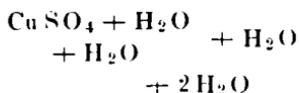


**599. W. Müller-Erbach: Die Dissociation des Kupfervitriols, Berichtigung einer Mittheilung von Herrn H. Lescoeur.**

(Eingegangen am 15. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer von Herrn Troost der Akademie vorgelegten und in den *Compt. rend.* vom 21. Juni 1886 erschienenen Abhandlung folgert Herr Lescoeur in irrthümlicher und fast unbegreiflicher Weise aus einer Schlussbemerkung einer von mir citirten Arbeit (diese Berichte XVII, 1417), dass ich eine mit zunehmender Zeretzung andauernd wachsende Dissociationsspannung für den Kupfervitriol angenommen hätte. Thatsächlich hatte ich nämlich gleich am Anfange derselben Arbeit hervorgehoben, dass von mir abweichend von Herrn Naumann constante und unter sich übereinstimmende Spannungen beobachtet wären. In der Schlussbemerkung war nur auf die beim Kupfervitriol besonders auffällige Erscheinung aufmerksam gemacht, dass selbst gepulverte Salze vielfach längere Zeit gebrauchen, bevor sie die normale Spannung annehmen, die sich später regelmässig zeigt und für welche in der Arbeit selbst 4 Beispiele angeführt waren. Hätte Herr Lescoeur ausserdem von meinen weiteren Mittheilungen über denselben Gegenstand in den Berichten der Berliner Akademie vom 16. April 1885 und in *Wiedemann's Annalen* 1885, XXVI Bd., S. 419 Kenntniss genommen, so würde er seine Resultate nicht als neu hingestellt, sondern sich überzeugt haben, dass die hauptsächlichsten derselben mit den von mir vorher publicirten genau übereinstimmen. Herr Lescoeur findet nämlich aus der Bestimmung der Dissociation nach der barometrischen Methode bei höheren Temperaturen die Spannungen constant für die drei Salze  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , während ich diese und ausserdem noch das früher von Graham dargestellte Salz  $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  unterschieden hatte. Kupfervitriol ist unter den zahlreichen von mir untersuchten Salzen das abnormste und das einzige, welches nach der Neubildung aus wasserfreiem Salz und Wasserdampf eine von der gewöhnlichen bedeutend abweichende Spannung zeigt. Für die letztere Modification habe ich die Zerlegung, wie ausdrücklich ausgesprochen ist (*W. A.* XXVI, S. 420), bis zur Verbindung  $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bisher nicht verfolgt, aber bei der ersten Modification fand ich nach einer gegen 5 Monate fortgesetzten Beobachtung an dieser Grenze ein Herabgehen in der Spannung auf  $\frac{1}{6}$  der früheren von der Verbindung  $\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ein weiterer Versuch wies in einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche neben Kupfervitriol überschüssiges entwässertes Kali enthielt, nach einem Zeitraume von 10 Monaten einen Rückstand

von  $\frac{12}{3}$  Molekülen Wasser in dem Sulfate auf, und deshalb hielt ich mich zur Aufstellung der Formel



berechtigt. Nach den von Herrn Lescoeur selbst angegebenen Zahlen spricht sein erster bei  $45^\circ$  angestellter Versuch ebenfalls für die Unterscheidung des dritten und zweiten Wassermoleküls, während das bei dem zweiten allerdings nicht der Fall ist. Da nun nach den eigenen Angaben des Verfassers die Grenze der Versuchsfehler für seine Bestimmungen eine ziemlich weite ist, so kann ich in den angeführten Zahlen selbst in diesem Punkte eine unbedingte Abweichung nicht erkennen und muss mit der früheren Reserve auch jetzt noch an der Verbindung  $\text{Cu SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  festhalten. Dass die Fehlergrenze der barometrischen Methode im Vergleiche zu der von mir angewandten eine weitere ist, giebt sich in den mitgetheilten Versuchen von neuem deutlich zu erkennen. Ich selbst fand für gewöhnliche Temperatur bei dem Salze  $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  bis  $\text{Cu SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$  constante Werthe für die relative Spannung, welche bei der einen Modification des Salzes zwischen 0,05 und 0,04, bei der anderen zwischen 0,09 und 0,08 schwankte. Die barometrische Bestimmung ergab dagegen für die Temperatur von  $45^\circ$  Spannungswerthe von 30 bis 58 mm und für  $78^\circ$  von 233 bis 304 mm, so dass die Abweichungen nach der barometrischen Messung grösser ausfallen.

Den Grund dafür finde ich in der langsamen Aufnahme von überschüssigem Wasserdampf durch das theilweise entwässerte Salz, wie ich es in der zuerst erwähnten Arbeit ausgeführt habe. In höherer Temperatur ist dieser Fehler vielleicht geringer und daher stimmen die neuen Beobachtungen für  $78^\circ$  viel besser mit denen von Herrn Naumann<sup>1)</sup> überein, als für  $9^\circ$  bis  $16^\circ$ . So ist für  $15^\circ$  die Spannung der Verbindung  $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  zu 4 mm angegeben, während Herr Naumann bis 11 mm beobachtete, aber auch wiederholt nur 1 mm, einen Werth, welcher dem aus meinen Bestimmungen sich ergebenden von 1,1 mm völlig gleichkommt.

Dass Herr Lescoeur durch seine Versuche bei höherer Temperatur dieselbe Verschiedenheit im Verhalten des gebundenen Wassers mit voller Deutlichkeit erkennen konnte, welche ich nach einer anderen

<sup>1)</sup> Anm. In 4 verschiedenen Versuchsreihen schwankten diese Beobachtungen für Temperaturen in der Nähe von  $78^\circ$  im Ganzen von 184 bis 281 mm, in einer Reihe allein, bei der Verwendung von gepulvertem Kupfervitriol, von 219 bis 240 mm.

Versuchsweise bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet hatte, war mir an sich von grossem Interesse, weil dadurch die von mir ausgesprochenen Folgerungen über die Constitution des Kupfervitriols eine wichtige Bestätigung erfahren.

**600. Ad. Claus: Ueber die Einwirkung concentrirter, resp. rauchender Schwefelsäure auf aromatische Ketone.**

(Eingegangen am 8. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem letzten Heft Dieser Berichte S. 2623 unter dem gleichen Titel veröffentlichte Mittheilung Krekeler's veranlasst mich, zu bemerken, dass wir ganz ähnliche Beobachtungen, wie sie über die bald zersetzende, bald sulfonirende Einwirkung der Schwefelsäure von Krekeler für die gemischten fett-aromatischen und die fetten Thiänyl-Ketone mitgetheilt sind, schon vor längerer Zeit für die wirklichen aromatischen Ketone gemacht haben. — Es war bei Gelegenheit unserer Untersuchungen »Ueber die Gewinnung von alkylirten Anthracenen aus alkylirten Diphenylketonen<sup>1)</sup>«, dass ich Hrn. Markstahler veranlasste, Mesitylphenylketon mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um so event. eine Wasserabspaltung zu erzielen. — Der Versuch ergab — wie schon l. c. hervorgehoben — das gewünschte Resultat nicht; vielmehr wurde in beträchtlicher Menge Benzoësäure erhalten, und Mesitylsulfonsäure<sup>2)</sup>, die durch ihr charakteristisches Baryumsalz definirt wurde. Dieses Barytsalz krystallisirt mit 9 Molekülen Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{10}SO_3)_2 Ba + 9H_2O$ :
H <sub>2</sub> O	22.88	23.24 pCt.
	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{11}SO_3)_2 Ba$ :
Ba	25.02	25.60 pCt.

Es war demnach eine Spaltung unter der Einwirkung der Schwefelsäure erfolgt, derart, dass der einfache Benzolrest mit der Carbonylgruppe des Ketons unter Bildung von Benzoësäure in Bindung geblieben, der alkylirte Benzolrest dagegen mit der Sulfongruppe zusammengetreten war. — In der Voraussicht, dass bei dieser Reaction

<sup>1)</sup> Claus und Elbs: Diese Berichte XVIII, 1799.

<sup>2)</sup> Die nähere Beschreibung befindet sich in der, im März dieses Jahres erschienenen Inaug.-Dissertation des Hrn. Markstahler: Karlsruhe, Braunsche Hofbuchdruckerei. —