

3)	5,0042 g 1 proc. Alkohol = 0,05004 g C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O.
Angew. Menge Permanganat	= 50,00 cc
Zurückverbrauch an Permang.	= 5,65
	= 55,65
Für 50 cc 1/10 norm. Kalium-tetraoxalat in Abzug	= 15,37
Durch Alkohol reducirt	= 40,28
	= 0,4136 g KMnO <sub>4</sub>
	= 0,05016 g C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
4)	5,0020 g 1 proc. Alkohol = 0,05002 g C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O.
Angew. Menge Permanganat	= 50,00 cc
Zurückverbrauch an Permang.	= 5,50
	= 55,50
Für 50 cc 1/10 norm. Kalium-tetraoxalat ab	= 15,37
Durch Alkohol reducirt	= 40,13
	= 0,4122 g KMnO <sub>4</sub>
	= 0,05002 g C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O

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 Liebig<sup>1)</sup> und Braconnot<sup>2)</sup> 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, Braconnot, 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 klarbleibenden<sup>3)</sup> Mischung scheidet sich beim Abdampfen die Farbe in grosser Menge ab.

Kastner<sup>4)</sup> 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 Braconnot 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 erhalten<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Buchner's Repert. f. Pharm. 13, S. 446.

<sup>2)</sup> Dingl. 9, S. 451.

<sup>3)</sup> Ein Niederschlag bildet sich nicht, weil die Lösung stark essigsauer ist.

<sup>4)</sup> Buchner's Repert. 13, S. 469.

<sup>5)</sup> 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-gelblich 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

Diese beiden Verfahren, die Darstellung aus Grünspahn und Arsenigsäure und die aus Kupfervitriol, arsenigsaurem Alkali und Essigsäure bilden die Grundlage für die Fabrikation des Schweinfurter Grüns. Zum Grünspahnverfahren bemerkt Creuzburg<sup>6)</sup>, dass das Grün am vortheilhaftesten durch Kochen gebildet werde, während Ehrmann<sup>7)</sup> richtig anführt, dass langsame Krystallisation ein schöneres Product ergibt.

Diese Erscheinung hat nach Precht<sup>8)</sup> am Boden der farbenlos gewordenen Flüssigkeit ein etwas krystallinisches, sehr schön grünes, Pulver nieder.

Man muss sich wohl hüten, der Auflösung von schwefelsaurem Kupfer überschüssige arsenigsaure Potasche zuzusetzen, weil hierdurch bei Sättigung mit Essigsäure, die in der Mischung etwas überschüssig vorkommen und kein Aufbrausen mehr erzeugen muss, nur Verlust entstehen würde.

<sup>6)</sup> Kastner, Archiv für die gesammte Naturlehre. Nürnberg 1829. Bd. 17. S. 235.

<sup>7)</sup> Liebig's Ann. 12, S. 92. Dingl. 52, S. 271. Ehrmann schreibt: „Die Bereitung dieser Farbe (des Grüns) ist sehr einfach, ihre Entstehung aber ist von Umständen begleitet, welche nicht ohne Interesse sind.“

Wenn man gleiche Theile essigsaurer Kupfer und Arsenigsäure, beide in concentrirter und siedend-heisser Auflösung mit einander vermischt, so entsteht augenblicklich ein voluminöser olivengrüner Niederschlag; zugleich wird Essigsäure frei, so dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt. In diesem Zuge scheint der Niederschlag nur eine Verbindung von Arsenigsäure mit Kupferoxyd zu sein: wenigstens entbindet sich aus demselben keine Essigsäure, wenn man ihn auf dem Filter gut aussüsst und dann mit Schwefelsäure behandelt. An der Luft trocknet er ohne seine Farbe zu verändern; auch erleidet er keine Veränderung, wenn man ihn in reinem Wasser erhitzt.

Kocht man ihn aber in der sauren Flüssigkeit selbst, woraus er gefällt wurde, so verändert er bald seine Farbe und seinen Aggregatzustand, und es setzt sich eine neue Verbindung als ein schweres, körniges, schön grünes Pulver ab.

Begünstigt man die Reaction durch anhaltendes Kochen, so bildet sich die Farbe gewöhnlich nach 5 bis 6 Minuten; vermischt man hingegen bloss heisse Auflösungen von Arsenigsäure und essigsaurem Kupfer und überlässt das Gemenge sich selbst, so ist die Wirkung langsam und erst nach mehreren Stunden beendet. Der Niederschlag, welcher zuerst sehr leicht und flockig war, zieht sich allmählich zusammen; bald entstehen darin grüne Flocken, welche nach und nach grösser werden, bis die ganze Masse in einen krystallinischen Satz verwandelt ist. In diesem Falle wird die Farbe viel glänzender als diejenige, welche man durch Kochen erhielt.

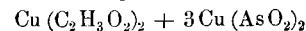
Setzt man sogleich nach der Fällung kaltes Wasser zu, so kann man die Bildung der Farbe noch mehr verzögern, und sie wird alsdann noch viel intensiver und glänzender.

Der Unterschied in der Farbe, welchen man bei dieser Verbindung, je nach ihrer Bereitungsart bemerkt, hängt einzig und allein von der Grösse der Krystalle ab; zerreibt man sie auf dem Stein gleich fein, so bringt man sie immer auf dieselbe Nuance“.

<sup>8)</sup> Precht: Technologische Encyklopädie. Bd. 9 S. 29.

ihren Grund darin, dass das Grün desto lebhafter ist, je grösser die Krystallkörnchen desselben sind, und dass diese desto grösser ausfallen, je langsamer sie sich bilden. Daher schadet auch starkes anhaltendes Umrühren nach der Vereinigung der Flüssigkeiten, weil hiervon ebenfalls die Bildung grösserer Körnchen verhindert wird.

Die quantitative Zusammensetzung des Schweinfurter Grüns wurde zuerst von Ehrmann ermittelt; er fand das Grün bestehend aus 1 Mol. essigsaurem Kupfer und 3 Mol. arsenigsaurem Kupfer, also



Die Verfahren der Darstellung sind mancherlei Abänderungen fähig, zunächst durch Vermeidung unnötiger Überschüsse eines Bestandtheils, dann durch Verbindung beider Methoden<sup>9)</sup>, sowie wechselnde Temperaturen und Concentrationen, so dass wohl jede Fabrik ihre eigenen Verfahren besitzt. Die auf die eine oder andere Art erhaltenen Producte, welche im äusseren Ansehen oft sehr verschieden sind, sollen nunmehr mikroskopisch untersucht werden.

Krystallisierungsverhältnisse<sup>10)</sup>. Betrachtet man das Grün unter dem Mikroskop, gleichviel ob dunkles oder helles, so findet man meist kugelförmige Aggregate, manchmal nur diese, öfters aber auch eine Menge anderer Formen, wie Tafeln und Nadeln, die, im Gegensatz zu obigen Aggregaten, sich als einfache Krystalle erweisen; bei der Beschreibung der Formen soll von letzteren ausgegangen werden.

Einfache prismatische Krystalle mit einigermassen deutlich ausgebildeten Terminalflächen sind sehr selten (Fig. 9 a). Dieselben sind nur nach zwei Richtungen stärker ausgebildet, in der dritten dagegen nur schwach entwickelt, deshalb sehr dünn. Der spitze Winkel, wohl Pyramidenwinkel, wurde einige Male zu 52° gemessen, doch kommen auch stumpfere Winkel vor; öfters zeigt sich eine den Winkel abstumpfende Fläche, die häufiger direct auf den langen Seiten des Krystals aufsitzt (Fig. 9 b), meistens sind die Endflächen aber abgerundet, sowohl bei den prismatischen, wie bei den tafelförmigen Krystallen, wie in Fig. 9 die übrigen Zeichnungen der ersten Reihe zeigen; es sind dann die geraden Seiten oft sehr verkürzt, auch kommt es vor, dass der ganze

<sup>9)</sup> Gentele: Lehrbuch der Farbenfabrikation. 2. Aufl. S. 346 Abs. b.

<sup>10)</sup> Über dieselben sagt Ehrmann a. a. O.: Die Form der Krystalle ist schwer zu bestimmen, es sind wahrscheinlich Polyeder mit vielen Seiten, denn unter dem Mikroskop erscheinen sie sphärisch.

Krystall sich abrundet und nahezu Kreisform zeigt.

Untersuchen wir diese Krystalle optisch, so finden wir sie zwischen gekreuzten Nicols parallel und senkrecht zur geraden Kante

zu sich etwas von derselben entfernen, aber einen sehr spitzen Winkel mit ihr bilden, der oft mit Substanz ausgefüllt ist, wie sich erkennen lässt, wenn der Krystall auf die runde Kante gestellt wird und wie in Fig. 9 in der Seitenansicht von d angedeutet ist. Stärker ausgebildete einzelne Tafeln zeigen Fig. 9 e, während f zwei Fälle darstellt, wo nur zwei Tafeln sich kreuzen; im letzteren Falle zeigt sich, wie auch bei e, von der breiten Seite gesehen in der Mitte der Tafel eine Linie, bez. Kante.

Bei diesen einfacheren Verwachsungen (wohl Zwillingsbildungen nach dem Prisma) lassen sich die einzelnen Tafeln im polarisirten Lichte, wenn auf der runden Kante stehend, noch unterscheiden, während der Krystall auf der Fläche liegend bei paralleler und senkrechter Stellung der geraden Kanten zu den Nicolhauptschnitten, ebenso wie die einfachen Tafeln auslöscht.

Durch Verwachsung einer grösseren Anzahl von Tafeln entstehen Formen, wie Fig. 9 g darstellt, die in der Stellung g wohl bei paralleler und senkrechter Lage gegen den Nicolhauptschnitt noch dunkel sind, dagegen in der Stellung g<sub>1</sub> keine Auslösung mehr erkennen lassen wegen der innigen Verwachsung, wie sie besonders entsteht, wenn sich die Zwischenräume zwischen den einzelnen Tafeln noch mit Krystallsubstanz ausfüllen, Fig. 9 g<sub>2</sub>. Übrigens sind die einzelnen Krystalltafeln nicht stets so gleichmässig ausgebildet, sondern oft sehr verschieden gross, wie Fig. 9 g<sub>3</sub> zeigt.

Die nun folgende Ausbildungsstufe besteht in der Ausfüllung der noch vorhandenen Zwischenräume, so dass unter gleichzeitiger Abrundung der Prismenkante Formen entstehen, wie Fig. 9 h von der Seite, h<sub>1</sub> von oben gesehen darstellt; und weiterhin kommen kugelförmige Aggregate vor, die eine ziemlich glatte Oberfläche haben, die etwa das Aussehen der Fig. 9 i<sub>2</sub> hat, wobei dann die in i angedeutete Streifung nicht mehr erkennbar ist, oder nur schwach. Die kugelförmigen Körner sind die am häufigsten vorkommenden. An Körnern der Fig. h finden sich zuweilen die in k angedeuteten Vertiefungen.

Ausser den einzeln ausgebildeten Körnern finden sich noch solche, welche sich bei der Krystallisation vereinigt haben; es können solche Verwachsungen 2, 3 und mehr, ja selbst Dutzende von Körnern umfassen, die in um so festerer Bindung mit einander sind, je grösser die Berührungsflächen sind, Fig. 9 m. Formen, wie die Fig. 9 n dargestellten, oft sehr unregelmässig ausgebildet, kommen auch hier und da vor.

Vorgenannte Ausbildungsformen des Grüns

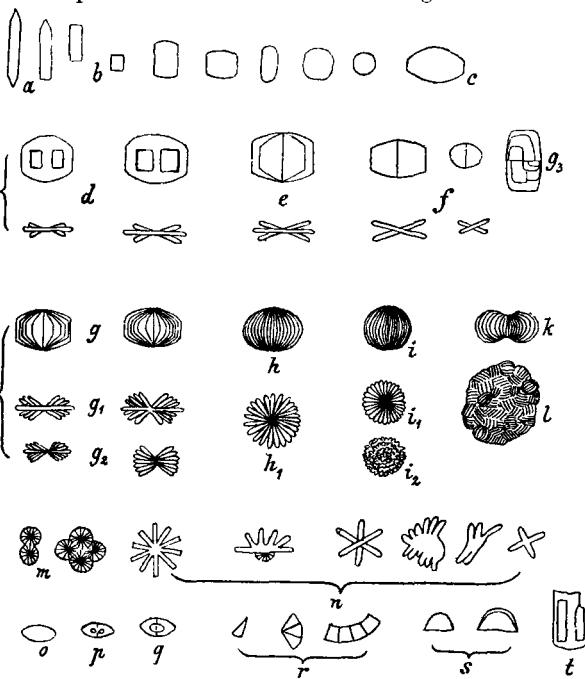


Fig. 9.

auslöschen, wenn sie auf der breiten Fläche liegen. Stellt man den Krystall auf die gerade Kante, d. h. bei Fig. 9 a auf die lange Kante, so löst er ebenfalls parallel und senkrecht zur Richtung derselben aus, während er auf den Terminalflächen stehend unter einem Winkel von nahe  $45^{\circ}$  zu den Nicolhauptschnitten dunkel ist. Demnach würden die Krystalle dem rhombischen System angehören (vielleicht auch dem monosymmetrischen, doch halte ich ersteres für wahrscheinlicher wegen der weiter unten zu besprechenden Bildungsweise der Krystalle) und wären zu betrachten als Prismen mit einem Winkel von nahe  $90^{\circ}$  mit starker Ausbildung zweier Prismenflächen. Ein deutlich ausgebildetes Prisma wurde bei keinem Krystalle gefunden, sondern die Kanten waren stets gerundet. Von diesen einfachen Krystallen leiten sich nun die gewöhnlich vorkommenden zusammengesetzten ab und manche Grüne lassen die Zwischenformen bis zur Kugelbildung sehr gut wahrnehmen; es ist hier das Prisma fast stets nur kurz ausgebildet, wie Fig. 9 c darstellt.

Zunächst nehmen wir wahr, wie sich auf eine Fläche kleine Tafelchen aufsetzen, Fig. 9 d, die, an der schwach gezeichneten Stelle die Tafel berührend nach den Enden

finden sich sowohl bei dunklen wie bei hellen Grünen, bei letzteren manchmal auch noch eine Form, Fig. 9 o, sowie p und q, bei denen die gebogenen Seiten direct an einander stossen; es kann vorkommen, dass man diese Formen bei der Darstellung ausschliesslich erhält.

Ziemlich selten finden sich in technischen Grünen Bruchstücke von Krystallen, bez. Aggregaten. Sie lassen sich aber leicht erhalten, wenn man etwas Grün mit dem Deckglas stark reibt, wobei sowohl Halbkugeln, oft mit deutlicher radialer Streifung, als auch kleinere Stücke entstehen; von letzteren sind einige Fig. 9 r dargestellt; sie zeigen im polarisierten Lichte, sofern sie nicht sehr dick sind und von kugelförmigen Aggregaten herrühren, das schwarze Kreuz bei gekreuzten Nicols; am äussern Rand sind sie meist dicker als innen, von der Seite gesehen also keilförmig. Bruchstücke von einfachen und mehrfachen Tafeln zeigt Fig. 9 s, deren Verhalten im polarisierten Licht dem einzelner Tafeln entspricht; Fig. 9 t zeigt die seltene mehr prismatische ausgebildete Verwachsung mehrerer Tafeln.

Fig. 9 l stellt eine Krystallkruste dar, wie sie sich bei der Darstellung des Grüns an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden und ebenso bei Krystallisation aus Lösungen an den Wänden der Gefässe ankristallisieren. Man sieht gewöhnlich kreisförmige Umrissse, oft auch ganz ausgebildete Körner in denselben. Da sie häufig auf einer Seite ganz glatt sind, verursachen sie Glitzern im Grün.

**A b hängigkeit der optischen Wirkung des Grüns von der Krystallform.** Wenn wir ein dunkles und ein helles Grün unter dem Mikroskop betrachten, so finden wir, dass sich beide lediglich unterscheiden durch ihre Korngrösse, wobei die Form des Korns ganz die gleiche sein kann.

Die Erscheinung der Farbe wird dadurch hervorgebracht, dass von dem in die Krystalle eintretenden Lichte ein Theil absorbiert wird, während der andere Theil im Innern Reflexion erleidet und mit einer den nicht absorbirten Lichtstrahlen entsprechenden Farbe austritt. Von dem gesammten, auf die Krystalle treffenden weissen Lichte wird jedoch schon ein Theil an der Oberfläche reflectirt, ohne eine Absorption zu erleiden, also als weisses Licht reflectirt. Dieses weisse Licht, dem aus den Krystallen austretenden, gefärbten Lichte beigemischt, lässt die jeweilige hellere und dunklere Farbe entstehen; je weniger weisses Licht reflectirt wird, desto tiefer wird die Farbe sein, je mehr davon vorhanden ist, desto heller erscheint sie. Es wird aber um so

weniger Licht von der Oberfläche reflectirt werden können, je kleiner dieselbe ist im Verhältniss zum Volum der Masse, und da dies um so mehr der Fall ist, je grösser die einzelnen Krystalle sind, so wird den grössten Krystallen die tiefste Farbe entsprechen, wobei auch die Farbe wegen der vollkommneren Absorption gesättigter ist; da nun ferner die Kugelform die verhältnismässig kleinste Oberfläche besitzt, so wird sie am vortheilhaftesten sein. Mit dieser Form ist die gleichartige Beschaffenheit des Grüns nach allen Richtungen hin gegeben, während diese nicht vorhanden ist, wenn die Krystalle nach einer oder zwei Richtungen hin eine stärkere Ausdehnung besitzen, wenn sie also tafel- oder nadelförmig sind. In dieser Hinsicht thun der Farbe stets Eintrag doppelte und mehrfache Körner, fächerförmige, tafelförmige u. dergl.

Die Form der Krystalle hat aber auch auf die Art der Farbe Einfluss, so zwar, dass dem kugelförmigen Korn der blaueste Ton zukommt, während die unregelmässig gestalteten eine gelbtere Farbe hervorbringen.

Diese Beobachtung wurde wiederholt gemacht bei sogenannten präparirten Grünen (hellere Grüne von feinem Korn), die, auf gleiche Art dargestellt, verschieden in Farbe ausfielen und deshalb zu dieser Untersuchung Veranlassung gaben<sup>14)</sup>.

Die Ursache, dass die kugelförmigen Körner am blausten in der Farbe sind, liegt an den Absorptionsverhältnissen der Grünsubstanz. Die einfachen Krystalle (Fig. 9 a, b, c) zeigen starken Pleochroismus; nach allen 3 Richtungen lässt sich das grüne Licht zerlegen in einen gelbgrünen und einen blaugrünen Strahl. Der Pleochroismus ist aber sehr gering bei kugeligen Gebilden; es hat also bei letzteren in Folge der nach allen Richtungen gleichmässigen Dicke des Mediums eine stärkere Absorption der einen Farbe stattgefunden und zwar, da die durchgelassene, bez. reflectirte Farbe blauer ist, eine solche der gelbgrünen Strahlen.

Die Beschaffenheit der Oberfläche des Korns kommt auch in Betracht, je nachdem sie rauher oder glatter ist. Ganz glatt ist sie nie, doch sind die Erhöhungen, gebildet durch einzelne Krystalle, oft so gering, dass die Oberfläche kaum merklich gestreift erscheint; in letzterem Falle ist die Farbe ebenfalls blauer, als wenn die Oberfläche rauh ist. Eine ganz glatte wäre von Nach-

<sup>14)</sup> In wie weit verschiedene chemische Zusammensetzung eine verschiedene Nuancé bedingt, ist noch Gegenstand der Untersuchung.

theil, weil von ihr zu viel weisses Licht reflectirt würde.

Wenn dem grösseren Korn die tiefere Farbe entspricht, so muss ein Grün um so gröber sein, je dunkler es ist, und um so feiner, je heller es ist. Thatsächlich findet man aber Grüne, die mit einander verglichen, das umgekehrte Verhalten zeigen, eine Erscheinung, über die uns das Mikroskop Aufschluss gibt.

Bei einer gegebenen Maximalgrösse des Korns wird die tiefste Farbe des Grüns dann vorhanden sein, wenn alle Körner gleich gross sind; es wird das Grün aber heller erscheinen, wenn ihm kleinere Körner beigemengt sind; es kann aber das hellere Grün dieselbe Farbentiefe erhalten, wenn ihm die nöthige Menge grösserer Körner beigemischt wird, und es kann schliesslich die mittlere Grösse ganz fehlen, und das Grün aus gröberem und feinerem gemischt werden.

Diese 3 Fälle finden sich in den Figuren 10, 2—3 und 4 dargestellt; sie sind nach

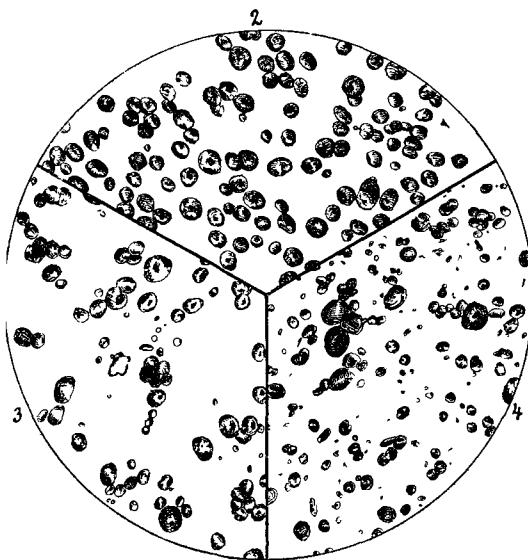


Fig. 10.

photographischen Aufnahmen von präparirten Grünen, wie sie z. B. zur Fabrikation von Buntpapier dienen, übertragen (1:200).

Fig. 10, 2 stellt das gleichmässigste dar, welches dem Auge als das feinste, zarteste und gesättigteste erscheint; es ist eines der schönsten Grüne, bei dem die Gleichmässigkeit der Korngrösse sehr gross ist. Fig. 10, 3 gibt sich wegen der darin enthaltenen grösseren Körner schon als rauher zu erkennen und ist ein direct durch Fabrikation so erhaltenes, nicht gemischtes Grün, während Fig. 10, 4 das am rauhsten erscheinende ist und offenbar aus einem helleren und einem dunkleren gemischt ist.

Wenn auch die absolute Grösse des Korns dieser Grüne, welche bei Fig. 10, 2 etwa 0,01 mm beträgt, sehr klein ist, so kann man die Feinheitsunterschiede derselben doch sehr gut wahrnehmen, wenn man sie mit dem Farbspatel neben einander dünn ausstreicht. Es liegt natürlich nicht in der Absicht des Fabrikanten, das Grün ungleichmässig zu erhalten, sondern es kommt dies sehr gegen den Willen desselben vor und ist bedingt durch die Fabrikationsweise. Liegt dem Fabrikanten ein Grün vor, das er in gleicher Beschaffenheit liefern soll, so ist es sehr zweckmässig, dasselbe einer mikroskopischen Prüfung zu unterziehen.

Findet sich, dass es ein Grün ist, wie Fig. 10, 3 und 4, so ist dasselbe im Ton und im gewünschten Feinheitsgrad leicht durch Mischen zu erreichen; ist dagegen das Grün ein solches, wie es Fig. 10, 2 darstellt, und stehen nur Grüne von ungleichmässiger Korngrösse oder nur feinere und gröbere zu Gebote, so wird es wohl im Ton annähernd erreicht werden können, nicht jedoch in gleichem Feinheitsgrad.

Noch mehr jedoch als ungleichmässiges Korn beeinträchtigen die Schönheit der Farbe in grösserer Menge vorhandene Verwachsungen vieler Krystalle. Dieselben durch Sieben durch sehr feines Siebzeug zu entfernen, ist nicht möglich, da es praktisch nicht angeht, eine der Korngrösse entsprechende Maschenweite anzuwenden. Fig. 10, 3 zeigt viele Körner zusammenhängend, ebenso das Grün Fig. 11, 5, welches, obwohl

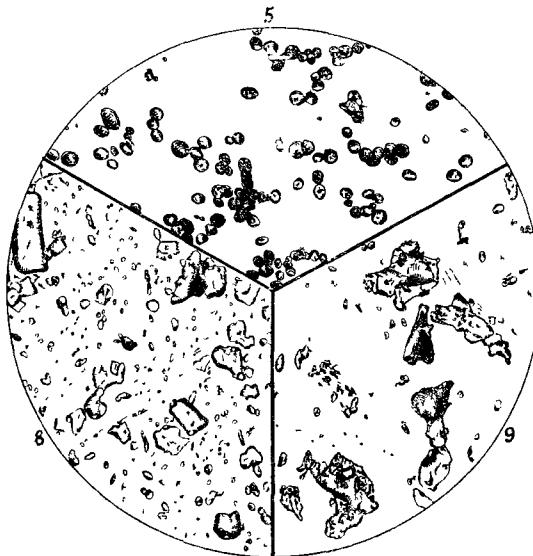


Fig. 11.

von geringerer Korngrösse, also heller wie Fig. 10, 2, trotzdem rauher erscheint.

Die Gleichmässigkeit des Korns kommt

besonders in Betracht bei der Bunt-papierfabrikation. Es werden nämlich beim Glätten des Papiers die einzelnen Körner keineswegs zerdrückt, sondern sie bleiben in ihrer Form erhalten, sogar auch die zusammenhängenden Partien bleiben meist unverändert. Da nun die Farbe sehr dünn ausgebreitet wird, so werden einerseits Stellen, wo grosse Körner sich befinden, dunkler erscheinen, andererseits werden die Conglomerate eine ungleichmässige Vertheilung der Farbe und des die Glättung befördernden Zusatzes bewirken. Schon die Mischung mit letzterem zeigt, ob das Grün gut ist oder nicht, indem ein gleichmässiges die Lebhaftigkeit der Farbe behält, während ein unegales leicht grau und mattgrün wird, besonders dann, wenn es viele nicht kugelförmige Krystalle enthält.

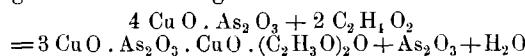
Dass das Grün beim Glätten des Papiers nicht zerdrückt wird, verdankt es der Festigkeit seines Korns. Dieselbe ist bei der Fabrikation des Grüns nur von Vortheil, da es, das sich fest zu Boden setzt, beim Auswaschen wiederholt aufgerührt wird und auch beim Sieben ziemliche Reibung erleidet.

Die Abhängigkeit des Feinheitsgrades von der mehr oder weniger gleichmässigen Ausbildung des Korns zeigt sich, wie bei den hellen, so auch bei den dunklen Grünen, und besonders bei diesen wird man oft in der Lage sein, zusammenhängende Körner zu finden.

Es möge hier noch eine Berechnung der Grünschicht auf einem geglätteten Bogen Buntpapier Platz finden: Das verwendete Grün hatte eine durchschnittliche Korngrösse von 0,0088 mm; daraus berechnet sich ein grösster Kreis,  $r^2\pi = 0,00006082 \text{ qmm}$  und das Volum,  $\frac{4}{3}r^3\pi = 0,000000356812 \text{ cmm}$ . Ein Korn wiegt Vol.  $\times$  spec. Gew. (2,7425) = 0,000000978557 mg; 100 qcm = 10000 qmm Papier enthalten nach der Analyse 401,7 mg Grün, daraus berechnet sich die Kornzahl in 10000 qmm auf 410502476, in 1 qmm also auf 41050. Es können aber in 1 qmm nebeneinander liegen  $(1 : 0,0088)^2 = 12996$  Körner in einfacher Lage, wonach auf dem Papier 41050 : 12996 = etwa 3,16 Lagen Grün übereinander gelagert sind.

Bildungsprocess des Schweinfurter-grüns. Wie schon Ehrmann beobachtet hat, ist der aus Grünspähnlösung und Arsenik (und natürlich auch der aus Vitriollösung und arsenigsaurem Natron) entstehende Niederschlag zunächst eine Verbindung von Arsenigsäure und Kupferoxyd. In Wagner's Chem. Technologie (11. Aufl. S. 144)<sup>12)</sup> ist

der Niederschlag als neutrales arsenigsaures Kupferoxyd betrachtet und der Vorgang folgendermassen aufgefasst:



Ich hatte nun die Absicht, den Vorgang der Umwandlung des Niederschlags in Schweinfurtergrün, insbesondere die Bildung der Krystalle mikroskopisch zu verfolgen und untersuchte deshalb den Niederschlag, entstanden durch Fällung äquivalenter Mengen Kupfervitriol und arsenigsauren Natrons, auf seine physikalische Beschaffenheit.

Da fand ich nun sofort, dass der Niederschlag durchaus nicht homogen, sondern aus wenigstens zwei Bestandtheilen zusammengesetzt war. Dieser Umstand veranlasste mich, zunächst die chemischen Verhältnisse bei der Bildung des Niederschlages zu verfolgen und es soll von den zwei Processen, die bei der Bildung des Grüns statthaben, nämlich der Entstehung des genannten Niederschlages und der Überführung desselben durch Essigsäure in die Verbindung des Schweinfurtergrüns zuerst die

Bildung des arsenigsauren Kupferniederschlags betrachtet werden, wobei wir dem Braconnot'schen Verfahren folgen. Bei demselben wird eine Lösung von Kupfervitriol gefällt mit arsenigsaurem Alkali, dargestellt aus Arsenik und kohlensaurem Natron (Kali). Die Farbe und die Dichtigkeit des Niederschlages ist abhängig von der Concentration und von der Temperatur der Flüssigkeiten, und zwar ist die Fällung um so voluminöser und wasserhaltiger, je verdünnter und kälter die Flüssigkeiten waren; jedoch kommt der Concentration der grössere Einfluss zu.

Bemerkenswerth ist das Verhalten während der Fällung. Es entsteht nämlich in concentrirten Lösungen zuerst ein blaugrüner voluminöser Niederschlag, ohne dass Kohlensäure entweicht, der wohl, da er nicht die grünere Farbe des basisch-kohlensauren Salzes besitzt, als basisch-schwefelsaures Kupfer anzusprechen ist. Bei weiterem Umrühren wird derselbe plötzlich unter Aufbrausen ganz dick und nimmt die gelb-grüne Farbe des arsenigsauren Kupfers an.

dass aus je 4 Mol. arsenigsaurer Kupferoxydes 1 Mol. Arsenigsäure aus und eine äquivalente Menge von Essigsäure eintritt, während weiter unten bei Braconnot's Methode angeführt ist: „Es kommt demnach bei der Fabrikation von Schweinfurter Grün darauf an, möglichst vortheilhaft auf nassem Wege neutrales arsenigsaurer Kupferoxyd darzustellen und dieses durch Digestion mit verdünnter Essigsäure in arsenig-essigsaurer Kupferoxyd überzuführen.“

Dasselbe auch in Muspratt's Chemie. 3. Aufl. Bd. 4 S. 309.

<sup>12)</sup> Es heisst dort bei der Anföhrung von Ehrmann's Vorschrift der Darstellung: „(Das Schweinfurter Grün) scheint auf diese Weise zu entstehen,

Bei verdünnteren Lösungen ist der Übergang nicht so plötzlich, sondern er findet langsamer statt.

Um die Zusammensetzung der Niederschläge kennen zu lernen, wurde nicht so verfahren, das dieselben abgesondert, ausgewaschen und getrocknet wurden, sondern es wurde der einfachere Weg gewählt, die Mutterlauge zu untersuchen um aus ihrer Zusammensetzung auf die des Niederschlags zu schliessen. Bei dem Einfluss, den die Temperatur, Concentration und auch die Art der Fällung auf die Zusammensetzung ausübt, hat die directe Analyse keinen so grossen Werth; außerdem ändert sich der Niederschlag auch beim Auswaschen fortwährend, indem er sehr lange Arsenik in Lösung gehen lässt und gleichzeitig auch dichter wird.

Um den Niederschlag herzustellen, wurden gefällt 25,000 g Kupfervitriol (= 7,96 CuO), 19,580 g Arsenigsäure, die mit 10,625 g wasserfreiem kohlensauren Natron gelöst war, entsprechend einem Molecularverhältniss von Cu SO<sub>4</sub> : As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; nach dem Fällen wurden die concentrirter gefällten auf etwa 0,75 l verdünnt und nach dem Erkalten alle auf 1000 cc aufgefüllt. Ein abgemessener Theil der Mutterlauge wurde dann untersucht. Die Fällungen wurden folgendermassen vorgenommen:

1. wurde concentrirt und heiss gefällt und zwar:  
Vitriol = 150 cc von 78°,  
Arsenik = 100 - - 88°.

2. wie 1., aber beide Lösungen kochend.

3. verdünnt und heiss:

Vitriol = 500 cc von 90°,  
Arsenik = 300 - - 80°.

4. verdünnt:

Vitriol = 500 cc,  
Arsenik = 200 -

In die kochende Vitriollösung wurde die 80° heisse Arseniklösung gegeben und dann 37 Min. unter Druck (4 Atm.) gekocht.

5. concentrirt:

Vitriol = 150 cc etwa 90°,  
Arsenik = 200 - - 90°.

Es wurde das Vitriol in den Arsenik gegeben.

6. mässig verdünnt, aber  $\frac{1}{4}$  vergrössert; Resultat auf obiges Verhältniss umgerechnet.

Mit NaOH ist in nachstehender Zusammensetzung bezeichnet das noch in Lösung befindliche, nicht an Schwefelsäure gebundene Natron, als Natronhydrat berechnet; mit SO<sub>3</sub> die in Lösung befindliche, an Natron gebundene Schwefelsäure, als SO<sub>3</sub> berechnet; mit SO<sub>3</sub> diff. ist die Differenz der theoretischen Menge SO<sub>3</sub> (= 8,02) und der gefundenen SO<sub>3</sub> bezeichnet also die im Niederschlag befindliche Menge SO<sub>3</sub>; mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist der in Lösung befindliche Arsenik bezeichnet.

Werden die in einem bestimmten Theile gefundenen Zahlen auf 1000 cc berechnet unter Vernachlässigung des Volums des Niederschlags, so ergeben sich folgende Zahlen:

	1	2	3	4	5	6
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,87	8,91	9,55	9,84	8,69	7,76
NaOH	0,08		0,16			
SO <sub>3</sub>	7,79		7,56			
SO <sub>3</sub> diff.	0,23		0,46			

Um jedoch ganz richtige Werthe zu erhalten, musste das Volum des Niederschlags bestimmt werden; es wurde dies bei einer concentrirten Fällung, wo es 50,8 cc betrug und bei einer verdünnten, wo es 79,4 cc betrug<sup>13)</sup>. Volum von 6 war 65 cc. Werden die Ergebnisse dementsprechend umgerechnet, so finden sich folgende Werthe:

	1	2	3	4	5	6
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,47	8,46	8,79	9,06	8,25	7,24
NaOH	0,076		0,15			
SO <sub>3</sub>	7,39		6,96			
SO <sub>3</sub> diff.	0,63		1,06			

Aus den Analysen ergibt sich nun folgendes:

1. Der Arsenik ist nicht in seiner ganzen angewandten Menge im Niederschlage enthalten, sondern nur etwas mehr als die Hälfte davon; der Rest ist in Lösung und zwar ist im allgemeinen dieser Theil um so grösser, je verdünnter die Lösungen bei der Fällung waren.

2. Die Schwefelsäure ist zum kleinen Theil im Niederschlag enthalten, wahrscheinlich als basisches Salz, da ein Theil NaOH in Lösung blieb, der nicht an SO<sub>3</sub> gebunden ist.

3. Die in Lösung bleibende Menge Natron (NaOH) ist geringer, als der im Niederschlag befindlichen Menge SO<sub>3</sub> entspricht (bei der Bezeichnung NaOH und SO<sub>3</sub> sind gleiche Gewichtsmengen äquivalent, nämlich 2 NaOH = 80 und SO<sub>3</sub> = 80), wohl deshalb, weil der Kupferniederschlag etwas

<sup>13)</sup> Das Volum des Niederschlags wurde maassanalytisch nach folgendem Verfahren bestimmt: Man bringt den Niederschlag, dessen Volum anderweitig nicht bestimmbar ist, mit der Mutterlauge auf ein bestimmtes Volum (V) unter Zusatz einer indifferenten titraren Substanz, wenn eine solche nicht schon vorhanden ist; dann bestimmt man den Gehalt der Lauge (1 cc enthalte  $\alpha$ ). Nach Entnahme einer beliebigen Menge Flüssigkeit füllt man mit einer gemessenen Menge Wasser (c) wieder auf das ursprüngliche Volum (V) auf und bestimmt den jetzigen Gehalt (=  $\beta$ ). Wäre kein Niederschlag vorhanden, so wäre  $\beta = \frac{(V-c)}{V} \alpha$ : ist aber ein solcher da, so wird  $\beta$  kleiner sein, und zwar um so kleiner, je grösser das Volum (X) des Niederschlags ist, weil dann um so weniger titrable Substanz durch das zugefügte Wasser (c) verdünnt wird. Es ist  $(V-X)\beta = (V-X) \alpha - c \alpha$ , woraus  $X = V - \frac{\alpha c}{\alpha - \beta}$ . Da sich aber  $\alpha$  und  $\beta$  verhalten, wie die verbrauchten cc  $a$  und  $b$  der Titrirflüssigkeiten, so kann man  $X = V - \frac{ac}{a-b}$  setzen, wobei dann auch eine Titrir-Lösung unbekannten beliebigen Gehaltes angewendet werden kann.

Natron zurückhält, ähnlich wie Oxydhydrat und Oxyd.

Übrigens sind diese Verhältnisse auch sehr abhängig von der Art der Fällung, d. h. von der Schnelligkeit der Fällung, Bewegung der Masse u. s. w., sodass obige Zahlen bei gleichen Bedingungen sehr wechseln können. Kalte Lösungen geben ähnliche Resultate.

Aus den oben gefundenen Zahlen lässt sich die Zusammensetzung des Niederschlags berechnen, wenigstens die relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile, abgesehen vom Wassergehalt. Von der geringen Menge basischen Sulfates abgesehen, kommt hier am meisten in Betracht das Molecular-Verhältniss von CuO zu As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dieses ergibt sich, wenn CuO = 2 gesetzt wird, wie folgt:

	1	2	3	4	5	6
CuO	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,331	1,301	1,291	1,283	1,308	1,339

Es ist also im Niederschlag mehr Arsenik als einem basischen Arsenit 2 CuO · As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O entsprechen würde, und viel weniger als dem neutralen Arsenit CuO · As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht. Es könnten also entweder beide Verbindungen vorhanden sein, oder aber nur basisches Arsenit neben freiem Arsenik.

Diese Frage wurde mit Hilfe des Mikroskops entschieden, das folgende Elemente in den Niederschlägen erkennen liess:

1. Der Niederschlag aus concentrirten Lösungen zeigt:

- a) grosse Flocken unregelmässiger Form von dunkler gelbgrüner Farbe als Hauptmasse;
- b) kleinere Flocken von derselben Farbe wie a);

c) kleine Körnchen von lebhafter Bewegung, zum Theil frei sich umher bewegend, grösstentheils jedoch in a) eingebettet liegend und deshalb in der Weiterbewegung gehemmt. Zum Theil bewegen sie sich gemeinschaftlich, ohne dass sie zusammenzuhängen scheinen, durch ganz feine Flocken verbunden, doch treten sie auch direct zusammen, wenn sie einander nahe kommen und bleiben dann verbunden.

Diese Körnchen sind amorpher freier Arsenik, wie noch gezeigt wird. Zunächst sei noch erwähnt, dass die lebhafte Bewegung herrührt von der beim Übergang von der amorphen in die krystallinische Modification entwickelten Wärme; ihre Anwesenheit im Niederschlage erklärt die Erscheinung, dass die ersten auch bei sehr lange fortgesetztem Auswaschen immer Arsenik in Lösung gehen lassen. Wenn aber im Niederschlag freier Arsenik vorhanden ist, so darf a) wohl als amorphes basisches Arsenit angesehen werden, als CuAsO<sub>3</sub>H + xaq.

2. Der Niederschlag aus verdünnten Lösungen zeigt:

a) Flocken, die feiner und blasser von Farbe und deshalb viel durchsichtiger sind als 1.;

b) Arsenikkörnchen in geringerer Menge wie bei 1., was durch die Analyse bestätigt wird (vergl. Anal. 1 und 3).

Die Bestandtheile der Niederschläge sind dieselben, gleichviel ob die Arsenlösung in die Vitriollösung gegeben wurde, oder umgekehrt, nur ist die Vertheilung der Arsenikkörnchen eine verschiedene. Temperatur, Concentration und Art der Fällung sind hier von grossem Einfluss. Nadelförmig erscheinende Gebilde von tieferer Farbe sind auf die schmale Seite gestellte Flocken a), wie man sich durch Bewegen derselben überzeugen kann.

Nach dem bei der Fällung statthabenden Verhalten zu schliessen sind die chemischen Vorgänge dabei folgende: Zuerst entsteht, auch in heißen Flüssigkeiten ohne Brausen, ein blauer Niederschlag von basischem Sulfat durch Einwirkung des in der Arsenlösung enthaltenen As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 NaOH auf den Kupfervitriol; durch die Bildung dieses Niederschlags wird ein Theil Arsenik frei, bleibt aber gelöst in der alkalischen Flüssigkeit. Der nächste Vorgang ist der, dass das basische Sulfat durch das kohlen-saure Natron unter Mitwirkung des Arseniks zersetzt wird, indem die Schwefelsäure an das Natron tritt, die Kohlensäure entweicht und der Arsenik an Stelle der Schwefelsäure in Verbindung mit Kupfer tritt, so dass der basische Charakter erhalten bleibt; ist das Sulfat sehr basisch, so wird auch die Arsenigsäure direct auf das Hydrat wirken. Durch die Bindung des Natrons wird aber dem nicht in Verbindung mit Kupfer tretenden Theil des Arseniks sein Lösungsmittel entzogen, und er scheidet sich deshalb zum Theil in festem Zustand aus und zwar in einer solchen Form, wie er sich auch aus arsenigsaurem Natron unter Einwirkung einer Säure ausscheidet (s. u.) Dass etwas basisches Sulfat als solches erhalten bleiben kann, ist nicht ausgeschlossen, und von der Durcharbeitung der Masse hängt der Grad der genannten Umsetzung ab, wobei die entweichende Kohlensäure einen Maassstab abgibt. Dass der Niederschlag mit Säuren keine Kohlensäure mehr entwickeln darf, gibt auch Braconnot (s. o.) an.

Wird statt Soda zur Arseniklösung Natronhydrat<sup>14)</sup> verwendet, so ist der Vorgang

<sup>14)</sup> Schützenberger: Farbstoffe. Band 1, S. 287.

ähnlich: Es bildet sich zunächst ein blauer voluminöser Niederschlag, der dann unter Dickwerden und Farbenwechsel in das gelb-grüne arsenigsäure Salz übergeht, natürlich ohne Aufbrausen. Auch hier findet sich der Arsenik zum Theil in Körnchen ausgeschieden im Niederschlag, welch' letzterer sich weniger leicht fein rühren lässt, weil die unterstützende Wirkung der entweichenden Kohlensäure fehlt. Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

$\text{As}_2\text{O}_3$	9,60	8,56
NaOH	0,46	0,20

Der Gehalt an nichtgebundenem Natron ist hier grösser, wie bei Soda, es ist also mehr basisch schwefelsaures Salz im Niederschlag.

Fassen wir die Resultate zusammen, so haben wir den in Kupfervitriollösung durch arsenigsäures Alkali hervorgebrachten Niederschlag anzusehen als  $\text{CuAsO}_3\text{H} + \text{xaq}$  (wobei x von Temperatur und Concentration abhängt), durchsetzt mit in Körnchen ausgeschiedenem Arsenik und unter Umständen noch etwas basisches Sulfat enthaltend.

Es ist nunmehr der Nachweis zu führen, dass die kleinen im frischen Niederschlage sich lebhaft bewegenden Körnchen aus Arsenigsäure bestehen, und da von ihnen die Krystallisation des Schweinfurter Grüns ausgeht, so ist die genaue Kenntniß ihrer Natur von Wichtigkeit. Der im Niederschlag mehr vorhandene Arsenik als der Verbindung  $\text{CuAsO}_3\text{H}$  entspricht, könnte auch als  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  da sein, doch führte mich die Farbe der Körnchen und ihre Bewegung auf die Vermuthung, dass sie reine Arsenigsäure seien und zwar amorphe. Da wegen ihrer innigen Berührung und Einbettung in  $\text{CuAsO}_3\text{H}$  eine directe Reaction nicht möglich war, wurde versucht, sie auf andere Art darzustellen, und es gelang dies durch tropfenweises Zugeben von (30 proc.) Essigsäure zu einer Soda-Arseniklösung (von 20 Proc.  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Gehalt), bis eine Trübung eintrat; dieselbe wurde ohne weiteren Zusatz von Säure stärker und zeigte sich unter dem Mikroskop bestehend aus denselben sich lebhaft hin und herbewegenden Körnchen und von gleicher Farbe, wie sie im Kupferniederschlag auftreten. Nach kurzer Zeit setzen sich diese Körnchen an der Glaswandung fest, um alsbald sehr schnell zu wachsen zu Körnern von rundem Umriss, scheibenförmig, wenn der Raum in der Tiefe begrenzt ist, halbkugel- und kugelförmig, wenn sie Platz haben; wenn sie frei schweben, so ziehen sie sich, wenn einander nahe kommend, gegenseitig an, um dann zusammenzuwachsen, oft zu vielen miteinander.

So schnell das Wachsthum dieser Körner ist, so kurz ist die Dauer des jetzigen Zustandes; denn plötzlich sieht man die bis dahin runden Körper eine polygonale Umgrenzung annehmen und bald ist das Octaeder des krystallisirten Arseniks (s. Fig. 12) scharf und oft sehr schön ausgebildet vorhanden; die Krystallisation, oft an einigen Punkten gleichzeitig anfangend, pflanzt sich sehr schnell

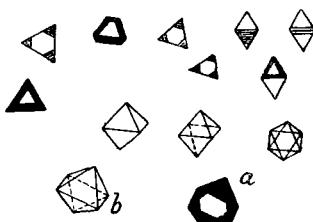


Fig. 12.

durch die ganze Masse fort. Nach dem Übergang in den krystallisirten Zustand findet danu, so lange noch Nahrung vorhanden ist, ein langsames Weiterwachsen statt. Wurde nach der Beobachtung dieses Vorganges eine weitere Probe aus dem Fällungsgläse entnommen, so war auch hier bereits Krystallisation eingetreten, wobei die Krystalle fest an den Glaswandungen hafteten.

Sehr schön lässt sich der Vorgang beobachten, wenn man einen Tropfen der Arsenlösung an ein Deckglas hängt und über Essigsäure bringt. Es findet dann allmähliche Ausscheidung der Körnchen vom Rande aus statt, wobei am letzteren auch die erste Krystallisation eintritt.

Ausser dem Octaeder wurde bei der Krystallisation noch ein Aggregat wahrgenommen, das ausgebildet sehr viel Ähnlichkeit mit Fig. 9 i hatte und das von Anfang an sich durch schnelleres Wachsthum auszeichnete; es ist optisch aktiv und besteht wohl aus rhombischem Arsenik; Auswaschen des Präparats mit Wasser und Essigsäure veränderten es nicht.

Bei allen derartigen Versuchen kam aber das Octaeder als Hauptmasse zum Vorschein, während es nicht im Kupferniederschlag auftritt; da fand ich bei der Untersuchung des beim Lösen von Soda mit Arsenik bleibenden geringen Rückstands, dass derselbe ebenfalls diese Körnchen in grosser Menge enthielt und fand ferner, dass die alkalische Beschaffenheit der Flüssigkeit von wesentlichem Einfluss auf die Erhaltung des amorphen Zustandes ist.

Diese Thatsache wird noch durch folgenden Versuch erwiesen:

Es wurden 24 g Arsenik in 400cc Wasser in einem Papin'schen Topfe ohne Druck gelöst, eine Zeit lang gekocht und dann dagegen eine 50° warme Lösung von 24 g Grünspahn in 300 cc Wasser gegossen (der

Grünspahn enthält  $\approx 9,6$  g CuO), rasch geschlossen und 40 Minuten unter 4 Atm. Druck erhitzt. Während beim Kochen ohne Druck schon nach einigen Minuten (siehe Kastner's Vorschrift) Grün entstanden wäre, bildete sich hier ein gelbgrüner Niederschlag, dichtflockig, frei von Essigsäure, der keine sich bewegenden Arsenikkörnchen erkennen liess. Dieser Niederschlag grünte auch nicht sofort in Berührung mit seiner Lauge, sondern brauchte wochenlang, um in der noch unten zu besprechenden Weise im Grün überzugehen.

Während die essigsaure Lösung den Übergang des Arseniks in den krystallinischen Zustand sehr förderte, trat der letztere durchaus nicht ein, als Kupfervitriollösung unter denselben Verhältnissen mit arsenigsaurem Natron gefällt und unter Druck erhitzt wurde. Der Niederschlag wies hier ebenso lebhaft sich bewegende Körnchen auf und war nicht dichter als der ohne Druck dargestellte, wie er denn auch in kurzer Zeit ein brauchbares Grün lieferte.

Noch zu erwähnen ist, dass die Körnchen ebenso bei Grünspahn-Arsenikfällungen vorkommen und dass diese Niederschläge ähnliche Zusammensetzung haben. So ergab die Analyse der unter Druck erhitzten Fällung

in d. Lauge  $= 18,54$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, also im Niederschl.  $= 5,46$   
 $- - - = 5,47$  CuO,  $- - - = 4,14$

Rechnet man dies Verhältniss auf 25 Kupfervitriol um, so würde der Arsenik der Lauge in die Analysen Seite 41 mit 9,35 einzutragen sein.

Bei einem andern Versuch wurden nur 18 Arsenik genommen; es fanden sich da in der Lauge 11,44 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5,11 CuO, also im Niederschlag 4,49 CuO und 6,56 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Während beim ersten Versuch im Niederschlag auf

2CuO vorhanden sind 1,07 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sind hier auf 2CuO vorhanden 1,18 - .

Im Niederschlag des zweiten Versuchs befanden sich die Körnchen in lebhafter Bewegung.

Da nun die Körnchen sowohl bei Fällungen von Kupfervitriol mit arsenigsaurem Natron, als auch bei Fällung von Grünspahn mit freiem Arsenik (natronfrei), ferner bei Zersetzung von arsenigsaurem Natron mit Säure (kupferfrei) vorkommen, so können sie nur aus Arseniksäure bestehen, die in alkalischer Lösung längere Zeit im amorphen Zustand beharrt, in saurer Lösung aber bald in den krystallinischen Zustand übergeht. (Hängt man einen Tropfen Kupferniederschlag über Salzsäure, so beginnt bald die Bildung der Octaeder, wobei schliesslich

aller Arsenik unter Lösung des Kupfers so ausgeschieden wird.)

Bildung des Schweinfurtergrüns aus dem Niederschlage von basischem Kupferarsenit durch Einwirkung von Essigsäure. Die bis jetzt betrachteten Niederschläge sind, wenn ausgewaschen und getrocknet, unter dem Namen Schel'sches Grün, auch Mineralgrün, bekannt. Ihr Übergang in Schweinfurtergrün erfolgt, wenn sie noch frisch mit Essigsäure übergossen werden, wie oben beschrieben, oder bei Anwendung von Grünspahn, wenn sie in ihrer Mutterlauge gelassen werden.

Den Vorgang mikroskopisch zu beobachten gelang am besten, wenn ein Tröpfchen Niederschlag an ein Deckglas gehängt, mit etwas Wasser verdünnt und dann über den hohlgeschliffenen Objectträger gelegt wurde, der verdünnte Essigsäure enthielt, und zwar zweckmässig nicht über 5 Proc., da bei stärkerer Säure zu leicht ganze Auflösung des Niederschlags ohne Grünbildung stattfindet. Der Niederschlag, zunächst aussehend, wie oben beschrieben, lässt bei beginnender Einwirkung der Säure folgendes wahrnehmen: Die sich bewegenden Arsenikkörnchen, zum Theil im Niederschlag eingebettet, zum Theil auch frei umherfahrend, setzen sich nach einiger Zeit fest und fangen zum Theil an eine längliche bis runde Gestalt und grüne Farbe anzunehmen, etwa wie Fig. 9 o, p, q, d (S. 37); andere dagegen, die ein erheblich schnelleres Wachsthum zeigen, bilden sich in Formen aus wie Fig. 9 h und i, also gleich der Kugelform genähert; und zwar findet sich hier eine merkwürdige Ähnlichkeit mit dem beim Arsenik S. 43 beschriebenen Vorgange, wo ebenfalls zweierlei Formen vorkommen, darunter die kugelförmige schnellwachsende, so dass in beiden Fällen der Arsenik in ähnlichem Zustande angenommen werden muss. Die von Anfang an beobachtete Form ändert sich nicht mehr wesentlich beim weiteren Wachsthum in ihrer Structur, so dass die in Fig. 9 gegebenen Abbildungen nicht als auseinander hervorgehend zu betrachten sind; dieselben geben vielmehr die häufigsten Ausbildungsformen, wie sie zwischen dem einfachen Krystall und dem optisch vollkommensten Aggregat vorkommen, wieder.

Auch das Zusammentreten von Arsenikkörnchen kann beobachtet werden, es bilden sich dann zusammenhängende Körner; dieselben entstehen auch, wenn Grünkörner sehr nahe aneinander liegen, so dass sie sich beim fortschreitenden Wachsthum berühren; je früher sie zusammenkommen, desto fester wird die Bindung in Folge der grösseren

Berührungsfläche sein: dass mehrere Arsenikkörnchen zu einem einzigen Grünkorn der Fig. 9 d bis k zusammentreten, wurde nicht beobachtet.

Gleichzeitig mit dem Wachsthum der Körner findet eine Abnahme des amorphen Niederschlages statt, bis derselbe schliesslich vollständig gelöst ist. Der Vorgang ist also der, dass die Essigsäure amorphes basisches Arsenit auflöst und dass aus dieser Lösung die Elemente des Kupfers, der Arsenigsäure und der Essigsäure sich als Grün an ein Arsenikkörnchen anlagern<sup>15)</sup>. Da zur Überführung von 4 Mol. CuO in Grün 2 Mol. Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) nöthig sind, zur Lösung von 4 Mol. CuO aber wenigstens 8 Mol., um Grünspahn zu bilden, noch mehr aber nöthig sind um Kupferarsenit in Lösung zu halten, wie die Thatsache beweist, dass in Grünspahnlösung durch Arsenigsäure ein Niederschlag erzeugt wird, zur technischen Erzeugung von Grün aber annähernd 2 Mol. Essigsäure verwendet werden, so kann immer nur ein Theil Kupferniederschlag in Lösung gehen. Aus dieser Lösung aber, welche neben freiem Arsenik Kupfer und Essigsäure ungefähr im Grünspahnverhältniss enthält, krystallisiert das Kupfer aus in Verbindung mit Arsenik und nur dem vierten Theil der Essigsäure, wie im Grünspahn auf die gleiche Menge Kupfer vorhanden ist; es wird also immer wieder Essigsäure frei, die den Process zu Ende führt.

Von dem Augenblicke an, wo zum Kupferniederschlag Essigsäure kommt, gleicht das Braconnot'sche Verfahren denjenigen mit Grünspahn, bei welch letzterem zuerst ebenfalls basisches Arsenit entsteht. Nur haben wir bei diesem eine an Essigsäure reichere Lösung, die schon mit Kupfer und Arsenik gesättigt ist, weshalb die Grünbildung hier schneller vor sich geht und auch sicherer. Man kann frisch gefällten derartigen Niederschlag ebenfalls sehr schön mikroskopisch verfolgen.

Um festzustellen, ob eine amorphe Modification des Grüns existirt, wurde der Niederschlag, nachdem er theilweise in Grün übergegangen war, ausgewaschen; hing noch eine Spur Essigsäure an, so konnte noch ein Fortgrünen bemerk't werden, bis dieselbe verbraucht war; war dagegen vollständig ausgewaschen, so änderte sich der Niederschlag nicht mehr. Demnach existirt ein amorpher Zustand des Grüns im festen Zustand nicht, sondern nur in Lösung.

<sup>15)</sup> Ob das Körnchen selbst stets in Grün übergeht, ist noch nicht sicher. scheint aber meist der Fall zu sein.

Der Umstand, dass das Grün so leicht von einem Arsenikkörnchen aus krystallisiert, sowie das Vorkommen gleicher Kugelformen bei Arsenik und Grün machen für letzteres die rhombische Krystallform wahrscheinlich.

Die Erkenntniss des Verlaufs der Bildung des Schweinfurtergrüns und die mikroskopische Untersuchung der Niederschläge geben die Möglichkeit, die Erscheinungen zu erklären, welche bei der Bildung und Darstellung des Grüns beobachtet wurden, so z. B. warum Rühren vor Zugabe der Essigsäure der Farbe nicht schadet, dagegen nach Zusatz derselben: warum ausgewaschene (bes. getrocknetes) arsenigsaures Kupfer nur sehr schwer grün wird u. s. f. Es sollen die verschiedenen bemerkenswerthen Punkte nachstehend aufgeführt werden.

1. Der Arsenik scheidet sich bei den oben beschriebenen Fällungen stets amorph aus. Da krystallisirter Arsenik sich in Wasser zunächst als solcher löst, bei längerer Berührung damit, insbesondere beim Kochen, aber in die amorphe (glasige) Modification übergeht, so ist es jedenfalls nicht ohne Einfluss, wie der Arsenik beim Lösen behandelt wurde, und schon Kastner schrieb vor, die Lösung einige Stunden kochen zu lassen.

2. Das arsenigsaure Kupfer ist frisch gefällt in Essigsäure leicht löslich, um so leichter, je wasserhaltiger es ist. Bei längerem Stehen und beim Auswaschen wird es dichter, wie sich unter dem Mikroskop an der schärferen Umgrenzung und an der dunkleren Färbung der Flocken zeigt. Mit der Zeit, besonders wenn es getrocknet wird, geht es in einen krystallinischen Zustand über; dann ist es in Essigsäure nur schwer löslich unter Ausscheidung von krystallisirtem Arsenik und es ist technisch ein Grün nicht mehr daraus zu erhalten. Es geht wohl in solches über in dem Maasse, als der krystallisierte Arsenik in Berührung mit Wasser in amorphen übergeht, aber ausserordentlich langsam, bildet dabei einfache Krystalle von grossen Abmessungen, aber meist zerrissenen Rändern, die als Farbe keinen Werth haben<sup>16)</sup>.

Von grosser Bedeutung ist die Beschaffenheit des Kupferarsenits in Bezug auf die Grösse seiner Flocken. Da dieselbe die Nahrung für die in ihr liegenden Arsenikkörnchen abgibt, so ist zur Erzielung eines gleich-

<sup>16)</sup> Braconnot (a. a. O.) suchte zuerst fertiges Scheel'sches Grün durch Essig in Schweinfurter Grün überzuführen, erzielte aber damit kein Resultat: vielleicht hatte er doch Grün erhalten, aber da dasselbe von sehr gelber Farbe ist, nicht als solches erkannt.

mässigen Grüns offenbar eine gleichmässige Ausbildung derselben von Vortheil, wobei jedoch nicht minder die Lage der Arsenikkörnchen in Betracht kommt, da dieselben, meist an der Flocke haftend, sich nicht weg bewegen und deshalb, wenn sehr benachbart liegend, leicht zu Doppel- und mehrfachen Körnern Veranlassung geben.

Diese Verhältnisse sind nun ausschliesslich abhängig von den Bedingungen, unter welchen die Fällung vorgenommen wurde.

Während bei diesen Niederschlägen zur Erzielung einer richtigen Umsetzung mechanische Bewegung nothwendig und vortheilhaft ist und auf den Ton des darzustellenden Grüns keinen bemerkenswerthen Einfluss ausübt, so ist dieselbe auf die Farbe von grossem Einfluss, wenn

3. die Bewegung nach Zufügung der Essigsäure stattfindet. Diese Thatsache finden wir schon in Prechtls Encyklopädie Bd. 9 S. 29 angeführt. Die Ursache der Erscheinung liegt in Folgendem:

Sofort beim Hinzukommen der Essigsäure beginnt die Auflösung des Niederschlags. Wenn nun die Masse ruhig stehen bleibt, so krystallisiren Kupfer und Arsenik an die vorhandenen Krystallisierungspunkte an in dem Maasse, als sie sich lösen. Wird dagegen die Masse in Bewegung gehalten, so wird aus dieser Lösung, die durch die nunmehr bessere Berührung mit dem Niederschlage schnell gesättigt sein wird, in Folge des Bestrebens der in Lösung gehaltenen Elemente, in den krystallirten Zustand überzugehen, Grün auskrystallisiren auch an solchen Stellen, wo kein in Bildung begriffenes Korn sich befindet. Durch die Vermehrung der Körner muss dann natürlich eine Verringerung der Grösse des einzelnen eintreten und so eine hellere Farbe entstehen.

Dass Grün direct aus Lösungen auskrystallisirt, zeigt z. B. das Verfahren von Liebig, der den ganzen Niederschlag in Essigsäure löst, bez. von derselben soviel zum Lösungswasser zusetzt, dass ein Niederschlag sich gar nicht sofort bildet<sup>17)</sup>). Das nach diesem Verfahren (durch Abdampfen) gewonnene Grün ist aber nicht schön zu nennen. Denn da, wie bei anderen Krystallisationen, die letztere mit Vorliebe an festen Körpern beginnt, z. B. an den Wandungen und dem Boden des Gefäßes, so

entstehen sowohl rundum nicht gleichmässig ausgebildete Krystalle, als auch sehr gern Krystallkrusten, und dass die letzteren zerrieben keine gute Farbe liefern können, geht aus dem bei den optischen Eigenschaften des Grüns Erwähnten hervor.

Wenn bei den aus Niederschlägen erzeugten Grünen Krustenbildung nicht oder nur in unbedeutender Menge stattfindet, so liegt dies an der Gegenwart des amorphen Kupferarsenits. Die darin eingebettet liegenden Körner können sich, so lange dasselbe nicht gelöst ist, nicht weg bewegen und wachsen deshalb einzeln aus; erst wenn die Flocke soweit gelöst ist, dass die Körner einander näher kommen (beim Zusammensinken der Masse), kann ein Zusammenkrystallisiren vor sich gehen, doch ist dann wiederum die Nahrung soweit verbraucht, dass dies nicht mehr vorkommt. Der Arsenitniederschlag spielt also hier eine wichtige Rolle.

In Fig. 13 finden sich diese Verhältnisse dargestellt. Es sei a eine Flocke mit Ar-

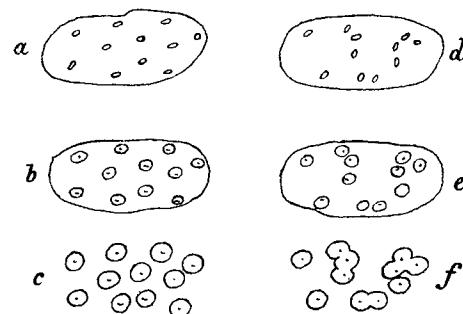


Fig. 13.

senikkörnchen; nach einiger Zeit des Wachstums werden wir die Körnchen wie in b sehen, während dieselben nach vollendetem Wachsthum, in derselben Lage gelassen, das Bild von c gewähren würden. Die genannte Flocke hat die Körnchen in einer regelmässigen Vertheilung, so dass ein Zusammenkrystallisiren nicht stattfand. Nehmen wir dagegen eine Flocke mit unregelmässig gelagerten Körnchen, wie sie d darstellt, so wird e zwar noch getrennte Körnchen aufweisen, dieselben werden aber beim weiteren Wachsthum zusammenkrystallisiren, und schliesslich wird etwa f entstehen. Würde man, um Zusammenwachsen zu vermeiden, e einer Bewegung unterwerfen, um die jetzt schwächere Flocke zu trennen und die Körnchen in ihrer Lage zu verändern, so würde man die Nachtheile einer Neubildung von Krystallisierungscentren haben, wie bereits besprochen; es muss deshalb den Arsenikkörnchen von Anfang an die richtige Lage gegeben sein.

<sup>17)</sup> In dieser Lösung ist amorphes Grün vorhanden d. h. die Bestandtheile desselben in nicht krystallisiertem Zustand; krystallisiertes Grün löst sich nur unter Ausscheidung von krystallisiertem Arsenik, kann also nicht aus dieser Lösung krystallisiert werden, da kein amorpher Arsenik vorhanden.

Aus dem über die Fällung, die Beschaffenheit der Niederschläge und dem Einfluss des Röhrens Gesagten lassen sich folgende Grundsätze ableiten:

1. Die verhältnissmässige Gleichmässigkeit des Kornes hängt ab von der Art der Fällung des Kupferarsenits.

2. Die absolute Grösse des Kornes hängt ab vom Röhren in Gegenwart der Essigsäure.

Wenn diesen beiden Sätzen gemäss leichter zu arbeiten ist bei vorhergehender Fällung und nachträglichem Essigsäurezusatz, so erschwert es die Sache sehr, wenn gemischtes Verfahren angewendet wird, und es ist Sache der Praxis, hier das Richtige zu treffen.

Bei der Bedeutung, welche die physikalischen Zustände und die mechanische Bewegung bei der Fabrikation des Schweinfurtergrüns haben, so zwar, dass die chemischen Verhältnisse fast erst in zweiter Linie kommen, ist es klar, dass nach einer gegebenen Vorschrift ausserordentlich verschiedene Resultate erhalten werden können, und dass die Vorschriften einer Fabrik, wonach dieselbe ausgezeichnete Resultate erhält, für eine andere ganz werthlos sein können.

Es soll nunmehr noch eine Erscheinung besprochen werden, die zuweilen auftritt und deren Erklärung bisher nicht möglich war, nämlich die Erscheinung, dass das Grün ausserordentlich hell, fast weiss wird. Es kann dies stattfinden, wenn bei Gegenwart von Essigsäure ausserordentlich starke Bewegung statthatte, es kann der Grund aber auch ein anderer sein.

Wie bei den Analysen Seite 41 bereits erwähnt wurde, findet sich in Lösung eine geringere Menge Natron, als eigentlich der im Niederschlag befindlichen Schwefelsäure entspricht; dasselbe ist also offenbar in den Niederschlag mit übergegangen, haftet an demselben wohl in ähnlicher Weise, wie Kupferoxydhydrat- und -oxydfällungen das zur Fällung benutzte Alkali anhängt, und hier wahrscheinlich als arsenigsaures Natron. Kommt nun zu einem solchen Niederschlag Essigsäure, so wird dieselbe das Natron binden und amorphen Arsenik ausscheiden, der dann ebenfalls Krystallisation, wie die schon vorhandenen Körnchen, einleitet; es wird das Grün also hell werden. Die oben angegebenen Soda-Arsenik-Niederschläge haben diese Eigenschaft nicht, wohl aber dann, wenn die Masse zu wenig durchgearbeitet, oder wenn zu viel Soda angewendet wurde. Besonders leicht tritt dieser Übelstand aber ein bei Anwendung von Natronhydrat, da dieses in viel grösserer

Menge dem Niederschlag anzuhaften pflegt, und es ist dasselbe im Braconnot'schen Verfahren deshalb nicht mit Vortheil zu verwenden.

Die mikroskopische Untersuchung des Grüns. Auf S. 39 wurde bereits erwähnt, in welchen Fällen eine mikroskopische Betrachtung des Grüns von Vortheil ist; doch kann dieselbe auch noch über Anderes Aufschluss geben. So deutet z. B. das Auffinden der Krystalle Fig. 9 a und b, auch c darauf hin, dass die Krystallisation in grosser Ruhe stattgefunden hat. Bei Grünspahngrünen kommt es vor, dass unveränderter Arsenik mit in die Farbe kommt: derselbe ist an seinen Octaedern leicht kenntlich, Fig. 12, wenn auch die Kanten durch das Kochen in Wasser gewöhnlich stark gerundet erscheinen. Das Vorkommen desselben zeigt also die Grünspahnmethode an und es fanden sich auch in allen von mir untersuchten Grünspahngrünen einzelne Arsenik-Octaeder, während in anders dargestellten Grünen keine solchen gefunden wurden.

Zur Untersuchung verwendet man das Grün am besten, indem man es mit einem Tropfen Glycerin auf dem Objectträger, ohne zu reiben, mischt und ein Deckglas auflegt. Es lassen sich die Krystalle von allen Seiten betrachten, insbesondere auch constatiren, ob nebeneinanderliegende Körner zusammenhängen, wenn man an den Rand des Deckglases ein Stückchen Filterpapier bringt und die Flüssigkeit ansaugt. Die Vergrösserung möge bei dunkleren Grünen etwa 200, bei helleren 400—500 betragen.

Sehr leicht sind gröbere Zusätze in der Farbe erkennbar, wie Schwerspath und Leichtspath (natürlich vorkommender gemahlener Gyps); wie Fig. 11, 8 (S.39), welche einen feinsten Schwerspath und Fig. 11, 9, die einen Leichtspath darstellt, zeigen, sind die Formen derselben sehr unterschieden vom Grün: beide sind in gleicher Vergrösserung (1 : 200) photographisch wiedergegeben, wie die Fig. 10 u. 11. Beim Vergleich der solchen Zusatz enthaltenden Farbe mit Präparaten eigner Darstellung kann auch eine annähernde quantitative Schätzung erfolgen.

Zusätze, wie schwefelsaures Blei und Chromgelb, sind leichter und schneller chemisch nachweisbar, sodass sie hier nicht berücksichtigt werden sollen.