

chloridlösung Schwefelcyankalium tröpfelt. Er ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels mit Purpurfarbe löslich, auch von Ammoniak wird er gelöst. Durch Alkalien wird ihm etwas Schwefelcyan entzogen und eine hellere Farbe ertheilt, die durch Behandlung mit Säure wieder dunkler wird (Grotthuss). V.

Goldsulfuret, *Sulfuretum auricum*, Au_2S , wird dargestellt, indem man durch eine siedende Goldchloridlösung Schwefelwasserstoff leitet, wobei Salzsäure frei und Schwefelsäure gebildet wird. Das in Wasser und Säuren unlöslich niederfallende Goldsulfuret ist von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe. Beim Erhitzen verliert es leicht den Schwefel (Berzelius). V.

Goldtropfen Lamotte's, Goldtinctur, s. Eisenäther, Bd. II. S. 760.

Goniometer (von *γωνια*, Winkel, und *μετρον*, Maafs; also Winkelmesser) nennt man vorzugsweise die zum Messen der (durch die Neigung zweier Flächen gegen einander gebildeten) Kantenwinkel an Krystallen bestimmten Instrumente. Das älteste und einfachste Instrument dieser Art, welches besonders durch Hauy eingeführt wurde, ist das Anleg-Goniometer. Es besteht aus einem metallenen Kreisbogen von 180° (ähnlich einem sogenannten Transporteur), welcher mit zwei beweglichen radialen Metallstäben versehen ist. Letztere werden unmittelbar an die betreffenden Flächen des Krystalls gelegt, und der Gradbogen giebt alsdann an, welchen Winkel sie einschliessen. Bei großen, scharf ausgebildeten Krystallen kann man auf diese Weise ziemlich genaue Messungen ausführen; bei allen Krystallen, welche ebene, stark spiegelnde Flächen besitzen, ist es dagegen durchaus vorzuziehen, ein Reflexions-Goniometer anzuwenden. Dies Instrument wurde von Wollaston erfunden. Rudberg, Naumann, Mitscherlich und Andere haben verschiedene Verbesserungen daran angebracht. Eine besondere Art von Goniometer hat Suckow in Erdmann's und Marchand's Journal, Bd. 11, S. 158 beschrieben. Th. S.

Goulard's Wasser s. Bleiessig. Bd. I. S. 820.

Gradiren nennt man auf den Salinen das allmälige (gradweise) Concentriren der Soole, welches durch eine künstlich beförderte Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wird. Es geschieht dies auf die Weise, dass man die Soole auf die Gradirhäuser (s. Gradirwerk) pumpt und sie von hier aus tropfenweise an Wänden herabfallen lässt, welche aus aufgeschichteten Bündeln von Dornreisern bestehen. Hierdurch werden die einzelnen Tropfen, welche von Zweig zu Zweig fallen, längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, was natürlich die Verdunstung des Wassers sehr begünstigt. Zugleich aber finden verschiedene, die Soole verunreinigende Salze (welche in Wasser schwerer löslich sind als Kochsalz) Gelegenheit, sich daraus abzusetzen, indem sie die Dornreiser mit einer Kruste, dem sogenannten Dornstein (s. d.) überziehen. Nur solche Soolen werden gradirt, welche unter 16 Proc. Salz enthalten; die salzreicheren werden sogleich versotten (s. Kochsalz, Gewinnung). Je nach dem Salzgehalt der zu gradirenden Soolen werden dieselben ein- oder mehreremale gradirt. Was man unter »Flächen-Gradirung« und »cubische Gradirung« versteht, ist unter Gradirwerk nachzusehen. Th. S.

Gradirwerk heißen die gesammten zum Gradiren der Soole nöthigen Vorrichtungen, welche hauptsächlich in dem Gradirhause und dem Pumpwerke bestehen. Ein Gradirhaus ist ein schoppenartiges, nach allen Seiten offenes Gebäude, dessen Gebälk vorzugsweise dazu dient, den dazwischen aufgeschichteten Bündeln von Dornengesträuch (Schwarzdorn oder Schlehdorn) den erforderlichen Zusammenhalt zu geben. Entweder bilden diese Dornenbündel eine einzige oder zwei mit einander parallel und nahe neben einander laufende Wände. Die Größe dieser Wände ist bei verschiedenen Gradirwerken sehr verschieden. Auf der Saline zu Salza bei Schönebeck haben sie eine Höhe von theils $33\frac{3}{4}$, theils 52 Fufs Preufs., bei einer Gesammtlänge von fast 6000 Fufs. Auf der First jeder Dornenwand läuft eine offene Soolleitung hin, aus welcher die Soole nach jeder Seite in eine sogenannte Tröpfelrinne gelangt, eine hölzerne Rinne nämlich, welche die Soole in möglichst guter Vertheilung an den äußeren Wandflächen herabträufeln lässt. Unter dem Gradirhause ist ein aus starken Bohlen gezimmertes Soolbassin angebracht, worin sich die gradirte Soole ansammelt und aus welchem sie, wenn sie einer zweiten oder mehrfachen Gradirung bedarf, durch das Pumpwerk wieder in die Soolleitung gehoben wird. — Unter Flächen-Gradirung versteht man eine solche, welche in einem Gradirhause mit einer Dornenwand vorgenommen wird. Bei der kubischen Gradirung sind zwei solcher Wände vorhanden, und die Soole läuft folglich hier an vier Flächen herab, nämlich sowohl an den nach innen als an den nach außen gekehrten Seiten der Wände Gerade um das Doppelte, wie man vielleicht meinen könnte, wird jedoch hierdurch der Effekt nicht erhöht; denn die an den inneren Wandflächen herabträufelnde Soole ist dem Luftzuge — also auch der Verdunstung — weniger ausgesetzt, als die auswendig niederträufelnde. Die Erfahrung hat ergeben, dass sich der Effekt der Flächen-Gradirung zu dem der kubischen verhält wie 1:1,60 bis 1,82.

Th S.

Graduiren. Um Gase über einer Sperrflüssigkeit dem Volumen nach zu bestimmen, bedient man sich der Messröhren, gewöhnlich langer, je nach den Umständen bald weiterer, bald engerer Glasglocken, auf deren Außenseite mit einem Diamant oder durch Aetzung mittelst Flusssäure eine Theilung angebracht ist, die das jedesmalige Gasvolumen anzeigt. Je mehr es hierbei auf große Genauigkeit der Theilung ankommt, und je weniger man sich in der Regel auf die käuflichen Instrumente verlassen kann, desto mehr ist der Chemiker und Physiker darauf angewiesen, die Graduirung derselben selbst vorzunehmen. Sie ist im Allgemeinen leicht ausführbar und mit wenig Schwierigkeiten verbunden.

Die Graduirung kann auf zweierlei Weise geschehen; entweder die Scala drückt den absoluten cubischen Inhalt der Messröhre an den einzelnen Stellen derselben direkt in ganzen Zahlen aus; jeder Theilstrich entspricht alsdann einem Multiplum der zu Grunde gelegten Einheit (in der Regel Cubikcentimeter). — Die Entfernung der einzelnen Theilstriche von einander ist hierbei immer von der Gleichförmigkeit des Lumens der Röhre an ihren verschiedenen Theilen abhängig und variirt daher, je nachdem sich letztere verengt oder erweitert — oder die Messglocken werden mit einer bestimmten Län-

genscale (gewöhnlich Millimeterscale) versehen, ohne bei deren Einzeichnung auf die Capacitäten der Röhre selbst Rücksicht zu nehmen. Es bedarf dann nachher noch einer Calibrirung, um die Längentheilung mit dem Volumhalte relativ vergleichbar zu machen.

Die erstere, bis jetzt zwar die gebräuchlichere, aber weniger exakte Art der Graduierung wird am besten auf die Weise ausgeführt, dass man in die zu theilende, mit dem verschlossenen Ende nach unten gekehrte, völlig vertikal gerichtete Röhre ein genau abgemessenes Quecksilbervolumen, welches je nach der Weite derselben den Raum von 5 bis 10 Cubikcentimeter einnimmt, eingießt, und dann jedesmal in der Ebene der Quecksilberkuppe mit dem Diamant auf der äußeren Glaswand eine horizontale Linie zieht. Zum Abmessen der erforderlichen Quecksilbermenge bedient man sich einer kurzen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, die genau so viel Quecksilber fasst, als den Raum einer gewisser Zahl Cubikcentimeter ausfüllt, und oben mit einem schließenden, matt geschliffenen Glasplättchen abgestrichen werden kann. Um ein solches etwa 5 Cubikcentimeter fassendes Messröhrchen zu erhalten, sucht man zunächst das specifische Gewicht des Quecksilbers genau zu ermitteln, und wiegt dann — wenn z. B. dasselbe bei $17^{\circ} \text{C.} = 13,557$ gefunden ist — $5 \times 13,557$ Grammen darin ab, worauf man es dicht unter der Ebene der Quecksilberkuppe durchschneidet und mit Vorsicht noch so viel abschleift, dass dieselbe Quecksilbermenge, welche dabei natürlich ihre Temperatur nicht ändern darf, den Inhalt der Röhre gerade ausfüllt, wenn die Glasplatte darauf gedrückt wird. Es versteht sich von selbst, dass man sowohl hierbei, als während des Graduirens selbst Alles vermeiden muss, was eine Temperaturveränderung des Quecksilbers zur Folge haben kann. Anstatt daher die Messröhre mit der Hand zu fassen, spannt man sie besser in einen kleinen Halter, der gleichwohl gestattet zu erkennen, ob beim Füllen Luftblasen darin zurückbleiben. Zum Füllen dient folgende sehr einfache Vorrichtung: man verbindet eine unten mit einer feinen Oeffnung mündende Glasröhre mit dem Halse eines geräumigen Trichters, welcher sich durch einen Hahn schliessen lässt, füllt dann den Trichter mit Quecksilber und führt das untere Röhrenende bis dicht auf den Boden der Maafsrohre. Wird der Hahn alsdann geöffnet, so fließt das Quecksilber langsam von unten herauf und legt sich spiegelblank an die Glaswand an. — Nach dem jedesmaligen Eingießen der auf diese Weise abgemessenen Quecksilbervolumina in die zu graduirende Glocke, hat man zunächst die einzelnen Luftbläschen, welche zwischen dem Metall und der Glaswand haften geblieben sind, mit einem starken Eisendraht sorgfältig abzulösen.

Die Aufgabe, genau in der Ebene des Quecksilberspiegels mit dem Diamant auf der Röhre eine grade Linie zu ziehen, wird durch Anwendung der in Fig. 109 a und b abgebildeten Vorrichtung sehr erleichtert. A ist ein, die zu theilende Röhre genau umschließender beweglicher kupferner Ring, der durch eine Schraube an jeder Stelle derselben leicht befestigt werden kann. Derselbe besitzt an zwei einander gegenüber stehenden Stellen zwei horizontale schmale Einschnitte CD, in welche grade ein kleiner Diamant passt. Man schiebt nun nach dem jedesmaligen Eingießen des abgemessenen Quecksilbers den Ring so weit herauf, dass beim Visiren durch jene Einschnitte die Quecksil-

berkuppe in dieser Ebene sichtbar wird, befestigt ihn an dieser

Fig. 109, a.

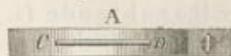
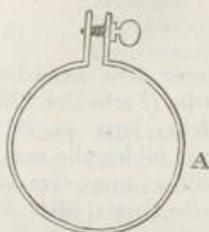


Fig. 109, b.



Stelle durch Anziehen der Schraube, und zieht darauf längs der Linie *CD* mit dem Diamant eine horizontale Linie. Gewöhnlich werden vorher der Länge der Röhre nach zwei parallele Linien gezogen, welche die Anfangs- und Endpunkte der horizontalen Striche angeben, und dazu beitragen, dass die einzelnen Theilstriche grade unter einander zu stehen kommen. Außerdem pflegt man, zur Erleichterung der Ablesungen, jedesmal den fünften und zehnten Theilstrich etwas länger zu ziehen als die übrigen, und immer neben den zehnten die betreffende Zahl zu setzen. Will man bei Anwendung einer Maafsrohre von z. B. 5 Cubikcentimeter Inhalt auf der zu graduirenden Röhre jedes einzelne Cubikcentimeter

durch einen Strich bezeichnen, so hat man nachher den Zwischenraum zwischen je zwei auf die angegebene Weise gezogenen Theilstrichen noch in fünf gleiche Theile zu theilen. — Nicht selten findet man bei den käuflichen graduirten Röhren, z. B. bei den bekannten Collardeau'schen Messglocken, die mit dem Diamant angeritzten Stellen noch besonders angeschliffen, um sie dem Auge sichtbar zu machen, worunter jedoch leicht die Genauigkeit derselben leidet, wenn die Striche, wie es namentlich bei den genannten Röhren öfter der Fall ist, dadurch eine zu grosse Breite erhalten.

Es versteht sich von selbst, dass beim Gebrauch der so graduirten Röhren der Fehler des Meniskus noch in Rechnung gebracht, und zwar sein doppelter Betrag bei der Messung eines Gasvolumens über Quecksilber dem beobachteten Volumen hinzuaddirt werden muss (s. Bd. II. S. 1059).

Ein wesentlicher Uebelstand bei jener Art der Graduierung liegt darin, dass man beim Verschieben des Kupferinges und dem Einreißen der Linien mit dem Diamant genöthigt ist, die Hände beständig in unmittelbare Berührung mit der Röhre zu bringen, was eine Temperaturerhöhung des Quecksilbers und folglich Ungenauigkeit der Eintheilung unausbleiblich zur Folge haben muss. Auch bietet die Theilung selbst, da sie keinem bestimmten Längenmaasse entspricht, kein Mittel dar, um damit die Höhe der Quecksilbersäule zu bestimmen, welche sich bei späteren Messungen darin gewöhnlich über dem äusseren Niveau erhebt.

Ohne Frage gewährt die andere Art der Graduierung, wobei die Capacität der Röhre mit einer bestimmten auf dieselbe aufgetragenen Längenscale durch nachträgliche Calibrirung vergleichbar gemacht wird, eine bei weitem grössere Genauigkeit, abgesehen davon, dass sie an und für sich viel leichter auszuführen ist. Ueber das dabei zu beobachtende Verfahren siehe den Artikel Eudiometrie, Bd. II. S. 1056 ff. Hat man bei dieser Calibrirung zugleich das absolute und specifische Gewicht der Quecksilbermenge bestimmt, welche die Maafsrohre faßt, so lässt sich neben dem relativen auch der einem jeden Theilstriche entsprechende absolute cubische Inhalt der Röhre leicht berechnen.

Gramme s. Gewichte. S. 482.

Grammatit. Ein zum Geschlechte der Hornblende (s. d.) gehöriges Mineral, welches seinen Namen von *γραμμα*, Buchstabe, — in Bezug auf die mitunter an Schriftzüge erinnernde Zusammenfügung seiner nadelförmigen Krystallindividuen — erhalten hat. Th. S.

Granadin s. Granatin.

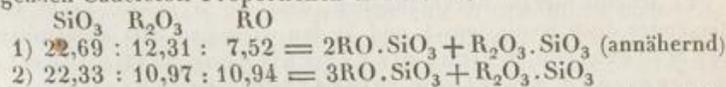
Granat (Grenat — Garnet). In älterer Zeit bezeichnete man mit diesem Namen ein durch granatrothe Farbe (Farbe der Blüthe des Granatbaumes) ausgezeichnetes Mineral, welches jetzt als edler Granat und Pyrop, zwei der zahlreichen Species bildet, die man mit dem allgemeinen Namen Granat umfasst. Allen zum Granatgeschlechte gehörigen Mineralien kommt die chemische Formel $3RO \cdot SiO_3 + R_2O_3 \cdot SiO_3$ zu und zwar mit folgenden Modificationen in Betreff der einzelnen Species:

- | | |
|--|--|
| 1) Thonkalkgranat (Grossular, Hessonit, Kanelstein, Romanzowit | $3CaO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3$ |
| 2) Thonmagnesiagranat | $3MgO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3$ |
| 3) Thoneisengranat (Almandin, edler Granat) | $3FeO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3$ |
| 4) Thonmanganganat | $3MnO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3$ |
| 5) Eisenkalkgranat (Aplom, Melanit, Rothoffit | $3CaO \cdot SiO_3 + Fe_2O_3 \cdot SiO_3$ |
| 6) Chromkalkgranat (Uwarowit) | $3CaO \cdot SiO_3 + Cr_2O_3 \cdot SiO_3$ |

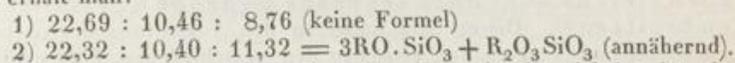
Eine strenge Scheidung dieser Species findet in der Natur nicht Statt. Wenn auch mitunter Granaten vorkommen, deren Zusammensetzung sich einer dieser speciellen Formeln genau anschliesst, so ist doch die Zusammensetzung der meisten von der Art, dass namentlich RO mehrere der angeführten isomorphen Bestandtheile enthält; auch pflegt R_2O_3 nicht selten sowohl Al_2O_3 als Fe_2O_3 in sich zu schliesen. Dergleichen Granaten von gemischter Zusammensetzung classificirt man nach ihren vorwaltenden basischen Bestandtheilen. Dass jedoch hierbei einerseits Unsicherheit eintreten, und es andererseits geschehen kann, dass wenig von einander verschiedene Granaten in verschiedene Abtheilungen kommen, ist einleuchtend. Jene Eintheilungsart der Granaten in 6 Species dient also hauptsächlich nur zur Orientirung für den Chemiker, ohne dass die ihr zu Grunde liegenden Kriterien von der Natur scharf hervorgehoben sind. Besonders gilt dies in Bezug auf die ersten fünf der aufgestellten Species; der Chromkalkgranat ist strenger von den übrigen geschieden, obgleich auch hier eine Vermittelung durch den Pyrop stattzufinden scheint. Die Zusammensetzung dieses letzteren kennt man bis jetzt nicht hinreichend genau. Nach den Analysen von Trolle-Wachtmeister und v. Kobell besteht derselbe aus:

	1. Pyrop v. Meronitz n. Trolle-Wachtmeister.	2. Pyropna v. Kobell.
Kieselerde	43,70 . . .	43,00
Thonerde	22,40 . . .	22,26
Eisenoxydul	11,48 . . .	8,74
Talkerde	5,60 . . .	18,55
Kalkerde	5,72 . . .	5,68
Manganoxydul	3,68 . . .	—
Chromsaures Chromoxyd	6,52 Chromoxyd	1,80
	<hr/> 100,10	100,03

Nimmt man an, dass das im Pyrop vorhandene Chrom sich im Zustande von Chromoxyd = Cr_2O_3 befindet, so führen diese Analysen zu folgenden Sauerstoff-Proportionen und Formeln:



Berechnet man dagegen das Chrom als Chromoxydul = CrO ¹⁾, so erhält man:



Welche von den hier aufgestellten Formeln die richtige ist, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden.

Die älteren Granatanalysen, welche namentlich Klaproth, Buchholz, Laugier, Simon, Val. Rose und Murray geliefert haben, waren nicht ausreichend, die chemischen Verhältnisse des Granatgeschlechtes klar durchschauen zu lassen; dies wurde erst durch die genauen und zahlreichen Analysen dieser Art ermöglicht, mit denen Graf Trolle-Wachtmeister die Wissenschaft bereichert hat. Aufser diesem Forscher haben in neuerer Zeit besonders Karsten und v. Kobell, so wie ferner Arfvedson, Hisinger, d'Ohsson, Seybert, Nordenskjöld, Bredberg, Richardson, Thomson, C. Gmelin, Laugier, Damour, A. Erdmann und Komonen zur näheren chemischen Kenntniss des Granates beigetragen. Die drei letztgenannten Chemiker analysirten den Uwarowit. Unter der sehr beträchtlichen Anzahl neuerer Granatanalysen sind jedoch mehrere, welche mit der oben angegebenen allgemeinen Granatformel nicht übereinstimmen, sondern zu anderen stöchiometrischen Verhältnissen führen. Von diesen mögen hier nur die folgenden herausgehoben werden.

Sauerstoff-Verhältn.
 $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_3$

Die allgemeine Granatformel $3\text{RO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ entspricht einem Sauerstoff-Verhältnisse von $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_3 = 1 : 1 : 2$, welches gleich ist 3 : 3 : 6

1) Braunrother Granat von Friedeberg in Oesterreichisch Schlesien, nach Karsten ²⁾ . . . 3 : 3 : 5

¹⁾ Die Existenz dieser Oxydationsstufe des Chroms ist neuerlich von Peligot nachgewiesen. S. Erdmann's und Marchand's Journ. Bd. XXXV. S. 27.

²⁾ Die Analyse ergab das Verhältniss 10,89 : 10,79 : 18,98.

	Sauerstoff-Verhältn. RO : R ₂ O ₃ : SiO ₃
2) Schieferiger Granat von Hallandsås in Schweden, nach Trolle-Wachtmeister ¹⁾	3 : 3 : 7
3) Rothbrauner Granat von Klemetsaune in Norwegen nach demselben ²⁾	3 : 3 : 10
4) Romanzowit vom Kulla-Kalkbruch im Kirchspiel Kimito in Finnland ³⁾	3 : 6 : 9

Diese abweichenden Sauerstoff-Verhältnisse führen zu folgenden Formeln:

- 1) $9RO \cdot 3SiO_3 + 3R_2O_3 \cdot 2SiO_3$
- 2) $9RO \cdot 4SiO_3 + 3R_2O_3 \cdot 3SiO_3$
- 3) $9RO \cdot 6SiO_3 + 2R_2O_3 \cdot 4SiO_3$
- 4) $3RO \cdot SiO_3 + 2(R_2O_3 \cdot SiO_3)$

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die 3 ersten dieser Granaten (oder doch wenigstens 1 und 3) den wichtigen Satz unterstützen: dass Mineralien, welche als verschiedene Sättigungsstufen eines und desselben (einfachen oder zusammengesetzten) Radicals betrachtet werden können, in gewissen Fällen gleiche oder doch sehr nahe stehende Krystallformen besitzen⁴⁾. Dieser Satz findet in den Verhältnissen zwischen Speiskobalt und Tesseralkies, zwischen den verschiedenen Feldspäthen u. s. w. sehr kräftige Belege. Ausführlicheres hierüber sehe man unter Isomorphie, polymere. Siehe ferner Idokras.

Im feingepulverten Zustande werden die Granaten durch erhitze Salzsäure mehr oder weniger angegriffen; nur einige, namentlich Eisenkalkgranaten, werden dadurch vollständig aufgeschlossen, indem sich die Kieselerde pulverförmig abscheidet. Durch vorhergehendes Aussetzen der Rothglühhitze und, wie Magnus gefunden hat, noch mehr durch wirkliche Schmelzung wird ihre Aufschliessbarkeit durch Säuren sehr befördert. Die geschmolzene Granatmasse zeigt zugleich ein geringeres specif. Gew., als die in ihrem natürlichen Zustande befindliche, und die Kieselerde scheidet sich bei ihrer Behandlung mit Säuren als Gallerte ab. Vor dem Löthrohre sind alle Granaten ziemlich leicht zu einem vollkommenen Glase schmelzbar; die Eisenkalkgranaten gehören zu den schwerschmelzbarsten.

Sämmtlichen Granatarten sind tesserale Krystallformen eigen, unter denen das Rhombendodekaëder (deswegen auch Granatoëder genannt) am häufigsten angetroffen wird; demnächst das Ikosaëder (besonders das sogenannte Leucitoëder 2O2). Seltener kommt das Tetrakishexaëder (der Pyramiden-Würfel) und am seltensten das Hexaëder⁵⁾ vor; beide nur als Combinationsflächen, besonders am Aplom und vielleicht auch am Pyrop. — Spaltbarkeit: rhomboedrisch, sehr gering; zuweilen gar nicht zu beobachten. Farbe: sehr verschieden, in allen Nüancen zwischen roth, gelb, grün, weifs und schwarz. Glas- bis Fett- und Wachsglanz. Härte: stets gröfser als die des Orthoklases; mitunter

¹⁾ 9,26 : 9,81 : 21,81. ²⁾ 7,92 : 8,43 : 27,05. ³⁾ 7,34 : 13,40 : 21,40.

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd. LXVIII, S. 337.

⁵⁾ Von Haüy, Mohs, Levy und G. Rose beschrieben. Letzterer hat auch an kleinen Thonkalk-Granatkrystallen aus der Gegend von Beresowsk untergeordnete Oktaëderflächen beobachtet. S. G. Rose systemat. Uebers. d. Mineral. u. Gebirgsart d. Ural. S. 48.

aber auch Quarzhärte übertreffend. Specif. Gew. = 3,5—4,2. — Die Granaten gehören zu den häufigst vorkommenden Mineralien. Besonders werden sie als accessorische Gemengtheile des Glimmerschiefers, Hornblendeschiefers, Chloritschiefers, Talkschiefers und Gneuses, außerdem aber auch des Granit, Syenit, Diorit, Hornblende-Gesteins, Serpentin, Porphyr, Trachyt, Thonschiefers, körnigen Kalkes und einiger vulkanischen Gesteine angetroffen. Ob Granaten in Gängen vorkommen, dürfte noch nicht außer Zweifel gesetzt seyn; in wirklichen Spalten-Gängen scheint man sie bisher nirgends angetroffen zu haben.

Th. S.

Granatin, Granadin, Grenadin. Latour de Trie belegte mit diesem Namen eine in der Wurzelrinde des Granatbaums gefundene krystallinische süße Substanz, von der Boutron-Charlard und Guilenette später zeigten, dass sie mit dem Mannit identisch sey.

Granatin ist von Landerer ferner eine krystallinische bittere Substanz benannt, von unbekannter Zusammensetzung, welche derselbe aus den Schalen der unreifen Früchte des Granatbaums erhielt. Sie bildet sternförmig pruppigte Nadeln, von stark bitterem Geschmack, die beim Erhitzen unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Brode verkohlen. — Der wässerige Auszug des weingeistigen Extracts jener Schalen, wird, nachdem durch Kochen mit Eiweiß der größte Theil der darin enthaltenen Gerbsäure daraus entfernt ist, eingedampft, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Aus dieser sauren Flüssigkeit schlägt Kalilauge den Bitterstoff nieder, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

H. K.

Granatit s. Staurolith.

Granit. Der Name dieser weit verbreiteten Gebirgsart ist von *granum*, das Korn (in Bezug auf die Struktur derselben) abgeleitet. Der normale Granit besteht aus einem krystallinisch körnigen Gemenge von innig mit einander verwachsenen Feldspath (Orthoklas oder Albit), Quarz und Glimmer. Zu den Varietäten desselben gehören: Granulit oder Weifsstein (Feldspath und Quarz), Greisen (Quarz und Glimmer, mit wenig oder gar keinem Feldspath), Syenit (Feldspath, Quarz und Hornblende), Protogyn (Feldspath, Quarz und Talk oder Chlorit), Miascit (Feldspath, Nephelin und Glimmer). Zu den granitischen Gesteinen im Allgemeinen rechnet man außerdem noch hauptsächlich: Gneus (z. Th.), Glimmerschiefer (z. Th.), Diorit (z. Th.), Hornblendegestein, Gabbro oder Euphotid, Norit. Als accessorische Gemengtheile der granitischen Gesteine treten zahlreiche Mineralien auf, von denen hier die folgenden erwähnt werden mögen: Turmalin, Epidot, Granat, Skapolith, Cordierit, Spodumen, Andalusit, Cyanit, Korund, Chrysoberyll, Zirkon, Topas — Flussspath, Apatit, Monazit, Monazitoid — Pinit, Praseolith, Aspasiolith, Fahlnit, Serpentin, Mesotyp, Analcim, Prehnit, Malakon, Datolith — Gadolinit, Orthit, Allanit, Thorit, Tschewkinit — Titanit, Wöhlerit, Eukolit, Keilhaut (Yttr-Titanit), Mosanderit, Oerstedit — Tantalit, Yttrtantalit, Niobit, Samarskit, Euxenit, Polykras, Polymignit, Pyrochlor, Aeschynit, Uranotantal — Titaneisen, Magneteisen, Eisenglanz, Rutil, Zinnstein, Wolfram — Schwefelkies, Kupferkies, Kupferglanz, Molybdänglanz, Blende, Bleiglanz, Arsenikkies, Arsenikeisen — Graphit. Viele dieser

Mineralien kommen zwar nur als Seltenheiten vor, charakterisiren aber gleichwohl die granitischen Gesteine vor allen übrigen.

Wenn auch neuere geognostische Untersuchungen gelehrt haben, dass nicht alle Granite von gleichzeitiger Entstehung sind und als sogenannte Urgesteine betrachtet werden können, so liegen doch bis jetzt noch keine hinreichend verbürgte Thatsachen vor, durch welche bewiesen würde, dass ihre Bildung theilweise noch nach der Uebergangsperiode vor sich ging. Indem sich uns daher in ihnen Producte der frühesten Schöpfungszeit darbieten, müssen wir uns angespornt fühlen, durch die Beschaffenheit derselben auf die anscheinend jetzt erloschenen Naturkräfte zu schliessen, welche bei ihrer Bildung thätig waren. Ein solcher Enthüllungsvorschuss muss sich natürlich vor Allem auf die geognostischen Verhältnisse des Granites stützen. Der Geognost muss seine Beobachtungen dem Chemiker vorlegen, und dieser darauf weiter zu bauen suchen. — Die Beobachtungen des Geognosten haben nun herausgestellt 1) dass sich der Granit ehemals in einem flüssigen oder doch breiartigen Zustande befunden hat, 2) dass die weiche Masse desselben auf feste Gebirgsgesteine, mit denen sie in Berührung kam, eine chemische Wirkung ausübte, welche einer durch höhere Temperatur hervorgebrachten Wirkung sehr ähnlich sieht, 3) dass neuere vulkanische Producte, deren Entstehung auf feurigem Wege unzweifelhaft ist, mehrfache Analogien mit den granitischen Gesteinen darbieten. Aus diesen Daten hat man gefolgert, dass der Granit ursprünglich eine geschmolzene (feurig-flüssige) Masse bildete. Wäre dieser Schluss in streng logischer Weise aus seinen Prämissen gezogen, so würde — die Richtigkeit der Angaben des Geognosten vorausgesetzt — unsere Aufgabe als gelöst zu betrachten seyn, und der Chemiker dabei nicht um Rath gefragt zu werden brauchen. Aehnlichkeiten und Analogien können jedoch keine Gewissheit, sondern nur Wahrscheinlichkeit begründen. Der Chemiker hat sich also darüber auszusprechen, ob diese Wahrscheinlichkeit vom chemischen Gesichtspunkte aus, d. h. in Bezug auf die chemische und physische Constitution der Granitmasse selbst, vermehrt oder vermindert wird. Ein apodiktisches Urtheil in dieser Beziehung steht aber allerdings auch dem Chemiker nicht zu, weil er in seinem Laboratorium unter anderen Verhältnissen arbeitet, als die Natur in ihrer Werkstätte. Die geologischen Theorien werden es daher schwerlich jemals zur Abgeschlossenheit bringen; sie werden stets Veränderungen unterworfen seyn, welche eine Folge der Fortschritte geognostischer, chemischer und physikalischer Beobachtungen sind. Es wird sich folglich hier nur darum handeln können: welche chemische Bildungsart der Granitmasse sich bei unserem jetzigen Standpunkte des Wissens als die wahrscheinlichste ergibt.

Der Ansicht der Geognosten, von dem ursprünglich feurig flüssigen Zustande der Granitmasse, scheint in chemischer Beziehung durch folgende, aus der chemischen und physischen Constitution dieser Masse selbst entnommenen Umstände widersprochen zu werden.

1) Das Auftreten ausgeschiedenen Quarzes im Granite. Weder in den evident vulkanischen Gebilden, noch in den Producten der Schmelzöfen hat man jemals ausgeschiedene freie Kieselerde angetroffen. Setzen wir auch die letzteren außer Betracht, weil man sich auf ihre zu schleunige Erstarrung berufen kann, so bleiben wenigstens die ersteren als Einwand stehen; denn man kann nicht behaupten,

dass die Gesteinsmasse in einem wenige Fufs breiten Granitgange sich langsamer abkühlte, als die Lava einer jener grossen vulkanischen Eruptionen, wie z. B. die des Jorullo, von welcher Alexander v. Humboldt berichtet, dass sie eine weite Ebene mit Lavaströmen bis zur Höhe von 550 Fufs bedeckt habe. Allerdings haben die Laven zum Theil eine andere Zusammensetzung, als die Granite; eine Zusammensetzung, welche, wegen des Uebermaassens an Basen, einer Ausscheidung von Kieselerde nicht günstig gewesen seyn kann, aber dies gilt keinesweges von allen Laven, sondern es giebt deren viele, welche eben so viel Kieselerde wie die Granite enthalten und überhaupt fast genau wie diese zusammengesetzt sind.

2) Die mechanische Gruppierung der wesentlichen und accessorischen Gemengtheile des Granites. Die genauere Untersuchung der Granitmasse ergibt, dass in derselben nicht etwa, wie man vermuthen sollte, die schwerschmelzbarsten Gemengtheile zuerst und die leichtschmelzbarsten zuletzt herauskrystallisirt und erhärtet sind, sondern dass in der Regel gerade das umgekehrte Verhältniss stattgefunden hat. Achmit, Granat, Turmalin, Amphibol, Orthit, Allanit, Gadolinit, Schwefelkies, Arsenikkies, Glanzkobalt und Glimmer waren bereits zu Krystallen ausgebildet, als Feldspath und Quarz sich noch in einem weichen Zustande befanden; darauf krystallisirte der Feldspath, und der Quarz, der schwerschmelzbarste aller dieser Körper erstarrte zuletzt. Fournet hat dies durch die sogenannte Ueberschmelzung (*surfusion*) zu erklären gesucht, indem er annimmt, der Quarz besitze eine ähnliche Eigenschaft wie der Schwefel, der sich bekanntlich, bei Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln, bis etwa 100° C. unter seinem Schmelzpunkt abkühlen lässt, ohne zu erstarren. Eine solche Ueberschmelzung würde aber beim Quarze zur Annahme führen, dass derselbe in manchen Fällen wenigstens 1500° C. unter seinem Schmelzpunkte noch flüssig gewesen seyn müsste.

3. Das Vorhandenseyn der pyrognomischen Mineralien im Granite. Zu diesen Mineralien gehören gewisse Gadolinite, Orthite und Allanite, der Euxenit, Malakon u. s. w. Bei einer noch unter der Rothglühhitze, also beträchtlich unter ihrem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, zeigen dieselben bekanntlich eine plötzliche Feuer- (Licht- und Wärme-) Entwicklung, welche mit einer Veränderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften verbunden ist, und hauptsächlich auf einer engeren Gruppierung ihrer Atome zu beruhen scheint. Man sollte nun meinen, dass dieser veränderte Zustand bereits eingetreten seyn müsste, als sich diese Mineralien noch in der heissen Granitmasse befanden; denn nachdem sie sich hier in Krystallen ausgeschieden hatten und erstarrt waren, mussten sie doch später, bei der fortschreitenden Abkühlung der Granitmasse, einer unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur ausgesetzt werden, bei welcher jenes Phänomen eben eintritt.

Die angedeuteten Widersprüche, welche zwischen den Beobachtungen des Geognosten und denen des Chemikers in Betreff des ursprünglichen Zustandes der Granite und granitischen Gesteine stattfinden, können auf folgende Weise beseitigt werden.

Es ist eine unabweisbare Thatsache, dass alle Granite und granitischen Gesteine mehr oder weniger wasserhaltig sind; und zwar ist hier kein hygroskopisches oder auf irgend eine Art später aufgenommenes, sondern ursprünglich darin vorhandenes Wasser gemeint. Glimmer,

Talk, Chlorit, Pinit, Serpentin, Aspasiolith, Praseolith, Mesotyp, Fahlunit, so wie manche Hornblenden, Augite, ja selbst Feldspäthe¹⁾ enthalten gröfsere oder geringere Quantitäten von theils basischem, theils Hydrat-Wasser. Befand sich also die Granitmasse, wie es von so manchen Seiten her den Anschein hat, einstmals in einem geschmolzenen Zustande, so war sie jedenfalls zugleich wasserhaltig. Dieser Wassergehalt braucht nicht höher als zu wenigen Procenten angenommen zu werden, und gleichwohl wird sein Einfluss auf die Verhältnisse der erstarrenden Granitmasse ein sehr wichtiger und bedeutender seyn. Es ist zunächst klar, dass eine geschmolzene und dabei wasserhaltige Substanz — in der wir uns das Wasser natürlich durch einen hohen Druck zurückgehalten denken müssen — einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt haben wird, als eine nicht wasserhaltige Substanz unter solchen Umständen. Die in ihrem Krystallwasser schmelzenden Salze geben uns hiervon ein Beispiel. Noch mehr aber wird der Erstarrungspunkt einer geschmolzenen Masse erniedrigt werden, wenn sie Wasserdämpfe von hoher Spannung enthält; diese werden die Atome derselben, welche schon durch die Wirkung der Wärme auseinander gerückt wird, noch kräftiger auseinander treiben. In einer derartig geschmolzenen Masse wird sich wahrscheinlich nicht diejenige Verbindung oder Substanz zuerst ausscheiden, welche die schwerschmelzbarste ist, sondern diejenige, welche durch ihre Krystallisations-Fähigkeit ihre Atome am frühesten in eine geordnete Lage zu bringen und hierbei die Wasserdämpfe aus sich zu verdrängen vermag. Je mehr solcher krystallinischer Produkte sich aber abscheiden, eine desto gröfsere Wasser- oder Wasserdampf-Menge wird auf den noch nicht erstarrten Theil der Masse übertragen und dadurch seine endliche Krystallisation oder Erstarrung noch mehr verzögert werden. Auf solche Weise konnte es geschehen, dass die wesentlichen und accessorischen Gemengtheile des Granites in der oben angeführten Ordnung erstarrten, und dass die weniger krystallisationsfähige Kieselerde, auf welche nach und nach ein bedeutender Theil vom Wassergehalte des Granites übertragen wurde, nicht eher zur vollkommenen Erstarrung gelangte, als bis das in ihr vorhandene Wasser — durch endlich eintretende Abnahme des hohen Druckes — sich daraus entfernen konnte. Auf solche Weise war es auch möglich, dass die pyrognomischen Mineralien bei einer noch nicht die dunkle Rothglühhitze erreichenden Temperatur erstarrten; eine Temperatur also, welche unter derjenigen liegt, bei welcher diese Mineralien jetzt das Feuer-Phänomen zeigen.

Nachdem der Chemiker die vom Geognosten an ihn gestellte Frage durch den hier gegebenen Erklärungsversuch beantwortet hat, kommt es darauf an, ob der Geognost auch dadurch zufrieden gestellt ist, ob nämlich diese Erklärung nicht etwa geognostisch Unmögliches in sich schließt.

Der in der weichen Granitmasse ursprünglich vorhandene und durch hohen Druck darin zurückgehaltene Wassergehalt kann wohl

¹⁾ Achille Delesse hat die interessante Entdeckung gemacht, dass viele Labradore wasserhaltig sind, und dass ihre Zusammensetzung nur dann zur Labradorformel führt, wenn dieses Wasser als basisches in Rechnung gebracht wird. (Mém. sur la constit. des roches des Vosges; aus den Mém. de la Soc. d'émulation du Doubs, 1847.)

nicht leicht in Abrede gestellt werden; denn der Granit hat sich nach der eigenen erfahrungsmässigen Aussage des Geognosten unter einer hohen Wasserschicht gebildet. Bei näherer Untersuchung findet der Geognost sogar, dass früher von ihm einige Umstände übersehen wurden, welche mit einem ehemals rein feurig flüssigen Zustande des Granites fast ebenso wenig harmoniren, als die in dieser Hinsicht oben angeführten Thatsachen, und dass diese Umstände nun durch die Theorie des Chemikers ihre Erklärung finden.

Erstens nämlich ist es ausgemacht, dass man an Stellen, wo neptunische (unter Wasser abgesetzte) Gebilde von granitischen berührt werden, oftmals keine so starke Veränderung der ersteren wahrnimmt, wie dies der Fall seyn müsste, wenn sich erstere in einem nur durch Hitze erweichten Zustande befunden hätten.

Zweitens weisen die in den granitischen Gesteinen vorkommenden Drusen und gangartigen Ausscheidungen sehr deutlich darauf hin, dass dieselben ihre Mineral-Ausfüllung einer aus der Granitmasse ausfliessenden Solution verdanken. Besonders Quarzkrystalle sind häufig, ja fast ausschliesslich auf solchem Wege gebildet worden. Schafhäütl¹⁾ hat gefunden, dass das im Papin'schen Topfe bis über seinen Kochpunkt erhitzte Wasser Kieselerde aufzulösen vermag, welche sich bei eintretender Erkaltung und dadurch bewirkter Druck-Aufhebung in Krystallen daraus abscheidet.

Zuletzt endlich können wir für die Wahrscheinlichkeit der hier vorgetragenen Theorie noch ein sehr wichtiges Argument beibringen. Eine Granitbildung, wie sie diese Theorie verlangt, haben wir bei mehreren der metamorphischen Gesteine — Gesteine neptunischen Ursprungs, welche später durch Berührung mit eruptiven Gebilden granitificirt wurden — so zu sagen vor unseren Augen. In Betreff der höheren Temperatur, welche der weichen Granitmasse innewohnte, sind Chemiker und Geognost vollkommen mit einander einig; nur hinsichtlich des zugleich darin vorhandenen Wassers kann eine Meinungs-Differenz stattfinden. Dass alle neptunischen Gebilde ehemals Wasser enthielten, ist eine unmittelbare Folge ihres Absatzes aus und unter dem Wasser. Als eruptive Granitmassen in die Schichten derselben eindringen, war dieser Wassergehalt noch nicht entfernt; denn nur durch ihn konnte die grosse Plasticität hervorgebracht werden, welche sich uns in der vielfachen Biegung und Fältelung — nicht Zerknickung und Zertrümmerung — solcher Schichten zu erkennen giebt. Ueberdies ist kein Grund zur Annahme vorhanden, dass die neptunischen Gebilde bereits vor dem Empordringen der Granite über die Oberfläche des Meeres gehoben worden wären. Aus dem Contacte gewisser neptunischen Gebilde mit dem Granite sind aber Gesteine hervorgegangen, welche mit dem letzteren so gut wie identisch sind²⁾.

Th. S.

Granuliren. Um Metalle, welche wegen ihrer Härte, Zähigkeit oder sonstigen Eigenschaften schwierig zu zerkleinern sind, in mehr oder weniger grobes Pulver zu verwandeln, zu granuliren, körnen, pflegt

¹⁾ Münchener gelehrte Anzeigen, 1843, April, Seite 537—536.

²⁾ Discussion sur la nature plutonique du granite et des silicates cristallins qui s'y rallient. Bull. de la soc. géol. 2ième série, T. IV. S. 468.

man sie im geschmolzenen Zustande durch ein siebartiges Blech oder durch einen mit Löchern versehenen eisernen Löffel zu gießen und unter beständiger schüttelnder Bewegung desselben in kaltes Wasser fallen zu lassen. In Ermangelung einer solchen siebartigen Vorrichtung genügt es, das flüssige Metall aus einiger Höhe in dünnem Strahle in ein tiefes mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß aus einiger Höhe herab zu gießen.

Ein anderes Verfahren, besonders die leicht schmelzbaren Metalle, wie Blei, Zinn etc. in feines Pulver zu verwandeln, besteht darin, dass man sie im geschmolzenen Zustande in die sogenannte Granulirbüchse — eine verschleißbare, hölzerne, cylindrische Büchse — gießt, deren Wände inwendig mit Kreide ausgestrichen sind, und darin so lange heftig schüttelt, bis die hierbei sich bildenden pulverförmigen Theilchen erstarrt sind. Dadurch, dass das Kreidepulver die feinen Metallkügelchen umhüllt, werden sie am Zusammenfließen verhindert.

Auf ähnliche Weise lässt sich Phosphor granuliren, indem man ihn unter Wasser geschmolzen, mit diesem in einer verschlossenen Flasche schüttelt, bis die Temperatur des Wassers so weit gesunken ist, dass die kleinen Phosphorkörnchen fest werden. Hier vertritt das Wasser die Stelle des Kreidepulvers in der Granulirbüchse. H. K.

Graphit — (Reihsblei, Wasserblei — *Graphite*, *Plombagine*, *Graphit*, *Plumbago*), abgeleitet von *γραφειν*, schreiben, in Bezug auf die Eigenschaft dieses Körpers, leicht abzufärben, und seine sich darauf gründende Anwendung als Schreibmaterial. Im Graphit stellt sich uns der dimorphe Kohlenstoff in seiner hexagonalen Form dar, während er als Diamant (s. d.) in tesseraler Form auftritt. Es giebt natürlichen und künstlich dargestellten Graphit. — Der natürliche Graphit ist niemals ganz reiner Kohlenstoff, sondern stets mehr oder weniger durch fremde Substanzen verunreinigt, welche beim Verbrennen desselben als Asche zurückbleiben. Die reinsten Graphitsorten (von Borrowdale und Keswick in Cumberland, Barreros in Brasilien, Wunsiedel u. s. w.) hinterlassen $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Proc. Asche; im krystallisirten Graphit von Ceylon fand Prinsep 1,2 Proc. unverbrennliche Bestandtheile. Graphitsorten, welche etwa 5 Proc. Asche hinterlassen, gehören schon zu den reineren; es giebt deren, welche bis gegen 40 und mehr Procent fremde Stoffe enthalten. Als Bestandtheile der Asche des Graphit hat man gefunden: Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd, Titanoxyd, Chromoxyd; weniger bestimmt wurden darin nachgewiesen: Kupferoxyd, Nickeloxyd und Manganoxyd. Von diesen Bestandtheilen finden sich in der Asche eines und desselben Graphit oft nur wenige beisammen, so z. B. enthalten manche Graphite nur Kieselerde, andere nur Eisenoxyd, noch andere, nach Prinsep¹⁾ Thonerde und Kalkerde. Plattner (siehe dessen Probirkunst mit dem Löthrohre, S. 434) erhielt beim Einäschern eines — wahrscheinlich englischen — Graphites einen bedeutenden Rückstand von Chromoxyd (4,9 Proc. metallischem Chrom entsprechend) mit etwas Eisenoxyd verunreinigt. Es ist merkwürdig, dass die am häufigsten im Graphit angetroffenen Substanzen (Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Titanoxyd und Chromoxyd), wie der Graphit selbst, eine hexagonale

¹⁾ Edinb. N. phil. Journ. Bd. XII, pag. 346 und Glocker's Jahresh. Nr. 3, S. 220.

Krystallform besitzen. Es dürfte dies vielleicht auf eine krystallinische Verwachsung hindeuten. Früher glaubte man, dass das im Graphite so häufig auftretende Eisen nicht mit Sauerstoff zu Oxyd, sondern mit Kohlenstoff zu einem Kohlenstoffeisen verbunden sey. Karsten¹⁾ hat diese Ansicht widerlegt und Sefström²⁾ die Richtigkeit der Karsten'schen Versuche bestätigt. Um den Graphit von seinen Beimengungen zu befreien, schmilzt man ihn, nach Dumas und Stafs, mit kaustischem Kali zusammen, wäscht die Masse mit Wasser aus, behandelt das zurückbleibende Pulver erst mit Salpetersäure und dann mit Königswasser, und erhitzt es darauf stundenlang in Chlorgas bis fast zur Weißglühhitze. Erdmann und Marchand fanden, dass das Erhitzen in Chlorgas nicht nothwendig sey. Beim Verbrennen eines nach dieser abgekürzten Methode gereinigten Graphites (von Ceylon) blieb etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Kieselerde in Gestalt von weissen wolligen Flocken zurück. — Der Graphit krystallisirt in hexagonalen Tafeln, mit ausgezeichneter Spaltbarkeit parallel der Basis. Er ist metallglänzend, undurchsichtig, stahlgrau bis eisenschwarz, im reinsten Zustande kaum härter als Talk. Sein spec. Gew. beträgt 1,8 — 2,4, welche Abweichung von der größeren oder geringeren Quantität seiner fremden Bestandtheile herrührt. Er findet sich, bald als accessorischer Gemengtheil, bald zu größeren Parteen angehäuft, im Granit, Diorit, Gneus, Glimmerschiefer, Thonschiefer und Phorphyr verschiedener Gegenden. Bei Passau in Bayern, an einigen Orten Norwegens u. s. w. vertritt er stellenweise den Glimmer im Gneuse und Glimmerschiefer. — Man benutzt den Graphit zur Verfertigung der Bleistifte und Graphittiegel, ferner als Maschinenschmiere, zum Anstreichen von Eisengusswaren (Oefen) u. s. w. — Der künstliche Graphit scheidet sich beim Erstarren eines mit Kohlenstoff übersättigten Roheisens aus (s. Eisen, Eigenschaften). Er wird zuweilen in scharf ausgebildeten Krystallen erhalten und ist gewöhnlich reiner als der natürliche, sonst aber ganz von der nämlichen Beschaffenheit wie dieser.

Th. S.

Graphittiegel. Eine Art von Schmelztiegeln, deren Masse — zur größeren Feuerfestigkeit — mit Graphit gemengt ist. Siehe Schmelztiegel.

Th. S.

Grasöl, ostindisches; ein ätherisches, gelbes, angenehm scharf schmeckendes, dem Rosenöl ähnlich riechendes, neutrales Oel, angeblich von *Andropogon Iwarancusa*. Bei der Rectification mit Wasser erhielt Stenhouse einen harzigen Rückstand und ein farbloses, weniger angenehm schmeckendes Destillat. Letzteres über Chlorcalcium entwässert fing bei 147° an zu kochen, dann stieg der Siedpunkt bis 160°, blieb einige Zeit stationär und ging dann noch weiter hinauf. Die Analyse gab C 83,76, H 11,47, O 4,78. Durch Behandlung mit Natrium wurde ein braunes Harz abgeschieden. Das abgegossene, nochmals rectificirte Oel gab nun O 88,37, H 11,5 = C₅H₄.

Wp.

Graswurzelzucker s. Queckenwurzel.

¹⁾ S. dessen Archiv f. Bergb. u. Hüttenk. Bd. XII, S. 91.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. XVI, S. 168.

Gratiolin, von E. Marchand¹⁾ in der *Gratiola officinalis* aufgefundenen, dem Digitalin verwandter Bitterstoff von unbekannter Zusammensetzung. Wenn man den ausgepressten Saft der Pflanze zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol behandelt, filtrirt, darauf den Alkohol verdampft, und den Rückstand mit Wasser extrahirt, so bleibt eine bittere, harzähnliche Substanz, Vauquelin's *matière résinoïde amère* zurück, woraus Marchand das Gratiolin darstellte, indem er die alkoholische Lösung dieses Rückstandes erst so lange mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzte, als dasselbe mit der darin enthaltenen Gerbsäure noch eine blaue Färbung erzeugte, dann mit einer angemessenen Quantität Kalkhydrat schüttelte, welches die Schwefelsäure und das Eisensalz fällte, die filtrirte Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle behandelte, darauf über Schwefelsäure zur Trockne verdunstete, und den Rückstand erst mit Wasser, dann mit Aether auszog, worauf die übrigbleibende syrupartige Masse, in Alkohol gelöst, beim freiwilligen Verdunsten desselben das Gratiolin als eine weisse warzenähnliche Masse gab.

Das Gratiolin ist eine sehr bitter schmeckende Substanz, wenig löslich im Wasser, dem es jedoch seine Bitterkeit im hohen Grade mittheilt. Durch einen nur geringen Zusatz von Alkohol wird seine Auflöslichkeit im Wasser bedeutend vermehrt. Es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es und schwimmt in ölartigen Tropfen auf seiner Oberfläche. In höherer Temperatur bläht es sich auf, verkohlt, und hinterlässt nach dem Glühen in der Regel eine kleine Menge Asche. — Es wird von Schwefelsäure mit purpurrother Farbe gelöst, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, wobei sich die Flüssigkeit trübt. Auch Salpetersäure und Salzsäure lösen es, erstere zu einer farblosen, letztere zu einer gelben Flüssigkeit auf. — Kaustisches Kali und Ammoniak färben es, ohne es zu lösen, jenes zuerst grün, dann gelbgrün, worauf zuletzt die Farbe wieder verschwindet, dieses ebenfalls vorübergehend schmutzig blau.

Die wässrige Lösung des Gratiolins wird durch Gerbsäure gefällt.
H. K.

Graubraunsteinerz s. Braunstein. Bd. I. S. 933.

Graugültigerz. Der mineralogische Begriff, welchen man mit diesem, besonders im sächsischen Erzgebirge gebräuchlichen bergmännischen Namen verbindet, ist etwas schwankend. Einige Forscher verstehen darunter ein silberhaltiges Arsenikfahlerz (s. Fahlerz), andere ein silberarmes (und wahrscheinlich zugleich kupferreiches) Weisgültigerz (s. d.).
Th. S.

Graumanganerz syn. mit Graubraunsteinerz.

Graupen oder Graupenerz nennt man die kleinen Erzbrocken, welche durch den — zur nassen Aufbereitung gehörigen — Process des sogenannten Siebsetzens von den tauben Gesteinsbrocken getrennt worden sind. Siehe Stufferz und Schlich.
Th. S.

Grauspiefsglanzerz (Antimonglanz, Schwefelantimon — *Antimoine sulfuré* — *Sulphuret of Antimony*) heisst das

¹⁾ Journ. de Ch. Med. 1845. Juli, p. 357. — Berz. Jahresbericht. XXVI. Jahrgang. S. 725.

natürlich vorkommende Schwefelantimon von der Zusammensetzung $Sb S_3$, also hierin dem Antimonoxyd $Sb O_3$ entsprechend. Zufolge dieser Zusammensetzung sollte es 72,77 Proc. Antimon und 27,23 Proc. Schwefel enthalten, womit die von Thomson, Davy und Brandes gelieferten Analysen desselben nahe übereinstimmen. Gewöhnlich ist es durch etwas Schwefeleisen, und nicht selten auch durch Schwefelblei verunreinigt, weshalb es beim Auflösen in erhitzter Chlorwasserstoffsäure einen Rückstand von Chlorblei zu hinterlassen pflegt. Durch Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Antimonoxyd zerlegt. In fein gepulvertem Zustande mit Kalilauge gekocht, färbt es sich gelb und wird größtentheils gelöst. Setzt man zu dieser Auflösung eine Säure, so entsteht ein gelbrother Niederschlag. Vor dem Löthrobre auf Kohle erhitzt, schmilzt es sehr leicht, verbreitet dabei einen Geruch nach schwefliger Säure, und beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd. — Die Krystallform des Grauspießglanzerzes ist rhombisch; die Krystalle sind meist lang-säulenförmig, spießig oder nadelförmig ausgebildet. Sehr vollkommen spaltbar in einer Richtung, welche einer makrodiagonalen Abstumpfungsläche der rhombischen Säule entspricht. Das Grauspießglanzerz ist metallisch glänzend, undurchsichtig, von bleigrauer ins Stahlgraue übergehender Farbe, zuweilen bunt angelauten. Besitzt etwa die Härte des Gypses. Spec. Gew. = 4,5—4,7. — Findet sich auf Erzgängen im Gneuse, Glimmerschiefer, Granit, Thonschiefer u. s. w. An mehreren Orten kommt es so häufig vor, dass man es bergmännisch gewinnt. Man erzeugt daraus theils das sogenannte *Antimonium crudum* (s. Antimonsulfür), theils metallisches Antimon (s. Antimon). *Th. S.*

Grauwacke (Traumate-Graywacke). Eine zu den Conglomeraten gehörende Gebirgsart, aus mehr oder weniger abgerundeten Bruchstücken und Körnern verschiedener Gesteine (Quarz, Thonschiefer, Kieselschiefer, Granit, Porphyr u. s. w.) bestehend, welche durch verschiedenartige — gewöhnlich quarzige oder thonschieferartige — Bindemittel zusammengekittet sind. — Unter Grauwacken Gruppe versteht der Geognost eine Gruppe von Gebirgsarten zwischen der Kohlenformation und dem Urgebirge. Die eigentliche Grauwacke macht nur ein Glied dieser Gruppe aus. *Th. S.*

Gravidin oder *Kyesthein* (von *κύνειν* und *ἔσθης*) ist eine Substanz, welche zuerst von *Nauche*¹⁾ im Harn schwangerer Frauen beobachtet wurde. Er fand nämlich, dass der Harn in der Schwangerschaft, wenn er einige Tage steht, eine Substanz ausscheidet, die sich theils als milchiger Bodensatz absetzt, theils die Oberfläche als eine filamentöse Haut überzieht. Diese Erscheinung sollte sich vorzüglich im zweiten und dritten, weniger im vierten bis siebenten Monate, gar nicht im ersten, achten und neunten Monate wahrnehmen lassen. Ueber die chemische Zusammensetzung des Gravidins, so wie über die Beziehung desselben zur Schwangerschaft sind seitdem zahlreiche, zum Theil leider widersprechende Beobachtungen mitgetheilt. *G. Bird*, *Stark*²⁾, *Möller*, *Lehmann* u. A. fanden in der Haut einen ei-

¹⁾ Journ. de Chim. méd. 1839 Fevr. p. 64.

²⁾ The Lond. and Edinb. monthly Journ. 1842.

weifsartigen Stoff, welcher bald mit dem Casein, bald dagegen mit dem Albumin in seinem Verhalten übereinkam. Lehmann konnte ausserdem mit Aether ein buttersäurehaltiges Fett ausziehen. Mit diesen Angaben stimmen die Erfahrungen Anderer nicht überein. Kane¹⁾ konnte unter 85 Fällen nur vier Mal eine eiweifsartige Substanz auffinden. Scheerer suchte eine solche, so wie auch Fett, ebenfalls vergebens, und leitete die Bildung des Häutchens von aufgelöstem Schleimstoff her, welcher beim Stehen an der Luft Sauerstoff anziehe, und dadurch unlöslich werde. Als einen constant vorkommenden Bestandtheil der Harnhaut fanden alle Beobachter Erdphosphate, insbesondere phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Ebenso wie über die Zusammensetzung des Gravidins sind auch über die Beziehungen desselben zur Schwangerschaft die Ansichten verschieden. Die meisten Beobachter kommen darin überein, dass diese Erscheinung nicht dem Zustande der Schwangerschaft eigenthümlich sey, sondern auch nicht selten während der Lactation gefunden werde und sogar bei männlichen Individuen mit Blasenkatarrh, Lungenphthise, chronischer Arthritis u. s. w. Die Hypothese, dass das Gravidin durch im Organismus gebildete Milchbestandtheile, welche mit dem Harn ausgeleert würden, hervorgebracht werde, behält hier nach wenig Wahrscheinlichkeit für sich. F.

Gravimeter s. Aräometer. Bd. I. S. 483.

Greenockit. Ein nach seinem Entdecker, Lord Greenock, benanntes Mineral, welches nach Connel's und Thomson's Analysen reines Schwefelcadmium CdS ist. In Chlorwasserstoffsäure ist es beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löslich. Im Kolben erhitzt decrepitiert es und zeigt, so lange es heiss ist, eine karminrothe Färbung. Mit Soda auf Kohle geschmolzen, giebt es den charakteristischen rothbraunen Beschlag von Cadmiumoxyd. — Der Greenockit hat eine hexagonale Krystallform. Gewöhnlich kommt er in kleinen, einzeln aufgewachsenen Krystallen vor, welche Combinationen einer gerade abgestumpften hexagonalen Säule mit mehreren hexagonalen Pyramiden sind. Hierbei findet die Eigenthümlichkeit Statt, dass letztere sich vorzugsweise nur an dem einen (freistehenden) Säulenende ausgebildet haben, wodurch die ganze Gestalt ein kegelartiges Aussehn erhält. — Hat sich bisher nur zu Bishopton bei Glasgow in Schottland gefunden, und kommt hier in Blasenräumen und Klüften eines theils porphyrischen, theils mandelsteinartigen Trapps vor, begleitet von Prehnit, Kalkspath u. s. w. Th. S.

Grenadin s. Granatin.

Grobkalk, (Nummulitenkalk, grobkörniger Meerkalk, Seemuschelkalk, Pariser Kalk — *Calcaire grossier*) ist ein zur Pariser Tertiärformation gehöriges Gebirgglied. Es ist ein zum Theil sandiger — mehr oder weniger mit Quarzkörnern gemengter — Kalkstein von lichtgrauer Farbe. Er ist ausserordentlich reich an Muschel-Versteinerungen; in einigen Gegenden bilden diese seinen Hauptbestandtheil. Ausser in der Pariser Gegend findet er sich an ver-

¹⁾ The Americ. Journ. of med. Sc. 1842.

schiedenen Orten Deutschlands, Oesterreichs, Ungarns u. s. w., auch in Afrika, Süd-Amerika u. s. w. Th. S.

Grobkohle nennt man in einigen Gegenden Deutschlands eine unreine Art der Schieferkohle (s. Steinkohle), welche durch Dick-schieferigkeit, grobes Korn, geringen Glanz und — wegen ihrer fremden Beimengungen — durch ein hohes specif. Gew. charakterisirt ist. Th. S.

Grönlandit. So nannte man früher einen an mehreren Orten Grönlands vorkommenden, schön roth gefärbten, schaaligen Granat. Es ist, wie der Almandin, ein Thoneisengranat (s. Granat). Th. S.

Grossular. Ein wegen seiner stachelbeergrünen (*grossularia*, die Stachelbeere) Farbe so benannter Granat (s. d.). Er gehört zu den Thonkalkgranaten. Gewöhnlich ist er stark durchscheinend. Findet sich besonders am Wilui in Sibirien und am Rizoni-Berge in Tyrol. Th. S.

Grossulin syn. mit Pectin.

Grubengas, Sumpfgas, Steinkohlengas, Wasserstoffsucarburet, gekohlter Wasserstoff, Kohlenwasserstoff im Minimum, schwere brennbare Luft, *Gas des marais*, *Gas hydrogène protocarburé*, *light carburetted Hydrogen*, *Pitgas*.

Formel: CH_2 oder C_2H_4 .

Zusammensetzung:

1 Aeq. Kohlenstoff . . .	75,0
2 Aeq. Wasserstoff . . .	25,0

100,0

In Gasform: Spec. Gewicht.

1/2 Vol. Kohlendampf . . .	0,4146
2 Vol. Wasserstoff . . .	0,1382

1 Vol. Grubengas	0,5528
------------------	--------

Das Vorkommen des Grubengases in der Natur ist, so weit die Erfahrung reicht, an das Vorhandensein in Verwesung begriffener Stoffe organischen Ursprungs geknüpft. Es bildet sich in grösster Menge in den Steinkohlenlagern durch eine bis jetzt nicht genügend erklärte, langsam fortschreitende, freiwillige Zersetzung der Steinkohlen, in Folge deren Grubengas nebst mehr oder weniger Kohlensäure entweicht, und wahrscheinlich eine kohlenstoffreichere Kohle zurückbleibt. Diese Gas-mischung sammelt sich dann in den unterirdischen Höhlungen des Flötz-gebirges oft in so beträchtlicher Menge an, und ist nicht selten so stark darin comprimirt, dass es sich Bahn bricht, wenn die Gruben-arbeiter beim Abbau der Kohlenlager solchen Räumen nahe kommen, und dann aus den dadurch entstandenen Spaltenräumen anhaltend mit Gewalt hervordringt. — Die Untersuchung dieser Gase hat die Chemiker vielfach beschäftigt. Die zuletzt bekannt gewordenen Versuche sind mit überein-stimmenden Resultaten von Graham und andererseits von L. Playfair mit einer Reihe verschiedener Grubengase aus englischen Steinkohlen-bergwerken angestellt. Beide fanden den Gehalt derselben an reinem Grubengas von etwa 80% bis 96% variirend. Sie zeigten sich frei von

Kohlenoxyd, Wasserstoff und ölbildenden Gase, einige sogar auch von Sauerstoff; alle enthielten aber Stickstoff in abweichenden Verhältnissen, und selbst die sauerstoffreicheren in weit größerem Maasse, als der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft entspricht. Andere Grubengase aus englischen Kohlenwerken sind früher von Turner¹⁾ und Anderen mit gleichen Resultaten analysirt. Bischof²⁾ fand in den im Saarbrück'schen aus der ältesten Kohlenformation sich entwickelnden brennbaren Gasen einen Gehalt an ölbildendem Gas, der bei dem in den Wellesweiler Stollen ausströmenden Gase gegen 6 Procent beträgt. Er fand folgende Zusammensetzung des Gases aus dem

	Grubengas.	ölbild. Gas.	Stickstoff.	Kohlensäure.
Wellesweiler Stollen	87,43	6,05	2,22	4,30
Gerhards Stollen	79,84	1,90	14,36	3,90

Die Unvollkommenheit der dabei in Anwendung gebrachten analytischen Methode macht indess jenes Resultat um so mehr zweifelhaft, als diese beiden Fälle bislang vereinzelt dastehen, abgesehen davon, dass der Gehalt von 6 Procent ölbildendem Gase in einem brennbaren Gasgemenge diesem die Eigenschaft ertheilt haben müsste, mit einer hell leuchtenden Flamme zu verbrennen. Jedenfalls bedürfen jene Versuche einer sorgfältigen Wiederholung.

Dadurch, dass in den Kohlenbergwerken das aus den Spalten in die Räume der Arbeiter sich ergießende Grubengas (*Pitgas*) sich hier mit der atmosphärischen Luft mischt, entstehen die den Bergleuten so gefährlichen explosiven Gemenge, schlagende Wetter, feuerige Schwaden (*feu terrou, Fire damp*) genannt, welche durch die Grubenlichter entzündet, nicht selten die furchtbarsten Explosionen und Zerstörungen zur Folge haben. Ueber die Mittel, denselben vorzubeugen, vergleiche man den Art. Davy's Sicherheitslampe Bd. II., S. 502.

Eine andere jener sehr ähnliche Bildung des Grubengases findet auf dem schlammigen Boden der Sümpfe durch Verwesung der daselbst befindlichen Pflanzenüberreste Statt. Die Gasblasen, welche aus allem sumpfigen Wasser emporsteigen, wenn man den Grund mit einem Stocke aufrührt, bestehen in der Regel nur aus Kohlensäure und Grubengas. Man pflegt es zur Unterscheidung von dem in den Steinkohlengruben vorkommenden Gase mit dem Namen Sumpfgas zu bezeichnen, obwohl beide in ihrer Zusammensetzung und chemischen Verhalten identisch sind.

Außerdem hat man das Grubengas noch an vielen anderen Stellen der Erdoberfläche angetroffen. Das von Th. Thomson³⁾ untersuchte brennbare Gas, welches in der Nähe von Glasgow an dem Ufer eines Baches bei Bedlay hervordringt und angezündet, wochenlang mit gelblicher Flamme fortfährt zu brennen, besteht nach ihm aus 87,5 Vol. Grubengas und etwa 12,5 Vol. atmosphärischer Luft. Das heilige Feuer von Baku wird nach Hefs⁴⁾ ebenfalls durch verbrennendes Grubengas gebildet, dem wenige Procente Stickgas und Kohlensäure, und außerdem Dämpfe von Steinöl beigemengt sind. Ein von Bischof analysirtes Gas, welches sich aus dem Bohrloch eines artesischen Brunnens bei Liekwege im Schaumburg'schen entwickelte,

¹⁾ Phil. Mag. Vol. XIV. p. 1.

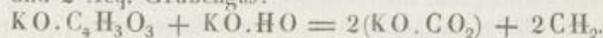
²⁾ The Edinburgh new philosophical Journal. Vol. XXXIX. p. 332 u. XXX. 127.

³⁾ Daselbst Vol. I. p. 67.

⁴⁾ Journ. für pract. Chem. Bd. XIII. S. 514.

und mit bläulicher an der Spitze gelber Flamme verbrannte, soll nach ihm nach Entziehung der Kohlensäure neben 79 Procent Grubengas und circa 5 Procent unverbrennliches Gas, 16 Procent ölbildendes Gas (?) enthalten. Dieser Angabe widerspricht jedoch die angeführte Beobachtung, dass es nur mit schwach leuchtender Flamme verbrennt, da ein entzündliches, (nicht explosives) Gasgemenge, worin $\frac{1}{6}$ der darin enthaltenen brennbaren Gase aus ölbildendem Gase besteht, eine stark leuchtende Flamme giebt.

Die künstliche Bildung des Grubengases geht unter den verschiedenartigsten Verhältnissen vor sich. Es ist ein constantes Product der trocknen Destillation von Holz, Torf und Steinkohle, und macht nebst Wasserstoff den Hauptbestandtheil des Leuchtgases aus (s. den Art. Gasbeleuchtung S. 356). Es bildet sich ferner, jedoch stets noch mit ölbildendem Gas gemengt (Dumas), beim Hindurchleiten von Weingeistdämpfen durch eine glühende Röhre, wobei 4 Vol. der letzteren in 2 Vol. Kohlensäure und 6 Vol. Grubengas zerfallen, oder aus ölbildendem Gase in starker Rothglühhitze unter Absatz von Kohle, welchem Umstande ohne Zweifel das Leuchtgas einen Theil seines Gehaltes an Grubengas verdankt. Am reinsten wird dasselbe erhalten, wenn man 1 Theil krystallisirtes essigsaures Natron oder trockenes essigsaures Kali mit einer Mischung von 2 Thle. Kalihydrat und 3 Thle. Kalkhydrat oder mit 5 Thle. des zur Stickstoffbestimmung nach der Methode von Will und Varentrapp gebräuchlichen Natronkalks in einer Retorte oder schwer schmelzbaren weiten Glasröhre vom hinteren Ende an gelinde erhitzt. 1 Aeq. wasserhaltige Essigsäure zerfällt dabei geradeauf in 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Grubengas:



Der Zusatz von Kalkhydrat zu jener Mischung von Kalihydrat und essigsaurem Kali ist, obschon die Zersetzung auch ohne denselben vor sich geht, nothwendig, um das Zerfressen der Glasgefäße durch das schmelzende Kali zu vermeiden. Von dem kalkhaltigen Gemenge in den angegebenen Verhältnissen wird beim gelinden Glühen das Glas nur wenig angegriffen. Die nämliche Wirkung wie Kalihydrat, übt auch Baryterdehydrat, wenn es mit essigsaurem Kali innig gemengt, erhitzt wird. Nach Persoz erhält man endlich das Grubengas, doch weniger rein, auch aus dem Aceton, dadurch, dass man dessen Dampf langsam über schmelzendes Kalihydrat leitet.

Das Grubengas ist ein farb- und geruchloses Gas, und hat bis jetzt weder durch starken Druck, noch durch Temperaturerniedrigung condensirt werden können; es ist kaum löslich in Wasser, welches nur $\frac{1}{27}$ seines Volumens davon aufnimmt, etwas löslicher in Alkohol, sehr brennbar und verbrennt an der Luft mit einer dem brennenden Kohlenoxydgas ähnlichen bläulichen, schwach leuchtenden Flamme. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,558 (Thomson), (berechnet = 0,5528). Da 1 Vol. Grubengas $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf und 2 Vol. Wasserstoff enthält, so folgt daraus, dass es zu seiner vollständigen Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff erfordert, um damit 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure zu erzeugen. Ein solches explosives Gemenge wird mit Leichtigkeit durch den elektrischen Funken entzündet, und bewirkt eine noch weit heftigere Verpuffung, wie gewöhnliches Knallgas. Mit einem gleichen Volumen Sauerstoff verpufft, zerlegt es sich in Kohlenoxydgas und freien Wasserstoff.

Das reine Grubengas ist nicht giftig, es wirkt nur, wie der Stick-

stoff und Wasserstoff negativ schädlich, in so fern einer damit gemengten Luft die zur normalen Respiration erforderliche Menge Sauerstoff fehlt. Man hat zwar die ungesunde Beschaffenheit sumpfiger Gegenden den Exhalationen von Grubengas zugeschrieben, welches allerdings als Sumpfgas daselbst auftritt, allein dem widerspricht die Erfahrung, dass die in den Kohlengruben beschäftigten Arbeiter durch das beständig eingeathmete Gas auch auf die Dauer keinen nachtheiligen Einfluss auf ihre Gesundheit verspüren. Wenn daher die Krankheiten, welche man in sumpfigen und morastischen Gegenden den Ausdünstungen der letzteren zuschreiben pflegt, wirklich durch das Einathmen giftiger gasförmiger Stoffe hervorgerufen werden, so dürfte anzunehmen seyn, dass andere gleichzeitig auftretende vielleicht schwefel- oder stickstoffhaltige Gase viel mehr daran betheiliget sind, als das an und für sich unschädliche Sumpfgas.

Durch wiederholte Schläge von elektrischen Funken, welche man durch reines trockenes Grubengas gehen lässt, wird es zum Theil zerlegt, indem sich das ursprüngliche Volumen vergrößert, in Wasserstoff und sich ausscheidende, mit starkem Terpenteruch behaftete Kohle. Feuchtes Gas erleidet diese Veränderung viel rascher, als trockenes. Eine ähnliche Zersetzung erfährt dasselbe beim wiederholten Hindurchleiten durch eine weifs glühende Porcellanröhre. Aber auch hier erfolgt die Zersetzung immer nur unvollständig. Das sich dabei (durch frei werdendes Wasserstoff) vergrößernde Gasvolumen nimmt einen brenzlichen Geruch an, und in einem mit Schwefelsäure gefüllten vorgelegten Kaliapparat condensiren sich gelbe ölartige Tropfen, welche in Berührung mit der Säure dieselbe alsbald dunkelbraun färben, und ihr einen brenzlichen Geruch ertheilen, während sich ihre Oberfläche mit grünlichen, beim Erkalten zum Theil erstarrenden Tropfen bedeckt. Beim nachherigen Verdünnen der Säure mit Wasser scheidet sich eine hellbraune süßlich riechende Flüssigkeit aus, deren Zusammensetzung und chemische Natur indess nicht weiter untersucht sind (Bischof).

Das Grubengas geht mit anderen Körpern nicht direkt Verbindungen ein; es vereinigt sich aber mit Chlor unter Bildung von Salzsäure und erzeugt damit mehrere Substitutionsproducte, worin der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor vertreten ist. Grubengas und Chlor wirken im Dunkelen nicht auf einander; dagegen erfolgt ihre Vereinigung leicht im zerstreuten Lichte, sogar mit heftiger Explosion, wenn man 1 Vol. Grubengas mit dem dreifachen Vol. Chlor dem Tageslichte aussetzt, welche momentan erfolgt, sobald dies Gemenge von einem Sonnenstrahl getroffen wird.

Die Heftigkeit dieser Einwirkung lässt sich dadurch vermindern, dass man die Mischung mit einem indifferenten Gase, z. B. Kohlensäure verdünnt. Auf diese Weise erhielt Dumas ¹⁾ das Grubengas (aus Essigsäure dargestellt), fast völlig in Kohlsuperchlorid $C\text{Cl}_2$ umgewandelt. Gleichzeitig waren dabei kleine Mengen des durch seinen charakteristischen Geruch leicht erkennbaren Chloroforms gebildet. Dieser Versuch wurde später von Melsens mit dem aus Sümpfen gesammelten Gase mit gleichem Resultat wiederholt, woraus er einen Beweis für die bis dahin in Frage gestellte Identität des Sumpfgases mit dem aus Essigsäure erhaltenen Grubengase herleitete. Neben dem Kohlsuperchlorid gab ihm das

¹⁾ Annal. der Chemie, Bd. XXXIII, S. 157.

Sumpfgas noch eine kleine Menge sternförmig gruppirter Krystalle von Kohlensesquichlorid C_2Cl_3 (s. weiter unten). Bei Gegenwart von Wasser entsteht statt des Chlorkohlenstoffs nur Salzsäure und Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Wenn man zwei an einer Seite zu einer offenen Spitze ausgezogenen Glasröhren von gleicher Capacität, deren eine mit trockenem Chlorgas, die andere mit trockenem reinen Grubengas gefüllt ist, durch eine Kautschuckröhre verbindet, und die eingeschlossenen Gase, nachdem sie sich im Dunkeln vermischt haben, dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, so verschwindet sehr bald die Farbe des Chlors, ohne dass eine merkliche Condensation eintritt, die dabei entstandenen gasförmigen Producte bestehen aus einem Gemenge von gleichen Volumtheilen Salzsäure und eines chlorhaltigen, mit grün gesäumter Flamme verbrennenden Gases, von noch zu ermittelnder Zusammensetzung (Varentrapp und Kolbe). Es ist mehr als wahrscheinlich, dass letzteres Methylchlorid sey. Demnach würden durch Einwirkung des Chlors auf Grubengas, je nach den Mengenverhältnissen, in denen ersteres vorhanden ist, folgende Substitutionsproducte entstehen:

C_2H_4	Grubengas,
C_2H_3Cl	Methylchlorid,
$C_2H_2Cl_2$	unbekannt,
C_2HCl_3	Formylchlorid,
$C_2Cl_4 = 2CCl_2$	Kohlensuperchlorid.

Nach Bischof sollen gleiche Volumina Wellesweiler Grubengas und Chlorgas selbst in der Sonne nicht auf einander einwirken (?).

Reines Grubengas erleidet durch Chlorschwefel, Phosphorsuperchlorid oder Antimonsuperchlorid keine bemerkbare Veränderung; auch Brom wirkt nur schwierig darauf ein. Bei der Behandlung des aus Alkohol erhaltenen Grubengases mit Brom bildet sich allerdings eine ätherische Flüssigkeit, von der Zusammensetzung des Bromelays CH_2Br oder C_4H_3Br . HBr, allein dieselbe ist, wie Dumas und Stass gezeigt haben, nicht ein Zersetzungsproduct des Grubengases selbst, sondern des beigemengten ölbildenden Gases, womit das auf jenem Wege dargestellte Grubengas stets verunreinigt ist. — Es wird ferner weder von Jod, noch von rauchender Salpetersäure verändert, und auch nicht von rauchender Schwefelsäure absorbirt. Letzteres Verhalten giebt ein einfaches Mittel an die Hand, um Gemenge von Grubengas und ölbildendem Gas selbst quantitativ von einander zu trennen, was sehr vollständig gelingt, wenn man in ein über Quecksilber befindliches gemessenes Volumen des Gemenges eine an Platindraht befestigte, mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte Coakkugel einführt (vergl. den Art. Eudiometer Bd. II., S. 1063).

Da, wie bereits erwähnt, das Grubengas mit anderen Körpern keine Verbindungen eingeht, so ist es nicht möglich, auf diesem Wege über sein Atomgewicht Gewissheit zu erlangen. Berzelius giebt daher der einfachsten Vorstellung den Vorzug, indem er es als eine Verbindung von 1 Aeq. Kohlenstoff mit 2 Aeq. Wasserstoff betrachtet, eine Vorstellung, die seiner Umwandlung durch Chlor in Kohlensuperchlorid zugleich die allereinfachste Erklärung verleiht. Andere, namentlich die französischen Chemiker verdoppeln obiges Atomgewicht und halten ihre Zusammensetzung durch die Formel C_2H_4 ausgedrückt, ohne sich indessen bestimmte Rechenschaft zu geben, wie die Atome in jener Verbindung grup-

pirt sind. Vielleicht dürfte die Ansicht sich künftig als die richtige bewähren, dass das Grubengas die Wasserstoffverbindung des Methyls sey $= \text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3$, gleich wie wir das Benzol nach der Formel $\text{H} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5$ zusammengesetzt betrachten; sie würde wenigstens einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn sich die ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass das Grubengas durch ein gleiches Volumen Chlor in Methylchlorür umgewandelt wird. Ein Volumen Grubengas (Methylwasserstoff) würde dieser Hypothese zur Folge aus $\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Volumen Methylgas, ohne Condensation mit einander verbunden, zusammengesetzt seyn,

$\frac{1}{2}$ Vol. Methyl	0,5182
$\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff.	0,0346
1 Vol. Grubengas	0,5528.

Diese Betrachtungsweise würde noch zu einer andern, nicht uninteressanten Frage führen, nämlich die, ob Alles, was man bisher für Grubengas angesehen hat, wirklich solches gewesen ist, oder ein blofs mechanisches Gemenge von Methyl und Wasserstoff. Dieser Zweifel ist um so natürlicher, da ein solches Gemenge gleicher Volumina Methyl und Wasserstoff nicht nur dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie ein gleiches Volumen Grubengas, so wie es auch zur Verbrennung dieselbe Menge Sauerstoff erfordert, und dabei eben so viel Kohlensäure erzeugt, sondern da auch die Eigenschaften des Methyls an und für sich denen des Grubengases so nahe stehen, dass beide schwierig zu unterscheiden sind. Die Annahme, dass manche Gase, worin man Grubengas zu finden geglaubt hat, Methyl enthalten, wird noch durch die von Melsens mitgetheilte Beobachtung sehr unterstützt, dass sich bei der Einwirkung des Chlors auf Sumpfgas neben dem Kohlensuperchlorid, wie bereits erwähnt, außerdem Krystalle von Kohlensquichlorid bildeten, welches seine Entstehung offenbar nicht dem Grubengas verdankt, wohl aber von einem Gehalt an Methyl herrühren kann.

H. K.

Grün, Braunschweiger. Unter dieser Benennung kommen verschiedene, als Malerfarbe benutzte, Kupferverbindungen vor. Eine derselben, welche indess gegenwärtig wenig oder gar nicht mehr benutzt zu werden scheint, ist das dreifach-basische Kupferchlorid ($3 \text{CuO} \cdot \text{CuCl} + 4 \text{aq.}$), welches dargestellt wird, indem man metallisches Kupfer, mit einem Brei von Kupfervitriol, Kochsalz und Wasser vermischt oder mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure oder mit einer Auflösung von Salmiak besprengt, der Luft aussetzt, und den dabei allmählig entstehenden grünen Ueberzug abkratzt, abschlämmt, auswäscht und trocknet (vergl. d. Art. Grün, Bremer). Was gegenwärtig unter diesem Namen gewöhnlich vorkommt, früher aber den Namen Mineralgrün führte, ist basisch kohlensaures Kupferoxyd ($\text{CO}_2 \cdot 2 \text{CuO} + \text{HO}$), und gewissermaßen eine Nachahmung des Berggrün, welches durch Mahlen des ebenso zusammengesetzten Kupfermalachits erhalten wird. Man gewinnt dasselbe, indem man Kupfervitriol mit kohlensaurem Alkali, oder Kupferchlorid (aus Kupfervitriol und Kochsalz dargestellt) mit kohlensaurem Kalk zersetzt, und die Mischung entweder dabei erwärmt, oder den Niederschlag mit heißem Wasser auswäscht, wodurch er durch Kohlensäureverlust, oder nach Anderen durch Wasserverlust, seine ursprüngliche grünlich blaue Farbe verliert und in die

grüne Verbindung von angegebener Zusammensetzung übergeht. Es wird dann für den Verbrauch mit verschiedenen weissen Körpern, z. B. Schwerspath, Gyps, vermischt, und bildet dadurch verschiedene Nuancen, die eine ziemlich unansehnliche Farbe haben, und seit der Einführung des Schweinfurter Grüns in diesem Zustande nicht häufig mehr benutzt werden, dagegen nach Stöckhardt jetzt häufig mit einer gröfseren oder geringeren Menge desselben gemischt vorkommen, und auch in dieser Vermischung den Namen Braunschweiger- oder Berggrün führen.

Schn.

Grün, Bremer. Diese bekannte Maler- und Anstreichfarbe, welche wesentlich aus Kupferoxydhydrat besteht, wird nach G e n t e l e ¹⁾ auf folgende Weise fabrikmässig dargestellt: a) 225 Pfd. Kochsalz und 222 Pfd. Kupfervitriol werden trocken gemengt, und dann auf einem Stein mit Wasser zu einem etwas dicken Brei gemahlen, wobei sich die aufgelösten Antheile gegenseitig zu Kupferchlorid und schwefelsaurem Natron zersetzen. b) 225 Pfd. Kupferbleche (z. B. altes Schiffskupfer) werden in Quadrat Zoll grofse Stücke zerschnitten, und durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Wasser von allen Unreinigkeiten befreit. c) Die Blechstückchen werden nun in den sogenannten Oxydirkästen mit dem aus Kochsalz und Kupfervitriol bereiteten Brei in $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Lagen aufgeschichtet und diese Substanzen der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Die Oxydirkästen sind aus Dielen von Eichenholz ohne eiserne Nägel zusammengefügt und in einem Keller oder einem anderen gleichmässig temperirten Local aufgestellt. Das feuchte Salzgemenge absorbirt nun den Sauerstoff der Luft, durch dessen Wirkung auf das Kupfer Kupferoxyd entsteht, welches mit dem Kupferchlorid zu einem grünen unlöslichen basischen Salz ($3 \text{ CuO} \cdot \text{CuCl} + 4 \text{ aq.}$) zusammentritt. Um diesen Erfolg möglichst zu beschleunigen, wird die Masse während des Stehens wöchentlich einige Male mit einer kupfernen Schaufel umgeschichtet. Nach Verlauf von drei Monaten hebt man die zerfressene Kupfermasse aus, bringt sie in einen Schlämbottich, und sucht durch wenig Wasser alle salzigen Theile aus dem grünen Schlamm auszuwaschen. Das Waschwasser wird zu der Consistenz, die der Brei hatte, abgedampft, und der Rückstand wieder zu demselben Zweck verwandt. d) Der ausgewaschene Schlamm wird durch Abseihen von den Kupferstücken getrennt, und dann als Brei mit Handeimern, die 30 Pfd. Wasser fassen, in einen Bottich gemessen und darin tüchtig durchgerührt. e) So viel Mal 6 solcher Eimer voll Schlamm man erhalten hat, so viel Mal 12 Pfd. Salzsäure von 15° B. werden unter diesen Brei gerührt, worauf er 24 bis 36 Stunden lang stehen bleibt. f) In einen anderen Bottich (die sogenannte Bläubütte) bringt man für jede 6 Eimer angesäuerten Schlammes 15 solche Eimer voll Aetzkalklauge von 19° B., welche ungefärbt und rein filtrirt seyn muss. g) Wenn die Bütte e die gehörige Zeit gestanden hat, werden auf jede 6 Eimer Schlamm noch 6 Eimer Wasser eingerührt. h) Der Inhalt der Bütte e wird nun schnell in die Bläubütte f getragen, während einige Arbeiter den Inhalt der letzteren unausgesetzt umrühren. Das basische Salz, welches durch die Behandlung mit Salzsäure zum Theil in lösliches neutrales Salz übergang, zersetzt sich dabei mit dem

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. LX, S. 455.

Kali in Chlorkalium und Kupferoxydhydrat. Nach beendeter Mischung lässt man die Masse 36 bis 48 Stunden lang stehen, dann wird der Niederschlag durch wiederholtes Anrühren mit Wasser und Decantiren gewaschen, bis ihm kein Kali mehr anhängt, hierauf auf Filtrirtüchern einige Wochen nass erhalten und der Luft ausgesetzt, und endlich zwischen Tuch gepresst, zerschnitten und an freier Luft oder in gelinder Wärme getrocknet. Die Temperatur muss dabei unter 25° R. bleiben, weil sonst das Hydrat chemisch gebundenes Wasser verliert und sich schwärzlich färbt. Auch durch andere Umstände, z. B. schwefelwasserstoffhaltige Luft, einen starken Eisengehalt der Salzsäure oder des Kupfers oder eiserne Geschirre, die bei der Bereitung benutzt wurden, kann die Bereitung leicht misslingen, so wie es überhaupt schwer ist, das Präparat immer von gleichem Farbenton herzustellen.

Nach anderen Angaben wird das Bremergrün auch nach folgenden Verfahrensarten dargestellt: 1) Fein zerschnittenes Kupferblech wird mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure vermischt, und dieses Gemisch längere Zeit der Luft ausgesetzt, bis sich eine genügende Menge basisches Kupferchlorid gebildet hat, welches man dann durch Waschen und Schlämmen absondert, und auf angegebene Art durch Kalilauge zersetzt¹⁾. 2) Kupfervitriol und Kochsalz werden zusammen in Wasser aufgelöst, und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten in eine Auflösung von Pottasche gegossen, wodurch basisch kohlen-saures Kupferoxyd, vielleicht auch basisches Kupferchlorid, gefällt wird. Diesen Niederschlag wäscht man einige Male mit Wasser und übergießt ihn dann unter Umrühren mit Aetzkalilauge, bis er gehörig blau geworden ist, worauf man ihn sorgfältig auswäscht und trocknet²⁾. Das so aus kohlen-saurem Kupferoxyd erzeugte Kupferoxydhydrat soll nach Palmstedt's Angabe sich weniger leicht durch Wasserverlust schwärzen, wie das direct aus einer Lösung durch Alkali niedergeschlagene, jedoch ist nach ihm zur Erreichung dieses Zwecks eine vorausgehende Behandlung des Niederschlages mit kochendem Wasser nöthig, wodurch er dichter wird. Vielleicht ist der Umstand, dass das aus einem schon gebildeten Niederschlag abgeschiedene Kupferoxydhydrat sich weniger leicht zersetzt, auch bei der Darstellung aus basischem Kupferchlorid von wesentlichem Einfluss. 3) Durch Zusammenmischen von aufgelöstem Kupfervitriol und Chlorcalcium bereitet man eine Auflösung von Kupferchlorid, welche durch Absetzen und Decantiren von dem ausgeschiedenen Gyps getrennt wird. Die klare grüne Lösung vermischt man darauf mit Kalkmilch oder fein geschlämmter Kreide, wodurch ein grünlicher Niederschlag entsteht, welcher wahrscheinlich basisches Kupferchlorid enthält oder ganz daraus besteht. Der Kalk löst sich dabei auf und diese Lösung wird wieder als Chlorcalcium verbraucht. Der Niederschlag wird mit Aetzkalilauge, oft auch noch zugleich mit Kupfervitriol und Salmiak vermischt, damit einige Zeit in Berührung gelassen, dann ausgewaschen und getrocknet³⁾. 4) Man fällt eine Auflösung von Kupfervitriol, Bittersalz und etwas Weinstein durch Pottasche, indem man die Auflösung der ersteren in die Pottaschenlösung gießt, und von letzterer einen Ueberschuss anwendet⁴⁾.

¹⁾ Dingl. Journ. Bd. LXXXIX. S. 31.

²⁾ Prechtl's technol. Encykl. Bd. IX. S. 9.

³⁾ Schuberth's techn. Chem. Bd. II. S. 326.

⁴⁾ Dingl. Journ. Bd. LX. S. 455.

Das Bremergrün kommt im Handel in verschiedenen Sorten oder Nummern vor, welche durch Vermischen des Niederschlags mit leichten weissen Körpern erzeugt werden, wozu nach Stöckhardt gewöhnlich fein geschlämmter Gypsbrei benutzt wird. Es bildet leichte und lockere Stücke von hellblauer oder grünlich blauer Farbe, die sich an feuchter Luft allmählig mit einer festeren Rinde von tief blauer Farbe überziehen. Als Wasserfarbe gebraucht, giebt es ein helles Blau (weshalb es auch oft Bremer Blau genannt wird), in Oel dagegen ein schönes Grün, welches dadurch entsteht, dass sich das Kupferoxyd chemisch mit den Bestandtheilen des Oels (Margarinsäure, Oelsäure etc.) verbindet.

Schn.

Grün, Scheele'sches s. Mineralgrün.

Grün, Schweinfurter. Diese prächtig grüne Verbindung, welche gegenwärtig in grossen Quantitäten fabricirt und als Oel-, Wasser- und Kalkfarbe angewendet wird, wurde, nach der gewöhnlichen Annahme, im Jahre 1814 von Rusz und Sattler in Schweinfurt erfunden, nach anderen Angaben¹⁾ dagegen schon vor dieser Zeit unter dem Namen Wiener- oder Müsgrün von Wien aus in den Handel gebracht. Ihre Zusammensetzung und Bereitung war einige Zeit Fabrikgeheimniss, bis Liebig und nach ihm Braconnot dieselbe kennen lehrten. Ehrmann ermittelte dann ihre quantitative Zusammensetzung. Nach ihm ist diese Verbindung im reinen Zustande nach der Formel $\text{Ac} \cdot \text{CuO} + 3(\text{AsO}_3 \cdot \text{CuO})$ zusammengesetzt und enthält in 100 Thln. 31,29 Kupferoxyd, 58,65 arsenige Säure und 10,06 Essigsäure. Man bereitet sie nach seiner Angabe auf folgende Art: Gleiche Gewichtstheile arsenige Säure und neutrales essigsaures Kupferoxyd werden, jedes für sich, in Wasser aufgelöst, und die concentrirten Auflösungen siedend heiss zusammengemischt. Es entsteht sogleich ein flockiger olivengrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, während in der Flüssigkeit Essigsäure frei wird. Lässt man diesen Niederschlag mit der Flüssigkeit ruhig stehen, so verändert er alsbald sein Ansehen; er zieht sich zusammen, verliert die flockige Beschaffenheit, und wird dicht und krystallinisch; zugleich entstehen in ihm grüne Flecken, die allmählig gröfser werden, und nach Verlauf einiger Stunden hat er sich gänzlich in eine krystallinisch körnige Masse von intensiv grüner Farbe umgewandelt. Diese Masse, welche dann abfiltrirt und gewaschen wird, ist die neue Verbindung; ihre Bildung erfolgt dem Anschein nach dadurch, dass aus dem im Anfang entstandenen arsenigsauren Kupferoxyd arsenige Säure austritt und durch Essigsäure ersetzt wird. Wird die Mischung gekocht, so findet dieselbe Umwandlung in wenigen Minuten Statt, das Doppelsalz ist dann aber feiner zertheilt und besitzt eine weniger lebhafte Farbe. Am schönsten wird es, wenn man das Gemenge gleich nach dem Zusammengiefsen der beiden Auflösungen mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, und diese Mischung — am besten in einem Kolben, welcher bis an den Hals davon gefüllt wird, weil in einem Gefäfse mit weiter Mündung an der Oberfläche der Flüssigkeit sich leichter und mehr Krystalle bilden, welche dann durch ihr Niedersinken auch den übrigen Theil des Salzes zur Ausscheidung disponiren würden —

¹⁾ D'ingler's polytechn. Journ. Bd. IX. pag. 452 und Bd. LII. S. 271.

ruhig stehen lässt; es bildet sich dann erst nach Verlauf von zwei bis drei Tagen, und nimmt dabei eine mehr grobkörnige Beschaffenheit und die lebhafteste grüne Farbe an. — Nach Liebig wird die Verbindung dargestellt, indem man 4 Thle. gemeinen Grünspan und 3 Thle. arseniger Säure, jedes für sich, in der hinreichenden Menge heißen gewöhnlichen Essigs auflöst, die Flüssigkeiten zusammenmischt, und das klare hellgrüne Gemisch abdampft, wobei zuerst ein geringer gelblicher Niederschlag entsteht, welcher von den Beimengungen des Essigs herrührt und beseitigt wird, dann aber das Doppelsalz als grüner krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge ausgeschieden wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit kann zur Darstellung neuer Portionen benutzt werden. — Aus Kupfervitriol kann man das Schweinfurter Grün nach Braconnot darstellen, indem man 3 Thle. desselben in wenig Wasser auflöst, diese heiße Flüssigkeit mit einer ebenfalls heißen und concentrirten Lösung von 4 Thln. arseniger Säure in 4 Thln. gewöhnlicher Pottasche vermischt, wodurch ein schmutzig grüner Niederschlag entsteht, und dann der Mischung 3 Thle. concentrirten Holzessigs, oder so viel, dass sie etwas nach Essigsäure riecht, hinzufügt. Der Niederschlag nimmt alsbald an Volum ab, und verwandelt sich, wenn man einige Stunden nach dem Mischen, sobald sich an der Oberfläche eine grüne Haut zeigt, erhitzt, in ein schön grünes krystallinisches Pulver, welches man, um die Ausscheidung und Beimischung von arseniger Säure zu verhindern, dann sogleich abfiltrirt und mit kochendem Wasser auswäscht.

Das arsenig-essigsäure Kupferoxyd bildet ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver von smaragdgrüner Farbe, die um so satter ist, je größer die Krystalle sind, aber durch Zerreiben des Salzes immer dieselbe Nuance annimmt. Durch Luft und Licht wird es nicht verändert, und in Wasser ist es ganz unlöslich, wird aber durch längeres Kochen mit demselben bräunlich, wahrscheinlich durch Verlust von Essigsäure. Concentrirte Essigsäure und stärkere Mineralsäuren lösen es auf unter Abscheidung von arseniger Säure. Von Ammoniak wird es mit dunkelblauer Farbe aufgelöst. Fixe Alkalien zersetzen es und scheiden Kupferoxydhydrat ab, welches aber in der Wärme alsbald in schwarzes Oxyd und dann in orangeroths Oxydul übergeht, indem ein Theil der arsenigen Säure ihm Sauerstoff entzieht, und sich in Arseniksäure verwandelt.

In den Fabriken wird das Schweinfurter Grün entweder aus krystallisirtem Grünspan, nach einem, dem Ehrmann'schen ähnlichen Verfahren dargestellt, — in welchem Fall es am schönsten, aber auch am theuersten wird, und wobei aus der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit durch Zusatz eines Alkali noch ein Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd erhalten werden kann, welcher durch Behandlung mit Essigsäure eine schönere Farbe annimmt, und dann noch eine geringere Sorte Schweinfurter Grün bildet, — oder man bereitet es aus gemeinem Grünspan. Man verfährt dabei nach Karmarsch¹⁾ auf folgende Art: 100 Pf. fein gepulverter weißer Arsenik werden mit der nöthigen Vorsicht gegen Verstäuben in einen kupfernen Kessel eingetragen, welcher 1500 Pf. Wasser enthält, und durch Kochen in demselben aufgelöst, indem man das verdampfte Wasser von Zeit zu

¹⁾ Prechtl's technol. Encyclopädie. Bd. IX. S. 30.

Zeit wieder ersetzt. Auf den Kessel ist ein an der vorderen Seite mit einer Thür versehener Mantel oder Schlauch aufgesetzt, welcher den Wasserdampf und die durch denselben mit fortgeführten Antheile der arsenigen Säure aus dem Arbeitslocal ableitet. In einen anderen kupfernen Kessel bringt man 70 Pf. in Stücke zerschlagenen Grünspan und 300 Pf. Wasser, und erwärmt diese Mischung unter häufigem Umrühren auf 70° R., bis der Grünspan sich mit dem Wasser zu einem gleichförmigen Brei zertheilt hat. Durch einen am Boden jedes Kessels angebrachten Hahn lässt man nun die beiden heissen Flüssigkeiten in eine neben dem Ofen aufgestellte hölzerne Bütte zusammenfließen, wobei man den Grünspanbrei zweckmäfsig durch ein Haarsieb leitet, um Traubenkerne und andere Unreinigkeiten zurückzuhalten, und indem man von der Arseniklösung zunächst nur zwei Drittel, das übrige inzwischen heifs erhaltene Drittel aber erst nach Verlauf von zwei bis drei Stunden in die Bütte abfließen lässt. Beim Zusammenmischen, wobei der Inhalt der Bütte mit einer Krücke umgerührt wird, entsteht sogleich ein dicker und aufgequollener Niederschlag von schmutzig gelbgrüner Farbe; beim Stehen, und oft erst nach Hinzufügung der zweiten Portion der Arseniklösung, zieht er sich mehr und mehr zusammen und nimmt allmählig die schöne grüne Farbe an. Die überstehende bläuliche Flüssigkeit (die bei einer folgenden Bereitung zur Aullösung des Arseniks mit verwendet werden kann) wird dann abgezapft, der Niederschlag getrocknet und in verschlossenen Kästen zerrieben und gesiebt. Er fällt im Allgemeinen um so schöner aus, je reicher an Essigsäure der angewandte Grünspan war. Der grüne Grünspan, z. B. der von Grenoble, ist aus diesem Grunde und wegen der Reinheit von Traubenkernen, dem blauen vorzuziehen.

Bei diesem Darstellungsverfahren erfolgt die Bildung des Schweinfurter Grün wesentlich eben so, wie bei Anwendung von neutralem essigsauren Kupferoxyd. Die arsenige Säure zersetzt zunächst die im Grünspan enthaltenen oder aus demselben in Berührung mit Wasser entstandenen Salze, das neutrale, zwei-drittel- und drittel-essigsaure Kupferoxyd (vergl. den Art. Grünspan), macht die Essigsäure frei und bildet arsenigsaures Kupferoxyd, welches der im Anfange entstehende Niederschlag ist. Dieser tritt dann mit der Essigsäure, oder, wenn noch essigsaures Kupferoxyd gelöst ist, vielleicht auch mit diesem in Wechselwirkung und bildet das Schweinfurter Grün. Im Vergleich mit neutralem essigsauren Kupferoxyd findet hier jedoch der Unterschied Statt, dass der Grünspan sich nicht vollständig in Wasser auflöst, sondern drittel-essigsaures Salz ungelöst lässt, und dass dieses deshalb vielleicht nur unvollständig von der arsenigen Säure zersetzt wird, daher denn das so bereitete Grün auch wohl dieses Salz beigemischt enthalten mag. Ferner ist es vielleicht von wesentlichem Einfluss, dass hier verhältnissmäfsig viel weniger Essigsäure frei wird, obgleich immer noch viel mehr, als nöthig ist, um den ganzen Kupfergehalt des Grünspans in Schweinfurter Grün umzuwandeln. Dieser Umstand kann in so fern günstig wirken, als weniger Kupferoxyd und Essigsäure in der Flüssigkeit gelöst bleiben, andererseits aber auch den Nachtheil bringen, dass die verdünntere Essigsäure, namentlich wenn die Flüssigkeit nicht erwärmt wird, das arsenigsaure Kupferoxyd nicht vollständig in das Doppelsalz umwandelt, und deshalb ein Theil des-

selben dem Grün beigemischt bleibt und die Farbe verschlechtert. Ob und in wie weit das Eine oder Andere eintritt, ist bis jetzt nicht durch Versuche ermittelt. Wenn aber die Bildung des Doppelsalzes aus gemeinem Grünspan so erfolgt, wie angenommen wurde, und dabei nicht noch andere Umstände in Betracht kommen, so wird man von Grünspan und arseniger Säure solche Gewichtsverhältnisse zu nehmen haben, dass letztere $\frac{3}{4}$ des im ersteren enthaltenen Kupferoxyds in einfach-arsenigsaures Salz ($\text{CuO} \cdot \text{AsO}_3$) verwandeln kann; dieses wird dann mit $\frac{1}{4}$ des Kupferoxyds und der zugehörigen Menge Essigsäure das Schweinfurter Grün erzeugen. Die Menge des Niederschlages wird dann insofern möglichst groß werden, als weder Kupferoxyd noch arsenige Säure im Ueberschuss vorhanden sind, und von beiden nur so viel, als die frei gebliebene Essigsäure auflöst, in Lösung bleibt. So hiernach und in der Annahme, dass der blaue Grünspan 43, der grüne 49 Proc. Kupferoxyd enthält, — die grünste Sorte des letzteren enthält nach Berzelius 49,86 Proc. Kupferoxyd, manche Sorten enthalten jedoch auch nur wenig über 43 Proc. — ausgeführte Rechnung ergibt, dass auf 70 Thle. des ersteren 56,43 Thle., auf 70 Thle. des letzteren 64,3 Thle. arsenige Säure zu nehmen seyn würden. Die oben angegebene Menge der arsenigen Säure (100 Thle.) würde hiernach viel zu groß seyn, es würde ein beträchtlicher Theil derselben gelöst bleiben, und, wenn die Flüssigkeit auch immer wieder benutzt wird, sich doch allmählig nutzlos darin ansammeln; auch führt Karmarsch an, dass man bei Anwendung von 70 Pfd. arseniger Säure noch ein schönes glänzendes Grün erhalte, mit 60 Pfd. falle dasselbe dagegen schon viel geringer aus. Kastner¹⁾, Ehrmann²⁾ und Kreuzburg³⁾ empfehlen dagegen Verhältnisse, die mit dieser Rechnung mehr übereinstimmen, nämlich erstere auf 70 Thle. Grünspan 56 bis 63 Thle., letzterer 51 bis 56 Thle. arsenige Säure. Nach diesen Chemikern löst man die arsenige Säure in dem 11 bis 12,5fachen Gewicht Wasser, und lässt den durch ein Haarsieb geseihten heißen Grünspanbrei in diese im Sieden erhaltene Lösung fließen, worauf bei fortgesetztem Kochen der Mischung der Niederschlag in kurzer Zeit krystallinisch wird und die gewünschte schöne Farbe annimmt. Wird der Brei zu kalt eingetragen oder das Kochen unterbrochen, so wird nach Ehrmann der Niederschlag schmutzig gelbgrün, nimmt aber dann durch Zusatz von etwas Essig und einige Minuten langes Sieden die richtige Farbe an. Nach diesem Verfahren erhält man nach Kastner aus 70 Pfd. Grünspan 105 Pfd. Schweinfurter Grün, während Karmarsch die Menge desselben zu 70 bis 80 Pfd. angiebt. — In manchen Fabriken wird das Schweinfurter Grün aus Kupfervitriol dargestellt, worüber indess nichts Näheres bekannt gemacht ist, wie denn überhaupt gewisse Umstände und Handgriffe, welche auf die Erzielung einer schönen, satt grünen Farbe von wesentlichem Einfluss sind, von den Fabriken, welche dieselben anwenden, sorgfältig geheim gehalten werden.

Im Handel kommt das arsenig-essigsäure Kupferoxyd in zwei Modificationen vor, nämlich als krystallinisches Pulver, welches vermöge seiner Beschaffenheit weniger gut deckt, aber dem Anstrich

¹⁾ Buchner's Repertor. Bd. XIII. S. 409. ²⁾ Annal. der Pharm. Bd. XII. S. 92

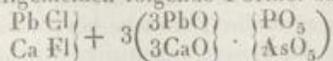
³⁾ Kastner's Archiv, Bd. XVII. S. 255.

ein höheres Feuer ertheilt, und, im zerriebenen Zustande als amorphes Pulver. Als Prototyp des ersteren kann das Schweinfurter Grün, als der des letzteren das Englische Grün angesehen werden. Im reinen Zustande wird es übrigens weniger verwandt als im Gemenge mit verschiedenen weissen pulverigen Körpern, mit denen es in den Fabriken in sehr verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemischt oder gleichsam verdünnt wird, wodurch die mancherlei in Farbennüance, Preis und Benennung verschiedenen Maler- und Anstreichfarben entstehen, in denen es als Farbesubstanz im Handel auftritt. Die als Nüancierungsmittel gewöhnlich benutzten Stoffe sind Gyps und Schwerspath, oft auch schwefelsaures Bleioxyd, und die verschiedenen Nüancen folgen, nach ihrem Werth geordnet, ungefähr so aufeinander: Schweinfurter-, Original-, Patent-, Kaiser-, Kasseler-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Würzburger-, Schweizer-, Jasnügger-, Englisch-, Papagei-, Cahlaer-, Löbschützer-, Mitis-, Neu-, Pickel-, Münchner-, Schwedisch-, gewisse Sorten von Berg- und Braunschweiger-, Mai-, Moos-, Schön-, Neuwieder-, Grundir-Grün. Andere Namen dafür sind noch: Königs-, Kurrers-, Kirchberger-, Schober-, Zwickauer-, Brixner-, Eislebner-, Basler-Grün u. a. m. Ins Gelbe sich ziehende Farbetöne werden durch Vermischung mit Chromgelb dargestellt; dahin gehören z. B. das Papagei-, Baseler-, Kasseler- und zuweilen das Neuwieder-Grün. Das arsenig-essigsaurer Kupferoxyd wirkt, directen Versuchen zufolge, wenn es in den Körper gelangt, sehr giftig, selbst wenn es keine freie, durch Wasser ausziehbare arsenige Säure beigemengt enthält, was indess bei dem Präparat, wie es in den Farben des Handels vorkommt, fast immer der Fall ist, weshalb diese bei ihrer Anwendung um so mehr die grösste Vorsicht erfordern (Stöckhardt¹).

Schn.

Grün, Englisch-, Original-, Patent-, Kaiser-, Kasseler-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Würzburger-, Schweizer-, Jasnügger-, Papagei-, Cahlaer-, Löbschützer-, Mitis-, Neu-, Pickel-, Münchener-, Schwedisch-, Mai-, Moos-, Neuwieder-, Grundir-, Königs-, Kurrers-, Kirchberger-, Schober-, Zwickauer-, Brixner-, Basler-, Eislebner-, s. Grün, Schweinfurter.

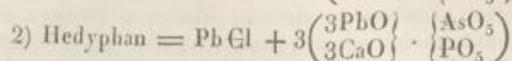
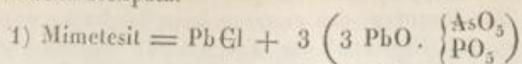
Grünbleierz, Buntbleierz, Polychrom — *Plomb phosphaté et arsenié — Phosphate and Arseniate of Lead*. Obwohl dieser Name für die darunter verstandene, sich durch ihre verschiedenartige Färbung auszeichnende Bleierzgruppe wenig passend ist, so dürfte er sich doch nicht leicht durch einen anderen von seinem längst erworbenen wissenschaftlichen Bürgerrechte verdrängen lassen. Wir verstehen also darunter — ohne Rücksicht auf Farbe — eine Gruppe von Bleierzen, welcher im Allgemeinen folgende Formel zukommt:



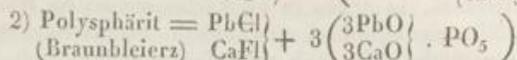
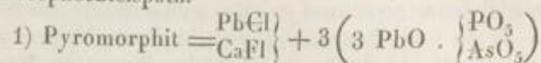
Je nach dem Vorherrschenden oder Alleinauftreten gewisser dieser Bestandtheile lassen sich diese Bleierze in folgende Unterabtheilungen bringen:

¹) Dessen Schrift über die Zusammensetzung, Erkennung und Benutzung der Farben, S. 23 und 94.

A. Arsenikbleispath.



B. Phosphorbleispath.



Nach den älteren, von Klaproth und Val. Rose angestellten Analysen des Grünbleierzses hielt man dasselbe für ein phosphorsaures Bleioxyd mit einem unwesentlichen Gehalte an Salzsäure, bis Wöhler durch seine Untersuchungen die wahre chemische Constitution dieses Minerals kennen lehrte, und zugleich zeigte, dass darin die Phosphorsäure mitunter theilweise durch Arseniksäure vertreten wird. Ein gleiches Resultat erhielt später Kersten, wies aber außerdem in einigen Grünbleierzen das Vorhandenseyn von Chlorcalcium und kleiner Mengen von Fluorcalcium nach. Alle Arten des Grünbleierzses sind sowohl in Salpetersäure, als in Kalilauge vollkommen löslich. Vor dem Löthrohre schmelzen sie leicht und zeigen dabei das eigenthümliche Verhalten, dass die geschmolzene Perle beim Erstarren krystallisirt (sich mit Krystall-Facetten bedeckt) und hierbei in ein schwaches Erglühen geräth. Nur bei der reducirenden Behandlung der stark arseniksäurehaltigen Varietäten findet dies nicht Statt; wenn ein solches Grünbleierz auf Kohle oder überhaupt reducirend behandelt wird, so erhält man ein Bleikorn und es entwickelt sich ein starker Arsenikgeruch. — Das Grünbleierz hat eine hexagonale Krystallform; es ist, wie auch durch seine chemische Formel dargethan wird, isomorph mit Apatit (s. d.). Undeutlich spaltbar, parallel den Flächen einer hexagonalen Säule. Seine Farbe variiert zwischen allen Nüancen von Grün, Braun, Orange, Gelb und Weifs. Nicht selten treten an einem Krystallindividuum mehrere dieser Farben auf. Durchsichtig bis undurchsichtig. Fettglanz, zuweilen diamantartig. Etwas weniger hart, als Flußspath. Specif. Gew. = 6,9—7,2. — Findet sich auf Erzgängen, von anderen Bleierzen — besonders Bleiglanz — begleitet, im sächsischen Erzgebirge (Freiberg, Johann-Georgenstadt, Zschopau), in Baden (Bodenweiler u. a. O.), Bayern (Erlenbach), Nassau (Holzappel, Ems), im Harz (Clausthal, Zellerfeld), in Schlesien (Tarnowitz), Böhmen (Przibram, Mies, Bleistadt), Ungarn (Schemnitz), Cornwall (St. Agnes, St. Day), Frankreich (Toulavuen, Huelgoët) u. s. w. Es scheint durch Einwirkung phosphorsäure- und arseniksäurehaltiger Wässer auf Bleierze, namentlich auf Bleiglanz, entstanden, oder doch jedenfalls eine neuere parasitische Bildung zu seyn. Hierauf deutet auch die Thatsache hin, dass es gewöhnlich nur in den oberen Teufen der Gänge angetroffen wird. Th. S.

Grüneisenerde (Hypochlorit). Ein in Begleitung von Quarz, Hornstein, gediegen Wismuth, Speiskobalt und Arsenikkies auf Gängen im Thonschiefer zu Schneeberg in Sachsen vorkommendes erdiges Mineral von zeisiggrüner Farbe, welches nach Schüler aus 50,24 Kieselerde, 14,65 Thonerde, 13,08 Wismuthoxyd, 10,54 Eisen-

oxydul, 9,62 Phosphorsäure und einer Spur Mangan besteht. Es ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct. *Th. S.*

Grüneisenstein (*Düfrenit*, nach *Dufrenoy* benannt). Wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxyd, zuweilen mit phosphorsauerm Manganoxyd, welchem nach *Karsten's* Analyse die Formel $2(2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_3) + 5 \text{aq.}$ zukommt. Es wird von Chlorwasserstoffsäure gelöst, giebt im Kolben Wasser und schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu einer porösen, schwarzen, nicht magnetischen Kugel. — Kommt zuweilen in Krystallen vor, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Gewöhnlich sind die Krystalle zu Kugeln zusammengelagert und dadurch unendlich. Am häufigsten bildet der Grüneisenstein traubige oder nierenförmige Massen mit strahligfaseriger Zusammensetzung; zuweilen kommt er auch erdig und als Ueberzug vor. Alles deutet auf seine parasitische Entstehung hin. Grün, mit verschiedenen Nüancen ins Braune und Gelbe; seideglänzend; undurchsichtig oder höchstens schwach an den Kanten durchscheinend. Härte des Kalkspathes. Specificisches Gew. = 3,4—3,5. — Das Vorkommen dieses Minerals scheint an das des Brauneisensteins gebunden zu seyn. Es findet sich bei *Schneeberg* und *Johann-Georgenstadt* in *Sachsen*, im *Siegenschen* (*Grube Kalteborn*), am *Harz* (*Elbingerode*), bei *Biber* in *Hessen*, *Limoges* in *Frankreich* u. s. w. *Th. S.*

Grünerde. Hierunter versteht man verschiedene erdige, durch einen Gehalt von kieselurem Eisenoxydul grün gefärbte Substanzen, wie z. B. unreinen erdigen Chlorit; die grüne erdige Substanz, welche *Asterkrystalle* nach *Augit* (vom *Fassathal*) bildet, den chloritartigen Gemengtheil des Grünsandes; die grünen Körner aus chloritischer Kreide; grüne erdige Massen, welche in den Blasenräumen vieler *Mandelsteine* und *Augitporphyre* vorkommen u. s. w. Eine von *Verona* unter dem Namen *Veroneser Erde* in den Handel kommende hierher gehörige Substanz wird als *Malerfarbe* benutzt. Die meisten dieser Mineralmassen dürften Zersetzungsproducte und von gemengter Beschaffenheit seyn. Bei einigen ist dies vielleicht nicht der Fall; es fehlt aber bis jetzt noch an den erforderlichen Analysen, um hierüber mit Gewissheit zu entscheiden. *Th. S.*

Grünige Säure s. Grünsäure.

Grünmanganerz und **Braunmanganerz**, beide auch unter dem gemeinschaftlichen Namen *Allagit* begriffen, sind aller Wahrscheinlichkeit nach nichts als Gemenge von kieselurem Manganoxydul, $3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_3$, mit *Manganspath*, $\text{MnO} \cdot \text{CO}_2$. Sie finden sich besonders bei *Rübeland* und *Elbingerode* am *Harze*. *Th. S.*

Grünsäure, Grünige Säure. Letztere findet sich nach *Runge* in mehreren Pflanzenfamilien, namentlich in gewissen *Compositen*, *Valerianeen*, *Caprifoliaceen*, *Umbelliferen* und *Plantagineen*. Zu ihrer Darstellung wird das Wurzelpulver von *Scabiosa succisa* mit Alkohol ausgezogen und in den concentrirten Auszug Aether gegossen. Es schlägt sich eine flockige, bald anhaftende Substanz nieder, die in Wasser aufgelöst und mit *Bleizucker* gefällt wird, worauf man den Niederschlag mit *Schwefelwasserstoff* zersetzt. Durch Abdampfen der vom *Schwefelblei*

abfiltrirten Flüssigkeit erhält man die Säure als eine gelbe, spröde, luftbeständige, sauer reagirende Masse. Uebersättigt man dieselbe mit einem Alkali, so wird sie durch Oxydation an der Luft allmählig grün und Säuren fallen alsdann ein rothbraunes Pulver, die Grünsäure, welche sich mit grüner Farbe in Alkalien auflöst. Diese giebt auch mit andern Basen grüne Salze und soll auf dieselbe Menge Radikal ein Atom Sauerstoff mehr enthalten, als die grüne Säure. Wp.

Grünspan, *Aerugo*, *Verdet*, *Verdigris*. Diesen Namen führen im Handel drei verschiedene Körper, welche sämmtlich als Hauptbestandtheile Kupferoxyd und Essigsäure enthalten, aber in der quantitativen Zusammensetzung von einander abweichen. Der eine dieser Körper ist das wasserhaltige und krystallisirte neutrale essigsaure Kupferoxyd ($\text{Ac. CuO} + \text{aq.}$, s. Bd. II. p. 1037), im Handel neutraler oder destillirter ¹⁾ Grünspan, *vert distillé*, *vert en grappes*, genannt. Die beiden anderen, basischer Grünspan, im engeren Sinn schlechthin Grünspan, *vert-de-gris*, genannt, bestehen aus wasserhaltigem basisch essigsaurem Kupferoxyd, sind aber in Eigenschaften und Zusammensetzung wieder von einander verschieden. Der eine derselben hat nämlich eine hellblaue Farbe, und enthält als Hauptbestandtheil halb-essigsaures Kupferoxyd ($\text{Ac. 2 CuO} + 6 \text{ aq.}$); der andere ist bläulich grün, und besteht hauptsächlich aus zwei-drittel-essigsaurem Kupferoxyd ($2 \text{ Ac. 3 CuO} + 6 \text{ aq.}$, vergl. Bd. II. p. 1038). Im gemeinen Leben wird außerdem der Kupferrost oder das wasserhaltige halb-kohlensaure Kupferoxyd ($\text{CO}_2 \cdot 2 \text{ CuO} + \text{aq.}$), welches sich aus Kupfer bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bildet, häufig mit dem Namen Grünspan bezeichnet.

Der neutrale Grünspan wird fabrikmäßig dargestellt, hauptsächlich in Frankreich in der Umgegend von Montpellier. Man bereitet ihn entweder durch Auflösung des basischen Salzes in Essigsäure oder durch Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Bleizucker. Nach ersterem Verfahren, welches in Frankreich am häufigsten in Anwendung ist, wird 1 Thl. trockener oder 2 Thle. frisch bereiteter noch feuchter basischer Grünspan mit 4 Thln. guten destillirten Essigs oder einer entsprechenden Quantität aus Holzeisig dargestellter Essigsäure in einem kupfernen Kessel unter häufigem Umrühren erwärmt, ohne jedoch die Temperatur bis zur Siedhitze zu steigern. Sobald sich nichts mehr auflöst, lässt man die Flüssigkeit sich klären, zieht sie dann in einen andern Kessel ab, und verdampft sie bis zum Erscheinen einer Salzhaut, worauf sie in irdene Krystallisirgefäße geschöpft wird, die man in einem erwärmten Local stehen lässt, und in denen das Salz sich in großen grünen rindenförmig vereinigten Krystallen an die hineingestellten Holzstäbe ansetzt. Ein geringer Ueberschuss von Säure soll die Krystallisation begünstigen. Die Mutterlauge wird einem folgenden Sud hinzugefügt. Der im Kessel gebliebene Rückstand besteht, wenn ihm durch Essigsäure alle löslichen Theile entzogen sind, theils aus Treibern und anderen Ueberresten der Trauben, theils aus Kupfer oder Kupferoxydul, von einem Gehalte des Grünspans an essigsaurem Kupfer-

¹⁾ Diese sonderbare Benennung stammt nach Dumas von den Holländern her, welche das Verfahren, dieses Salz zu fabriciren, früher allein kannten, und dasselbe durch Einföhrung dieses irre leitenden Namens geheim zu halten suchten.

oxydul herrührend, welches Salz bei Behandlung mit Wasser oder verdünnter Essigsäure in Kupfer und essigsaures Kupferoxyd oder nach Berzelius in Kupferoxydul und Essigsäure sich zersetzt. Er wird in dünnen Schichten und unter häufigem Umrühren und Befeuchten einige Zeit der Luft ausgesetzt, wodurch er sich wieder in eine grünspanartige Masse verwandelt, welche dann zum Auflösen in Essigsäure mit verwandt wird. — Nach der zweiten Darstellungs-Methode werden Kupfervitriol und Bleizucker, jeder für sich und im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte, in Wasser gelöst, und die Flüssigkeiten zusammen gemischt. Nach dem Absetzen des entstandenen schwefelsauren Bleioxyds wird die Lösung des essigsauren Kupferoxyds decantirt und dann zur Krystallisation befördert, indem man gegen das Ende der Abdampfung etwas destillirten Essig zusetzt. Statt Bleizucker kann auch essigsaurer Kalk zur Zersetzung des Kupfervitriols angewandt werden, dann bleibt aber mit dem essigsauren Kupferoxyd zugleich etwas Gyps gelöst, welcher beim Abdampfen sich zum Theil ausscheidet, und den man dann erst sich absetzen lässt, bevor man die Flüssigkeit in die Krystallisirgefäße schöpft. Ein Ueberschuss von essigsaurem Kalk ist bei der Fällung zu vermeiden, weil dieses Salz mit dem essigsauren Kupferoxyd das Bd. II. p. 1038 angeführte Doppelsalz bilden würde, welches in England statt Grünspan im Handel vorgekommen seyn soll, jedoch schon durch seine blaue Farbe von demselben sich unterscheidet.

Der gemeine oder basische Grünspan wird ebenfalls vorzüglich in Frankreich, jedoch auch in England, Deutschland und anderen Ländern fabricirt. Das dabei befolgte Verfahren besteht immer wesentlich darin, dass man metallisches Kupfer gleichzeitig mit Essigsäure und Luft in Berührung bringt, wobei es sich mit dem Sauerstoff der letzteren verbindet, und erst in neutrales, dann in basisch essigsaures Kupferoxyd übergeht. Im Einzelnen ist die Ausführung verschieden, je nachdem Essig oder sauer gewordene Weintreber dabei benutzt werden. Die Anwendung der letzteren bildet das ältere Verfahren, welches auch jetzt noch in der Umgegend von Montpellier, wo die Weinbauern die Grünspanbereitung treiben, allgemein üblich ist, und man gewinnt dadurch den blauen Grünspan (welcher daher auch französischer Grünspan heisst), während der grüne (englischer oder deutscher Grünspan) mit Essig erzeugt wird. Die Trauben, deren Treber dazu benutzt werden sollen, werden weniger stark gepresst, so dass sie mehr Most zurückhalten, und die Treber an einem kühlen Ort und in verschlossene Fässer eingestampft, bis nach der Weinlese aufbewahrt. Dann bringt man sie in stehende Fässer oder irdene Töpfe, und breitet sie darin locker aus, so dass die Luft ins Innere der Masse Zutritt hat; die Gefäße werden mit Strohmatten bedeckt und stehen gelassen. Dabei geräth der in den Trebern zurückgebliebene Zucker in Gährung und zersetzt sich in Kohlensäure und Alkohol, welcher letztere in dem Maasse, wie er sich bildet, durch den Sauerstoff der Luft in Essigsäure übergeführt wird, eine Umwandlung, die man durch öfteres Umwenden der Masse zu befördern sucht. Bei normalem Gange der Operation ist in 3 bis 4 Tagen eine genügende Säurebildung eingetreten, wobei die Temperatur der Masse auf 35 bis 40° steigt. Nimmt die Gährung und Säurebildung einen langsameren Verlauf, so sucht man sie durch Heizung des Locals zu befördern; ein rascheres Fortschreiten derselben sucht man andererseits zu verhindern, weil dabei

viel Alkohol und Säure durch Verdunstung verloren gehen würde. Den zum Einsetzen des Kupfers geeigneten Zeitpunkt erkennt man daran, dass ein in die gärende Masse gestecktes Kupferblech sich in 24 Stunden mit einem gleichförmigen grünen Ueberzug bedeckt, und nicht schwitzt oder sich mit grünen Tropfen überzieht, in welchem Fall die Temperatur der Mischung zu hoch ist. Die Kupferbleche, welche man anwendet, gewöhnlich Reste von Schiffsbeschlägen, haben 12 bis 18 Quadratzoll Fläche und etwa $\frac{1}{2}$ Linie Dicke, und werden durch Hämmern möglichst verdichtet. Benutzt man sie zum ersten Mal, so werden sie vor der Operation mit einer Auflösung von Grünspan bestrichen und wieder getrocknet, weil sie ohne diese Vorbereitung nachher zwischen den Trebern leicht schwarz werden; schon zur Grünspanbereitung gebrauchte Platten bedürfen dagegen dieser Vorbereitung nicht. Vor dem Einsetzen werden die Platten über Kohlenfeuer erhitzt, so dass man sie nicht mehr in der Hand halten kann, und in diesem erhitzten Zustande mit den sauren Trebern in irdenen Töpfen lagenweise aufgeschichtet, so dass die zwischen zwei Lagen Kupfer befindliche Treberschicht wenigstens einen Zoll dick ist, und in jeden Topf etwa 30 bis 40 Pfund Kupfer kommen. Die so beschickten Gefäße werden, mit Strohmatten lose bedeckt, so dass die Luft zu der porösen Masse genügend Zutritt hat, in einem feuchten Local, gewöhnlich einem Keller, dessen Temperatur 10 bis 12° beträgt, aufgestellt. Nach einiger Zeit, in der Regel nach 2 bis 3 Wochen, hat die Masse an der Oberfläche eine weißliche Farbe angenommen, und eine herausgenommene Platte zeigt sich mit einer dünnen grünen, aus seidenglänzenden Kryställchen bestehenden Kruste bedeckt. Dann nimmt man die Platten heraus, stellt sie, gegen Latten angelehnt, im Keller aufrecht hin, so dass sie trocknen, taucht sie darauf in Wasser, schwachen Essig oder Wein und lässt sie wieder trocknen, und wiederholt dies 6 bis 8 Mal, indem man sie jedes Mal etwa eine Woche lang trocknen lässt. Durch diese Behandlung wird die Grünspankruste merklich stärker und erreicht zuletzt die Dicke von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien; zugleich ändert sich ihre Farbe in hellblau um. Wahrscheinlich beruht dieser Erfolg darauf, dass der in den Töpfen entstandene grüne Ueberzug neutrales essigsaures Kupferoxyd ist, und dass dieses bei Gegenwart von Wasser und Luft das unterliegende metallische Kupfer zur Oxydation disponirt, um mit dem gebildeten Kupferoxyd das blaue basische Salz zu bilden. Die Grünspandecke, deren Gewicht von 100 Pfd. Kupfer im feuchten Zustande etwa 12 bis 15 Pfd. beträgt, wird endlich abgekratzt, in einer hölzernen Wanne mit Wasser angeknetet, und in Beutel von weisgaarem Leder gebracht, denen man dann durch Pressen in viereckigen Formen eine würfelförmige Gestalt ertheilt, in welcher sie im Handel vorkommen. In den Beuteln trocknet der Grünspan allmählig aus. Die vom Grünspan befreiten Platten werden wieder benutzt, bis sie ganz zerfressen sind.

Nach dem zweiten Verfahren der Grünspanbereitung, wodurch der grüne Grünspan entsteht, werden die Kupferplatten entweder, wie es z. B. in der Umgegend von Grenoble geschieht, mit Essig befeuchtet, und auf geeignete Weise, dem freien Luftzutritt ausgesetzt, aufgestellt, und das Befeuchten und Hinstellen wiederholt, bis die Grünspandecke hinreichend dick geworden ist; oder sie werden, z. B. in Schweden, mit in Essig getränkten Flanelllappen zusammen geschichtet,

die man von 3 zu 3 Tagen auf's Neue mit Essig trinkt, bis nach 14 Tagen die Platten sich mit einer grünen Kruste bedeckt haben, worauf man sie, durch Zwischenlegung kleiner Kupferstücke, so mit den Lappen schichtet, dass die Luft frei zwischen ihnen circuliren kann, und sie alle 6 Tage mit Wasser befeuchtet, bis nach Verlauf von 6 Wochen die Grünspandeeke die genügende Dicke erreicht hat. Ob und warum bei Anwendung von Essig nur grüner Grünspan entsteht, oder ob derselbe bei fortgesetzter Einwirkung der Luft auch in blauen übergeht, ist bis jetzt nicht ermittelt.

Der blaue Grünspan bildet eine hell grünlich blaue, aus feinen ziemlich fest zusammenhängenden Krystallschuppen bestehende Masse, und giebt zerrieben ein hellblaues Pulver. Er besteht, wie angeführt, wesentlich aus wasserhaltigem halb-essigsäuren Kupferoxyd, und ist seinem Verhalten nach bereits Bd. II. p. 1038 beschrieben. Gewöhnlich enthält er Reste der Trauben und Kämme, oft auch metallisches Kupfer oder essigsäures Kupferoxydul, so wie kleine Mengen von wasserhaltigem halb-kohlensauren Kupferoxyd beigemischt, jedoch meist nur in geringer Menge. Nach Philipps besteht z. B. der französische Grünspan aus 43,5 Kupferoxyd, 29,3 Essigsäure, 25,2 Wasser und 2,0 fremdartigen Beimengungen. Zuweilen soll er mit Gyps vermengt vorkommen. Der grüne Grünspan hat gewöhnlich ein weniger krystallinisches Ansehen wie der blaue. Er besteht nach Berzelius aus wasserhaltigem zwei-drittel-essigsäurem Kupferoxyd, gemengt mit einer geringeren und veränderlichen Menge von neutralem und drittel-säurem Salz ($\text{Ac. 3 CuO} + 3 \text{aq.}$, s. Bd. II. p. 1039) und verhält sich daher bei Behandlung mit Wasser ähnlich wie der blaue, lässt dabei jedoch weniger drittel-säures Salz ungelöst zurück. Eine Sorte von sehr grüner Farbe fand Berzelius zusammengesetzt aus 49,86 Kupferoxyd, 36,66 Essigsäure und 13,48 Wasser und fremden Beimengungen. Er enthält hiernach im Allgemeinen mehr Kupferoxyd und Essigsäure wie der blaue, besitzt jedoch keine constante Zusammensetzung, und enthält oft, wenn der Gehalt an drittel-säurem Salz geringer ist, nicht mehr Kupferoxyd wie der blaue, während sein Gehalt an Essigsäure immer gröfser ist. Er ist in Folge seiner Bereitung frei von Traubenresten, und überhaupt reiner wie der blaue, enthält jedoch gewöhnlich auch etwas essigsäures Kupferoxydul.

Der Grünspan findet mannigfache Anwendungen. Man benutzt ihn als Oel- und Wasserfarbe, zur Darstellung des Schweinfurter Grün und anderer Kupferfarben, in der Färberei, beim Zeugdruck, in der Pharmacie, früher zur Darstellung der Essigsäure u. s. w. Der neutrale Grünspan wird vorzüglich in der Färberei und beim Zeugdruck, so wie zur Bereitung des Schweinfurter Grün angewendet.

Schn.

Grünspanspiritus, veralteter Name für Essigsäure.

Grünspath. Eine ältere Benennung für Malakolith und Salit (s. Augit).

Th. S.

Grünstein s. Diorit. Bd. II. S. 613.

Grundeis. Man findet in den Flüssen, zumal bei rascher Strömung bei beginnendem Froste sehr häufig den Grund mit einem, gewöhnlich lockeren, schaumigen Eise bedeckt, welches Grundeis ge-