

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 2.

Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

2. Studien aus dem Gebiete der Chemie der Lebensmittel und der Verbrauchsgegenstände.

Von

Bruno Röse.

a) Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Alkohols.

Zur quantitativen Bestimmung von Äthylalkohol in Gemischen mit Wasser haben sich im Laufe der Zeit in der Praxis eine Reihe von Verfahren eingebürgert, welche ausschliesslich auf physikalisch-empirischem Wege gewonnen wurden.

Die mit der Zusammensetzung sich ändernden physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Gemische von Alkohol und Wasser geben ein bequemes Mittel an die Hand mehr oder weniger scharfe Rückschlüsse auf den Gehalt an Alkohol in den betreffenden Mischungen zu ziehen.

Da sich diese Art der Untersuchung scheinbar auf ziemlich einfache Weise bewerkstelligen liess, so hat man im Laufe der Zeit den chemischen Gesichtspunkt bei der Alkoholbestimmung mehr und mehr aus dem Auge verloren, obgleich das Bedürfniss ein scharf, einfach und schnell auszuführendes, auf chemischer Grundlage beruhendes Verfahren zu besitzen, entschieden vorhanden ist.

Diejenigen physikalischen Eigenschaften der Gemische, welche in erster Linie den obigen Zwecken dienen, sind:

1. das spec. Gewicht
2. die Spannkraft der Dämpfe
3. der Siedepunkt
4. die Ausdehnung durch Erwärmen
5. die Steigehöhe im Capillarrohr
6. die Tropfenbildung

und die sich an dieselben anlehnden gebräuchlichen Apparate die folgenden:

1. das Alkoholometer von Kappeller
2. die hydrostatische Wage
3. das Pyknometer
4. das Vaporimeter von Geissler
5. das Ebullioskop von Vidal und Maligand
6. das Dilatometer von Silbermann

7. das Liquometer von Musculus, Valson et Garcerie

8. der Tropfenzähler von Salleron.

Unter sämmtlichen Arten der Bestimmung ist die mittels des spec. Gewichts, unter Benutzung der aus den Fownes'schen Originalzahlen berechneten Tabelle von O. Hehner, die einfachste und zuverlässigste und auch wohl diejenige, die sich zur Zeit am meisten Eingang in die Praxis verschafft hat. Dieselbe kann, einerlei ob mittels Alkoholometers, Pyknometers oder Mohr'scher Wage ausgeführt, bei sehr sorgfältiger Einhaltung der gebotenen Versuchsbedingungen, ziemlich zufrieden stellende Resultate liefern, wie durch vergleichende Alkoholbestimmungen von A. Kraft (Z. anal. 1873 S. 48) dargethan worden ist.

In den meisten Laboratorien, in denen Alkohol-Bestimmungen vergohrener Flüssigkeiten in verhältnissmässig kurzer Zeit in grösserer Anzahl auszuführen sind, kann indessen der einzelnen Bestimmung nicht diejenige Sorgfalt, die zur Erzielung befriedigender Resultate nothwendig ist, zugewandt werden.

Bei einer Betrachtung der specifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser zeigt sich, dass innerhalb der Alkoholgehalte von 5 bis 15 Vol. Proc. ein Unterschied um eine Einheit in der 3. Decimale im Alkoholgehalte schon Differenzen von 0,7 bis 1,0 Volumproc. zur Folge hat.

Hieraus geht hervor, dass bei exacten Bestimmungen die vierte Decimale mit möglichster Annäherung an den wahren Werth ermittelt werden muss.

Die schon durch geringe Abweichungen von der Normaltemperatur, bei der die Bestimmung zu geschehen hat und auf die sich die Tabelle bezieht, veranlassten Fehler, sind gleichfalls so beträchtliche, dass ein strenges Einhalten dieser Versuchsbedingung geboten erscheint.

Bei der Bestimmung des Alkohols in vergohrenen Flüssigkeiten muss noch bemerkt werden, dass, ehe zur Ermittelung des spec. Gewichts geschritten werden kann, es nothwendig ist, denselben durch Destillation von den nicht flüchtigen Bestandtheilen, die auf die Bestimmung wesentlichen Einfluss ausüben würden, zu trennen.

Da das Destillat hierbei im offenen,

mit der äusseren Luft verbundenen Gefäss aufgefangen wird, und da namentlich bei Beginn der Destillation die Hauptmasse des ziemlich leicht flüchtigen Alkohols übergeht, so sind bei dieser Operation Verluste unvermeidlich.

Die Grösse derselben hängt von verschiedenen Factoren z. B. von der Zeitdauer der Destillation, der Temperatur des Kühlwassers und der des Destillats u. dgl. ab.

Kraft hat zwar bei seinen vergleichenden Alkoholbestimmungen auch Versuche mit vergohrenen Flüssigkeiten angestellt; es geht aus denselben indessen nicht hervor, ob gleichzeitig der Einfluss der vorausgegangenen Destillation bei den Parallelbestimmungen zum Ausdruck kommt.

Es haben also bereits Verluste an Alkohol stattgefunden, ehe überhaupt die Bestimmung desselben auf physikalischen Wege vorgenommen werden kann.

Gleichwohl ist der Versuch, die Menge des Alkohols auf chemischem Wege zu ermitteln, schon i. J. 1866 von Reischauer (Repert. f. Pharm. Bd. 11 S. 501), wenn auch nicht gerade erfolgreich, gemacht worden.

Derselbe suchte bei der Analyse des Bieres die Bestimmung des Alkohols mit der des Extractes in der Weise zu verbinden, dass er mittels eines Luftstromes die bei der Extractbestimmung entweichenden Alkoholdämpfe einem mit einer gemessenen Menge erwärmt, mit Schwefelsäure versetzter Kaliumbichromatlösung beschickten Liebig'schen Kugelapparat zuführte, in welchem dieselben zu Essigsäure oxydiert werden sollten.

Der Überschuss an Chromsäure wurde mittels Eisenoxydulammon- und Chamäleonlösung zurückgemessen.

Die Umsetzung scheint hierbei indessen nicht so glatt zu verlaufen, wie Reischauer annahm: jedenfalls fand das Verfahren keinen Anklang und wurde auch von Reischauer selbst bald wieder aufgegeben.

Wenn nun auch nicht durch diese Versuche veranlasst, vielmehr völlig unabhängig von denselben, habe ich im hiesigen Laboratorium Versuche in ähnlicher Richtung angestellt. Es wurde eine quantitative Bestimmung des Alkohols, zunächst im Gemisch mit Wasser, auf oxydometrischem Wege angestrebt, und es ist in der That gelungen, dabei recht befriedigende Resultate zu erzielen.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich zum Oxydiren des übermangansauren Kalis im Verein mit Schwefelsäure.

Das Kaliumpermanganat wird in seiner Bedeutung für die Analyse noch lange nicht in genügendem Maasse gewürdigt. Seine ausserordentliche Wirksamkeit, die grosse Einfachheit und Schärfe der quantitativen Ermittelung desselben mittels eines zuverlässigen Urmaasses, wie wir es in der Oxalsäure, in Form des vierfach sauren Salzes besitzen, machen es in der That zu dem besten Oxydationsmittel.

Zunächst handelte es sich darum, Alkohol in genügender Menge von absoluter Reinheit darzustellen.

Da der käufliche absolute Alkohol, abgesehen von seinem Wassergehalte, die Garantie der Reinheit nicht immer in hinreichendem Maasse bietet, so musste er einem weiteren Reinigungsverfahren unterworfen werden. Erst wenn dem Reinigungsproduct nach sorgfältiger Entziehung allen Wassers ein durchaus constanter Siedepunkt zukam, der mit den von den verschiedenen Forschern gemachten Angaben in genügender Weise übereinstimmte, durfte Reinheit des Alkohols angenommen werden.

Als Ausgangsmaterial diente ein von E. Merck, Darmstadt, bezogener Alkohol abs. Das zur Anwendung gebrachte Reinigungsverfahren war das Folgende.

Mehrere Liter desselben wurden zunächst zur Entfernung der letzten Wasserantheile mit einer grösseren Menge frisch gebranntem Kalk (aus Marmor dargestellt) mehrere Tage in gelinder Wärme digerirt. Hierauf wurde der von dem Kalk abgegossene Alkohol mit einer neuen Menge gebranntem Kalk am Rückflusskühler einen halben Tag erwärmt und schliesslich der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt.

Vor Beginn der Destillation waren Kühler sowohl, als auch Vorlage mittels eines stundenlang andauernden trockenen Luftstromes vollständig von aller Feuchtigkeit befreit worden. — Als Vorlage diente eine Wulf'sche Flasche, die durch ein System von Chlorcalciumtrockenröhren mit der äusseren Luft in Verbindung stand, um während der Dauer der Destillation die Aufnahme von Feuchtigkeit zu verhindern.

Es wurde alsdann zur Rectification des Destillats geschritten und zwar mittels eines Liunemann'schen Aufsatzrohres von 60 cm Länge mit 6 Kugeln von verschiedenem Durchmesser, deren jede in ihrem Innern eine kleine Glaskugel barg. Zum Messen der Temperatur diente ein von J. Greiner in München gefertigtes Normalthermometer, dessen Eis- und Siedetemperaturen zuvor neu bestimmt worden waren. Dieselben lagen bei

Siedepunkt = 99,7
Eispunkt = +0,4
Diff. = 99,3

1 Grad des Thermometers = 1,007 Celsius.

Zur Ermittelung der Correction für den herausragenden Theil des Quecksilberfadens war in halber Länge desselben ein zweites Thermometer befestigt und um Schwankungen in der Temperatur desselben zu verhüten, waren mehrere Schutzhüllen am unteren Theil des Aufsatzrohres angebracht worden.

Der ganze Destillationsapparat nebst Vorlage war wie bei der früheren Destillation durch einen trockenen Luftstrom von aller Feuchtigkeit befreit worden.

Bald nach Beginn der aus dem Wasserbade erfolgenden Destillation zeigte das Thermometer 77,0°. Das Correctionsthermometer stieg auf 25° und blieb während der ganzen Dauer der Destillation constant. Der bis 77,0° übergehende Theil des Destillats, der indessen nur unbeträchtlich war, wurde in gesonderter Vorlage aufgefangen. Dieser geringe Vorlauf bestand höchst wahrscheinlich auch nur aus reinem Alkohol, der nur, so lange der Apparat noch nicht hinreichend erwärmt war, bei scheinbar niederer Temperatur überging. Die Länge des herausragenden Quecksilberfadens betrug 73°. Der Siedepunkt blieb während der ganzen Dauer der Rectification bei 77,0° stehen, so dass von einem im Destillirkolben verbleibenden Rückstande gar keine Rede sein konnte.

Der Barometerstand betrug 744,3 mm. An Correctionen waren anzubringen

1. Für den herausragenden Faden nach der Formel:

$$\begin{aligned} T &= t + 0,000143 \cdot n(t - t') \\ &= 77,0 + 0,000143 \cdot 73 (77 - 25) \\ &= 77,55. \end{aligned}$$

2. Für den Barometerstand von 744,3 mm
= + 0,58°.

3. Für die Scala des Thermometers
= + 0,13°.

Summa = 78,26° bei 760 mm Quecksilber.

Diese Zahl stimmt mit der von Regnault angegebenen absolut überein und es wurde dies als genügende Garantie der Reinheit des Alkohols betrachtet.

Es möge bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, dass die von den verschiedenen Beobachtern gemachten Angaben, bezüglich des Siedepunktes des Äthylalkohols, nicht unbeträchtliche Differenzen aufweisen (aus Landolt: Physikalisch-chemische Tabellen):

Für 760 mm
Quecksilber 78,40 (Kopp 1860)
- 78,26 (Regnault 1863)
- 78,303 (Mendelejeff 1865)
- 78,53 (Linnemann 1871)
- 78,05 (Main 1877).

Die grösste Differenz beträgt hierbei 0,48°.

Aus der absoluten Übereinstimmung der von Regnault gemachten Angaben mit der von mir gefundenen Zahl, unterstützt von dem Resultate meiner Versuche mit Kaliumpermanganat, die auf völlig reinen, genau der Formel C_2H_6O entsprechenden Äthylalkohol schliessen lassen, kann man wohl die Behauptung aussprechen, dass unter den von den verschiedenen Forschern bezüglich des Siedepunktes des Äthylalkohols gemachten Angaben die von Regnault gefundene und von mir bestätigte Zahl von 78,26° bei 760 mm Quecksilber das grösste Vertrauen verdient.

Nach erfolgter Reindarstellung des Alkohols war es zunächst nötig, ein Mittel zu beschaffen, das es ermöglichte, den Wirkungswert der zu den Versuchen erforderlichen Kaliumpermanganatlösung in einfacher, durchaus zuverlässiger Weise festzustellen. Ich wählte hierzu das schon oben erwähnte und in letzter Zeit von R. Ulbricht und E. Meissl (Pharm. Centr. N. F. 6, S. 198) zu diesem Zwecke empfohlene vierfach oxalsäure Kali

$C_2O_4 \cdot HK + C_2O_4 \cdot H_2 + 2OH_2$
ein Salz, das diese Empfehlung in jeder Hinsicht verdient.

Die Darstellung erfolgte durch Zusammenbringen der äquivalenten Mengen reiner Oxalsäure und reinen neutralen Kalisalzes. Die beim Erkalten erfolgende Krystallisation der klar filtrirten, heiss gesättigten wässrigen Lösung wurde durch beständiges Umrühren gestört. Die auf solche Weise erhaltenen, kleinkristallinische Ausscheidung wurde von der Mutterlauge vollständig durch Waschen mit Wasser befreit und in ähnlicher Weise wiederholt umkrystallisiert. Es wurden dabei kleine, wohl ausgebildete Krystalle erhalten.

Zunächst hat das Salz vor der freien Oxalsäure, bei der man in Bezug auf den Wassergehalt keine absolute Garantie besitzt, den grossen Vorzug, sich mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit völlig rein darstellen zu lassen. Die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes sind für die Zwecke der Reindarstellung weitaus günstigere, als die der Oxalsäure; es lässt sich sehr leicht und ohne wesentlichen Verlust umkrystallisieren, dabei kann man dasselbe, nachdem es von der Mutterlauge möglichst befreit ist, unbedenklich über Schwefelsäure, ja selbst im Vacuum trocknen, ohne befürchten zu müssen, dass es Wasser verliert, was ja bei der Oxalsäure bekanntlich der Fall ist. Eine Probe des lufttrockenen Salzes verlor weder

bei längerem Stehen über Schwefelsäure, noch bei 5 tägigem Verweilen bei starker Druckverminderung (700 mm Quecksilber) über Schwefelsäure das Geringste an seinem Gewicht.

Überdies ist man in der Lage, sich durch Überführen in Sulfat von seiner Reinheit in einfacherster Weise überzeugen zu können. 1 g des von mir durch wiederholtes Umkrystallisiren dargestellten lufttrockenen kleinkristallinischen Salzes lieferte beim Abrauchen mittels Schwefelsäure und Nachglühen mit Ammoncarbonat 0,3430 g Kaliumsulfat (theoretisch erforderlich 0,34297 g); es konnte demnach absolute Reinheit des zum Urmaas bestimmten oxalsauren Salzes angenommen werden.

Das bei den Versuchen zum Verdünnen nothwendige Wasser wurde durch mehrständiges Digeriren mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure im Wasserbade und nachheriges Abdestilliren von aller organischen Substanz befreit.

Von allen organischen Säuren ist bekanntlich die Oxalsäure die einzige, die sich vollständig und leicht durch Chamäleonlösung bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zu Ende titriren lässt. Einige andere, wie Gerbsäure, Salicylsäure u. a. wirken zwar Anfangs energisch reducirend auf Kaliumpermanganatlösung, lassen indessen bald in ihrer Wirkung nach. Es wird hierbei stets nur ein Theil des Wasserstoffs und Kohlenstoffs vollständig oxydirt, während der andere Theil in Form einer organischen Verbindung der oxydirenden Einwirkung widersteht.

Ähnlich verhält sich Alkohol mit überschüssigem Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, denn sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme tritt nach kurzer Einwirkung der immer intensiver sich entwickelnde Geruch nach Aldehyd auf, ein Beweis, dass nur theilweise Oxydation stattfindet; selbst nach Verlauf von mehreren Stunden ist immer noch ein beträchtlicher Theil des Wasserstoffs und Kohlenstoffs der vollständigen Oxydation entgangen.

In völlig anderer Weise findet dagegen die Umsetzung statt, wenn in ein Gemisch von Alkohol und einer gemessenen Menge von überschüssiger Chamäleonlösung soviel concentrirte Schwefelsäure eingetragen wird, dass die Menge derselben etwa 40 Proc. beträgt. Die hierdurch plötzlich in Freiheit gesetzte Übermangansäure tritt alsdann so kräftig in Wirkung, dass augenblicklich vollständige Oxydation zu Kohlensäure und Wasser erfolgt. Wird jetzt, um eine weitergehende Zersetzung der überschüssigen

in Freiheit gesetzten Übermangansäure zu verhüten, mit Wasser verdünnt und mit einer überschüssigen gemessenen Menge Oxalsäure in Form des vierfach sauren Salzes versetzt, so tritt sogleich Entfärbung ein und die Menge des im Überschuss angewandten Oxalats lässt sich mittels Chamäleonlösung zurückmessen.

Bei den Versuchen kamen folgende Lösungen zur Verwendung:

1. Eine genau 1 proc. Lösung von Alkohol in Wasser.
2. Eine Chamäleonlösung von etwa 10 g KMnO_4 im Liter.
3. $\frac{1}{10}$ normal Kaliumtetraoxalat.

Es wurde dabei folgendermassen verfahren: In einem tarirten Kölbchen (Inhalt etwa 300 cc) wurden ungefähr 5 g der alkoholischen Flüssigkeit abgewogen und mit genau 50 cc der auf $\frac{1}{10}$ normal Kaliumtetraoxalat gestellten Permanganatlösung vermischt. Unter stetem Umschwenken wurden jetzt 20 cc concentrirter Schwefelsäure aus einer Pipette hinzugefügt. Nach einer Minute Einwirkungsdauer erfolgte Verdünnen mit 100 cc Wasser und Zusatz einer zur Reduction hinreichenden Menge von $\frac{1}{10}$ normal Kaliumtetraoxalat. Vor dem Zurücktitriren mittels der gestellten Chamäleonlösung wird jetzt bis beiuaher zum Sieden erhitzt.

Die der angewandten Menge Kaliumtetraoxalat entsprechende Menge Permanganatlösung wird jetzt von dem Gesamtverbrauch in Abzug gebracht und der Rest auf Alkohol berechnet.

1 Mol. Alkohol erfordert zur völligen Oxydation zu Wasser und Kohlensäure 6 Mol. Sauerstoff. 1 g Alkohol entspricht demnach 8,244 g KMnO_4 .

Die zu den Versuchen verwandte Chamäleonlösung enthielt in 1 cc 0,01027 g KMnO_4 .

Versuche:

$$\begin{array}{rcl} 1) & 5,0020 \text{ g } 1 \text{ proc. Alkohol} & \\ & = 0,05002 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}. & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Angew. Menge Permanganat} & = 50,00 \text{ cc} & \\ \text{Zurückverbrauch an Permang.} & = 5,60 & \\ & & = 55,60 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Für } 50 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ norm. Kalium-} & & \\ \text{tetraoxalat in Abzug} & = 15,37 & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Durch Alkohol reducirt} & = 40,23 & \\ & = 0,4131 \text{ g } \text{KMnO}_4 & \\ & = 0,05011 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O} & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 2) & 5,0110 \text{ g } 1 \text{ proc. Alkohol} & \\ & = 0,05011 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}. & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Angew. Menge Permanganat} & = 50,00 \text{ cc} & \\ \text{Zurückverbrauch an Permang.} & = 5,60 & \\ & & = 55,60 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Für } 50 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ norm. Kalium-} & & \\ \text{tetraoxalat in Abzug} & = 15,37 & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Durch Alkohol reducirt} & = 40,23 & \\ & = 0,4131 \text{ g } \text{KMnO}_4 & \\ & = 0,05011 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O} & \end{array}$$

3)	5,0042 g 1 proc. Alkohol = 0,05004 g C_2H_6O .
Angew. Menge Permanganat	= 50,00 cc
Zurückverbrauch an Permang.	= 5,65
	= 55,65
Für 50 cc $\frac{1}{10}$ norm. Kalium-tetraoxalat in Abzug	= 15,37
Durch Alkohol reducirt	= 40,28
	= 0,4136 g $KMnO_4$
	= 0,05016 g C_2H_6O
4)	5,0020 g 1 proc. Alkohol = 0,05002 g C_2H_6O .
Angew. Menge Permanganat	= 50,00 cc
Zurückverbrauch an Permang.	= 5,50
	= 55,50
Für 50 cc $\frac{1}{10}$ norm. Kalium-tetraoxalat ab	= 15,37
Durch Alkohol reducirt	= 40,13
	= 0,4122 g $KMnO_4$
	= 0,05002 g C_2H_6O

Aus der überraschenden Übereinstimmung der bei den Versuchen gefundenen Mengen mit den sich durch Berechnung ergebenden Werthen geht hervor, dass sich in Gemischen von Alkohol und Wasser die Mengenverhältnisse mit einer Leichtigkeit und Schärfe ermitteln lassen, wie dies auf physikalischem Wege zur Zeit unmöglich ist.

Das Verfahren ist indessen noch zu jung und wenig entwickelt, um heute schon den Werth und die Tragweite desselben überblicken zu können. Andere, für die nächste Zeit in Aussicht genommene Versuche sollen die Verwendbarkeit des Verfahrens für die Praxis, insbesondere für die Bestimmung des Alkohols in vergohrenen Flüssigkeiten, wie Wein, Bier u. dgl. feststellen.

Andererseits soll auch untersucht werden, ob sich nicht andere organische Stoffe, wie Glycerin, Zucker u. dgl., die bisher durch Permanganat nicht vollständig zu oxydiren waren, unter den gleichen Versuchsbedingungen dem Alkohol analog verhalten und durch Übermangansäure mit derselben Leichtigkeit zu Wasser und Kohlensäure verbrannt werden können.

Die Fortsetzung der weiteren in dieser Richtung geplanten Versuche wird an dieser Stelle zur Veröffentlichung gelangen.

Wiesbaden, December 1887.

Die mikroskopische Untersuchung des Schweinfurter Grüns und seiner Bildung.

Von
Dr. Heinr. Sattler.

Das Schweinfurter Grün wurde i. J. 1814 entdeckt, und die Darstellung desselben war

anfangs Fabrikgeheimniss, bis durch die gleichzeitig und unabhängig von einander geführten, bez. veröffentlichten Untersuchungen von Liebig¹⁾ und Braconnat²⁾ i. J. 1822 die qualitative Zusammensetzung des Grüns bekannt und gleichzeitig Methoden zur Darstellung gegeben wurden.

Beide fanden, dass die Farbe besteht aus Kupferoxyd, Arsenik (Arsenigsäure) und Essigsäure und es ist beachtenswerth, wie beide auf verschiedenem Wege zum gleichen Ziele zu gelangen suchten und gelangten: Liebig, indem er auf essigsaurer Kupfer Arsenigsäure einwirken liess, Braconnat, indem er arsenigsaurer Kupfer der Einwirkung von Essigsäure aussetzte.

Liebig gibt als das ihm am besten erscheinende Verfahren folgendes an: 4 Th. Grünspahn werden in einer hinreichenden Menge Essig gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 3 Th. Arsenigsäure in kochendem Essig zugemischt; aus der klarbleibenden³⁾ Mischung scheidet sich beim Abdampfen die Farbe in grosser Menge ab.

Kastner⁴⁾ ändert dieses Verfahren insfern ab, als er in die siedende wässrige Auflösung von 8 bis 9 Th. Arsenik den Brei von 10 Th. Grünspahn eingesetzt, worauf beim fortgesetzten Kochen der erst entstandene gelbgrüne Niederschlag in die gewünschte Farbe übergeht.

Während diese beiden Vorschriften zum Ausgangsmaterial den Grünspahn haben, wählte Braconnat den Kupfervitriol. Nach vergeblichen Versuchen, bereits fertig gebildetes Scheel'sches Grün (wasserhaltiges arsenigsaurer Kupfer) durch Essigsäure in Schweinfurter Grün überzuführen, setzte er frisch gefälltes arsenigsaurer Kupfer in seiner Mutterlauge der Einwirkung derselben aus und konnte auf diese Weise Grün erhalten⁵⁾.

¹⁾ Buchner's Repert. f. Pharm. 13, S. 446.

²⁾ Dingl. 9, S. 451.

³⁾ Ein Niederschlag bildet sich nicht, weil die Lösung stark essigsauer ist.

⁴⁾ Buchner's Repert. 13, S. 469.

⁵⁾ Der Grund hierfür wird weiter unten erörtert werden. Er sagt: „Die Methode, die mir unter allen so ziemlich gelang, ist folgende: Ich löse 6 Th. schwefelsaurer Kupfer in einer geringen Menge warmen Wassers auf, und koch 6 Th. Arsenik mit 8 Th. käuflicher Potasche (von 45° Descroizilles) so lange, bis kein kohlensaures Gas sich mehr entwickelt. Ich mische dann diese Auflösung noch warm allmählich mit der ersten unter stetem Umrühren, bis kein Aufbrausen mehr statt hat. Es bildet sich nun ein häufiger, schmutzig-gelblicher grüner Niederschlag, welchem ich ungefähr 3 Th. Essigsäure (von 18%) zusetze, oder soviel, dass man nach der Mischung etwas überschüssige Essigsäure riechen kann. Nach und nach vermindert sich der Niederschlag dem Umfange nach, und im Verlaufe einiger Stunden schlägt sich von selbst