durch Hängenbleiben des Krystalls im Vacuum

an den Glasrohrwänden die vorher auch durch die Berührung mit dem Quecksilber sehr wirksam vermittelte Wärmeleitung erschwert war. Leitet man das Erkalten so, dass das Wasser sich nicht oben im Vacuum niederschlägt und dann nach und nach von dem Krystall unter Bildung vielfacher Erhebungen und Zerklüftungen wieder aufgewonnen wird, sondern dass dasselbe möglichst zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen und so der Einwirkung auf den Krystall entzogen wird, so bleibt letzterer seiner früheren Beschaffenheit näher und giebt bei wiederholtem Erwärmen ähnliche Dampfspannungsverhältnisse, wie Versuchsreihe X zeigt im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen. Schon bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen zeigten klare, ringsum gut ausgebildete Krystalle mit scharfen Kanten und glatten Flächen eine geringere Spannung, als weniger gut ausgebildete oder gar mit Bruchflächen behaftete Krystalle. Auch ging in den einzelnen Versuchsreihen beim Wiederabkühlen von höherer Temperatur auf gewöhnliche die Spannung nie wieder auf den niedrigeren Betrag derjenigen des über gewöhnliche Temperatur noch nicht erwärmten und dadurch in seiner ursprünglichen Structur und Beschaffenheit noch nicht wesentlich veränderten Krystalls zurück.

Als Belege für die vorhergegangenen Ausführungen seien nachstehende Auszüge aus einigen der durchgeführten Versuchsreihen mitgetheilt, bei welchen sich das Thermometer im Glasmantel des Apparats befand. Die unter „Dauer“ angegebenen Zeiten liegen zwischen der betreffenden Ablesung und der nächstvorhergehenden; die links davon stehenden Temperaturen herrschten entweder während dieser ganzen Zeit oder traten statt der um ein oder höchstens einige Zehntel Grad tieferen nächstvorhergehenden Temperatur allmählig ein, wie dies aus dem etwas umfassender mitgetheilten Temperaturgang des Alkoholdampfes in der Versuchsreihe VII ersichtlich ist. Die erste Beobachtung zählt nach Einbringung des Krystalls in das Vacuum. Die beim Einführen des Salzes in das offene Ende der mit Quecksilber gefüllten Röhre unvermeidlichen kleinen Fehler können die Bedeutung der aus nachstehenden Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse nicht wesentlich beeinflussen, wie eine aufmerksame Vergleichung der einzelnen Versuchswerthe selbst lehrt.

Hauptergebnisse der *Versuchsreihe IX.*

Ein 0.141 Grm. schwerer, klarer Kupfervitriolkrystall mit glatten Flächen und scharfen Kanten, der vorher 30 Min. im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gelegen hatte.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampf	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen
15 ^o	3 Min.	1	12.7	—	} Der auf dem Quecksilber schwimmende Krystall war nach wenigen Minuten auf der Oberfläche weiss.
9.6 ^o	1 Tag	1	8.9	—	
16 ^o	4 St.	1	13.6	—	
76.5 ^o	15 Min.	120.3	—	—	
77.8 ^o	1 St.	166.5	—	—	} Der Krystall war schmutzig weiss und noch ziemlich scharfkantig.
78 ^o	15 Min.	172	—	—	
78 ^o	15 Min.	175	—	—	
78 ^o	15 Min.	178	—	—	
78 ^o	15 Min.	181	—	—	} Der Krystall war grünlich weiss und zeigte hier und da, besonders um die Kanten herum, Erhebungen, in Folge der Wiederaufnahme von Wasser.
78 ^o	15 Min.	183.5	326.8	—	
78.1 ^o	1 St. 15 M.	189	—	—	
78.2 ^o	30 Min.	191	—	52.5	
10 ^o	1 Tag	7.2	9.2	—	} Der blauweiss und blaugrün geworfene Krystall zeigte vielfache Erhebungen und Ausblühungen.
14.3 ^o	3 St.	8.4	12.3	—	
77.9 ^o	30 Min.	172.5	—	—	
78.1 ^o	30 Min.	182.5	—	—	
78.3 ^o	30 Min.	190	—	—	} Kurze Unterbrechung des Erwärmens und grünblauer Farbe überzogen.
77.5 ^o	5 Min.	190	—	—	
77.7 ^o	5 Min.	190	—	—	

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampf	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen
78.0	10 Min.	191	—	—	{ Die hellere, lockere Kruste des Krystalls war hier und da zerklüftet und { gestattete einen Einblick auf den blauen Kern.
78.0	5 Min.	191.5	—	—	
78.0	5 Min.	192	—	—	
78.0	5 Min.	192.5	326.8	—	
9.5 ⁰	1 Tag	6.8	8.9	—	
16.0	3 St.	7.8	13.6	—	
78.3 ⁰	20 Min.	193	—	—	
78.5 ⁰	50 Min.	199	—	54	
76.0	Kurze Unterbrechung des Erwärms	193	—	—	
77.0	5 Min.	196	—	—	
77.7 ⁰	10 Min.	197	—	—	
78.0	10 Min.	197.8	326.8	—	
78.2 ⁰	10 Min.	199	—	54	
10.0	1 Tag	8.6	9.2	—	
8.8 ⁰	1 Tag	7.4	8.5	—	
14.4 ⁰	3 St.	11	12.2	—	

{ Der Krystall war in mehrere Stücke gesprungen und zeigte im Inneren eine
 { noch blaue Schicht, die von den Stellen aus, wo früher die weissblaue
 { Kruste geborsten war, ebenfalls von weissblauer Masse durchsetzt wurde.

Hauptergebnisse der *Versuchsreihe X.*

Ein 0.175 Grm. schwerer, klarer Kupfervitriolkrystall mit glatten Flächen und scharfen Kanten, welcher durch 5tägiges Liegen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure an der Oberfläche grünweiss geworden war.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampf's	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
77.6°	5 Min.	116	—	—	Der Krystall war schmutzig weiss, hier und da mit grünweissen Streifen und Flecken. Die Kanten waren noch ziemlich scharf und die Flächen eben.
77.7°	15 Min.	154	—	—	
77.8°	30 Min.	177	—	53	
77.9°	50 Min.	188	—	55	
78°	1 St.	191	326.8	55.9	
11°	1 Tag	3.5	9.9	—	
13.3°	3 St.	3.6	11.4	etwa 20	
77.5°	5 Min.	126	—	—	
77.7°	35 Min.	174.5	—	—	
77.8°	40 Min.	180.5	—	—	
	Kurze Unterbrechung des Erwärmens				Beim langsamen Zurückgehen der Temperatur hatten sich nach 15 Minuten Erhebungen auf den Flächen gebildet, und längs einer Kante war die äussere Kruste aufgesprungen. Später hatte der Krystall im Ganzen eine hellblaue Farbe. Der Krystall hatte aber viel geringere Gestaltsänderungen erlitten, als sonst, weil das Abkühlen so geleitet worden war, dass sich das Wasser nicht wie sonst vorwiegend oben im Vacuum ansetzte und dann von dem Salz nach und nach wieder aufgenommen werden konnte, sondern grossentheils zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen wurde. Dieser geringen Verschiedenheit in der Beschaffenheit des wasserhaltigen Salzes mag die Annäherung der Ergebnisse beim wiederholten Erwärmen im Alkoholdampf an diejenigen beim ersten Erwärmen zuzuschreiben sein.
77.7°	10 Min.	182	—	54.3	
77.8°	30 Min.	185	—	—	
77.9°	50 Min.	188.8	—	—	
78°	10 Min.	189.2	326.8	—	
10.6°	1 Tag	3	9.5	—	
8.7°	2 Tage	3	8.4	—	

Hauptergebnisse der Versuchsreihe VII.

Ein grösserer Krystall von käuflichem, reinem Kupfervitriol, der 1 Tag im luftverdünnnten Raum über Schwefelsäure sich befunden hatte und danach an den Kanten einige hellere Fleckchen zeigte.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfes	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
18°	1 Min.	9	15.4	—	Es wurde durch den Dampf einer siedenden Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff erwärmt. Der Krystall bekam weisse Fleckchen, besonders an den Berührungstellen mit dem Quecksilber. Die weissen und nachher grünlich weissen Flecken auf einer in erster Linie angegriffenen Krystallfläche wurden durch ihre Ausbreitung immer mehr zusammenhängend. Einige vom Krystall abgelöste Flitter schwammen weiss auf dem Quecksilber.
18.7°	1 St.	9	16.0	—	
19.5°	unbestimmt	9.7	16.7	—	
41.6°	20 Min.	15.3	59.5	—	
77.2°	10 Min.	132	—	45	Die erwähnte Krystallfläche hatte ein mattsres Weiss angenommen, auf den anderen noch blauen waren hier und da weisse Pünktchen entstanden, die sich in der Folge immer mehr zu Flächen ausbreiteten, während die früher angegriffenen Stellen durch Grünlichweiss in Grünblau übergingen.
77.7°	20 Min.	205.6	—	57.5	
77.9°	20 Min.	217	—	—	
78°	20 Min.	220	—	60.5	
78°	10 Min.	222	—	—	
78°	10 Min.	223	—	—	
78°	10 Min.	224	—	—	
78°	5 Min.	224.5	—	—	
78°	30 Min.	224.5	326.8	—	

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfes	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
18°	1 Tag	15	15.4	—	Der Krystall war hellblau geworden, an wenigen Stellen und besonders in der Nachbarschaft des Quecksilbers grünblau. Aus den kleinen Flittern auf dem Quecksilber und an der Glaswand waren Lösungströpfchen geworden.
18.8°	7 St.	16	16.1	—	
77.7°	20 Min.	181.3	—	53	Der Krystall blieb beim Sinken des Quecksilbers schief quer im Glasrohr hängen, und es entstanden die weissen Stellen zuerst von den Berührungspunkten mit dem Glasrohr aus und ferner vorwiegend an rauhen Kanten und Ecken. Die dann vorwiegend angegriffene Fläche war eine andere, als beim früheren ersten Erhitzen im Alkoholdampf.
77.8°	20 Min.	206.8	—	—	
77.9°	10 Min.	211.5	—	—	
77.9°	45 Min.	217	—	61.5	Der Krystall fiel schliesslich wieder herunter auf das Quecksilber.
77.75°	5 Min.	210	—	—	Kurze Unterbrechung des Erwärmens
77.75°	25 Min.	217.5	—	—	
77.9°	40 Min.	220	—	—	
78°	25 Min.	221	—	—	
19.5°	1 Tag	16.6	16.7	—	
19.8°	1 Tag	17.1	17.2	—	Während des Erkaltns wurden die zuletzt angegriffenen Stellen mattweiss, die früheren grünlichweiss, die ältesten grünblau. Dann bekamen die frühesten Flecken ein helleres Blau. Es waren Lösungströpfchen vorhanden.
76.8°	5 Min.	123	—	—	
77.6°	35 Min.	203.5	—	—	Kurze Unterbrechung des Erwärmens
77.9°	1 St.	216.5	—	—	
77.9°	50 Min.	218	—	—	
77°	—	190.5	—	—	Kurze Unterbrechung des Erwärmens
77.25°	15 Min.	207	—	—	
77.9°	55 Min.	218	—	—	
77.9°	20 Min.	219	—	—	

Temperatur	Daauer	Beobachtete Spannung in mm	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampf's	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
78°	30 Min.	220	326.8	—	Erhitzung durch Wasserdampf. Einzelne Flächen zeigten nur noch wenige blaue Stellen; eine dem Quecksilber zugewandte war in der Mitte noch ganz blau. Die angegriffenen Stellen waren vom Weiss mehr in's Grüne übergegangen. Der Krystall war ziemlich gleichmässig hellblau, die vorher stark angegriffenen Stellen mehr grünlich, wie auch ein kleinerer auf dem Quecksilber schwimmender Brocken. Der Krystall war hellblau und zerklüftet. Der Krystall zerbröckelte durch Erschütterung in hellblaue Stückchen.
18.7°	3 Tage	16	16.0	—	
16°	4 Tage	13	13.6	—	
99°	10 Min.	482	—	109	
99°	20 Min.	564	733	128	
99.4°	20 Min.	537	—	—	
99.5°	40 Min.	652	—	149	
16.5°	2 Tage	13.6	14.0	—	
99.5°	10 Min.	581	—	—	
99.6°	25 Min.	653	—	—	
99.7°	1 St. 30 Min.	664	—	—	
99.7°	1 St.	664	752	—	

Hauptergebnisse der Versuchsreihe VI.

2.1 Grm. gepulverter käuflicher, reiner Kupfervitriol, welcher in ein Glasröhrchen eingefüllt war und sich 24 Stunden im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure befunden hatte.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampf	Bemerkungen.
14.6°	6 St.	9.3	12.3	
18.1°	1 Tag	> 11	15.6	
77.5°	40 Min.	219	—	
14°	5 St.	13.5	11.9	
15.8°	1 Tag	> 10	13.4	
77.2°	20 Min.	212	—	
77.5°	1 St. 30 Min.	223	—	
10.8°	1 Tag	10	9.7	
17.7°	2 Tage	9.2	15.1	
78.1°	1 St. 15 Min.	233.5	—	
16.2°	1 Tag	9.2	13.7	
14°	1 Tag	8.5	11.9	
94°	2 Tage	8.2	8.8	
5°	1 Tag	7.2	6.5	
13°	8 St.	8.1	11.1	
17.5°	2 Tage	9	14.9	
17°	2 Tage	9.2	14.4	
18°	1 Tag	9.5	15.4	
77.8°	45 Min.	233.5	—	
15°	2 Tage	9.5	12.7	
16.5°	1 Tag	8.9	14.0	
99.5°	1 St. 15 Min.	645.5	—	
99.5°	55 Min.	648.5	—	

Das Volum des Vacuums betrug 99 CC.

Noch zunehmend.

Noch zunehmend.

} Es wurde mit Wasserdampf erhitzt.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampfes	Bemerkungen
—	1 Tag	—	—	{Fallend, nach kurzem vorgängigem Erhitzen im Wasserdampf, in den letzten 15 Min. constant. Der Kupfervitriol unten im Köhrchen, welches in das Quecksilber etwas eintauchte, war beim Erhitzen im Wasserdampf weiss und während des Erhitzens im Alkoholdampf wieder blaugrün geworden. Durch die erschwerte Berührung mit dem in einem Glasröhrchen befindlichen Kupfervitriolpulver war die Wiederaufnahme des bei 99.5° reichlich abgegebenen Wassers bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls sehr verzögert.
77.4°	40 Min.	228.5	—	
77.3°	Kurzes Erhitzen im Wasserdampf	233.2	—	
17.5°	1 Tag	17	14.9	
16.5°	1 Tag	16	14.0	
77.7°	40 Min.	230	—	
16.8°	1 Tag	16.5	14.2	
78°	20 Min.	234	—	
13.5°	1 Tag	16.2	11.5	
78°	Kurzes Erhitzen im Wasserdampf	240	—	
12.8°	1 St. 30 Min.	15	11	
13.5°	2 Tage	15.1	11.5	
78°	1 Tag	233	—	
78°	1 St. 15 Min.	234	326.8	
15.6°	15 Min.	16.5	14.0	
14°	1 Tag	15.7	12.0	
13.5°	2 Tage	12.6	11.5	

Falleud u. s. w. (wie vorhin).

Giessen, 16. November 1874.