

# RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE MAASTRICHT.

## Onderzoek van Schweinfurter groen als middel ter bestrijding van plantenziekten

DOOR

Dr. T. S. HOFMAN.

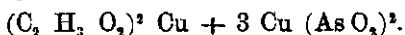
Van het Instituut voor phytopathologie te Wageningen ontving het proefstation een monster Schweinfurter groen, met de mededeeling dat, na bespuiting van een boomgaard onder Neede, de bladeren der boomen sterk beschadigd werden, zichtbaar aan de zwarte kleur, welke zij aannamen. De oorzaak van de vergiftiging werd vermoed te liggen in een bestanddeel van het Schweinfurter groen, dat in water oploste.

Deze mededeeling kwam ons belangrijk genoeg voor, om een nader onderzoek van dit middel ter bestrijding van plantenziekten ter hand te nemen.

Schweinfurter groen wordt ook wel Parijsch groen genoemd en draagt voorts nog de namen: Weener groen, papegaaigroen, keizergroen, giftgroen, Neuwieder groen.

Het bestaat uit een dubbelzout van azijnzuur- en metarsenigzuurkoper.

De samenstelling er van komt meestal overeen met de formule:



Reeds langeren tijd in andere landen, als middel ter bestrijding van plantenziekten, in gebruik, vooral in Amerika, wordt het in de laatste jaren ook in Nederland toegepast.

Volgens berekening moet zuiver Parijsch groen bevatten:

|                                 |                                              |            |
|---------------------------------|----------------------------------------------|------------|
| Arsenigzuur anhydride . . . . . | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 58,65 pCt. |
| Koperoxyde . . . . .            | Cu O                                         | 31,29 „    |
| Azijnzuur . . . . .             | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 10,06 „    |

Het vormt een fijn kristallijn poeder, is sterk vergiftig en heeft eene fraaie papagaaigroene kleur.

Het wordt toegepast verdeeld in water of bij voorkeur met water en kalk, in sommige gevallen met Bordeauxsche pap, zelden in drogen vorm, vermengd met zwavel, gips, kalk, asch of dergelijke stoffen.

In water is het bij gewone temperatuur zoo goed als onoplosbaar. Bij lang koken met water wordt het bruin onder verlies van azijnzuur.

Het handelsproduct bevat gewoonlijk kleine hoeveelheden vocht en eenig zand en, als het bij de fabricage niet goed werd uitgewasschen, kleinere of grootere hoeveelheden natriumsulfaat.

In Amerikaansche publicaties (a) wordt medegedeeld, dat in Schweinfurter groen in Duitschland o. a. als vervalschingsmiddelen gevonden werden: bariumsulfaat, krijt, chromaatgeel, ijzeroxyde.

Deze stoffen kwamen in de monsters, welke in de proefstations in het Oosten der Vereenigde Staten onderzocht werden, niet voor.

Echter staan tegenover gunstige beoordeelingen van de kwaliteit van het Parijsch groen even zoovele ongunstige. Prof. STEADMANN van de Missourische Universiteit schrijft, dat een aldaar onderzocht monster in 't geheel geen Parijsch groen bevatte, maar bestond uit Parijsch gips, gekleurd met indigo en chromaatgeel.

Hoofdzakelijk worden drie soorten van Parijsch groen in den handel gebracht van mindere kwaliteit n.l.:

1. Bogus Parijsch groen. Deze soort wordt het meest door ververs verkocht en bevat geen of zeer weinig koper en arsenigzuur.

2. Vermengd Parijsch groen. Dit is Parijsch groen vermengd met de een of andere stof om het gewicht te verhoogen, bijv. gips, bariumsulfaat enz.

3. Parijsch groen van laag gehalte met ongeveer 40 pCt. gebonden arsenigzuur anhydride, zonder vermenging met andere stoffen. Deze soort wordt bij minder zorgvuldige fabricage verkregen.

De verkoop van Parijsch groen staat in verschillende Staten van Noord-Amerika onder wettelijke bepalingen. Volgens art. 3 van de wet, regelende den verkoop van Parijsch groen, der Staat New-Yersey moet het handelsartikel bevatten:

Minstens 50 pCt. arsenigzuur anhydride gebonden aan koper en niet meer dan  $3\frac{1}{2}$  pCt. arsenigzuur anhydride in wateroplosbaren vorm.

Om nu aldaar aan de wettelijk gevorderde minima te voldoen werd aan laag procentig Parijsch groen arsenigzuur anhydride toegevoegd.

Daar de contrôle zich aanvankelijk bepaalde tot het nagaan van het totaal gehalte aan arsenicum, werd toevoeging van vrij arsenigzuur anhydride aanvankelijk over het hoofd gezien en de betreffende monsters alle voor zuiver verklaard. Arsenigzuur anhydride kost

(a) 1. Bulletin 126 en 151, University of California 1899.

„ 2. „ 195 en 205, New-Yersey, Agricultural Experiments Stations.

„ 3. „ 19 March, 1906. Georgia State Board of Entymology.

„ 4. Experiment Stations Record Vol. XI 1899—1900 p. 614.

„ 5. „ „ „ „ XII 1900—1901 p. 820.

„ 6. New-York Experiment Station, Report 1900 p. 451.

ongeveer  $\frac{1}{3}$  van den prijs van Parijsch groen en werkt schadelijk voor de bladeren bij bespuiting. Het is daarom noodig op deze toevoeging afzonderlijk de aandacht te vestigen.

De schadelijke werking kan gedeeltelijk door bijvoeging van kalk of soms van Bordeauxsche pap opgeheven worden, echter kan een te hoog gehalte niet onschadelijk gemaakt worden door kalk.

Ook dient gelet te worden op het verschil in weerstand der planten tegenover Parijsch groen.

Op bladz. 12 van het bulletin, boven onder n°. (a) 3 genoemd, wordt opgegeven :

aardappelen bezitten veel weerstand ;

appelboomen bezitten tamelijk veel weerstand ;

perzikboomen zijn zeer gevoelig.

Voor aardappelen wordt gebruikt 1 gr. op 1 L. water.

„ appelboomen „ „ 1 „ „  $1\frac{1}{4}$  „ „

„ perzikboomen „ „ 1 „ „ 2 tot 2,5 L. water,  
onder bijvoeging van 2 tot 3 gr. versch gebluschte kalk.

Als Parijsch groen ineens met veel water vermengd wordt, vormt het kluitjes, waarom het wenschelijk is het eerst met een weinig water aan te roeren, dan te verdunnen en vervolgens te vermengen met kalk, welke met weinig warm water aangemaakt is en dan ten slotte verder te verdunnen tot de vereischte pap verkregen is. (b)

In boven opgegeven publicaties worden de volgende methoden voor onderzoek van Parijsch groen aanbevolen :

### 1. Proef op glas.

Men laat een kleine hoeveelheid van de stof langs een stuk glas glijden en vergelijkt de daardoor veroorzaakte streep met die, welke door zuiver Parijsch groen verkregen wordt.

### 2. Onderzoek met den microscop.

Parijsch groen vertoont zich als kleine bolletjes van groene kleur. Bijmengsels van andere kleur, gekristalliseerd arsenigzuur anhydride en andere stoffen kunnen gemakkelijk ontdekt worden. Men beziet het preparaat bij opvallend en bij doervallend licht.

Arsenigzuur anhydride, dat bij de fabricage wordt toegevoegd is echter moeilijk of niet te onderscheiden.

### 3. Proef met ammonia.

Parijsch groen lost gemakkelijk en geheel in ammonia op. Resten bestaan uit bijmengsels. Echter bedenke men, dat de oplosbaarheid nog geen bewijs is van echtheid. In het bulletin van een der proef-

(b). Over het gebruik van Parijsch groen als insecticid en fungicid vergelyke men de zeer practische brochure :

„De bestrijding van insecten en ziekten bij de vruchtboomen, in kalendervorm gerangschikt” door E. SNELLEN, Directeur der Nederl. Pomolog. Vereeniging, en Dr. H. M. QUANJER, leeraar aan de Rijks Hoogere Land-, Tuin en Boschbouwschool, te Wageningen.

stations in het Oosten van de Vereenigde Staten van Amerika wordt gezegd:

„Blijft bij het oplossen van Parijsch groen in sterke ammonia een rest over, dan is hierdoor verontreiniging met arsenigzuur anhydride en onoplosbare bijmengsels als gips, bariumsulfaat enz. aangetoond”. Verschillende handelschemici zijn daardoor tot de verkeerde gevolgtrekking gebracht, dat Parijsch groen geen arsenigzuur anhydride bevatte, wanneer het geheel in ammonia oploste.

4. Quantitatieve bepaling van het totaal gehalte aan arsenicum.

2 gr. worden eenige minuten met 100 cM<sup>3</sup>. water en 2 gr. natriumhydroxyde gekookt. Men laat tot kamertemperatuur afkoelen, verdunt tot 250 cM<sup>3</sup>., filtreert door een droog filter en gebruikt 50 cM<sup>3</sup>. voor de bepaling.

Deze 50 M<sup>3</sup>. = 0,4 gr. stof worden tot op ongeveer 25 cM<sup>3</sup>. ingedampt; er wordt dan 25 cM<sup>3</sup>. sterk zoutzuur en 3 gr. natriumjodide bijgevoegd. De vloeistof blijft dan 10 minuten staan.

De donkerroode oplossing wordt langzamerhand met water verdund, om het door natriumjodide veroorzaakte precipitaat te verdeelen en daarna zooveel natriumthiosulfaat toegevoegd (verdunde oplossing) tot de kleur juist verdwijnt.

De oplossing wordt thans met droog natriumcarbonaat geneutraliseerd en met een weinig natriumhydrocarbonaat vermengd.

De tritragie geschiedt het best met een jodiumoplossing waarvan 1 cM<sup>3</sup>. equivalent is aan 0,005 gr. arsenigzuur anhydride.

Het aantal der verbruikte cM<sup>3</sup>. jodiumoplossing geeft door vermenigvuldiging met 1,25 het gehalte van het Parijsch groen aan arsenigzuur anhydride in procenten aan. De bepaling kan binnen het uur afloopen.

5. Quantitatieve bepaling van wateroplosbaar arsenicum, (arsenigzuur anhydride of oplosbare verbindingen.)

1 gr. wordt in een literflesch met gedest. water tot de streep opgevuld en om het half uur omgeschud gedurende drie dagen van 8 uur, dus in het geheel 24 uur. 200 cM<sup>3</sup>. van het filtraat worden alkalisch gemaakt met natriumhydrocarbonaat en getitreerd met jodiumoplossing als bij 4 omschreven. (De kamertemperatuur heeft betrekking op Californië en zal ongeveer 25—30° C. zijn).

6. Quantitatieve bepaling van het koperoxyde.

Het koperoxyde (Cu<sub>2</sub>O, koperoxydule) verkregen bij de bepaling van het totaal gehalte aan arsenicum (zie 4) wordt volkomen met heet water uitgewasschen, opgelost in salpeterzuur en op 250 cM<sup>3</sup>. gebracht.

50 cM<sup>3</sup>. worden met natriumcarbonaat alkalisch gemaakt, dan juist zuur met azijnzuur en daarna wordt ongeveer het tienvoudige van het gewicht van het koper aan kaliumjodide toegevoegd. Nadat alles opgelost is, wordt het afgescheiden jodium getitreerd, met  $\frac{n}{10}$

natriumthiosulfaat. Het natriumthiosulfaat wordt gesteld op zuiver koper.

De indicator, stijfseloplossing, wordt eerst toegevoegd, als het jodium bijna geheel gebonden is.

In een overzicht over de verschillende analytische methoden, voor het onderzoek van Parijsch groen, komt J. K. HAYWOOD (c) tot de volgende conclusies:

C.1. Vocht kan in Parijsch- en Scheele's groen bepaald worden door drogen bij 100° C. gedurende 12 tot 15 uur.

C.2. De beste methode ter bepaling van het totaal gehalte aan arseentrioxyde in Parijsch- of Scheele's groen is de Thorn-Smith methode (zie boven 4.)

C.3. De beste methode ter bepaling van wateroplosbaar arseentrioxyde in Parijsch- of in Scheele's groen is de extractiemethode met 500 cM<sup>3</sup>. water bij kamertemperatuur (zie 5.)

C.4. Heet water kan niet voor extractie van wateroplosbaar arseentrioxyde gebruikt worden.

C.5. Een goede methode ter bepaling van het koper in Parijsch- of in Scheele's groen is de volumetrische methode door titrage van het jodium, dat door het koperzout uit kaliumjodide, in azijnzure oplossing, wordt afgescheiden (zie 6.)

In het te Maastricht onderzochte monster gebeurde de quantitative bepaling van het arsenicum, daar geen rij van analyses noodig was, niet maatanalytisch maar gewichtsanalytisch.

Het werd als arseensulfuur in de kou geprecipiteerd en na 18 uur staan afgefiltreerd en uitgewassen met alcohol en zwavelkoolstof.

De bepaling van het koper gebeurde door koken met kaliloog en affiltreren van de vloeistof door een Allihn'sch buisje gevuld met asbest. Het neerslag werd, na zorgvuldig uitwassen met heet water, alcohol en aether, gedroogd bij 100° C. en als koperoxydule (Cu<sub>2</sub> O) gewogen.

Daarna werd het koperoxydule in een waterstofstroom tot koper gereduceerd en als zoodanig gewogen.

Het onderscheid was niet groot. Er werd gevonden:

als koperoxydule gewogen . . . . 26,08 pCt. Cu O

als koper gewogen . . . . . 25,7 „ Cu O

Het neerslag bestaat dus bijna geheel uit koperoxydule.

De quantitative bepaling van het azijnzuur had plaats door destillatie van 1 gr. van het monster met 10 pCt.-ig zwavelzuur, tot dat er nog maar weinig vloeistof in de kolf was. Het overge-destilleerde werd met  $\frac{n}{10}$  kaliloog getitreerd.

(c) Jour. Amer. Chem. Soc. 22 (1900) no. 9 S. 568—582.

Het te Maastricht onderzochte monster gaf de volgende samenstelling :

|                           |                                              |            |
|---------------------------|----------------------------------------------|------------|
| Koperoxyde . . . . .      | Cu O                                         | 25,7 pCt.  |
| Arseentrioxysde . . . . . | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 45,7 „     |
| Azijszuur . . . . .       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 9,8 „      |
| Bariumsulfaat . . . . .   | Ba S O <sub>4</sub>                          | 18,1 „     |
| Vocht . . . . .           | H <sub>2</sub> O                             | 1,0 „      |
| Totaal . .                |                                              | 100,3 pCt. |

Een gram van het monster bevat dus  $1 - 0,191 = 0,809$  gr. Parijsch groen.

Door omrekening vindt men voor de samenstelling hiervan, zonder bariumsulfaat en vocht :

|                           |                                              |            |
|---------------------------|----------------------------------------------|------------|
| Koperoxyde . . . . .      | Cu O                                         | 31,77 pCt. |
| Arseentrioxysde . . . . . | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 56,49 „    |
| Azijszuur . . . . .       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 12,1 „     |

Zuiver Parijsch groen bevat : (zie bldz. 54)

|                           |                                              |            |
|---------------------------|----------------------------------------------|------------|
| Koperoxyde . . . . .      | Cu O                                         | 31,29 pCt. |
| Arseentrioxysde . . . . . | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 58,65 „    |
| Azijszuur . . . . .       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 10,06 „    |

De samenstelling van het monster komt dus bijna overeen met die van zuiver Parijsch groen met 1 pCt. vocht, vermengd met 18 pCt. bariumsulfaat.

Het bleef nu de vraag, waardoor de schade ontstond, die bij het gebruik van dit Parijsch groen in Neede werd veroorzaakt.

Bariumsulfaat alleen gebruikt schaadt de bladeren niet. (d)

Het was niet uitgesloten, dat nog wat vrij arseentrioxysde of wateroplosbare arsenicumzouten aanwezig konden zijn. Deze konden de oorzaak zijn van het zwart worden der bladeren.

Om dit vast te stellen werd beproefd een oplossing te bereiden van een kleine hoeveelheid zuiver arseentrioxysde, bij kamertemperatuur (15° C.), in gedestilleerd water, door dit gedurende 3 dagen van tijd tot tijd er mede te schudden.

De kleine hoeveelheid zuiver arseentrioxysde bleef bijna geheel onopgelost.

Toen werd een oplossing met heet water bereid, waarbij de volgende methode in toepassing kwam :

O. 1. Een gr. Parijsch groen werd in een kolfje van 100 cM<sup>3</sup>. gebracht en hierbij 85 cM<sup>3</sup>. water gevoegd.

O. 2. Een gr. Parijsch groen werd met 1 pCt. d. i. 10 mgr. arseentrioxysde vermengd, eveneens in een kolfje van 100 cM<sup>3</sup>. gebracht en daarbij 85 cM<sup>3</sup>. water gevoegd.

(d) Door ons gecontroleerd op appel- en pereboomen.

De inhoud der beide kolfjes werd nu korten tijd gekookt.

Na afkoeling werd opgevuld, omgeschud, door droge filters gefiltreerd en gelijke deelen van de filtraten genomen voor de reacties op arseentrioxyde, waartoe ten eerste een weinig zilvernitraatoplossing en zeer weinig sterk verdunde ammonia, ten tweede een weinig kopersulfaatoplossing en zeer weinig sterk verdunde ammonia of kaliloog toegevoegd worden. Als arseentrioxyde aanwezig is ontstaat met zilvernitraat een geel precipitaat. Met kopersulfaat ontstaat in dit geval een groen precipitaat en eerst bij toevoegen van meer alkali en koken een bruin neerslag, resp. reductie van het koperzout.

Bij afwezigheid van arseentrioxyde ontstaat met zilvernitraat geen geel precipitaat, met kopersulfaat een blauw precipitaat en bij koken een bruin neerslag resp. reductie van het koperzout.

Door vergelijking met de reacties, welke men bij  $n^0$ .  $O_2$  verkrijgt kan men zich een oordeel vormen over de hoeveelheid arseentrioxyde, welke in water oplosbaren vorm in het betreffende monster aanwezig is.

Over den tijd van het opkoken zij het volgende medegedeeld:

door 5 min. lang koken van 100 mgr. arseentrioxyde met 85 cM<sup>3</sup>. gedestilleerd water ging in oplossing 77,8 mgr. d. i. 77,8 pCt.;

door 5 min. lang koken van 10 mgr. arseentrioxyde met 85 cM<sup>3</sup>. gedestilleerd water ging in oplossing 10 mgr. d. i. 100 pCt.

Heet water kan dus op deze wijze wel gebruikt worden in tegenpraak met den letterlijken zin van de conclusie van J. K. HAYWOOD (zie boven C<sub>1</sub>) voor de extractie van wateroplosbaar arseentrioxyde.

Men behoeft niet te vreezen, dat Parijsch groen, op dezelfde wijze met water gekookt te veel zou ontleden, want door 5 min. lang koken van 1 gr. er van met 85 cM<sup>3</sup>. gedestilleerd water ging 15,8 mgr. of 1,58 pCt. in oplossing. In deze oplossing kon door boven omschreven reacties bijna geen arseentrioxyde aangetoond worden.

Daar het monster dus geen noemenswaarde hoeveelheid vrij arsenigzuuranhydride of oplosbare arsenicumzouten bevatte, moest naar een andere oorzaak der schadelijke werking gezocht worden.

Daarop werd de oplosbaarheid van het monster in regenwater bepaald en wel vergelijkenderwijs met die in gedestilleerd water.

Een gr. werd met 1000 cM<sup>3</sup>. regenwater gedurende 8 uren bij 12° C. in een literflesch om het half uur omgeschud, en, na een nacht te hebben overgestaan, den volgenden morgen, na omschudden en bezinken gefiltreerd.

100 cM<sup>3</sup>. van het filtraat werden in een platinaschaal ingedampt bij 100° C. gedroogd en gewogen.

De uitkomst was:

| In gedestill. water opgelost: |             | In regenwater opgelost:        |      |
|-------------------------------|-------------|--------------------------------|------|
|                               |             | (na aftrek van blinden proef). |      |
| Anal. n <sup>o</sup> . 1      | . . 26 mgr. | 49                             | mgr. |
| Anal. n <sup>o</sup> . 2      | . . 34,9 „  | 58                             | „    |

Het regenwater toonde met Nessler's reagens reactie op ammonia en reageerde zwak alkalisch.

Omdat Parijsch groen in ammonia resp. in ammoniumcarbonaat gemakkelijk oplost, kon dit de oorzaak zijn van het verschil in oplosbaarheid.

De oplosbaarheid van het monster in ammonia, ammoniumcarbonaat en ammoniumchloride werd nu nagegaan.

P. 1. Een gram van het monster werd met 100 cM<sup>3</sup>. ammoniumcarbonaatoplossing (1 gr. handelsammoniumcarbonaat opgelost op 100 cM<sup>3</sup>.) gedurende 8 uren om het half uur omgeschud.

Er waren opgelost 284 mgr. De oplossing had een donker lazuurblauwe kleur. De onopgeloste rest was groen. De indamprest was geelgroen.

P. 2. Een gram werd op dezelfde wijze met ammoniumchlorideoplossing (1 gr. op 100 cM<sup>3</sup>.) behandeld.

De onopgeloste rest was groen. De indamprest (16 mgr.) was wit.

P. 3. Een gr. werd, als onder P 1. omschreven, behandeld maar met een tien maal dunnere oplossing.

De oplossing en de indamprest (17 mgr.) waren blauw.

De onopgeloste rest was groen.

P. 4. Een gr. werd als bij P 2. behandeld, maar met een tien maal dunnere oplossing.

De indamprest (bijna niets) was wit.

P. 5. Een gr. werd met ammonia (0,1 gr. op 100 cM<sup>3</sup>. ged. water) op dezelfde wijze behandeld.

De oplossing en de indamprest (84 mgr.) waren blauw. De onopgeloste rest was geelgroen.

Hieruit blijkt, dat de oplosbaarheid in ammonia en in ammoniumcarbonaat belangrijk is, terwijl de oplosbaarheid in verdunde ammoniumchlorideoplossing gering is.

De kleur van het Parijsch groen wordt door ammonia in geelgroen veranderd, door ammoniumcarbonaatoplossing niet.

Wat de veroorzaakte schade op de bladeren der ooftboomen betreft kon wellicht nog de verschillende oplosbaarheid van Parijsch groen in water bij verschillende temperatuur b. v. bij gebruik van water, dat door de zon beschenen werd en ook de invloed op het bezinken, door de aanwezigheid van bariumsulfaat, in aanmerking komen.

Hierop kan in de praktijk gelet worden.

Ofschoon het scheikundig onderzoek niet bepaald de oorzaak van de schadelijke werking heeft aangewezen, mag een overzicht van het onderzoek van het Parijsch groen toch van eenig belang geacht worden voor hen, die zich met dergelijke onderzoeken bezig houden.

Tevens zijn hierbij eenige punten voor den dag gekomen, waarop in de praktijk der phytopathologische werkzaamheid gelet zal moeten worden en die dan wellicht tot het bepalen van de oorzaak zullen kunnen leiden.

Uit het bovenstaande volgen deze conclusies:

1. dat in de praktijk gelet zal moeten worden op het gebezigde water. In den regel zal dit sloot- of regenwater zijn. Bevat het ammonia of ammoniumcarbonaat, zoo is dit met behulp van zoutzuur te neutraliseeren, daar Schweinfurter- of Parijsch groen in verdunde ammoniumchlorideoplossing praktisch onoplosbaar is;
2. dat bijgemengd arseentrioxyde gemakkelijk kan worden ontdekt door bij de oplossing gebruik te maken van heet water en dat het door vergelijking met een standaardvloeistof bij benadering kan worden bepaald bij het kwalitatief onderzoek;
3. dat het koper in Parijsch groen op gemakkelijke en snelle wijze bepaald kan worden als koperoxydule  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
4. dat Parijsch groen door ammonia geelgroen wordt, doch dat ammoniumcarbonaat geen kleurverandering teweeg brengt;
5. dat ook dit artikel aan vervalsching onderhevig is.

### Zur Untersuchung des Schweinfurter Grüns.

*(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.)*

Nach Mitteilung des phytopathologischen Instituts zu Wageningen, woher uns die Proben Schweinfurter Grün zugeschiedt wurden, verursachte Bespritzen eines Obstbaumgartens in Neede, mit dieser Sorte des Schweinfurter Grüns, das gänzlich schwarz werden der Blätter der Obstbäume.

Die in Maastricht untersuchte Probe wies die folgende Zusammensetzung an:

|                        |                                  |            |
|------------------------|----------------------------------|------------|
| Kupferoxyd . . . . .   | $\text{Cu O}$                    | 25,7 pCt.  |
| Arsentrioxyd . . . . . | $\text{As}_2\text{O}_3$          | 45,7 „     |
| Essigsäure . . . . .   | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 9,8 „      |
| Bariumsulfat . . . . . | $\text{Ba S O}_4$                | 18,1 „     |
| Wasser . . . . .       | $\text{H}_2\text{O}$             | 1,0 „      |
| Summa . .              |                                  | 100,3 pCt. |

Eine nähere Untersuchung zeigte, dass kein freies Arsentrioxyd oder wasserlösliche Arseniksalze zugegen waren, dass die Löslichkeit des Schweinfurter Grüns in Regenwasser, grösser war, als die Löslichkeit in dest. Wasser.

Die Ursache dieses Betragens war dem Gehalte des Regenwassers an Ammoniak und Ammoniumcarbonat zu zuschreiben.

In verdünnter Ammoniak oder Ammoniumcarbonatlösung löst sich das Schweinfurter Grün bedeutend, dagegen sehr wenig in verdünnter Ammoniumchloridlösung.

Die Ergebnisse der Untersuchung können in die folgenden Schlussfolgerungen zusammengefasst werden:

1. dass in der Praxis die Reinheit des zur Anwendung kommenden Wassers in Betracht zu ziehen ist.

Enthält das Wasser, wie es oft bei Regen- und Grabenwasser der Fall ist, Ammoniak bezw. Ammoniumcarbonat, so wird dieses mit schwacher Salzsäure genau zu neutralisieren sein, da die Löslichkeit des Schweinfurter Grüns in Ammoniumchloridlösung von geringer Concentration practisch unbedeutend ist;

2. dass beigemischtes Arsentrioxyd leicht auf zu finden ist durch, bei der Auflösung, heisses Wasser zu gebrauchen und dass, durch Vergleichung mit einer Normalflüssigkeit die Menge ungefähr bestimmt werden kann bei der qualitativen Prüfung;

3. dass das Kupfer in Schweinfurter Grün bequem und schnell bestimmt werden kann als Kupferoxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;

4 dass die grüne Farbe des Schweinfurter Grüns durch Einwirkung von Ammoniak gelbgrün wird, von Ammoniumcarbonatlösung jedoch unverändert bleibt;

5. dass dieser Handelsartikel Verfälschung unterliegt.

---