ANNALEN DER PHYSIK.

JAHRGANG 1824, FIFTFES STÜCK.

I.

*Ueber die Verbindung der Essigsäure mit dem
Kupferoxyde;*

VON

J. J. BERZELIUS *).

Die Lehre von den basischen Salzen und den Verhältnissen, nach welchen sich in diesen die Säure mit der Basis vereinigt, ist für eine vollständige und genaue Kenntniß der Gesetze der chemischen Proportionen von der höchsten Wichtigkeit. In einer früheren Abhandlung habe ich das Verhältniß zu entwickeln gesucht, nach welchem die Menge der Basis in den basischen Salzen fortschreitet, und zugleich dargelegt, daß sich wenigstens in allen den Fällen, die innerhalb meiner Untersuchung lagen, die Multipla der Basis nach der Anzahl der Sauerstoff-Atome der Säure richten, so daß die Verbindung z. B. bei den-

*) Aus den Abhandl. d. K. Akad. der Wiss. zu Stockholm 1823,
von F. Wöhler, Dr. M.

jenigen Salzen, deren Säure 3 Atome Sauerstoff enthält, d. h. wo in den Neutralsalzen der Sauerstoff der Säure 3 mal so viel beträgt, als der der Basis, nach ganz anderen Multiplen geschieht als bei denen, wo die Säure 2 oder 4 Atome Sauerstoff in sich schließt. Bei den ersteren wird die Basis gewöhnlich ein Multiplum mit $1\frac{1}{2}$, 3 oder 6, bei den letzteren dagegen mit 2 oder 4. Daher kommt es auch, daß in den Salzen der Sauerstoff des einen Oxydes (d. h. der Säure oder Basis) das Multiplum einer ganzen Zahl vom Sauerstoff des andern ist. Spätere Versuche bewiesen aber, daß einige der Säuren, von denen die vollkommenen 5 und die sogenannten unvollkommenen 3 Atome Sauerstoff enthalten, sich nicht in einem solchen Verhältnisse mit den Basen vereinigen, daß ihr Sauerstoffgehalt ein ganzes Vielfache vom Sauerstoffgehalt der Basen ist, sondern daß hier der Sauerstoff der Base 1, 2, 4 u. 6 Fünftel vom Sauerstoff der vollkommenen und 1, 2 u. 4 Drittel vom Sauerstoff der unvollkommenen Säure beträgt. Mehrere Umstände lassen vermuthen, daß in allen diesen sauren Körpern 2 Atome Radikal mit 3 Atomen Sauerstoff zur sogenannten unvollkommenen und mit 5 Atomen Sauerstoff zur vollkommenen Säure verbunden sind. Nimmt man nun an, daß bei der mechanischen Aneinanderlegung der einfachen Atome, einer der Atome des Radikals, um einen zusammengesetzten Atom zu bilden, dieselbe Lage einnimmt, welche ein Atom Sauerstoff würde eingenommen haben, falls die Säure aus einem Atome Sauerstoff mehr und einem Atome Radikal weniger bestünde, so kann man sich eine Vorstellung machen, warum die unvollkommenen Säuren in ihren Verbin-

dungen mit Basen dieselben Multipla aufnehmen, als wenn sie 4 Atome, und die vollkommenen, als wenn sie 6 Atome Sauerstoff enthielten, so daß in den überbasischen Salzen der Sauerstoffgehalt der Base $1\frac{1}{2}$ mal so groß als der der unvollkommenen, und $1\frac{3}{4}$ mal so groß als der der vollkommenen Säure ist. Beispiele hiezu geben das überbasische salpetrigsaure und salpetersaure Bleioxyd. Wenn es bewiesen wäre, daß in den mit diesen Säuren erhaltenen Salzen der Sauerstoff der Base z. B. den 4ten oder 6ten Theil des Sauerstoffes der Säure betrüge, so ist klar, daß dies für sie eine ähnliche Ausnahme seyn würde, als wenn in den übrigen Salzen dieser Säuren der Sauerstoff des einen Bestandtheiles kein Multiplum einer ganzen Zahl von Sauerstoff des andern ausmachte.

Man kann nun fragen: findet eine solche Ausnahme Statt? Die so eben angeführten Regeln sind rein empirisch und sagen nur, daß das bisher Untersuchte sich so verhalte, aber wir kennen keinen Umstand, der dieses Verhältniß zur absoluten Nothwendigkeit machte. Findet man also eine Abweichung von den allgemein vorkommenden Verhältnissen, so verdient diese mit der größten Aufmerksamkeit und Genauigkeit untersucht zu werden, bevor man sie als Ausnahme betrachten darf. Eine solche nähere Untersuchung einer ähnlichen Ausnahme hat zu der gegenwärtigen Arbeit Veranlassung gegeben.

Rich. Phillips *) hat dasjenige basische essigsaure Kupfersalz untersucht, welches im Handel unter den Namen *Grünspan* vorkommt, und gefunden,

*) Annals of Phil. New Series T. IV. p. 161.

dafs bei diesem der Sauerstoff der Essigsäure $1\frac{1}{2}$ mal soviel betrage, als der des Kupferoxydes. Da dieß Verhältniß dem oben genannten empirischen Gesetze für die mit Säuren verbundenen Körper widersprach, so unterwarf ich die Verbindungen der Essigsäure mit dieser Base einer näheren Untersuchung, und ich glaube, dafs das Resultat, zu welchem diese führte, nicht ohne Interesse seyn wird.

Bevor ich jedoch meine eignen Versuche anführe, will ich in der Kürze das erwähnen, was vor mir über diese Verbindungen bekannt war.

Chaptal bemühte sich den Unterschied aufzufinden, welchen der Grünspan aus der Gegend von Montpellier mit dem zeigt, der nach einem anderen Verfahren in Grenoble bereitet wird und in Farbe von dem ersteren abweicht. Er zerlegte beide durch trockne Destillation und fand, dafs eine Art mehr Kupfer als die andere enthalte, aber für das Verhältniß der Bestandtheile des Grünspans blieb sein Versuch ohne Resultat.

Proust nahm eine gründlichere Untersuchung vor. Er fand, dafs in dem mit Essigsäure gesättigten Salze das Kupferoxyd 39 pr. C. betrage, aber die verhältnißmäfsige Menge der Säure und des Kry stallwassers konnte er nicht bestimmen. Den im Handel vorkommenden Grünspan sah er anfangs für ein Gemenge zweier verschiedener Salze an, von denen das eine in Wasser auflöslich, das andere aber unlöslich sey; er fand, dafs das erstere 0,56 und das letztere 0,44 vom Gewicht des Grünspans betrage, auch dafs das unlösliche Salz aus 65 pr. C. Oxyd und aus 37 pr. C.

FÜR DEN MONAT OCTOBER 1824; GEFÜHRT VOM OBSERVATOR DR. WINCKLER.

[illegible]

BEMERKUNGEN

über die Witterung.

Vom 1 bis 8 October. Am 1. früh rings Cirr. Str. in O hoch, oben heiter, Mittags zieht sich von S nach N übers Zenith ein breiter Cirrusbaum, Nachmittags Cirr. Str. oben ziehend und später wolk. bed. Am 2. meist gleichf. selten wolkig bed., Mittags oben rundl. gefondert, von 6 bis in die Nacht Reg. Am 3. Nachts noch Reg. Mittags wird die Decke wolkig, zieht sich Nachmittags aus W weg und Spt-Abds bed. verwaschene Cirr. Str. meist. Heute ist die Sonne in ihrer mittl. Entfernung von der Erde. Am 4. gleiche Decke ist nur Abds oben rundl. gefondert. Es stand heute der Mond in seiner Erdferne. Am 5. früh verhüllt Nebel und Duft Alles; Mittags in O kl. Cirr. Str. auf heit. Grde, W bed., Nachmittags wechseln Cirr. Str. und Cirrus auf heit. Grde, Abds letztere oben erstere unten, Spt-Abds mehr gleichf. als wolk. bed. Am 6. Es wechseln Cirr. Str., die oft verwaschen sind, mit heit. Stellen, Abds bildet sich gleiche dünne Decke und später ist es oben heiter, rings unten ein hoher Damm. Am 7. Cirr. Str. bed. meist, Abds wolk. später gleiche Decke, Mittags oben Cirr. Cum. Am 8. früh gleiche Decke, diese löset sich durch Cirr. Str. auf; Tags rings Cum., oben auf heit. Grunde Cirr. Str. Abds und später oben heiter, rings unten einige Cirr. Str. Um 4 U. 44' heute Morgen, stand der Mond im vollen Lichte.

Vom 9 bis 15. Am 9. Cirr. Str. die Morg. meist bed., stehen Tags über oben, unten rings, theils hohe, Cum.; Abds in W ein Damm, drüber heiter, O Cirr. Str. Schleier; Spt-Abds gleiche Decke und von 9½ U. ab heftig Reg. Am 10. viel Cirr. Str. früh, bilden Mittags gleiche Decke die fortbesteht. Seit 9 U. Abds bis in die Nacht, Reg. Am 11. gleiche Decke, weicht Spät-Abds aus W zurück, in O aber bleibt es düster. Fast den ganzen Tag Reg., Abds fein. Am 12. Morg. rings hoher Damm, oben Gruppen klein gefond. Cirr. Str., diese breiten sich aus und bilden nach Mittag wolkige Decke; Abds ist diese in W gebrochen, es fällt starker Nebel und später herrscht gleiche Decke. Am 13. früh rings Cirr. Str., O von Cirrus bed., W heit; Tags wolk. Decke, einz. Regtrpf.; Abds wie früh, später fast gleichf. bed. Am 14. Vormittags rings ein Damm, oben einige Cirr. Str. auf heit. Grde; Mittags wolkig bed., Nachmittags wie früh, Abds heiter; Spt-Abds wolkig bed. Am 15. früh gleiche, Spt-Abds wolk. Decke; Tags rings Cum. und oben mehr und minder viel Cirr. Str. auf heit. Grde. Um 5 U. 19' Abds hat das letzte Mondviertel Statt.

Vom 16 bis 22. Am 16. wolk. Decke verläßt Nachmittags O u. SW, in O Cum.; Abds ist der Horiz. meist offen, nach 6 wenig Reg.; Spt-Abds heit. Am 17. Morg. oben wolkig bed., in N dünne Cirr. Str. Streifen, in S überm Horiz. offen; Tags rings Cum., oben, theils verwaschene, Cirr. Str.; Abds W heiter, sonst rings ein Damm und oben Cirr. Str. auf heit. Grde; Spt-Abds heit., nach 2 etws Graupeln. Am 18.

Cirr. Str., früh streifig, Tags klein gefond. auf heit. Grde, Mittags rings Cum., Abds nur in NO einige Cirr. Str., sonst, Spt-Abds ganz, heiter. Der Mond war heute in seiner Erdnähe. Am 19. früh düstere Cirr. Str. Massen, die nur oben einige heitere Stellen lassen; Mittags wolk. bed., Nachmittags wieder Cirr. Str.; Abds heiter, Horiz. stark bedünstet und später dünne gleiche Decke. Am 20. Morg. oben Schleier, rings Cirr. Str., Tags wolkig, Spt-Abds gleichf. bed. Am 21. wolk. Decke löset sich Nachmittags auf und von Abds ab, ist es heit. Am 22. früh oben Cirr. Str. Schleier, unten stark Nebel, Tags oben heiter, Horiz. belegt; Abds W durch Cirr. Str. bed., sonst, Spt-Abds ganz, heiter. Heute, 9 U. 5' Morg. trat der Neu-Mond ein.

Vom 23 bis 29. Am 23. wolkig und gleichf. Decke wechseln; um 11 früh und von 9½ bis in die Nacht, Reg. Am 24. gleiche Decke, Abds löset sie sich schnell durch Cirr. Str. auf und von 8 ab ist der Himmel heiter. Am 25. Morg. Cirr. Str. oben getrennt, unten dicht; Mittags sind diese sehr verwaschen, Nachmittags klein gefondert, Abds weis und in großen Massen, der Horiz. heiter und Spt-Abds herrscht weißer Schleier. Am 26. wolk. Decke ist früh selten geöffnet; Tags dünn und gleichf., Nachmittags auf der Decke nach SW u. NW Cum. W Horiz. dagegen offen; Abds unten Cirr. Str., oben heiter und später gleiche Decke. Am 27. der gestrige heftige Wind wurde Nachts zum Sturm. Große Cirr. Str. Massen bilden Tags wolkige und gleiche Decke, sind Abds wieder hergestellt und Spt-Abds ist es heiter. Am 28. früh ist N bed. und S unten heiter, oben Cirr. Str. auf heit. Grde, Tags wolk. und von Abds ab gleiche Decke. Am 29. wolk. Decke ist Nachmittags gleich und locker Cirr. Str. ziehen drüber hin; Spät-Abds einz. Regtrpf. Um 6 U. 55' heute Abends, das erste Mond-Viertel.

Vom 30 u. 31. Am 30. seit Nachts bis 9 Morg. Regen; gleiche Decke ist Mittags wolkig; Nachmittags meist wolkig bed., in O u. N unten Cirr. Str. u. Cum. und drüber offene Stellen; Abds gleiche Decke, einz. Regtrpf., später weißer Cirr. Str. Schleier, hie und da matt ein Stern. Am 31. früh viel Cirr. Str.; Mittags rings hohe Cum., oben sehr heiter, selten kl. Cirr. Str., Nachmittags rings Cum. und O düstere Cirr. Str., Abds wolk., später gleiche Decke und einz. Regtrpf.

Charakteristik des Monats: trübe, feucht, einige kalte Nächte ausgenommen, warm, Süd-West-Wind, bisweilen heftig, ist herrschend, doch brachte gelinder 550 einen tiefen Barometerfall.

Säure und Wasser bestehe. Späterhin änderte er jedoch seine Meinung über die Natur dieses Salzes, theils aus dem Grunde, weil es vom Wasser zersetzt wird, theils auch weil es mit Wasser gemengt in das man Kohlenensäure leitet, zu neutralem essigsaurem und kohlensaurem Kupferoxyd zerfällt, theils endlich weil es beim Kochen mit Wasser schwarzes Kupferoxyd absetzt. Der letzte Umstand veranlaßte ihn, den Grünspan für eine Verbindung von neutralem kohlen-saurem Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Hydrat anzusehen, die beim Kochen zersetzt werde. Er fand darin 47 Theile neutrales Salz, 23 Thl. Kupferoxyd und 30 Th. Wasser, Quantitäten, die nahe mit den Resultaten späterer Analysen übereinstimmen.

Thomson berechnete, auf Proust's Versuche gestützt, die Zusammensetzung des neutralen essigsauren Kupferoxydes zu: Kupferoxyd 39,41, Essigsäure 25,12 und Wasser 35,47, und bemerkt in seinem Handbuche, daß er dieses Mischungsverhältniß als das wahre des Salzes ansehe.

Endlich hat R. Phillips diese Verbindung abermals einer näheren Untersuchung unterworfen und für die Zusammensetzung des neutralen Salzes gefunden: Kupferoxyd = 39,2; Essigsäure = 49,2 und Wasser = 11,6, wornach es also aus 1 Atom Kupferoxyd, 2 Atomen Essigsäure und 3 Atomen Wasser besteht *). Die Analyse gab ihm in verschiedenen Versuchen 38,9 bis 39,5 pr. C. Kupferoxyd. Um die Menge der Essigsäure zu bestimmen, zersetzte er das Salz mit Kalkhydrat, fällte die Auflösung mit kohlen-

*) a. a. O. Bd. I. p. 418.

saurem Gas, kochte sie darauf zur Verjagung des überschüssigen Gases und schlug nun den essigsauren Kalk durch kohlensaures Kali nieder, worauf er dann aus der Menge des kohlensauren Kalkes die der Essigsäure berechnete. Hierauf untersuchte er eine ungewöhnliche reine Art von Grünspan auf dieselbe Weise, und erhielt Kupferoxyd 43,25, Essigsäure 28,3 und Wasser 28,45, welches nach Atomen betragen würde: 1 Atom Säure, 1 Atom Kupferoxyd und 6 Atomen Wasser. Als Phillips Grünspan mit Wasser zersetzte, fand er, daß sich neutrales essigsaures Kupferoxyd darin auflöste (welches er Binacetate nennt) und daß ein grünes Salz ungelöst zurückblieb, welches seiner Angabe nach aus 2 Atomen Kupferoxyd und 1 Atom Säure besteht, oder in wasserfreiem Zustande aus 0,7619 Kupferoxyd und 0,2381 Essigsäure, Was den schwarzen pulverförmigen Körper betrifft, so läßt er es unausgemacht, ob er Kupferoxyd sey oder ein noch mehr basisches Salz. In allen diesen Analysen von Phillips finden Abweichungen von der früher angeführten empirischen Regel Statt, da nach ihnen in dem neutralen Salze der Sauerstoff des Wassers $1\frac{1}{2}$ mal so viel betrüge, als der des Kupferoxydes; im Grünspan der Sauerstoff der Säure $1\frac{1}{2}$ mal so viel als der des Oxydes, und in dem basischen Salze, das durch Zersetzung des Grünspans mit Wasser entsteht, der Sauerstoff der Base $\frac{2}{3}$ mal so viel als der der Säure.

1. Neutrales essigsaures Kupferoxyd,

Ich habe angeführt, daß Phillips den Wassergehalt dieses Salzes zu 3 Atomen auf 1 Atom Kupfer-

oxyd angiebt; dieß rührt aber daher, daß er sich hinsichtlich des Atomengewichtes der Essigsäure verrechnet hat. Durch meine analytischen Versuche über diese Säure und einige ihrer Verbindungen mit Basen, betrachte ich es für ziemlich ausgemacht, daß sie 0,47 ihres Gewichtes an Sauerstoff enthält, und daß sie neutrale Salze mit einer Menge von Basis giebt, deren Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem der Säure ausmacht, d. i. $\frac{1}{3} = 15,666$. Phillips fand in dem neutralen Oxydsalze 39,5 pr. C. Kupferoxyd, die zur Sättigung 51,17 Thl. Essigsäure erfordern; die übrigen 9,35 Thl. wären alsdann Wasser, welches so nahe als man erwarten kann, mit dem Falle übereinstimmt, daß der Sauerstoffgehalt des Kupferoxydes dem des Kry stallwassers gleich sey, also das Salz nur 2 Atomen Wasser enthalte. Wäre dagegen der Sauerstoffgehalt des Wassers nach Phillips Berechnung $1\frac{1}{3}$ mal so groß, als der des Kupferoxydes, so würde das Salz eine sehr verschiedene Zusammensetzung bekommen, wie Folgendes zeigt:

	mit 2 At.		Sauerstoff-		mit 3 At.		Sauerstoff-
	Wasser ;		Multipla ;		Wasser ;		Multipla
Kupferoxyd	39,76 . . .	1 . . .			38,05 . . .	1	
Essigsäure	51,22 . . .	3 . . .			49,00 . . .	3.	
Wasser	9,02 . . .	1 . . .			12,95 . . .	$1\frac{1}{2}$	

Der Gehalt an Kupferoxyd bleibt offenbar immer derselbe, nach welcher Zusammensetzung auch das Salz berechnet wird. Um mich für den gegenwärtigen Fall nicht bloß auf meine älteren Versuche zu verlassen, nach denen die Zusammensetzung dieses Salzes in meinen chemischen Tabellen berechnet wurden und die in eine Zeit fielen, wo dieser Gegenstand noch nicht streitig war, so unternahm ich einen neuen

Versuch zur Bestimmung der Quantität des Kupferoxydes. Ich bediente mich hiezu der Krystalle eines Salzes, das seine Trockenheit nur durch langes Aufbewahren erhalten hatte. Hundert Theile dieses Salzes wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Auflösung abgeraucht und der Ueberschuß der Schwefelsäure über einer Spirituslampe verjagt; es blieb schwefelsaures Kupferoxyd in kleinen glänzenden Körnern zurück, die 79 Thle wogen und bei wiederholter Erhitzung bis zum schwachen Glühen nichts weiter an Gewicht verloren. 79 Thle schwefelsaures Kupferoxyd entsprechen 39,29 Thl. Kupferoxyd, und man sieht, daß das Resultat noch besser mit der Rechnung übereinstimmen würde, wenn man das in den KrySTALLen, oft in nicht unbedeutender Menge, enthaltene Decrepitationswasser abzieht. Die Zusammensetzung, die ich in den chemischen Tabellen als *Acetas cupricus c. aqua* aufführte, ist folglich richtig.

2. Basische essigsaure Salze, die erhalten werden wenn man den Grünspan mit Wasser behandelt.

Der Grünspan schwillt im Wasser auf, und zergeht zu einem Teig, der aus einer Menge kleiner Krystallschuppen besteht; diese Krystalle verstopfen bald die Poren des Filtrum, so daß es schwer hält den unauflöslichen Theil völlig abzufondern; die abfiltrirte Flüssigkeit ist im concentrirten Zustande tief dunkelblau. Man kann viel Wasser zu wiederholten Malen mit Grünspan in Berührung bringen, ohne daß er dabei die Intensität seiner Farbe verliert, ein Beweis, daß das Wasser einen schwerlöslichen Körper auszieht. Dieser Umstand, so wie die blaue Farbe der

Flüssigkeit zeigen schon, daß die Flüssigkeit nicht bloß neutrales Salz enthalte, wie es Phillips angiebt. Wird die blaue Flüssigkeit bis nahe zum Sieden erhitzt, so setzt sie eine leberbraune flockige Materie ab, wird grün und enthält alsdann neutrales Salz. Verdunstet man die blaue Flüssigkeit bei einer so gelinden Wärme, daß sie nicht braun wird, welches im verdünnten Zustande leicht geschieht, so setzt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit da, wo diese die Wände der Schale berührt, eine unregelmäßige blaue Salzmasse ab, die eine eigne pilzartige Vegetation bildet. Dasselbe Salz entsteht an dem Rande des Filtrums als ein blauer moosartiger Auswuchs. Endlich bleibt nach Verdunstung der Flüssigkeit diese blaue Salzmasse mit Krytallen vom neutralen Salze gemengt zurück. Bei fortgesetztem Ausfließen des unlöslichen Theils des Grünspans, läuft das Wasser endlich farblos durch. Auf dem Filter bleibt ein blaues Pulver zurück, das sich gewöhnlich in Berührung mit dem Papiere zu schwärzen anfängt.

Kaltes Wasser zersetzt also den Grünspan in 3 verschiedene Salze, nämlich in neutrales essigsaures Kupferoxyd, in ein auflöliches basisches und in ein unlöslich basisches Salz. Uebergießt man Grünspan mit warmem Wasser in geringer Menge, so wird die Masse nicht schwarz, die Auflösung ist dunkelblau und enthält sehr viel von dem auflölichen basischen Salze, das sich beim Erkalten als eine unregelmäßige blaue Masse ohne Spur von Krytallisation absetzt. Wird Grünspan mit einer größeren Menge Wassers gekocht, so wird es braun, je größer die Quantität des Wassers war, um so geringere Hitze ist dazu erforder-

lich, so daß es mit sehr vielem Wasser schon bei $+40^{\circ}$ eintritt. Es setzt sich dabei ein braunes überhäufliches Salz ab und die Flüssigkeit enthält, wenn sie sehr verdünnt ist, freie Essigsäure und das neutrale Salz.

A. Das in Wasser auflösliche basische Salz

wird folgendermaßen erhalten:

a) Eine Auflösung des Grünspans in reinem Wasser wird bei sehr gelinder Wärme verdampft, bis sich das Meiste von dem unauflöslichen Salze abgesetzt hat, und nun die mit dem abgeschiedenen Salze vermengte Flüssigkeit so weit erhitzt, daß sich sowohl das neutrale als auch das basische Salz wieder auflöst. Hierauf wird Alkohol hinzugegeben, worauf die Flüssigkeit nach einer Weile gelatinirt, indem sie kleine Krystalle absetzt; diese bringt man auf ein Filter von Cambric und wäscht sie mit Spiritus aus; im trocknen Zustande haben die Krystalle eine bläuliche Farbe.

b) Eine Auflösung von neutralem essigsauren Kupferoxyde in kochendem Wasser wird so lange mit kauftischem Ammoniak versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat, darauf filtrirt und zum Abkühlen hingestellt. Hierbei setzt sich das Salz als unkrySTALLisirte Masse ab. Aus der erkalteten Flüssigkeit fällt Weingeist noch viel von demselben, in Gestalt kleiner unregelmäßiger Krystallschuppen. Das erhaltene Salz wird mit Alkohol gewaschen um es von anhängendem neutralen Salze zu befreien. Mit kauftischem Kali entwickelt es keine Spur von Ammoniak. Wenn bei der Darstellung dieses Salzes die Auflösung zu sehr verdünnt ist, so wird sie sowohl

beim Abdampfen als auch beim Vermischen mit Alkohol zersetzt und zwar zu neutralem Salze, welches aufgelöst bleibt, und zu unauflöslichem basischem Salze, welches niederfällt und alsdann nicht von dem durch Alkohol gefällten auflöslichen unterschieden werden kann.

Als das auf eine dieser Arten bereitete Salz zu Pulver zerrieben, einige Stundenlang einer Wärme von $+60^{\circ}$ ausgesetzt wurde, verlor es in verschiedenen Versuchen 9,5, 10 bis 10,3 pr. C. an Gewicht, und seine Farbe ging dabei etwas ins Grüne über. Das getrocknete Salz ward mit Barythydrat und Wasser gemengt, eine Weile damit gekocht, darauf filtrirt und das Kupferoxyd gewaschen. Die abgelaufene Flüssigkeit, die Baryt in Ueberschuß enthielt, wurde durch einen Strom von kohlensaurem Gas gefällt und die Flüssigkeit alsdann zur Trockne verdampft. Durch Auflösen des essigsauren Barytes in Wasser wurde der kohlensaure Baryt abgeschieden. Ersterer gab mit Schwefelsäure 0,84 vom Gewichte des Salzes an schwefelsaurem Baryt, entsprechend 0,368 Essigsäure. Das Kupferoxyd wurde vom Filter durch einen Ueberschuß von Salzsäure aufgelöst. In die filtrirte und zum Kochen erhitzte Auflösung ward zur Abscheidung des Kupfers ein Stück reines Eisenblech gesenkt. Das erhaltene metallische Kupfer ward wohl ausgewaschen, getrocknet und in einen kleinen dazu eingerichteten Apparat gebracht, worin es zuerst in einem Strom von atmosphärischer Luft und dann in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, ersteres um die vom Eisen zurückgelassene Kohle völlig zu verbrennen, letzteres um das oxydirte Kupfer zu

reduciren. Auf diese Art wurden 0,3435 vom Gewichte des Salzes an metallischem Kupfer erhalten, welches 0,4319 Kupferoxyd entspricht. In anderen Versuchen wurden 0,866 bis 0,868 vom Gewichte des Salzes an schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten, und dies giebt ein gleiches Resultat. Das Gewicht des Kupferoxydes und der Essigsäure betragen zusammen 0,7999 vom Gewichte des Salzes; 0,10 hatte dieses bei $+ 60^{\circ}$ verloren, folglich waren noch 0,1001 Wasser im Salze zurückgeblieben, und daraus sieht man, daß dasselbe in der Wärme die Hälfte seines Krystallwassers verliert. 43,19 Th. Kupferoxyd enthalten 8,71 Th. Sauerstoff, und 36,8 Th. Essigsäure von demselben 17,3, d. h. noch einmal soviel als das Kupferoxyd, denn $8,71 \times 2 = 17,42$. Der Sauerstoff des Wassers beider Portionen beträgt zusammen $= 17,78$, also die Hälfte davon $= 8,89$, etwas mehr als der Sauerstoff-Gehalt des Oxydes, welcher geringe Ueberschuß gewiß von hygroscopischem Wasser herrührt. Das in der Hitze getrocknete Salz besteht folglich aus 3 At. Kupferoxyd, 4 At. Essigsäure, und 6 At. Wasser. Der ganze Wasser-Gehalt desselben beträgt 12 Atome, und seine Bestandtheile sind demnach:

	gefunden	berechnet	Atome	Sauerstoff-Multipla
Kupferoxyd	43,19 . .	43,24 . .	3 . . .	1
Essigsäure	36,80 . .	37,14 . .	4 . . .	2
Wasser	20,01 . .	19,62 . .	12 . . .	2

B. Das in Wasser unlösliche basische Salz.

Es wird aus dem Grünspan auf die Art erhalten, daß man ihn in Wasser aufschwellen läßt, und alsdann durch grobe Leinwand filtrirt, welche die klei-

nen Kryſtalle hindurohläſt, die fremden Unreinigkeiten aber zurückbehält. Die Flüssigkeit wird hierauf durch Cambrik filtrirt und ſo von den Kryſtallſchuppen abgeſchieden. Letztere werden wohl ausgepreſſt, zuerſt einige Mal mit Waſſer und dann auf Papier mit VVeingeiſt ausgewaſchen. Auf dieſe Art erhält man eine Maſſe, die aus kleinen hellblauen glänzenden Schuppen beſteht, und deren Farbe blauer und reiner iſt als die des vorhergehenden auflöſlichen Salzes. Bei $+ 100^{\circ}$ getrocknet, verlieren ſie nur eine geringe Quantität hygroskopischen Waſſers, und verändern ihr Ausſehen nicht. In Waſſer ſchwellen ſie wieder zu einer kleiſterartigen Maſſe auf, ähnlich wie der Grünſpan.

In einem gewägten Porzellantiegel verbrannt, hinterließ dieſes Salz 0,6425 ſeines Gewichtes an Kupferoxyd. Dieſe Verbrennung kann man nur mit harten Maſſen dieſes baſiſchen Salzes vornehmen, und man muß dabei den Tiegel ſo lange bedeckt erhalten, biſ die Säure verjagt iſt, weil die Maſſe ſonſt mit kleinen Detonationen verbrennt, und Kupferoxyd mechaniſch vom Gaſe fortgeriſſen wird. In einem andern Verſuche, wo das Salz mit Schwefelſäure geſättigt, der Ueberſchuß verdampft, und die Maſſe gelinde ge-
glüht wurde, ergaben ſich 1,294 Theile vom Gewichte des Salzes an ſchwefelſaurem Kupferoxyd. Dieſem entſprechen 0,6436 Kupferoxyd. Eine andere Portion deſſelben Salzes durch Baryt-Hydrat auf die nämliche Art wie das vorhergehende Salz zerſetzt, lieferte 0,63 vom Gewicht des Salzes an ſchwefelſaurem Baryt, entſprechend 0,276 Eſſigſäure; für Waſſer bleibt dann 0,0804. Der Sauerſtoff des Kupferoxydes iſt 12,98,

der der Essigsäure 12,97, und der des Wassers 7,15; folglich enthalten Säure und Base gleiche Mengen Sauerstoff und das Wasser halb soviel als jede derselben. Das Mischungs-Verhältniß dieses Salzes ist also:

	gefunden	berechnet	Atome	Sauerstoff-Multipla
Kupferoxyd	64,36 . .	64,82 . . .	3 . . .	2
Essigsäure	27,60 . .	27,83 . . .	2 . . .	2
Wasser	8,04 . .	7,35 . . .	3 . . .	1

Enthielte das Salz 4 Atome Wasser, in welchem Falle man es als aus 1 Atom neutralem wasserfreien Salze mit 2 At. Kupferoxyd-Hydrat zusammengesetzt betrachten könnte, so würde das Kupferoxyd nur 65,27 pr. C. betragen; aber ich habe sowohl mit dem auf diese, als auch mit dem auf andere Weise bereiteten Salze bei der Analyse stets mehr als 64 pr. C. Kupferoxyd erhalten. Ich führe dies deshalb an, weil ich anfangs glaubte, daß die Verschiedenheiten der Farbe, welche dieses Salz zeigt, von einer Verschiedenheit seiner chemischen Beschaffenheit herrühre, nach welcher die blaue Art eine solche Verbindung mit Kupfer-Hydrat darstellte, dagegen die grüne Varietät das gewöhnliche basische Salz sey. Aber die Versuche schienen diese Vermuthung nicht zu bekräftigen. —

Wird eine kochende Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd mit kautischem Ammoniak vermischt, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, und die Auflösung alsdann eine Zeitlang in einer Temperatur von $+60^{\circ}$ erhalten, so setzt sich ein blaues krySTALLINISCHES Salz ab, welches von gleicher Zusammensetzung wie das vorhergehende ist. Läßt man darauf

die Flüssigkeit erkalten, so krySTALLISIRT neutrales Salz heraus und es setzt sich das auflöSLICHE basische als eine zusammenhängende schwammige nicht krySTALLINISCHE Masse ab.

Wenn eine Auflösung des neutralen Salzes in der Kälte durch Ammoniak mit der Vorsicht gefällt wird, daß sich nicht alle Essigsäure mit Ammoniak vereinigt, so erhält man eine grüne Gallerte, die bei dem Auswaschen hellblau wird, aber nicht im Mindesten krySTALLINISCH ist. Sie muß zuletzt mit Weingeist ausgewaschen werden, damit sie sich nicht schwärzt. Sie schwillt nicht mehr im Wasser auf, was den kleinen KrySTALL-Schuppen eigenthümlich zu seyn scheint. Die Analyse bewies, daß es dieselbe Verbindung wie die zuletzt analysirte war.

Dieses basische Salz habe ich auch auf andere Arten erhalten; als ich z. B. eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Hydrat macerirte, verwandelte sich dieses nach einigen Stunden in eine hellgrüne, schwere, pulverförmige Masse, die aus der Flüssigkeit genommen und ausgewaschen eine grüne Farbe befaß. Wenn einer concentrirten kochenden Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd kaustisches Ammoniak mit der Vorsicht hinzugesetzt wird, daß kein Ueberschuß von Alkali entsteht, so erhält man einen schweren, körnigen Niederschlag von schmutziger graugrüner Farbe, der sich leicht auswaschen läßt. Unter dem Vergrößerungsglas erscheint dieses Pulver als durchsichtige cubische an den Ecken abgerundete KrySTALLe. Beim Erhitzen decrepitiren die Körner. — Alle diese verschiedenen Varietäten mit Schwefelsäure behandelt, liefern von

100 Th. des getrockneten Salzes, 129,4 Th. an schwefelsaurem Kupferoxyd, und sind folglich alle ein und dasselbe basische essigsaure Salz.

Es ist dies daher diejenige Verbindung, die sich von allen andern basischen Salzen aus Essigsäure und Kupferoxyd am leichtesten bildet, und die größte Beständigkeit besitzt. Die Essigsäure ist in derselben mit 5 mal soviel Basis als in dem neutralen Salze verbunden. Da bei diesem Salze der Sauerstoff des KrySTALLwassers nur die Hälfte von dem des Kupferoxydes ausmacht, so versuchte ich ein solches dadurch hervorzubringen, daß ich basisch schwefelsaures Kupferoxyd mit essigsaurem Natron digerirte; aber es wurde keine bemerkbare Zersetzung hervorgebracht.

Durch die Analyse dieser drei Salze haben wir nun gefunden, daß die Verbindung der Essigsäure mit Kupferoxyd nach den für die Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff gewöhnlichen Multiplen der Base mit 1, 1,5, 3 vor sich gehen; was kann nun der Grünspan seyn?

3. G r ü n s p a n.

Der Grünspan kommt im Handel von verschiedenem Aeufseren vor; er ist bisweilen grün, bisweilen blaugrün und oft schön hellblau. Er ist in Essigsäure auflöslich ohne etwas anderes als mechanisch eingemengte Unreinigkeiten zurückzulassen; oft hinterläßt er Kupferoxydul und bisweilen in bedeutender Menge. — Im Allgemeinen kann man zwei Hauptvarietäten unterscheiden, deren Farbe sich am Besten im gepulverten Zustande beurtheilen läßt. Welche Verschiedenheiten in der Bereitungsart die-

len Unterschied hervorbringen, habe ich nicht erfahren können; denn das Material zu meiner Untersuchung erhielt ich von Handlungshäusern, die den Ort der Fabrikation nicht anzugeben wußten. Ich wählte daher zu diesen Untersuchungen die grünste und die am reinsten blaue Art, welche ich erhalten konnte.

1. *Die grüne Art* Das an der Luft getrocknete Pulver hinterließ beim Verbrennen 44 bis 44,6 pr. C. Kupferoxyd. Nach dem Trocknen bei $+60^{\circ}$ blieben 49 bis 50 pr. C. zurück. — Mit Barythydrat analysirt gab das getrocknete Pulver 0,8333 schwefelsauren Baryt, und durch die Auscheidung des Kupfers auf die oben beschriebene Weise 0,4986 Kupferoxyd. Der bei $+60^{\circ}$ getrocknete Grünspan besteht also aus:

Kupferoxyd	49,86	enthält Sauerstoff	10,07
Essigsäure	36,66	- - -	17,23
Wasser	13,48	- - -	11,88

Dem hier angeführten Wasser-Gehalt sind, außer dem Verlust, auch die Unreinigkeiten hinzugerechnet, welche zu fein zertheilt waren, als daß sie hätten abgeschieden werden können. — Das Resultat zeigt deutlich, daß die Masse ein mechanisches Gemenge war, in welchem das in Wasser auflösliche basische Salz einen Hauptbestandtheil ausmachte. Da dieses Salz durch das Trocknen bei $+60^{\circ}$ die Hälfte seines Wasser-Gehaltes verliert, so findet man darin eine neue Bekräftigung für die Gegenwart des in Wasser auflöslichen basischen Salzes, daß diese Art Grünspan beim Trocknen bei $+60^{\circ}$ ungefähr $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes verliert.

2. *Die blaue Art.* Ich bekam davon eine ausgezeichnet reine Probe, die sich unter dem Vergrößerungsglase nur als aus kleinen glänzenden blauen Krystallschuppen bestehend zeigte, die auf einander saßen. Sie gab ein Pulver von sehr schöner und rein blauer Farbe, ähnlich der, welche von dem gepulverten blauen kohlenfauren Kupfer erhalten wird. Durch Baryt-Hydrat und durch Ausfällung des Kupfers in metallischer Form analysirt, so wie es zuvor angeführt ist, wurden von 100 Th an der Luft bei $+ 20^{\circ}$ getrockneten Grünspans erhalten:

Kupferoxyd	43,34	enthält Sauerstoff	8,74	Atome	1
Essigsäure	27,45	- - -	12,90	-	1
Wasser	29,21	- - -	25,97	-	6

Dieses Resultat stimmt also mit dem von Phillips gefundenen überein, und beweist, daß in dem blauen Grünspan der Sauerstoff der Essigsäure $1\frac{1}{2}$ mal, und der Sauerstoff des Wassers 3 mal soviel beträgt wie der der Base. Die Ausnahme von dem empirischen Gesetze findet folglich bei dieser Verbindung wirklich Statt. So lange sie aber allein dasteht, ist es nicht leicht zu entscheiden, ob das Salz wirklich eine von der Regel abweichende Zusammensetzung besitzt, oder ob seine Bestandtheile nur als auf eine mehr verwickelte Art zusammengetreten angesehen werden müssen und dennoch mit der Regel übereinstimmen.

Ohne ein entschiedenes Gewicht darauf legen zu wollen, werde ich hier anführen, auf welche Art ich versuchte diese Erscheinung zu erklären. Ich trocknete gepulverten blauen Grünspan bei $+ 100^{\circ}$ im Wasserbade, so lange er am Gewichte verlor, worauf

0,7655 zurückblieben. Das Pulver war zusammengefallen, sein Volumen sehr verringert, und seine Farbe schön grün geworden. Diese 76,55. pr. C. vom Gewichte des Salzes bestehen, nach dem was ich schon anführte, aus:

Kupferoxyd	43,34	enthält Sauerstoff	8,74
Essigsäure	27,45	- - -	12,90
Wasser	5,76	- - -	5,12

Der Sauerstoff des Wassers steht darin in einem bestimmten Verhältnisse zu den des Kupferoxydes; setzen wir aber voraus, der blaue Grünspan verwandle sich beim Entweichen des Wassers in neutrales Salz und in dasjenige basische, bei welchem die Säure von 5mal soviel Basis gesättigt ist als bei dem neutralen, beide mit dem gewöhnlichen Gehalte an Kry stallwasser versehen, so besteht das Gemenge aus einem Atome des einen und einem Atome des andern, nämlich aus:

d. h. das Kupferoxyd darin enthält 8 At. Sauerstoff, und das Wasser 5; aber nun ist $8 : 5 = 8,74 : 5,46$. Dafs der Wasser - Gehalt etwas zu geringe ausgefallen ist, kommt wahrscheinlich daher, dafs jeder Grünspan etwas von dem unauflöslichen basischen Salz enthält, und die Berechnung einen vollkommen reinen Grünspan voraussetzt. Es ist also ziemlich klar, dafs schon eine Temperatur von $+60^\circ$, ohne Mitwirkung des Wassers, den Grünspan in 1 Atom neutrales und 1 At. basisches Salz zersetzt. Wir haben ferner gesehen, dafs sowohl kaltes als warmes Wasser dieselbe

Veränderung hervorbringen, es beruht also diese Verbindung auf ganz schwacher Verwandtschaft ihrer Bestandtheile unter sich.

Mein erster Gedanke war, daß bei der Bereitung dieses Präparates der Zutritt des Sauerstoffs so beschränkt werde, daß er nur zur Bildung von essigsaurem Kupferoxydul ($\text{Cu } \overline{\text{A}}$) hinreiche und daß dieses alsdann, an der Luft oxydirt, ein Oxyd-Salz bilden würde. Bei diesem Vorgange, welcher dem ähnlich ist, den man in der Mineralogie Epigénie nennt, könnte das schon feste Oxydul-Salz oxydirt, und die Bestandtheile mechanisch in Proportionen zusammengelassen werden, wie es bei der freien Beweglichkeit jener nicht stattfinden kann. Ich habe gefunden, daß wenn Grünspan in Destillations-Gefäßen nach und nach erhitzt wird, man bei einer gewissen Periode einen weißen Sublimat erhält, der bisweilen die Kugel der Retorte mit einer leichten wolleartigen KrySTALLISATION ausfüllt. Dieses Sublimat ist wasserfreies essigsaures Kupferoxydul ($\text{Cu } \overline{\text{A}}$). Ich setzte es Versuchsweise der feuchten Luft aus, um dadurch Base und Säure auf die Art wie im Grünspan ($\text{Cu } \overline{\text{A}}$) vereinigt zu erhalten, aber es veränderte sich nicht. Durch Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich Kupferoxydul-Hydrat als ein gelbes Pulver ab, und neutrales Oxydsalz löst sich in dem Maafse auf, als das Oxydsalz an der Luft Sauerstoff anzieht. — Ich schichtete hierauf reine Kupferplatten, die mit einem Teige aus neutralem essigsaurem Kupferoxyde und Wasser belegt waren, auf einander und liefs sie so

zwei Monate lang in einer Luft stehen, die zuweilen gewechselt aber stets bis zum Maximum feucht gehalten wurde. Nach Verlauf dieser Zeit waren die Platten mit einer Kruste kleiner seidenartig glänzender blauer Kryalle von Grünspan bedeckt, die, abgenommen und an der Luft getrocknet, vollkommen dasselbe analytische Resultat wie der im Handel vorkommende Grünspan gaben. Es wird dadurch die Idee eine Epigenie völlig widerlegt, und es geht daraus hervor, daß das Kupfer in Verbindung mit Sauerstoff und Wasser sich mit dem neutralen Salze vereinige. — Dadurch wurde mir nun Proust's Idee wahrscheinlicher, den Grünspan als eine Verbindung des neutralen Salzes mit Kupferoxydhydrat und Kryallwasser zu betrachten. Ich suchte schon früher zu beweisen, daß das blaue kohlensaure Kupfer (Kupferlasur) aus 1 At. Kupferoxydhydrat und 2 At. neutralem kohlen-sauren Kupfer bestehe, und daß der künstliche kohlen-saure Zink und die Magnesia alba ähnliche Verbindungen von Hydrat mit Carbonat seyen *). Kürzlich fand ein englischer Naturforscher **) ein blaues kry-stallisirtes Mineral, das aus 1 Atom schwefelsaurem Bleioxyde und 1 At. Kupferoxydhydrat zusammengesetzt war. ($\text{Cu } Aq^2 + \text{Pb } S^2$). Wäre es wohl weniger möglich, daß sich Kupferoxydhydrat unter günstigen Umständen mit essigsaurem Kupferoxyde verbände? Man würde einwenden können, die Menge des Wassers sey größer als zur Bildung des

*) Afhandl. i Fysik etc. VI. 12 u. f.

**) Brooke, Annals of Philosophy, Aug. 1822. p. 118.

Hydrates nöthig ist; aber eben so verhält es sich auch mit den eben angeführten Zink - und Talkerde-Verbindungen, und es kann als keine Ungereimtheit betrachtet werden, wenn man den Ueberschuß für das Kry stallwasser der doppelten Verbindung ansieht. In diesem Falle wäre die Formel für den Grünspan nicht $\ddot{Cu} \overline{A} + 6 Aq$, sondern $\ddot{Cu} \overline{A}^2 + \ddot{Cu} Aq^{12} *$). Man würde noch hinzufügen können, daß wenn die Verbindung nach der ersten einfachen Formel zusammenge setzt sey, man keine so große Beweglichkeit ihrer Bestandtheile erwarten dürfe, zufolge welcher sie durch die geringste Kraft in andere Verhältnisse zusammen treten.

4. Das schwarze basische essigsaure Kupferoxyd.

Wenn eine verdünnte Auflösung des löslichen basischen Salzes erhitzt wird, so fällt eine flockige leberbraune Materie nieder, die auf das Filter gebracht nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz wird und stark abfärbt. Sie geht leicht durch das Filter und macht die Flüssigkeit trübe sobald sie anfängt ausgewaschen zu seyn. Man kann das Auswaschen so lange fortsetzen wie man will; die Flüssigkeit enthält dessen ungeachtet immer etwas von dem durchgegangenen Körper, und verdunstet man sie, so bleibt auf dem Glase eine dünne durchscheinende farblose Haut

*) Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, daß es Verbindungen mit noch mehr Kupferoxydhydrat gebe, denn ich fand auf dem von mir bereiteten Grünspan Flecken von einer tiefen und reinen dunkelblauen Farbe, die jedoch für eine Untersuchung in nicht hinreichender Menge vorhanden waren.

zurück, die einem Ueberzug von Firniß ähnlich ist. Diese rührt von der Auflösung des braunen Körpers in Wasser her.

Wird zur Bereitung dieses Körpers der Grünspan oder das unauflösliche basische Salz mit Wasser gekocht, so ist die durchlaufende Flüssigkeit leichter klar zu erhalten, aber der Niederschlag enthält alsdann beständig einen Antheil von dem unauflöslichen grünen Salze, der nicht zersetzt ward.

100 Th. dieses schwarzen basischen und bei $+ 65^{\circ}$ getrockneten Salzes durch Barythydrat und durch Ausfällung des Kupfers mit Eisen analysirt, lieferten 5,6 bis 5,7 Theile schwefelsauren Baryts und 91,6 bis 92,5 Kupferoxyd. In einem andern Versuche mit Schwefelsäure zersetzt, wurden 183,95 Th. schwefelsauren Kupferoxyds = 91,46 Kupferoxyd erhalten. Die Mittelzahl davon ist 92 pr. C. Kupferoxyd, dessen Sauerstoff = 18,55. 5,6 schwefelsaurer Baryt entsprechen 2,45 Essigsäure, deren Sauerstoff gleich 1,151 ist; aber $1,151 \times 16 = 18,416$. Für das Wasser bleibt 5,55, dessen Sauerstoff 4,934 ist, welche wieder ein wenig mehr ist als das 4 fache des Sauerstoffs der Essigsäure, oder etwas mehr als $\frac{1}{2}$ des im Kupferoxyde vorhandenen. Dieses Salz besteht daher aus

	gefunden	berechnet	Atome
Kupferoxyd	92,00 . .	92,30 . . .	24
Essigsäure	2,45 . .	2,44 . . .	1
Wasser	5,55 . .	5,26 . . .	12

Folgendes ist summarisch das Resultat der hier aufgeführten Untersuchungen:

1. die Essigsäure kann sich mit Kupferoxyd in folgenden Verhältnissen verbinden, als

1. Neutrales effigsaures Kupferoxyd	$= \ddot{\text{Cu}} \overline{\text{A}^2} + 2 \text{Aq}$
2. Blauer Grünspan	$= \ddot{\text{Cu}} \overline{\text{A}} + 6 \text{Aq}$
3. Auflöslliches basisches Salz	$= \ddot{\text{Cu}}^2 \overline{\text{A}^6} + 12 \text{Aq}$
4. Unauflöslliches basisches Salz	$= \ddot{\text{Cu}}^2 \overline{\text{A}^3} + 3 \text{Aq}$
5. Schwarzes oder braunes basisches Salz	$= \ddot{\text{Cu}}^{2+} \overline{\text{A}} + 12 \text{Aq}$

Wird die Quantität der Base in dem neutralen Salze als Einheit angenommen, so multiplicirt sich die Menge der Base gegen dieselbe Quantität Säure mit $1\frac{1}{2}$, 2, 3 und 24. In dem ersten Salze nimmt die Base doppelt so viel Säure auf wie in dem zweiten, und in dem dritten doppelt so viel wie in dem vierten.

2. Von allen diesen hat das zweite Salz die einfachste Zusammenfetzung, und besteht, dem Gewichte der Bestandtheile nach, aus der kleinsten Anzahl einfacher Atome; aber ungeachtet der scheinbaren Einfachheit dieser Verbindung, ist sie dennoch die am wenigsten beständige.

Bei $+60^\circ$ Wärme wird dieses Salz unter Verlust eines Theiles seines chemisch gebundenen Wassers zu einem Atom des ersten, und zu einem Atom des vierten Salzes zerfetzt; durch eine hinlängliche Quantität kalten Wassers hingegen zu einem Atom des ersten, zu einem Atom des dritten, und zu 2 At. des vierten Salzes; endlich zerfällt es durch eine hinreichende Menge kochenden Wassers in eine große Anzahl Atome des ersten Salzes und in einige des fünften. Diese Umstände, verbunden mit dem, daß in diesem Salze der Sauerstoffgehalt der Säure von dem der Base kein Multiplum mit einer ganzen Zahl ist, sondern mit $1\frac{1}{2}$, machen es wahrscheinlich, daß der blaue Grünspan keine so einfache Zusammenfetzung habe wie es die zuvor gegebene Formel andeutet, sondern daß es eine Verbindung des ersten Salzes mit Kupferoxydhydrat und Krytallwasser sey. Die Formel für ihn wäre deshalb $\ddot{\text{Cu}} \overline{\text{A}^2} + \ddot{\text{Cu}} \text{Aq}^2 + 10 \text{Aq}$, in welcher durch das letzte Glied das Krytallwasser von dem Wasser unterschieden ist, welches sich gegen das Kupferoxyd wie eine Säure verhält.